

УДК: 530.145

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В 1,1,1-ТРИФТОРАЛКАНАХ

А.В. Котомкин¹, Н.П. Русакова¹, В.В. Туровцев^{1,2}, Ю.Д. Орлов¹

¹ ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33

² ФГБОУ ВО «Тверской государственный медицинский университет»

170100, Россия, Тверь, ул. Советская, 4

prospectpobedy@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.258

Аннотация: Найдено 14 потенциальных функций $V(\varphi)$ внутреннего вращения вокруг всех $C-C$ связей в молекулах 1,1,1-трифторалканов $CF_3-(CH_2)_n-CH_3$, где $1 \leq n \leq 4$. Для каждой $V(\varphi)$ изучены локальные минимумы и переходные состояния. Проведено сравнение параметров внутреннего вращения в исследованных молекулах с таковыми в n -алканах и 1-монофторалканах. Показана переносимость параметров внутреннего вращения между этими молекулами для аналогичных $C-C$ связей при $n \geq 4$.

Ключевые слова: трифторалканы, потенциальная функция, конформационный анализ, внутреннее вращение.

1. Введение

Прецизионные расчеты термодинамических свойств органических нежестких соединений методами статистической физики требуют знания параметров внутреннего вращения, в том числе потенциальной и структурной функций. Потенциальная функция $V(\varphi)$ есть зависимость полной электронной энергии молекулы E_{total} от угла вращения φ . $V(\varphi)$ наряду со структурной функцией $F(\varphi)$ входит в торсионное уравнение Шредингера [1]:

$$\left(-\frac{d}{d\varphi}F(\varphi)\frac{d}{d\varphi}\right)\Psi + V(\varphi)\Psi = E\Psi. \quad (1)$$

Потенциальная функция содержит в себе информацию о положении и энергии равновесных (конформеров) и переходных (TS) состояний, возникающих при вращении – минимумов и максимумов $V(\varphi)$ соответственно. Разница энергий минимумов и максимумов $V(\varphi)$ есть барьер вращательного перехода.

Фторалканы и иные органические соединения фтора в настоящее время применяются в качестве медицинских материалов, термостойких смазок, материалов и покрытий, хладагентов и т.д. [2]. Широкое распространение этих веществ обусловлено их высокой химической и термической стабильностью, что является следствием большой электроотрицательности фтора.

2. Постановка задачи

Ранее нами были получены потенциальные функции внутреннего

вращения для молекул и радикалов фторалканов [3] и дифторалканов. Так же в ряде работ было исследовано внутреннее вращение в молекулах 1,1,1-трифторэтана и 1,1,1-трифторпропана [4-7]. Однако изучение влияния группы CF_3 на форму потенциальных кривых и параметры внутренних вращений в молекулах 1,1,1-трифторалканов $CF_3-(CH_2)_n-CH_3$, где $n > 1$, не проводилось.

Цель работы – построение потенциальных функций $V(\varphi)$ для внутреннего вращения вокруг всех связей $C-C$ в молекулах 1,1,1-трифторалканов $CF_3-(CH_2)_n-CH_3$, где $1 \leq n \leq 4$, а так же анализ и сравнение с $V(\varphi)$ в ранее изученных гомологических рядах. Изложенный в работе подход дает возможность оценить влияние концевых заместителей на параметры данной степени свободы в зависимости от гомолога.

3. Результаты расчетов

Расчеты $V(\varphi)$ выполнены в программе GAUSSIAN 03 [8] методом DFT с использованием гибридного функционала B3LYP в базисе 6-311++G(3df,3pd)6d10f. Все промежуточные конфигурации при вращениях с одной «замороженной» степенью свободы получены с шагом двугранного угла $\Delta\varphi = 10^\circ$. Для определения положения и энергий переходных состояний (TS) использовалась процедура QST2 [9, 10].

Аппроксимация табличных значений функций $V(\varphi)$ всех вращений (Таблица 1) проводилась рядом (2):

$$V(\varphi) = \sum_{i=1}^6 \frac{V_i}{2} (1 - \cos(i\varphi)). \quad (2)$$

Разложения (2) ограничено шестью членами, исходя из условия $\Delta V < 0,1$ кДж/моль (см. Таблицу 1). Здесь невязка ΔV (3) есть среднеквадратичная разность между значениями расчетных точек $V(\varphi_i)_{calc}$ и ординатами аппроксимирующих функций $V(\varphi_i)_{appr}$:

$$\Delta V = \sqrt{\sum_{i=1}^s [V(\varphi_i)_{calc} - V(\varphi_i)_{appr}]^2 / s}. \quad (3)$$

Барьеры V_{max} всех вращательных переходов указаны в Таблице 2. Под $V_{tr \rightarrow g^+}$, $V_{tr \rightarrow g^-}$, $V_{g^+ \rightarrow tr}$, $V_{g^- \rightarrow tr}$, $V_{g^+ \rightarrow g^-}$, $V_{g^- \rightarrow g^+}$, обозначены барьеры переходов между состояниями *транс* и *гош*⁺, *транс* и *гош*⁻, *гош*⁺ и *транс*, *гош*⁻ и *транс*, *гош*⁻ и *гош*⁺ соответственно, а V_{max} – барьер между эквивалентными конформерами, возникающими при вращении групп CF_3 и CH_3 .

Вращение волчков CF_3 вокруг первой от фторов связи $C-C$ дает потенциальные кривые с тремя эквивалентными потенциальными ямами

(см. рис. 1) с барьерами 14,5 кДж/моль для $CF_3-(CH_2)_4CH_3$ и $CF_3-(CH_2)_3CH_3$, 14,3 кДж/моль для $CF_3-(CH_2)_2CH_3$ и 14,7 кДж/моль для $CF_3-CH_2CH_3$ (см. Таблицу 2).

Таблица 1. Значения коэффициентов $V(\varphi)$ рядов (1) и невязок ΔV (2) для вращений в молекулах $CF_3-(CH_2)_n-CH_3$, где $1 \leq n \leq 4$, в кДж/моль

№	Соединение	ΔV	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	V_6
1	$CF_3-(CH_2)_4CH_3$	0,025	-0,052	-0,100	14,452	0,115	0,037	-0,087
2	$CF_3-(CH_2)_3CH_3$	0,030	-0,053	-0,098	14,472	0,113	0,036	-0,094
3	$CF_3-(CH_2)_2CH_3$	0,020	-0,051	-0,108	14,311	0,116	0,038	-0,022
4	$CF_3-CH_2CH_3$	0,030	-0,054	-0,087	14,648	0,103	0,041	-0,054
5	$CF_3(CH_2)_4-CH_3$	0,007	0,017	0,049	11,812	-0,044	-0,019	-0,231
6	$CF_3(CH_2)_3-CH_3$	0,009	0,019	0,049	11,854	-0,047	-0,020	-0,219
7	$CF_3(CH_2)_2-CH_3$	0,012	0,038	0,004	12,317	0,003	-0,034	-0,245
8	$CF_3CH_2-CH_3$	0,010	0,092	-0,059	10,547	0,056	-0,085	-0,189
9	$CF_3CH_2-(CH_2)_3CH_3$	0,047	12,886	-5,519	11,110	-0,018	0,535	-0,415
10	$CF_3CH_2-(CH_2)_2CH_3$	0,057	12,961	-5,460	10,981	-0,054	0,571	-0,484
11	$CF_3CH_2-CH_2CH_3$	0,047	12,167	-5,086	11,506	0,052	0,424	-0,442
12	$CF_3(CH_2)_2-(CH_2)_2CH_3$	0,036	9,702	-4,333	13,786	-0,496	0,362	-0,392
13	$CF_3(CH_2)_2-CH_2CH_3$	0,036	9,057	-4,000	14,439	-0,433	0,256	-0,373
14	$CF_3(CH_2)_3-CH_2CH_3$	0,055	9,324	-4,111	13,942	-0,490	0,271	-0,358

Таблица 2. Барьеры внутренних вращений в $CF_3-(CH_2)_n-CH_3$, где $1 \leq n \leq 4$, в кДж/моль

Соединение	$V_{\max}$		Соединение	$V_{\max}$		
$CF_3-(CH_2)_4CH_3$	14,5		$CF_3(CH_2)_4-CH_3$	11,8		
$CF_3-(CH_2)_3CH_3$	14,5		$CF_3(CH_2)_3-CH_3$	11,9		
$CF_3-(CH_2)_2CH_3$	14,3		$CF_3(CH_2)_2-CH_3$	12,3		
$CF_3-CH_2CH_3$	14,7		$CF_3CH_2-CH_3$	10,5		
Соединение	$V_{tr \rightarrow g^+}$	$V_{tr \rightarrow g^-}$	$V_{g^+ \rightarrow tr}$	$V_{g^- \rightarrow tr}$	$V_{g^+ \rightarrow g^-}$	$V_{g^- \rightarrow g^+}$
$CF_3CH_2-(CH_2)_3CH_3$	10,3	10,3	5,4	5,4	19,6	19,6
$CF_3CH_2-(CH_2)_2CH_3$	10,2	10,3	5,2	5,2	19,4	19,4
$CF_3CH_2-CH_2CH_3$	10,8	10,9	6,1	6,1	19,3	19,3
$CF_3(CH_2)_2-(CH_2)_2CH_3$	12,6	12,6	9,1	9,1	20,3	20,3
$CF_3(CH_2)_2-CH_2CH_3$	13,4	13,5	10,1	10,1	20,5	20,5
$CF_3(CH_2)_3-CH_2CH_3$	12,9	12,9	9,5	9,5	20,3	20,3

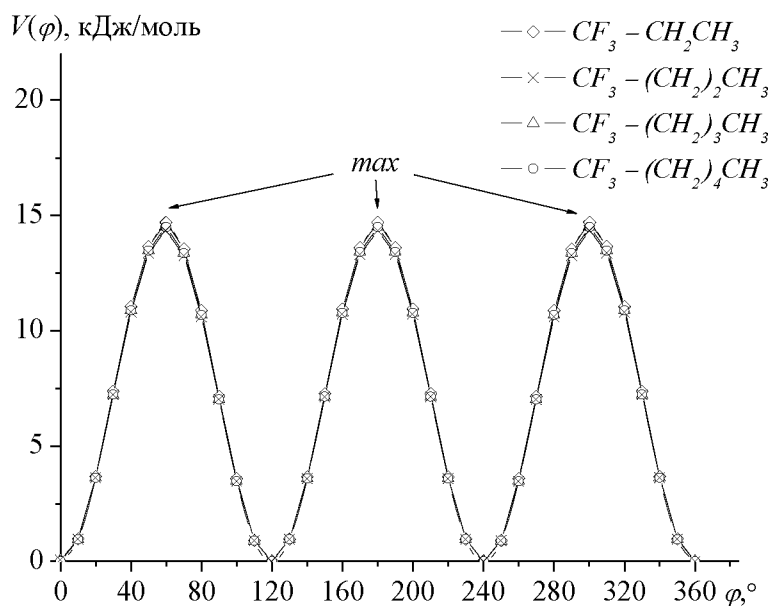


Рис. 1. Потенциальные функции $V(\varphi)$ внутренних вращений $CF_3-(CH_2)_n-CH_3$, где $1 \leq n \leq 4$.

Среди ротамеров, возникающих при вращениях $CF_3CH_2-(CH_2)_nCH_3$, где $1 \leq n \leq 3$, энергетически наиболее устойчива *транс*-конфигурация, тогда как *гош* – конформеры (g^+ и g^-) имеют энергию, большую, чем у *транс* на 4,9 кДж/моль для $CF_3CH_2-(CH_2)_3CH_3$, на 5,1 кДж/моль для $CF_3CH_2-(CH_2)_2CH_3$ и на 4,8 кДж/моль для $CF_3CH_2-CH_2CH_3$ (см. рис. 2).

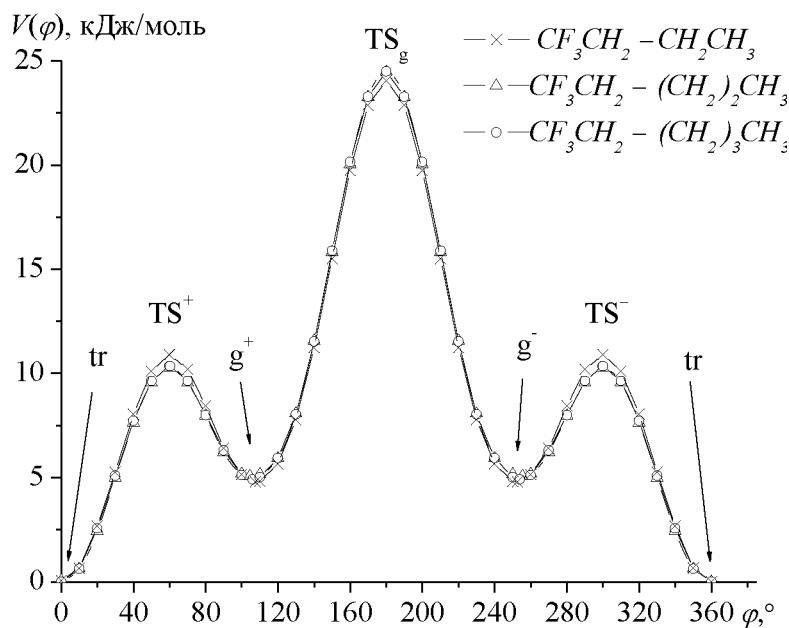


Рис. 2. Потенциальные функции $V(\varphi)$ внутренних вращений $CF_3CH_2-(CH_2)_n-CH_3$, где $1 \leq n \leq 3$.

Сравнение параметров $V(\varphi)$ вращений вокруг третьей и последующих от F связей $C-C$ (см. Таблицы 1, 2) с соответствующими $V(\varphi)$ в n -алканах [11] и 1-фторалканах [1] дало совпадение в пределах расчетных погрешностей.

4. Выводы

В работе построены потенциальные функции $V(\varphi)$ внутреннего вращения вокруг всех связей $C-C$ в молекулах 1,1,1-трифторалканов $CF_3-(CH_2)_n-CH_3$, где $1 \leq n \leq 4$. Показано, что в исследуемом гомологическом ряду влияние CF_3 проявляется в параметрах вращения только вокруг двух ближайших к этой группе связей $C-C$. Это позволяет не производить ресурсоемких расчетов $V(\varphi)$ в больших многоатомных молекулах, а использовать в молекулярном моделировании потенциальные функции уже изученных соединений. Барьеры переходов для всех найденных конформеров позволяют говорить о невозможности свободного вращения в молекулах $CF_3-(CH_2)_n-CH_3$, где $n \geq 1$ (см. Таблицу 2), при нормальных условиях.

Работа выполнена в рамках выполнения научно-исследовательского проекта «Разработка программного комплекса для расчета термодинамических свойств органических соединений» по договору с Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере №9498ГУ/2015 от 28.12.2015.

Библиографический список:

1. **Орвилл-Томас, В.Дж.** Внутреннее вращение молекул / В. Дж. Орвилл-Томас. – М.: «Мир», 1977. – 352 с.
2. **Беленький, Г.Г.** Синтез фторорганических соединений / Г.Г. Беленький, В.М. Власов, Г.Ф. Гребенщикова и др.; под ред. И.Л. Кнунянца, Г.Г. Якобсона. – М.: Химия, 1973. – 312 с.
3. **Котомкин, А.В.** Изучение внутреннего вращения в молекулах 1-монофторалканов / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 24. – С. 26-28.
4. **Abraham, R.J.** A molecular mechanics calculation of conformational energies and barrier heights in haloalkanes / R.J. Abraham, R. Stolevik // Chemical Physics Letters. – 1981. – V. 77. – I. 1. – P. 181-185
5. **Sackwild, V.** Applications of a new method of conformational analysis / V. Sackwild, W.G. Richards // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 1982. – V. 89. – I. 3-4. – P. 269-280
6. **Yamada, T.** Ab initio calculations and internal rotor: contribution for thermodynamic properties S_{298}° and $(300 < T/K < 1500)$: group additivity for fluoroethanes / T. Yamada, T.H. Lay, J.W. Bozzelli // The Journal of Physical Chemistry A. – 1998. – V. 102. – I. 37. – P. 7286-7293.

7. **Yamada, T.** Thermodynamic properties ($\Delta H_f(298)$, $S(298)$ and $C_p(T)$ ($300 \leq T \leq 1500$)) of fluorinated propanes / T. Yamada, J.W. Bozzelli, R.J. Berry // The Journal of Physical Chemistry A. – 1999. – V. 103. – I. 28. – P. 5602-5610.
8. **Frisch, M.J.** Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP) / M.J. Frisch, G.W. Canceucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr.T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, Scalmani G., Rega N., G.A. Petersson., H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J.Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X.Li Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Scanceatmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, A.D. Daniels, O. Farkas, A.D. Rabuck, K. Raghavachari and J.V. Ortiz. – Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2007.
9. **Peng, C.** Combining synchronous transit and quasi-newton methods to find transition states / C. Peng, H.B. Schlegel // Israel Journal of Chemistry. – 1993. – V. 33. – I. 4. – P. 449-454.
10. **Peng, C.** Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states / C. Peng, P.Y. Ayala, H.B. Schlegel, M.J. Frisch // Journal of Computational Chemistry. – 1997. – V. 17. – I. 1. – P. 49-56.
11. **Туровцев, В.В.** Потенциальные функции внутреннего вращения в н-алканах и его вклад в термодинамические свойства / В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов, А.Н. Кизин, Ю.А. Лебедев // Журнал органической химии. – 2007. – Т. 77. – № 9. – С. 1508-1516.