

Моделирование реакций фторолефинов методами квантовой химии

А.В.Фокин, М.А.Ландау

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135 – 5085*

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095) 938 – 2156*

Обобщены результаты моделирования реакций и реакционной способности фторолефинов полуэмпирическими и неэмпирическими методами квантовой химии. Наряду с приближением изолированной молекулы используются методы, основанные на расчетах поверхностей потенциальной энергии реакций и переходных состояний. Анализируются недостатки таких расчетов. Обсуждается природа химических связей во фторолефинах, а также возможность использования методов квантовой химии для расчета физико-химических и энергетических характеристик молекул (на примерах потенциалов ионизации и дипольных моментов).

Библиография — 106 ссылок.

Оглавление

I. Введение	28
II. Приближение изолированной молекулы	29
III. Поверхности потенциальной энергии реакций и структура переходных состояний	32
IV. Квантово-химические расчеты физико-химических параметров фторолефинов	34
V. Заключение	36

I. Введение

Исследование механизмов реакций фторолефинов имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение. Например, полимеризация и сополимеризация этих соединений приводит к получению термостойких фторопластов, причем их свойства могут определяться, в частности, последовательностью звеньев в сополимере. Фторорганические соединения (в том числе полученные в реакциях фторолефинов) используются в качестве смазочных материалов, красителей, лекарственных препаратов и т.д. Кинетика и механизмы таких реакций определяются условиями их протекания (температура, давление, растворитель), структурой и физико-химическими свойствами реагентов, а также структурой переходного состояния. Для оценки влияния структурных и электронных факторов на характер протекания реакции могут быть использованы методы квантовой химии.

Квантово-химические расчеты поверхности потенциальной энергии реакций и переходного состояния обычно дают полезную информацию, позволяющую качественно описать механизмы реакций, однако такие расчеты весьма тру-

доемки, могут быть проведены лишь для относительно простых систем и из-за приближенного характера методов расчета не всегда приводят к результатам, согласующимся с экспериментами. Общие принципы построения поверхностей потенциальных энергий реакций методами квантовой химии описаны, например, в работах^{1–3}. Для реакций фторэтиленов с простейшими радикалами такие расчеты впервые выполнены лишь в начале 80-х годов (см. ниже). Поэтому до сих пор для теории реакционной способности фторолефинов не потеряли актуальности и расчеты в приближении изолированной молекулы, позволяющие в терминах различных индексов реакционной способности определить наиболее вероятное место нуклеофильной, электрофильной или радикальной атаки, положение разрываемой связи, изменение реакционной способности в ряду молекул и др.

Моделирование механизмов реакций и реакционной способности молекул тесно связано с проблемой описания природы химических связей и с физико-химическими параметрами молекул. Однако при квантово-химических расчетах таких характеристик, как потенциалы ионизации, сродство к электрону, дипольные моменты и др., возникают проблемы, связанные с точностью их вычисления. Эти вопросы также будут рассматриваться ниже.

Три главы нашей монографии⁴ посвящены квантовой химии фторсодержащих молекул (в том числе фторолефинов). Однако после ее выхода появилась серия новых работ, использующих современные методы расчета и также требующих обобщения. Многие выводы этих работ опираются на результаты более ранних исследований, описанных в монографии;⁴ по этой причине мы вынуждены часто на нее ссылаться.

А.В.Фокин. Академик, почетный директор ИНЭОС РАН.

Телефон: (095)135 – 6489

М.А.Ландау. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Отдела физиологической химии ИХФ РАН.

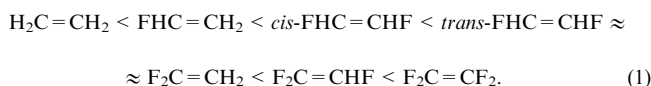
Телефон: (095)936 – 1722

Область научных интересов авторов: органическая, физическая, структурная и биофизическая химия.

Дата поступления 6 марта 1997 г.

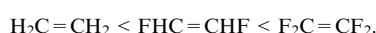
II. Приближение изолированной молекулы

До сих пор остается до конца не разрешенной проблема прочности двойной химической связи в этилене и фторэтиленах. Согласно экспериментальным данным по длинам связи и частотам валентных колебаний, а также вычисленным силовым коэффициентам связи $C=C$, энергия этой связи должна увеличиваться в ряду⁴

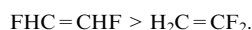
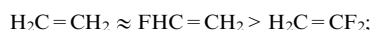


По-видимому, в том же направлении изменяется и прочность π -составляющей связи $C=C$ (правда, эти выводы сделаны в ранних работах с помощью примитивного метода Хюккеля).

Согласно результатам неэмпирических расчетов,⁵ некоторые отклонения наблюдаются для несимметричных фторэтиленов. Так, в случае симметричных молекул энергия двойных связей увеличивается в ряду



Для несимметричных фторолефинов энергии связей $C=C$ меняются следующим образом:



Однако к подобным выводам⁵ (как и к выводам других неэмпирических и полуэмпирических расчетов, использующих оптимизированную геометрию) надо относиться с осторожностью (см. ниже).

В статье⁵ в качестве критерия прочности двойной связи во фторэтиленах принята «максимальная сила, необходимая для разрушения связи». Авторы использовали неэмпирические расчеты в приближении Хартри–Фока с базисом 5–31G (модифицированная программа HONDO).

Термохимическая оценка энергии π -связи основана на величинах теплот различных реакций, идущих с раскрытием этой связи (хлорирование, бромирование, гидробромирование, полимеризация, циклизация и др.). Во всех случаях теплота соответствующей реакции тетрафторэтилена превышает теплоту реакции этилена на 10–16 ккал·моль⁻¹.^{4,6} Однако дальнейшие вычисления энергии связи $C=C$ в C_2H_4 и C_2F_4 сделаны при допущении равенства энергий связей $C-F$ в CF_4 и C_2F_4 , а также связей $C-H$ в CH_4 и C_2H_4 , что, по нашему мнению, является очень грубым приближением. В одной из ранних работ мы попытались объяснить наблюдаемые различия в теплотах реакций этилена и тетрафторэтилена.⁴ Очень приближенные расчеты по методу Хюккеля привели к совпадению изменения энергий π -связи в ряду фторэтиленов с приведенными данными по длинам связи и частотам валентных колебаний (ряд (1)). Но для достижения такого результата снова привлечены довольно грубые приближения.

Авторы работы⁶ на основании неэмпирических расчетов в базисе 6-31G* с использованием неограниченных волновых функций Хартри–Фока (UHF) и теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2) попытались объяснить термохимические различия в энергиях двойной связи в C_2H_4 и C_2F_4 . Была рассчитана энергия, необходимая для разрыва π -связи в этилене и тетрафторэтилене при ротации молекулы до бирадикального переходного состояния в процессе *цис*–*транс*-изомеризации. Авторы подтвердили термохимическую оценку энергий связи и объяснили ослабление этой связи в C_2F_4 , по сравнению с C_2H_4 , «планаризацией» двух CF_2 -групп (поскольку в бирадикальном переходном состоянии атомы углерода этих групп в значительной степени «пирамидизированы»).

Однако подход авторов работы⁶, оценивающих энергию π -связи как разность энергий триплетного *twist*-бирадикала

и планарного олефина, не учитывает изменения в энергетике σ -связей $C=C$, $C-F$ и $C-H$ в процессе ротации. Поэтому нам кажется, что данные по длинам и частотам валентных колебаний двойной связи олефина (ряд (1)) более адекватно отражают ход изменения энергии π -связи $C=C$ во фторолефинах (поскольку замещение в общем почти не влияет на длину σ -связи).

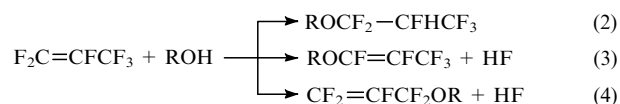
В последовательности (1) увеличиваются скорости различных реакций фторэтиленов, идущих с разрывом π -связи $C=C$. Это относится к реакциям с нуклеофильными реагентами^{4,7} и к некоторым радикальным реакциям. Со спиртами тетрафторэтилен реагирует уже при комнатной температуре, тогда как аналогичную реакцию для этилена осуществить не удается,^{8–10} причем это объясняется только кинетическими, а не термодинамическими факторами: при 25°C, например, равновесие реакции для этилена почти полностью сдвинуто в сторону образования эфира.¹¹

Реакции с нуклеофильными реагентами должны проходить тем легче, чем ниже значение энергии E^n низшей незаполненной молекулярной орбитали (МО), т.е. чем больше сродство молекулы к электрону. Низшая незаполненная МО фторэтиленов, согласно данным расчетов по методам CNDO и INDO,¹² представляет собой разрыхляющую π -орбиталь этилена, возмущенную атомами фтора. Величина E^n при расчетах по методу CNDO (INDO) составляет¹² для этилена 5.36 (5.91), а для тетрафторэтилена 3.72 (4.20) эВ. Эти числа объясняют то обстоятельство, что тетрафторэтилен намного легче реагирует с нуклеофилами, чем этилен.[†]

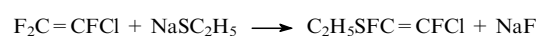
Приведенные значения, конечно, относительны, но качественно они согласуются с результатами различных вариантов неэмпирических расчетов, в которых используются базисные наборы, включающие только *s*- и *p*-орбитали. Однако введение в базис *d*-орбиталей приводит к противоположным результатам, совпадающим с немногочисленными весьма приближенными экспериментальными данными (см. ниже). Уменьшение рассчитанных значений E^n в ряду $F_2C=CF_2 > F_2C=CFCF_3 > F_2C=C(CF_3)_2$ также соответствует экспериментально наблюдаемому увеличению реакционной способности приведенных молекул в реакциях с нуклеофильными реагентами.¹³

Заселенности атомов углерода и заселенности перекрывания π -связи $C=C$ на низших заполненных π -орбиталях, образованных в результате сопряжения неподеленных пар *p*-электронов атомов фтора с π -связывающей орбиталью этилена, ничтожно малы по сравнению с заселенностью высшей заполненной π -орбитали, образованной преимущественно из π -орбитали этилена (см.⁴, где приведены, в частности, результаты расчетов методом *ab initio*).

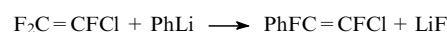
В реакциях со спиртами, меркаптанами и аминами тетрафторэтилен образует только продукты присоединения.^{7,13} Перфторпропилен, наряду с продуктами присоединения (2), дает также продукты винильного (3) и аллильного (4) замещения.



В случае перфторизобутилена осуществляются только реакции (2) и (3).^{7,13,14} Реакции винильного замещения



и



† Отметим, что многие особенности реакций с участием фторэтиленов, а также изменение их реакционной способности удалось объяснить уже в первых квантово-химических работах с помощью примитивного метода Хюккеля (подробнее см.⁴).

удалось осуществить в случае трифторхлорэтилена,⁴ а также перфтор-*трет*-бутилэтилена.¹⁵ В последнем случае при взаимодействии с карбонилметаллатами замещается только атом фтора, находящийся в *транс*-положении по отношению к $C(CF_3)_3$ -группе. Однако в случае $(CF_3)_3CCF=CFX$ ($X = Cl$ или Br) продукты замещения в реакции с карбонилметаллатами не образуются.¹⁵ Другие примеры аналогичных реакций с участием фторолефинов приведены в работах^{4, 14–17}.

Продукты винильного замещения, наряду с продуктами присоединения, образуются также в реакциях 1,2-дибром-1,2-дифторэтилена, трибромфторэтилена и бромтрифторэтилена с алкоксидными ионами.^{18, 19} В случае $F_2C=CFBr$ основное место атаки нуклеофила — углерод CF_2 -группы (выход продуктов присоединения OR^- и замещения атома фтора в группе CF_2 на OR^- составляет 80–94%). В небольшом количестве образуются также олигомеры или полимеры и трифторэтилен (не более 0.5%).

В работах^{20–22} отмеченные особенности реакций перфторпропилена, перфторизобутилена и трифторхлорэтилена интерпретируются в терминах результатов квантово-химических расчетов этих молекул методом CNDO. Реакция аллильного замещения в случае перфторпропилена объясняется тем, что атом углерода трифторметильной группы, согласно данным расчета, обладает наибольшим положительным зарядом. Однако из-за больших стерических затруднений более предпочтительной оказывается реакция (2) (атака на атом углерода CF_2 -группы, также имеющий относительно большой положительный заряд). В случае перфторизобутилена из-за стерических препятствий реакция (4) не осуществляется. То же относится и к взаимодействию перфторпропилена с объемными молекулами меркаптанов, которое происходит лишь по схемам (2) и (3).¹³

Реакция винильного замещения (3) объяснена значительным увеличением полярности связи $C-F$ в CF_2 -группе при переходе от тетрафторэтилена к перфторизобутилену и трифторхлорэтилену.²⁰ Несмотря на то что отрицательный заряд на атоме фтора практически не изменяется для всех четырех рассматриваемых молекул, положительный заряд на атоме углерода CF_2 -группы в перфторпропилене, перфторизобутилене и трифторхлорэтилене значительно выше, чем в тетрафторэтилене (табл. 1).

В случае фторидов фосфора, для которых характерны реакции с замещением атомов фтора, связь $P-F$, согласно данным расчетов методом CNDO,^{4, 22, 24} еще более полярна. В работе²² с позиций критерия полярности связей проведен анализ реакций винильного замещения тех фторэтиленов, для которых нет соответствующих экспериментальных данных.

Согласно критерию полярности связи $C-F$, в случаях монофторэтилена и обоих (*цис* и *транс*) 1,2-дифторэтиленов реакция винильного замещения маловероятна: разность зарядов Δq между атомами углерода и фтора (рассчитанная методом CNDO) здесь намного меньше, чем в тетрафторэтилене. Однако такие реакции вполне вероятны для 1,1-дифторэтилена и трифторэтилена: разность зарядов между атомами углерода и фтора для этих молекул (как и для перфторпропилена, перфторизобутилена и трифторхлорэтилена) больше 0.55 (сравните с величиной 0.48 для тетрафторэтилена, табл. 1).

В табл. 1 приведены также аналогичные результаты, полученные методом *ab initio*: заряды на атомах и значения Δq , вычисленные нами на основе данных по заселенностям соответствующих атомных орбиталей.²³ Величины Δq для 1,1-ди- и трифторэтиленов также намного больше, чем для остальных представителей ряда.

Аналогичные результаты получены и методом INDO.²²

Распределение зарядов в несимметричных молекулах фторэтиленов свидетельствует^{4, 12} о том, что в соответствии с экспериментом^{7, 13} присоединение галогенводородов к этим молекулам должно подчиняться правилу Марковникова. В монографии⁴ приведены результаты соответствующих полумпирических (CNDO, INDO) и неэмпирических расчетов, подтверждающие это заключение (см. также величины зарядов на атомах углерода в работе⁵). В реакциях со спиртами и меркаптанами группа OR^- (SR^-) также присоединяется к атому углерода, имеющему, согласно расчету,¹² относительно больший положительный заряд. Аналогичный вывод, подтвержденный экспериментом, сделан^{4, 12, 20} при расчетах 1,1-дифтор-2,2-дихлорэтилена, трифторхлорэтилена, перфторпропилена и перфторизобутилена. Ориентация присоединения борана к монофторэтилену, согласно расчету по методу MNDO,²⁵ тоже совпадает с данными эксперимента (см. также величины зарядов фторолефинов, рассчитанные по методу CNDO и приведенные в работе²⁶).

В общем случае в реакциях винильного замещения с участием несимметричных галогенэтиленов нуклеофильная атака с определенной степенью вероятности может осуществляться на оба атома углерода двойной связи (см., например,¹⁵). Вероятность этого должна увеличиваться при уменьшении разности зарядов между двумя атомами углерода. При наличии в молекуле группы CFX ($X = Cl, Br$) могут происходить реакции замещения как атома F, так и X.¹⁵ Это наблюдается, например, при взаимодействии β -хлор- α , β -дифторстирола с фениллитием и $KFe(CO)_2Cr$.¹⁵ Разность зарядов на атомах углерода двойной связи в рассматриваемой молекуле невелика (0.171, расчеты по

Таблица 1. Заряды на атомах углерода (q_C) и фтора (q_F) фторолефинов, рассчитанные методами CNDO²² (I) и *ab initio*²³ (II) и разность между зарядами атомов C и F (Δq).

Молекула	q_C		q_F		Δq	
	I	II	I	II	I	II
$FHC=CH_2$	+0.209	+0.263	−0.186	−0.361	0.395	0.624
<i>cis</i> - $FHC=CHF$	+0.143	+0.101	−0.166	−0.335	0.309	0.436
<i>trans</i> - $FHC=CHF$	+0.141	−0.054	−0.169	−0.335	0.310	0.281
$F_2C=CF_2$	+0.317	+0.534	−0.159	−0.274	0.476	0.808
$F_2C=CClF$	+0.398	—	−0.159 (−0.165)	—	0.557 (0.563)	—
$F_2C=CFCF_3$	+0.418	—	−0.163 (−0.158)	—	0.581 (0.576)	—
$F_2C=C(CF_3)_2$	+0.520	—	−0.164	—	0.684	—
$F_2C=CH_2$	+0.448	+0.654	−0.192	−0.313	0.640	0.967
$F_2C=CFH$	+0.379	+0.600	−0.173 (−0.174)	−0.294 (−0.291)	0.552 (0.553)	0.894 (0.891)

Примечания. 1. Подчеркнуты атомы фтора, для которых приведены значения q_F .

2. Значения q_F приведены для атома фтора в *цис*- (без скобок) и в *транс*- (в скобках) положении по отношению к атому фтора CFX -группы. В расчете трифторхлорэтилена в базис были включены вакантные $3d$ -орбитали атома Cl.

методу AM1).²⁷ Несмотря на то что заряд на атоме углерода группы PhFC больше, чем заряд на атоме углерода CFCl-группы, нуклеофил атакует только фрагмент =CFCl (что, вероятно, объясняется стерическими препятствиями из-за наличия бензольного кольца в PhFC=). Происходит конкурентное замещение как фтора, так и хлора.

К сожалению, в статье²⁷ не приводятся заряды на атомах F и Cl, что не дает возможности оценить вероятность обеих реакций с позиций полярности связи C—X. По-видимому, все же реакция замещения атома F более вероятна. Об этом свидетельствуют результаты расчетов других молекул (в частности, трифторхлорэтилена²⁰), а также приведенные выше экспериментальные данные по реакциям трибромфторэтилена.¹⁹

Кроме того, по нашему мнению, исследованные в работе²⁷ частицы KFe(CO)₂Cr или Re(CO)₅ в общем нельзя рассматривать в качестве классических нуклеофилов. В ходе реакции могут образовываться промежуточные комплексы за счет дативных связей между Fe (Re) и π -орбиталями алкена, а также донорно-акцепторные связи CO с винильной группой.

В работах^{27, 28} проведено детальное исследование электрохимически активированных реакций нуклеофильного замещения полифторированных винилгалогенидов и сделаны квантово-химические расчеты²⁷ девяти рассмотренных алкенов, четырех фторированных бутadiенов и фторированных ацетиленов. Авторы статьи²⁷ использовали полуэмпирический метод AM1 с полной оптимизацией геометрии. Определены энергии граничных π -орбиталей исследованных молекул и заряды на винильных атомах углерода.

Другие параметры (в частности, заряды на атомах галогенов, межатомные расстояния, валентные углы) в работе²⁷ не приводятся. Между тем при интерпретации результатов квантово-химических расчетов, в которых используется оптимизированная геометрия молекул, могут возникнуть определенные проблемы (см. ниже).

Электрон является простейшим нуклеофилом. Согласно²⁷, в случае образования достаточно стабильного анион-радикала при взаимодействии галогеналкена с электроном (например, $(RFC = CFX)^{\cdot -}$) нуклеофильное замещение является «многостадийным» процессом. Если же анион-радикал не образуется, то нуклеофильное замещение — «одностадийный» согласованный процесс.

В работе²⁷ подробно анализируются изменения граничных π -орбиталей этилена при замене водорода на галоген. Рассматриваются энергетические, пространственные и кинетические факторы.

Энергии π -орбиталей двойной связи C=C, возмущенной атомами галогена, зависят как от сопряжения неподеленной пары p -электронов галогена с электронами π -связи, так и от индуктивного влияния атомов галогена. Оба этих фактора должны способствовать легкости восстановления олефинов в ряду C=CBr < C=CCl < C=CF.²⁷ Пространственный фактор связан с размерами орбиталей атома галогена и действует в обратном, по сравнению с энергетическими факторами, направлении: C=CF < C=CCl < C=CBr.

Кинетический фактор определяется скоростью фрагментации образующегося на первой стадии процесса анион-радикала. Влияние кинетического фактора изменяется в том же направлении, что и влияние пространственного фактора (подробнее см.²⁷).

В *tert*-C₄F₉CF=CF₂, *tert*-C₄F₉CF=CFH и *tert*-C₄F₉CF=CFCl, согласно²⁷, большим по абсолютной величине зарядом обладает винильный углерод CF₂(CFCl, CFH)-группы, однако в двух последних случаях разность зарядов между атомами углерода двойной связи невелика, причем заряд на атоме углерода CFCl-группы близок к нулю.

В случае трифторстирола более предпочтительна атака нуклеофила по CF₂-группе, для которой $q_C = +0.112$; величина q_C для группы PhFC равна +0.046. Из-за небольшой

разности зарядов в какой-то степени вероятна атака на оба атома углерода двойной связи. Для PhFC=CHF и PhFC=CFCl, наоборот, углерод группы PhFC обладает положительным зарядом, а другой атом углерода двойной связи несет небольшой отрицательный заряд.²⁷

Отметим, кстати, что, согласно нашим данным,²⁹ полученным с помощью спектральных методов (ЯМР ¹⁹F, ИК, УФ), в результате γ -облучения плоского трифторстирола образуется смесь циклических димеров (что вообще характерно для фторолефинов). В то же время γ -облучение неплюского *транс*-дифторстильбена, нанесенного на алюмосиликат, приводит к тримеру,³⁰ образующемуся за счет дифенильных связей при отщеплении атомов водорода бензольных колец мономера; винильная связь при этом сохраняется (подробнее см.^{4, 29, 30}). Предварительные эксперименты, проведенные в одинаковых условиях, показали, что тримеризация без раскрытия двойной связи является спецификой *транс*-дифторстильбена и не связана с различиями в условиях опытов с двумя мономерами.

Авторы работы²⁷ обнаружили линейную корреляцию между вычисленными значениями энергий низших незаполненных МО исследованных соединений и экспериментальными электрохимическими потенциалами. Согласно²⁷, электрохимическое восстановление облегчается с понижением этой энергии, однако параметры и статистические критерии полученного уравнения не приводятся.

В исследовании³¹ рассчитаны 17 молекул перхлорфторолефинов. Авторы использовали метод MNDO в сочетании с теорией возмущений. Были вычислены изменения энергии ΔE при образовании связи между олефином (s) и нуклеофилом (t) в процессе взаимодействия исследованных олефинов с CH₃OLi в эфире:

$$\Delta E = \frac{q_s q_t}{R_{st} \epsilon} + 2 \sum \frac{(c_s c_t \beta_{st})^2}{E_H - E_L}, \quad (5)$$

где q_s и q_t — заряды атомов s и t в изолированных молекулах, $\epsilon = 4.34$ — диэлектрическая постоянная, $R_{st} = 1.7 \text{ \AA}$ — расстояние между атомами s и t в переходном состоянии, c_s и c_t — коэффициенты АО этих атомов в граничных МО, E_H и E_L — энергии граничных орбиталей нуклеофила и олефина соответственно. Первый член в уравнении (5) отражает вклад электростатических взаимодействий, второй — соответствующее возмущению ковалентных связей.

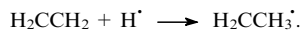
Для всех исследованных соединений вторые члены в уравнении (5) для обоих атомов углерода двойной связи приблизительно равны, и нуклеофильная атака осуществляется на атом C двойной связи, несущий наибольший положительный заряд.

Однако имеются исключения из этого правила. Так, молекулы с аллильным атомом хлора более реакционноспособны по сравнению с соответствующими перфтораналогами, причем нуклеофил атакует атом углерода двойной связи, наиболее удаленный от атома хлора, даже если этот атом имеет меньший положительный заряд по сравнению с другим атомом углерода двойной связи. Авторы объясняют это тем, что аллильный атом хлора стабилизирует переходное состояние и уменьшает энергию активации реакции.

Согласно вычисленным значениям ΔE установлено, что реакционная способность исследованных соединений по отношению к жестким нуклеофилам (в частности, к CH₃OLi) уменьшается в ряду CF₂=CFR_F > CF₂=CF₂ > R_FCF=CFCl > R_FCF=CClR'_F > R_FCF=CFR'_F > R_FCF=CCl₂ (R_F — перфторалкильный радикал), что соответствует имеющимся экспериментальным данным.

Полученные результаты позволили предсказать место нуклеофильной атаки в молекуле олефина. Так, в F₂C=CFCF₃, согласно³¹, CH₃OLi должен атаковать углерод CF₂-группы ($\Delta E = -23.01 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ по сравнению с величиной $-6.78 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ для углерода группы CFCF₃,

и аналогичной реакции для этилена.³⁵ Основной вклад в потенциальный барьер E реакции (6), составляющий $5.6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, согласно³⁵, вносит деформация сегмента H_2CCHF в переходном состоянии ($4.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$); остающаяся величина ($1.1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$) обязана взаимодействию фрагментов $\text{FHC}=\text{CH}_2$ и $\text{H}^\bullet$. Потенциальный барьер реакции (6) на $3.3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ превышает барьер реакции



Время жизни $\text{H}_2\text{CCH}_2\text{F}^\bullet$ сравнительно велико (10^{-9} с). При адиабатическом характере процесса энергия E переходит в трансляционную энергию продуктов реакции³⁵ (подробнее см.⁴).

Авторы работ^{34,35} основывались на общих принципах анализа поверхностей потенциальных энергий радикальных реакций, разработанных Нагасе, Морокума и Керном.^{34,36,37}

Реакции атомарного водорода с 1,1-дифторэтиленом и монофторацетиленом подробно изучены в исследовании³⁸. Использовался метод *ab initio* в рамках неограниченной теории Хартри–Фока (модифицированная версия Gaussian 70). Было показано, что в обоих случаях предпочтительным местом атаки является атом углерода, не связанный с атомом фтора. Потенциальный барьер реакции для 1,1-дифторэтилена ($4.1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$)³⁸ больше, чем для реакции с этиленом ($2.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$).³⁴

Поверхности потенциальных энергий, структуры переходных состояний реакций фторэтиленов с алкильными радикалами и гетерорадикалами, а также региоселективность алкильных радикалов при взаимодействии с несимметричными фторэтиленами обсуждаются в работах^{39–44} (см. также⁴). В статьях^{39,40} использовался расширенный метод Хюккеля (ЕНТ). Выводы, сделанные в работах^{39,40}, по нашему мнению, не всегда корректны. Так, попытки анализа механизма исследованных реакций этилена и фторэтиленов⁴⁰ с $\text{CH}_3^\bullet$ и $\text{CF}_3^\bullet$ с помощью различных корреляций между экспериментальными энергиями активации и вычисленными квантово-химическими индексами не отвечают критериям математической статистики.⁸

Более глубокий анализ механизмов радикальных реакций проведен с помощью концепции «фильности» свободных радикалов в реакциях присоединения к олефинам.^{41–44} В основу этой концепции положена гипотеза⁴⁵ о параллелизме между направлением переноса заряда и локализацией разрываемой и образуемой связей, а также предположение⁴⁶ о том, что величина потенциального барьера реакции определяется стадиями переноса заряда и что наиболее предпочтительному пути реакции соответствует наибольший перенос заряда в переходном состоянии. Используется также гипотеза⁴⁷ о том, что наиболее предпочтительным должно быть взаимодействие таких центров, которым соответствуют наибольшие электронные плотности на граничных орбиталях реагентов (высшей занятой орбитали олефина и орбитали радикала с неспаренным электроном при переносе заряда от олефина к радикалу; низшей вакантной орбитали олефина и той же орбитали радикала при переносе заряда от радикала к олефину).

В зависимости от субстрата данный радикал может выступать либо в качестве нуклеофила, либо в качестве

электрофила, либо, наконец, обладать амбифильными свойствами (если величина заряда, перенесенного с занятой одним электроном орбитали радикала на низшую незанятую π -орбиталь олефина, приблизительно равна величине заряда, перенесенного в обратном направлении с высшей занятой π -орбитали олефина на орбиталь радикала). В общем случае данный радикал и данный олефин, отдавая свои и притягивая чужие электроны, являются одновременно и электрофилом, и нуклеофилом (и донором, и акцептором). «Фильность» определяется процессом, который преобладает.

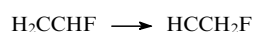
Концепция «фильности»⁴¹ позволяет, во-первых, определить наиболее реакционный центр в несимметричной молекуле олефина; во-вторых, предсказать изменение реакционной способности данного радикала в ряду различных олефинов или данного олефина в реакциях с разными радикалами; в-третьих, оценить направление преимущественного переноса заряда в системе (от олефина к радикалу или наоборот).

Для определения константы скорости реакции авторы работ^{42,43} использовали метод энергии стабилизации¹ и концепцию «квази- π -электронной» системы переходного состояния (т.е. системы электронов, в которую переходят π -системы исходных молекул),⁴⁸ а также одноэлектронный метод теории возмущений в приближении граничных орбиталей.

В статьях^{42,43} обсуждаются реакции этилена и фторэтиленов с шестью алкильными и галогеналкильными радикалами ($\text{CH}_3^\bullet$, $\text{CH}_2\text{F}^\bullet$, $\text{CHF}_2^\bullet$, $\text{CF}_3^\bullet$, $\text{C}_2\text{F}_5^\bullet$, $\text{CCl}_3^\bullet$) и четырьмя гетерорадикалами [$\text{PH}_2^\bullet$, $\text{P}(\text{CH}_3)_2^\bullet$, $\text{SH}^\bullet$, $\text{S}(\text{CH}_3)_2^\bullet$]. Аналогичный подход был использован также для качественного предсказания направления реакций радикального замещения в ароматическом кольце⁴⁹ и для исследования реакций сополимеризации фторэтиленов.⁵⁰

Результаты работ^{41–44,49,50} адекватно отражают экспериментальные данные по механизмам реакций и реакционной способности исследованных молекул. Обобщение этих работ привело к разработке модели межмолекулярной амбивалентности в органических реакциях.⁵¹

После выхода монографии⁴ появилось несколько исследований по квантово-химическому изучению поверхностей потенциальных энергий реакций с участием фторолефинов. В работе⁵² методом *ab initio* в базе атомных орбиталей Хартри–Фока с использованием теории возмущений исследована реакция миграции водорода в молекуле монофторэтилена. Было показано, что синглетному состоянию продукта реакции перегруппировки



не соответствует локальный минимум на энергетической поверхности.

При определении геометрии переходных состояний реакций возникают те же проблемы учета корреляционных эффектов, что и при расчете структур основного состояния молекулы. Авторы статьи⁵³, исследовавшие с помощью неэмпирических методов расчета (вплоть до MP4/6-31G^{**}) реакции присоединения радикалов $\text{H}^\bullet$, $\text{OH}^\bullet$, $\text{NH}_2^\bullet$ и $\text{CH}_3^\bullet$ к моно- и 1,1-дифторэтиленам (МФЭ и ДФЭ), пришли к заключению о необходимости учета электронной корреляции при определении структуры переходного состояния реакций фторэтиленов с электрофильными радикалами. На важность учета корреляции электронов при квантово-химических исследованиях реакций фторэтиленов с радикалами указывается и в статьях^{52,54,55}. Во всех цитированных работах использовались различные модификации метода *ab initio* (атомные орбитали Хартри–Фока $\text{MP2-MP4/DZ} + \text{P}$; $6-31\text{G}^{**}$, $6-311 + \text{G}(3d, p)$, $6-311 + \text{G}(3df, 2p)$ и др.).

Относительная реакционная способность указанных выше радикалов в реакциях с МФЭ и ДФЭ, согласно расчетам,⁵³ согласуется с экспериментальными данными. Однако региоселективность радикалов $\text{OH}^\bullet$ и $\text{NH}_2^\bullet$ очень «чувстви-

§ Авторы работы⁴⁰ приводят графики зависимости $(E-E_0)_{\text{эсп}}$ от теоретической величины $(E-E_0)_{\text{теор}}$, от суммы вкладов переноса заряда и от вкладов обменного отталкивания (E и E_0 — энергии активации реакции фторэтилена и этилена соответственно). При обработке данных, однако, используются всего четыре или пять экспериментальных точек (в зависимости от числа исследованных молекул), причем наблюдаются большие отклонения от теоретической прямой. Никаких статистических критериев полученных зависимостей, кроме коэффициентов корреляции, в работе⁴⁰ не приводится (подробнее см.⁴).

тельна» к уровню используемой теории, причем повышение такого уровня до MP4/6-31G** может приводить к противоречию с экспериментом (атака на атомы углерода групп FHC и F₂C, согласно расчету, и группы H₂C, согласно опыту).⁵³

Проведены неэмпирические расчеты поверхностей потенциальных энергий реакций присоединения радикалов H[•], CH₃[•], CH₂OH[•], CH₂CN[•] и *tert*-C₄H₉[•] к алкенам H₂C=CHX (X = H, CH₃, NH₂, OH, F, SiH₃, Cl, CN, CHO, NO₂).^{54, 55} Обнаружена корреляция между потенциальным барьером и энтальпией реакции ($R^2 = 0.973$). Однако авторы не использовали других (кроме коэффициента корреляции) статистических критериев полученной зависимости, что не позволяет судить о ее корректности. Подробно вопросы статистической значимости корреляционных уравнений анализируются, например, в работах^{56–59}.

Метильный радикал в реакциях с молекулами исследованных алкенов (X = F, H, OH, CH₃, SiH₃ и NH₂) не проявляет нуклеофильных свойств, а является акцептором электрона (т.е. заряд переносится от олефина к CH₃).⁵⁴ В случае X = Cl, согласно данным расчета, вообще не наблюдается переноса заряда, а для X = CHO, NO₂, CN метил выступает в качестве донора электрона (т.е. проявляет нуклеофильные свойства, заряд переносится от CH₃ к олефину).

Электроноакцепторные группы увеличивают реакционную способность алкена не вследствие полярного характера переходного состояния, а из-за увеличения степени экзотермичности реакции.⁵⁴

Методом *ab initio* SCF в базе 6-31G (программа Gaussian 82) исследована стабильность фторсодержащих катионов, в том числе H₂C=CHFCH₃⁺ и H₂C=CHCHF⁺.⁶⁰ Анализ синглетных и триплетных переходных структур в процессе образования трифторэтилена при фотолизе 2,2,2-трифтордiazотана проведен в работе⁶¹ (метод *ab initio* при уровне теории QCISD(T)-FC/6-311(2s,2p)/MP2-FC/6-31G**).

Результаты неэмпирических расчетов ионов C₃H₂F⁺, C₃HF₂⁺ и C₃F₃⁺ приведены в работе⁶² (SCF, Хартри–Фок, 6-311G).

Методом *ab initio* (RHF и UHF, базисы DZ и DZd) в работе⁶³ подробно исследованы поверхности потенциальных энергий молекул X₂F₄ (X = C, Si, Ge, Sn и Pb). Установлено, в частности, что планарная структура C₂F₄ соответствует минимуму энергии. Аналогичные минимумы энергии обнаружены для основных состояний Si₂F₄, Ge₂F₄, Sn₂F₄ и для синглетного возбужденного состояния Pb₂F₄. Показано, что бирадикальная триплетная частица F₂X[•]–X[•]F₂ имеет более высокую энергию, чем синглетная частица в основном состоянии.

IV. Квантово-химические расчеты физико-химических параметров фторолефинов

В монографии⁴ достаточно подробно обсуждаются различные вопросы квантовой химии фторолефинов, в том числе такие как природа химических связей в этих соединениях, относительная стабильность геометрических изомеров, расчеты физико-химических параметров молекул. Анализируются проблемы, возникающие при интерпретации результатов расчета и при вычислении тех или иных параметров (потенциалов ионизации, дипольных моментов, различных энергетических характеристик, констант магнитного экранирования ядер ¹⁹F, ¹³C и др.). Большинство из этих величин оказывают влияние на характер протекания и количественные характеристики реакций фторолефинов и поэтому имеют непосредственное отношение к теме обзора. Результаты квантово-химических расчетов физико-химических параметров фторолефинов, полученные в 90-е годы, проанализированы в обзоре⁶⁴. Кратко остановимся лишь на тех проблемах, которые имеют отношение к реакционной

способности и механизмам реакций с участием химических соединений этого класса.

О трудностях, возникающих при вычислении геометрических параметров молекул, мы уже упоминали. Сошлемся на результаты работы,⁶⁵ в которой проведены неэмпирические расчеты нейтральных молекул и дикатионов типа C₂X₂Y₂²⁺ с базисным набором 3-21G*(d), программа Gaussian 88. Показано, в частности, что в основном состоянии дикатион C₂F₄²⁺ имеет планарную конфигурацию, в отличие от *twist*-структуры C₂H₂²⁺.

Серьезные проблемы возникают также при расчетах потенциалов ионизации и дипольных моментов молекул.

1. Первые потенциалы ионизации; сродство к электрону

Для химиков наибольший интерес представляет первый потенциал ионизации *I*, соответствующий отрыву электрона с высшей занятой МО: величина *I* в какой-то степени связана с реакционной способностью молекулы в реакциях с электрофильными реагентами. В узком кругу родственных соединений часто удается обнаружить линейную корреляцию между логарифмами константы скорости какой-либо реакции и величинами *I*.

Для вычисления *I* необходимо рассчитать разность энергий Δ*E'* между образующимся ионом и исходной молекулой.

Согласно теореме Купманса,⁶⁶ если после отрыва электрона с данной МО волновые функции не изменяются, соответствующий потенциал ионизации молекулы равен энергии *E_i* этой орбитали. Это подразумевает, что разность между энергиями корреляции Δ*E_c* иона и молекулы равна энергии реорганизации Δ*E_r*, взятой с обратным знаком,⁶⁷ поскольку

$$I + E_i = \Delta E_c + \Delta E_r.$$

Здесь Δ*E_r* — разность между рассчитанными в оптимальном варианте Хартри–Фока энергией высшей заполненной МО и потенциалом ионизации.⁶⁸

Обычно потенциалы ионизации *I*, вычисленные по теореме Купманса с применением различных полуэмпирических и неэмпирических методов самосогласованного поля (ССП), больше экспериментальных значений.

Вместе с тем при использовании величин Δ*E'* могут появиться ошибки, связанные с различиями в энергиях корреляции образующегося иона и исходной молекулы. Это обстоятельство часто приводит к заниженным, по сравнению с экспериментальными, вычисленным значениям потенциалов ионизации *I*. Некоторые авторы корректируют результаты, полученные с помощью теоремы Купманса (например, изменяя, на 8% вычисленное значение *I*), однако подобная коррекция приводит к удовлетворительным результатам лишь для ионизации с двух низших МО.

Другие исследователи²³ предлагают использовать при сравнении результатов расчетов и экспериментов средние значения потенциалов ионизации, вычисленные двумя упомянутыми выше способами. Однако этот искусственный прием не всегда приводит к хорошим результатам.⁴

Согласно принципу Франка–Кондона, расстояние между ядрами в молекуле при отрыве электрона не должно меняться. Но нет никаких оснований утверждать, что образующийся ион будет находиться в основном состоянии. Более вероятно, что межатомные расстояния основного состояния исходной молекулы соответствуют возбужденным колебательным состояниям иона. В этом случае определяемый, например, с помощью метода электронного удара так называемый вертикальный потенциал ионизации (*I_v*) будет включать в себя, помимо адиабатического потенциала ионизации (*I_a*), также энергию возбуждения молекулы. Расхождения между величинами *I_v*, определенными в разных работах, достигают порой 0.15–0.40 эВ.^{4, 64} В то же время точность определения

экспериментальных значений адиабатических потенциалов ионизации очень высока ($\pm 0.01 - 0.02$ эВ).⁴

Адиабатические потенциалы ионизации, соответствующие разности энергий основных состояний иона и молекулы, с большой точностью могут быть определены с помощью спектральных методов и методов фотоионизации.

Для вычисления адиабатических потенциалов ионизации, очевидно, необходимо определить разность энергий иона и молекулы, рассчитанных с оптимизированной геометрией, соответствующей минимуму энергии для каждой из частиц. Потенциал ионизации, вычисленный согласно теореме Купманса, должен отвечать экспериментально определенному вертикальному потенциалу ионизации. Однако изменение, например, энергий высших заполненных МО, рассчитанных по методам Хюккеля, ЕНТ, CNDO, INDO,^{12, 69–74} в ряду галогенэтиленов соответствует изменению первых адиабатических потенциалов ионизации и вместе с тем не отражает изменения вертикальных потенциалов. По этой причине многие исследователи с помощью соответствующей параметризации проводят расчеты первых адиабатических потенциалов ионизации галогенэтиленов, приравнивая величины I_a энергиям высших заполненных МО.

Наилучшие результаты получены, как ни парадоксально, с помощью метода Хюккеля. Это, вероятно, объясняется именно возможностью относительно простого подбора необходимых для расчета параметров с помощью экспериментальных данных для небольшого числа молекул.

Можно, конечно, попытаться подобрать соответствующие параметры для расчетов потенциалов ионизации галогенэтиленов и в рамках полуэмпирических ССП-методов квантовой химии. Однако такая процедура и последующие вычисления требуют гораздо больших затрат машинного времени, чем расчеты по методу Хюккеля. Поэтому, если рассматривать полученные в работах^{71–73} результаты с

чисто прагматических позиций, то можно увидеть, что они не потеряли своей актуальности, а подобный подход может быть использован и для других классов соединений.

Попытки расчетов потенциалов ионизации фторэтиленов различными полуэмпирическими и неэмпирическими вариантами метода самосогласованного поля в общем не привели к положительным результатам. Наиболее полное исследование потенциалов ионизации молекул рассматриваемого класса проведено в работе²³ (метод *ab initio* МО ЛКАО в базисе DZ), где эти величины вычислены с помощью теоремы Купманса и как разности полных энергий образующегося иона и нейтральной молекулы. Однако даже сам ход изменения найденных значений потенциалов ионизации не соответствует изменению экспериментальных адиабатических и вертикальных потенциалов ионизации (см.^{4, 23, 64} и результаты работ^{32, 75–78}). О возможных причинах этого мы уже упоминали.

В табл. 2 приведены вычисленные методом Хюккеля адиабатические потенциалы ионизации галогенэтиленов. Расхождение между вычисленными и экспериментальными величинами не превышает нескольких сотых долей электронвольта. Это позволяет надеяться, что рассчитанные потенциалы ионизации тех 34 галогенэтиленов (табл. 3), для которых нет экспериментальных данных, также являются надежными величинами. Уже после выхода работ^{72–74} были измерены адиабатические потенциалы ионизации нескольких смешанных галогенэтиленов, и для них также наблюдается хорошее совпадение вычисленных и опытных величин (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что экспериментальные потенциалы ионизации *цис*- и *транс*-1,2-галогенэтиленов практически совпадают, и это оправдывает применение расчетных методов, не учитывающих геометрические различия таких изомеров.

Таблица 2. Вычисленные и экспериментальные значения первых адиабатических потенциалов ионизации (эВ) галогенэтиленов

Молекула	Расчет ⁷⁹ (см. ^а)	Расчет ^{72, 73}	Эксперимент ^{67, 68, 80}	Эксперимент ^{67, 81}	Эксперимент ^{26, 82–85}
FHC = CH ₂	—	10.40	10.37	10.36±0.015	10.37±0.02
F ₂ C = CH ₂	—	10.32	10.31	10.29±0.01	10.31±0.02
					10.30±0.02
<i>cis</i> -FHC = CHF	—	10.30	—	10.23±0.02	10.25±0.02
<i>trans</i> -FHC = CHF	—	10.30	—	10.21±0.02	10.19±0.02
F ₂ C = CHF	—	10.21	—	10.14±0.02	10.14±0.02
F ₂ C = CF ₂	—	10.12	10.11	10.14	10.12±0.02
ClHC = CH ₂	10.06	10.00	10.00±0.02	9.995±0.01	10.00±0.02
<i>cis</i> -ClHC = CHCl	—	9.64	9.65±0.01	9.63±0.01	9.66±0.02
<i>trans</i> -ClHC = CHCl	9.65	9.64	9.64±0.02	9.65±0.01	9.64±0.02
Cl ₂ C = CH ₂	9.89	9.89	9.83	9.79±0.02	—
Cl ₂ C = CHCl	9.49	9.50	9.48±0.03	9.47±0.01	—
Cl ₂ C = CCl ₂	—	9.32	9.34±0.03	9.32±0.02	—
BrHC = CH ₂	9.93	9.89	—	9.80±0.02	9.82±0.02
<i>cis</i> -BrHC = CHBr	—	9.45	—	9.45±0.02	9.45±0.02
<i>trans</i> -BrHC = CHBr	9.46	9.45	—	9.47±0.02	9.46±0.01
Br ₂ C = CHBr	9.22	9.30	—	9.27±0.02	—
<i>cis</i> -FHC = CHCl	9.92	9.91	—	—	9.86±0.01;
					9.87±0.01
<i>trans</i> -FHC = CHCl	9.89	9.91	—	—	9.87±0.02
<i>cis</i> -FHC = CCIF	9.93	9.89	—	—	9.86±0.02
<i>trans</i> -FHC = CCIF	9.90	9.89	—	—	9.83±0.02
F ₂ C = CHCl	—	9.84	9.84 ^b	—	—
F ₂ C = CCl ₂	—	9.70	9.65	—	9.69±0.01
F ₂ C = CCIF	—	9.81	9.84	—	9.82
					9.76
FCIC = CH ₂	—	9.98	9.97 ^b	—	—
F ₂ C = CBrF	—	9.71	9.67 ^b	—	—

^a В работе⁷⁹ приведены также результаты расчетов фторэтиленов по методу Хюккеля с различными усложняющими поправками.

^b Экспериментальные данные получены после публикаций расчетных работ^{72, 73}.

Таблица 3. Вычисленные⁷³ первые адиабатические потенциалы ионизации (I_a , эВ) галогенэтиленов (экспериментальные данные для приведенных молекул отсутствуют)

Молекула	I_a	Молекула	I_a
Br ₂ C=CH ₂	9.81	ClBrC=CHBr	9.34
Br ₂ C=CBr ₂	9.09	FBrC=CHBr	9.42
FBrC=CH ₂	9.88	Cl ₂ C=CClF	9.45
ClBrC=CH ₂	9.84	Cl ₂ C=CClBr	9.26
FHC=CHBr	9.80	Br ₂ C=CBrF	9.26
ClHC=CHBr	9.54	Br ₂ C=CClBr	9.15
ClBrC=CHF	9.74	F ₂ C=CBr ₂	9.61
FBrC=CHCl	9.52	Cl ₂ C=CBr ₂	9.21
FCIC=CHBr	9.50	FCIC=CClF	9.57
F ₂ C=CHBr	9.73	FBrC=CBrF	9.39
Cl ₂ C=CHF	9.79	ClBrC=CBrCl	9.20
Cl ₂ C=CHBr	9.39	F ₂ C=CClBr	9.64
Br ₂ C=CHF	9.70	Cl ₂ C=CBrF	9.36
Br ₂ C=CHCl	9.41	Br ₂ C=CClF	9.36

Отметим, что, согласно масс-спектрометрическим данным,^{84,86} первый потенциал ионизации фторэтиленов интерпретируется как энергия (с обратным знаком) π -электрона связи C=C. Такой вывод следует и из результатов расчетов этих молекул по методам CNDO, INDO, MNDO и *ab initio* (см.^{4,64}): из всех π -орбиталей наибольшей энергией обладает орбиталь, образованная из π -связывающей орбитали этилена, возмущенной атомами фтора.

Большой разброс экспериментальных данных по сродству к электрону (A) не позволяет сделать однозначные выводы об изменении A для фторэтиленов. Например, в справочнике⁸³ для этилена приводится величина $A > -2.15$ эВ; значения для фторэтиленов отсутствуют. В более поздних работах^{54,87} опубликованы значения A для C₂H₄ и CH₂=CHF (соответственно -1.74 и -1.91 эВ), т.е. этилен обладает большим сродством к электрону, чем монофторэтилен. Однако неэмпирический расчет⁵⁴ (MP2, базис 6-31G**/HF/6-31G*) дает -1.86 и -1.62 эВ. Это отмечают и авторы работы⁸⁸: расчеты по методам CNDO, X_α и неэмпирические расчеты с использованием функций Хартри–Фока и базисных наборов 6-31G и 6-31G* приводят к более стабильной низшей вакантной орбитали во фторэтиленах по сравнению с этиленом. И только включение в базис 6-31G* *d*-функций дает согласие с приведенными экспериментальными результатами.

Следует иметь в виду и возможные ошибки опыта. Однако из-за немногочисленности экспериментальных данных вопрос остается открытым.

2. Дипольные моменты молекул

Полярность молекулы может оказывать существенное влияние на ее реакционную способность и на механизмы реакций с ее участием.

Проблемы, возникающие при квантово-химических расчетах дипольных моментов, рассмотрены, в частности, в исследованиях^{4,56}. В табл. 4 приведены вычисленные и экспериментальные дипольные моменты фторэтиленов. Одновременно с работой⁴ появилась статья⁹⁴, в которой для вычисления дипольных моментов использован метод HAM/3. Однако, как отмечают сами авторы этой статьи, данный метод дает завышенные, по сравнению с экспериментом, результаты. Приведены⁹⁴ расчеты для 97 молекул, в том числе для фтор-, 1,1-дифтор- и трифторэтиленов (табл. 4).

В подавляющем большинстве случаев метод CNDO приводит к значениям дипольных моментов, согласующихся с экспериментальными данными лучше, чем результаты методов INDO, MNDO, HAM/3 и *ab initio* (см. табл. 4).

Таблица 4. Вычисленные и экспериментальные значения дипольных моментов фторэтиленов.

Молекула	Метод расчета ^a	Дипольный момент, D	
		расчет	эксперимент
FHC=CH ₂	PPP ⁸⁹	0.77	1.427 (см. ⁹⁸)
	MNDO ⁹⁰	1.70	
	CNDO ⁹¹	1.51	
	CNDO ¹²	1.585	
	CNDO ⁹²	1.587	
	INDO ¹²	1.649	
	INDO ⁹²	1.686	
	INDO ⁹³	1.483	
	HAM/3 ⁹⁴	2.64	
	<i>ab initio</i> [STO-3G] ⁹⁵	0.71	
	<i>ab initio</i> [STO-4G] ⁹⁵	0.79	
	<i>ab initio</i> [STO-3G] ⁹⁶	0.90	
	<i>ab initio</i> [4-31G] ⁹⁶	2.10	
	MM ⁹⁷	1.43	
F ₂ C=CH ₂	CNDO ⁹⁹	0.88	1.37 (см. ^{101–103})
	CNDO ¹²	1.389	
	INDO ⁹³	1.420	
	INDO ¹²	1.493	
	MNDO ⁹⁰	2.03	
	HAM/3 ⁹⁴	2.69	
	<i>ab initio</i> ^b (см. ¹⁰⁰)		
	STO-3G.7.3	1.71 (1.83)	
	7.3.1	1.22	
	9.5	2.31	
	9.5	2.25	
	MM ⁹⁷	1.39	
	CNDO ⁹⁹	2.74	2.42 (см. ^{102, 103})
	CNDO ¹²	2.806	
<i>cis</i> -FHC=CHF	INDO ¹²	2.900	
	INDO ⁹³	2.523	
	<i>ab initio</i> ^b (см. ¹⁰⁰)		
	STO-3G.7.3	3.10 (3.36)	
	7.3.1	2.62	
	9.5	3.47	
	9.5	3.55	
	<i>ab initio</i> ^b (RHF) ¹⁰⁴		
	4.31G; 6.31G	3.50 (3.60)	
	6.311G	3.53	
	6.31G*	2.81	
	6.311G*	2.91	
	MM ⁹⁷	2.42	
F ₂ C=CHF	CNDO ¹²	1.459	1.30–1.32 (см. ⁹⁸)
	INDO ¹²	1.534	
	MNDO ⁹⁰	1.82	
	HAM/3 ⁹⁴	2.83	
	MM ⁹⁷	1.32	
F ₂ C=CClF	CNDO ²¹	0.33	0.38 (см. ⁹⁸)

^a MM — метод молекулярной механики. ^b Данные расчета для разных базисных наборов с экспериментальной (газовая фаза),¹⁰⁰ стандартной¹⁰⁴ и оптимизированной (в скобках) геометрией молекул; фиксированные стандартные параметры:¹⁰⁴ длины связей C–C, C–F и C–H соответственно равны 1.34, 1.33 и 1.08 Å; все углы равны 120°.

Это относится и к расчетам дипольных моментов других фторсодержащих молекул, например, фторидов фосфора^{4,24,105} и азота.^{4,106} Однако следует отметить, что расчеты по методу молекулярной механики надежнее, чем по методам квантовой химии.

V. Заключение

Квантово-химические расчеты молекул фторолефинов уже в приближении изолированной молекулы позволяют объяснить или предсказать многие тонкие особенности протекания реакций с их участием. Более полная картина может быть получена при определении структуры и стабильности возможных промежуточных продуктов реакции (карбионы, радикалы и т.д.) и при расчетах поверхности потенциальной энергии реакций.

При вычислении физико-химических параметров фторолефинов к лучшим результатам приводят полумпирические и неэмпирические методы, использующие экспериментальную геометрию молекул, несмотря на бурное развитие техники неэмпирических расчетов и определения молекулярной геометрии с помощью процедуры минимизации энергии. Это связано, по-видимому, с тем обстоятельством, что вычисленные подобным образом геометрические параметры фторолефинов (особенно несимметричных), в первую очередь валентные углы, сильно отличаются от экспериментальных величин. Вероятно, расширение базисного набора поможет, в конце концов, преодолеть эту трудность.

Обозначим и другие проблемы, до сих пор являющиеся предметом дискуссий. Это прежде всего вопросы прочности π -связи в этилене и фторэтиленах. Мы высказали свою точку зрения по этому поводу во второй главе.

И еще одна до сих пор не разрешенная проблема, не затронутая в этом обзоре, но подробно рассмотренная в монографии⁴: относительная стабильность геометрических изомеров негалогенизированных (в частности, 1,2-алкилзамещенных) и 1,2-дигалогенэтиленов. Экспериментально установлено, что в первом случае *транс*-изомер стабильнее *цис*-изомера, а во втором случае, наоборот, *цис*-изомер стабильнее. Однако до сих пор в литературе продолжают дискуссии о причинах этого явления.

Надеемся, что в ближайшее десятилетие все отмеченные проблемы будут разрешены.

Выражаем огромную признательность А.С.Кабанкину и Л.А.Пирузяну за многолетнее сотрудничество и И.П.Белецкой за ценные советы при обсуждении материала.

Литература

- М.В.Базилевский. *Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических соединений*. Химия, Москва, 1969
- В.И.Минкин, Б.Я.Симкин, Р.М.Миняев. *Теория строения молекул*. Высшая школа, Москва, 1979
- В.И.Минкин, Б.Я.Симкин, Р.М.Миняев. *Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций*. Химия, Москва, 1986
- А.В.Фокин, М.А.Ландау. *Фториды фосфора и фторолефины (структура, ядерный магнитный резонанс, механизмы реакций)*. Наука, Москва, 1989
- Т.П.Пономарева, В.С.Ющенко, Е.Д.Щукин. *Журн. структ. химии*, **26**, 34 (1995)
- Shi Yung Wang, W.T.Borden. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7282 (1989)
- О.Палета. *Успехи химии*, **40**, 855 (1971)
- W.T.Miller, E.W.Fager, P.H.Grieswald. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 431 (1948)
- J.D.Park, D.K.Vail, K.L.Lea, J.B.Lacher. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1550 (1948)
- И.Л.Кнунянц, В.А.Фокин. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 261 (1952)
- М.А.Ландау, С.С.Дубов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **14**, 460 (1969)
- М.А.Ландау, А.В.Фокин, А.С.Кабанкин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2199 (1973)
- Р.Д.Чамберс, Р.Г.Моббс. В кн. *Успехи химии фтора*. Т. 3/4. Химия, Ленинград, 1970. С. 225
- И.Л.Кнунянц, А.И.Щекотихин, А.В.Фокин. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 282 (1953)
- I.P.Beletskaya, G.A.Artamkina, A.Yu.Mil'chenko, P.K.Sazonov, M.M.Stern. *J. Phys. Org. Chem.*, **9**, 319 (1996)
- У.Шепард, К.Шартс. *Органическая химия фтора*. Мир, Москва, 1972
- R.D.Chambers. *Fluorine in Organic Chemistry*. Wiley, New York, 1973
- B.A.Shal'yan, Z.Rappoport. *J. Org. Chem.*, **58**, 3421 (1993)
- X.-K.Jiang, G.-Z.Ji, Y.-Q.Shi. *J. Fluorine Chem.*, **37**, 405 (1987)
- М.А.Ландау, А.В.Фокин, А.С.Кабанкин. *Журн. структ. химии*, **15**, 327 (1974)
- А.В.Фокин, М.А.Ландау. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1749 (1982)
- А.В.Фокин, М.А.Ландау. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2802 (1991)
- M.M.Heaton, M.R.El-Talbi. *J. Chem. Phys.*, **85**, 7198 (1986)
- М.А.Ландау, А.В.Фокин, А.С.Кабанкин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2486 (1973)
- M.J.S.Dewar, M.L.McKee. *Inorg. Chem.*, **17**, 1075 (1978)
- Г.Г.Фурии, А.В.Зибарев, Л.Н.Мазалов, В.Д.Юматов. *Электронная структура фторорганических молекул*. Наука, Новосибирск, 1988
- К.П.Бутин, Т.В.Магдесиева, И.И.Кухарева, Г.А.Артамкина, И.П.Белецкая. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1436 (1996)
- И.И.Кухарева, Т.В.Магдесиева, Г.А.Артамкина, И.П.Белецкая, К.П.Бутин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1523 (1996)
- А.В.Фокин, М.А.Ландау, С.М.Вторыгин, В.И.Якутин, Е.В.Волкова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2273 (1973)
- М.А.Ландау, В.Н.Фадеев, В.В.Шелученко, Э.Б.Шлихтер. *Журн. структ. химии*, **10**, 145 (1969)
- Z.-Q.Xu, S.-S.Li, C.-M.Hu. *Chinese J. Chem.*, **9**, 335 (1991); *Chem. Abstr.*, **116**, 82938n (1992)
- И.Н.Рожков, Ю.А.Борисов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1801 (1989)
- M.R.Zachariah, P.R.Westmoreland, D.R.Burgess, W.Tsang, C.F.Melius. *J. Phys. Chem.*, **100**, 8737 (1996)
- S.Nagase, C.W.Kern. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4513 (1980)
- S.Kato, K.Morokuma. *J. Chem. Phys.*, **72**, 206 (1980)
- S.Nagase, K.Morokuma. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1666 (1978)
- S.Nagase, C.W.Kern. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2544 (1979)
- R.Arnaud, J.Ellinger, R.Subra. *J. Mol. Struct.*, **110**, 203 (1984)
- P.Ponec, J.Málek. *J. Mol. Struct.*, **88**, 295 (1982)
- P.Ponec, J.Málek, W.Kühnel, E.Cey. *J. Mol. Struct.*, **110**, 293 (1984)
- С.В.Воловик, Г.Г.Дядюша, В.И.Станинец. *Теорет. и эксперим. химия*, **22**, 562 (1986)
- С.В.Воловик, Г.Г.Дядюша, В.И.Станинец. *Журн. орг. химии*, **22**, 1359 (1986)
- С.В.Воловик, Г.Г.Дядюша, В.И.Станинец. *Теорет. и эксперим. химия*, **23**, 135 (1987)
- С.В.Воловик, Г.Г.Дядюша, В.И.Станинец. *Докл. АН УССР Б*, 44 (1983)
- K.Fukui, H.Fujimoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 3399 (1969)
- S.Nagase, K.Takatsuka, T.Fueno. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3838 (1976)
- K.Fukui. *Theory of Orientation and Stereoselection*. Springer-Verlag, Berlin, 1975
- M.V.Bazilevsky. *Adv. Chem. Phys.*, **33**, 345 (1975)
- С.В.Воловик, Г.Г.Дядюша, В.И.Станинец. *Теорет. и эксперим. химия*, **23**, 407 (1987)
- С.В.Воловик, Г.Г.Дядюша, В.И.Станинец. *Теорет. и эксперим. химия*, **23**, 267 (1987)
- С.В.Воловик. *Теорет. и эксперим. химия*, **24**, 274 (1988)
- A.Palma, E.Sempirini, F.Stefani, Y. Di Martino. *Chem. Phys. Lett.*, **170**, 549 (1990)
- W.H.Donovan, G.R.Famini. *J. Phys. Chem.*, **98**, 7811 (1994)
- Ming Wah Wong, A.Pross, L.Radom. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11050 (1993)
- Ming Wah Wong, L.Radom. *J. Phys. Chem.*, **99**, 8582 (1995)
- М.А.Ландау. *Молекулярные механизмы действия физиологически активных соединений*. Наука, Москва, 1981
- М.А.Ландау. *Хим.-фармацевт. журн.*, **16**, 1136 (1982)
- М.А.Ландау. *Молекулярная природа отдельных физиологических процессов*. Наука, Москва, 1985
- Л.А.Пирузян, М.А.Ландау. *Вопросы медицинской биофизики*. Наука, Москва, 1988

60. D.A.Stams, T.D.Thomas, D.C.MacLaren, De Ji, Th.H.Morton. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1427 (1990)
61. J.E.O'Gara, W.P.Dailey. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 12016 (1994)
62. S.E.Galembeck, R.Fausto. *J. Mol. Struct.*, **332**, 105 (1995)
63. G.Trinquier, J.-C.Barthelat. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9121 (1990)
64. М.А.Ландау. *Журн. орг. химии*, **33**, (8) (1997)
65. G.Frenking. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2476 (1991)
66. Т.Коорманс. *Physica*, **1**, 104 (1933)
67. М.Е.Акопян, А.В.Головин, А.А.Родин, Ю.П.Сергеев. *Успехи химии*, **57**, 1297 (1988)
68. В.И.Вовна, Ф.И.Вилесов. *Успехи фотоники*. (5), 3 (1975)
69. А.В.Фокин, М.А.Ландау, А.С.Кабанкин. *Журн. физ. химии*, **47**, 2679 (1973)
70. И.В.Мартынов, С.С.Дубов, М.А.Ландау. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **12**, 119 (1967)
71. М.А.Ландау, С.С.Дубов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **12**, 588 (1967)
72. М.А.Ландау, С.С.Дубов, А.Н.Медведев. *Журн. физ. химии*, **42**, 1573 (1968)
73. М.А.Ландау, В.В.Шелученко, С.С.Дубов, В.А.Иванов. *Журн. физ. химии*, **42**, 1590 (1968)
74. М.А.Ландау, С.С.Дубов, А.Н.Медведев. *Журн. физ. химии*, **43**, 9 (1969)
75. K.H.Sze, C.E.Brion, A.Katrib, B.El-Issa. *Chem. Phys.*, **132**, 271 (1989)
76. K.H.Sze, C.E.Brion, A.Katrib. *Chem. Phys.*, **137**, 369 (1989)
77. B.A.Johi, V.M.Chhaya, S.Chhag. *Indian J. Chem.*, **32A**, 743 (1993)
78. K.Ruud, T.Helgaker, P.Jørgensen, K.L.Bak. *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 12 (1994)
79. G.L.Caldow, C.A.Coulson. *Tetrahedron Suppl.*, **7**, 127 (1966)
80. A.F.Lake, H.Thomson. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **315**, 2884 (1970)
81. J.A.Sell, D.M.Mintz, A.Kuppermann. *Chem. Phys. Lett.*, **58**, 601 (1978)
82. Ф.И.Вилесов. *Успехи физ. наук*, **81**, 669 (1963)
83. Л.В.Гурвич, Г.В.Караченцев, В.Н.Кондратьев, Ю.А.Лебедев, В.А.Медведев, В.К.Потапов, Ю.С.Ходеев. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону*. Наука, Москва, 1974
84. J.Momigny. *Nature (London)*, **191**, 1089 (1961)
85. J.Momigny. *Nature (London)*, **199**, 1179 (1963)
86. Дж.Майер. В кн. *Успехи химии фтора. Т.1/2*. Химия, Москва, 1964. С. 275
87. S.G.Lias, J.E.Bartmess, J.F.Liebman, J.L.Holmes, R.D.Levin, W.G.Mallard. *J. Phys. Chem. Reference Data, Suppl. 1*, **17**, (1988)
88. N.S.Chiu, P.D.Burrow, K.D.Jordan. *Chem. Phys. Lett.*, **68**, 121 (1979)
89. I.Ficher-Hjalmar, S.Meza. *Acta Chem. Scand.*, **26**, 2991 (1972)
90. M.J.S.Dewar, H.S.Rzepa. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 59 (1978)
91. J.A.Pople, M.S.Gordon. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4253 (1967)
92. C.Leibovici. *J. Mol. Struct.*, **6**, 158 (1970)
93. R.Iha, A.N.Sigh. *J. Phys.*, **53B**, 117 (1979)
94. P.R.Livotto, Y.Takahata. *Academia Brasileira de Ciencias*, **61**, 135 (1989)
95. W.Hehre, J.A.Pople. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2191 (1970)
96. W.L.Jorgenson, M.E.Cournoyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5278 (1978)
97. A.Y.Meyer. *J. Comput. Chem.*, **1**, 111 (1980)
98. О.А.Осипов, В.И.Минкин, А.Д.Гарновский. *Справочник по дипольным моментам*. Высшая школа, Москва, 1971
99. C.C.Nascimento, I.M.Brinn. *Z. Naturforsch., A Phys. Sci.*, **33**, 366 (1978)
100. C.W.Boch, P.George, G.J.Mains, M.Trachtman. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 814 (1979)
101. A.L.McClellan. *Tables of Experimental Dipole Moments*. Freeman, San Francisco, 1963
102. V.W.Laurie. *J. Chem. Phys.*, **34**, 291 (1961)
103. V.W.Laurie, D.T.Pence. *J. Chem. Phys.*, **38**, 2693 (1963)
104. J.S.Binkley, J.A.Pople. *Chem. Phys. Lett.*, **45**, 197 (1977)
105. М.А.Ландау, А.С.Кабанкин, А.В.Фокин. *Журн. физ. химии*, **47**, 2916 (1973)
106. А.В.Фокин, А.С.Кабанкин, М.А.Ландау, В.И.Якутин. *Журн. физ. химии*, **51**, 1073 (1977)

QUANTUM-CHEMICAL MODELLING OF FLUOROALKENE REACTIONS

A.V.Fokin, M.A.Landau

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences

28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085

N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

4, Ul. Kosygina, 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2156

Data on modelling of reactions and reactivity of fluoroalkenes by both *ab initio* and semiempirical quantum-chemical methods are surveyed. Along with the isolated molecule approximation, the methods based on the calculation of potential energy surfaces of the reactions and transition states are used. The disadvantages of these methods are analysed. The nature of chemical bonding in fluoroalkenes is discussed, as well as the possibility of the application of quantum-chemical methods to calculate physico-chemical and energetic characteristics of molecules (for example, ionisation potentials and dipole moments).

Bibliography — 106 references.

Received 6th March 1997