

## ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В РАДИКАЛАХ 1,1-ДИФТОРАЛКАНОВ

Котомкин А.В., Н.П. Русакова, Ю.Д. Орлов, В.В. Туровцев

### Актуальность исследования:

Прецизионные расчеты термодинамических свойств органических нежестких соединений методами статистической физики требуют знания параметров внутреннего вращения, в том числе потенциальной и структурной функций. Потенциальная функция внутреннего вращения ( $V(\varphi)$ ) показывает зависимость полной электронной энергии соединения ( $E_{total}$ ) от торсионного угла ( $\varphi$ ) поворота волчков вокруг соединяющей их связи и наряду со структурной функцией  $F(\varphi)$  входит в торсионное уравнение Шредингера:

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

В настоящее время широкое распространение получили органические соединения фтора и их производные. Таким образом, возникла необходимость более детального изучения свойств фторсодержащих молекул и их радикалов.

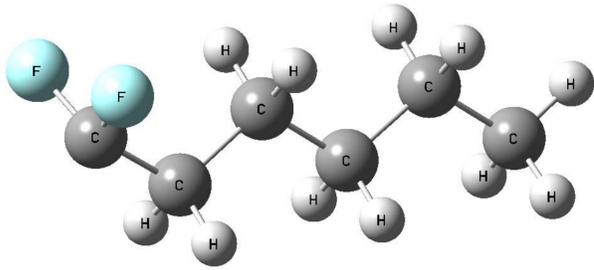


Рис. 1. Радикал 1,1-дифторбутана  $F_2C\cdot-(CH_2)_n-CH_3$

### Цель:

Целью работы стали расчет  $V(\varphi)$  и сравнительный анализ параметров потенциальных кривых внутреннего вращения вокруг связей С-С для 1,1-дифторалканов вида  $F_2C\cdot-(CH_2)_n-CH_3$ , где  $1 \leq n \leq 4$ . Такой подход позволил определить влияние концевых заместителей на характеристики, описывающие внутренние вращения, а также их изменение по мере удлинения углеводородной цепи и положения (удаления от фторов) связи С-С, вокруг которой осуществляется вращение.

### Методы исследования:

Все расчеты выполнены с использованием программы GAUSSIAN 03 [1] методом DFT с использованием трехпараметрического гибридного функционала B3LYP в базе 6-311++G (3df,3pd) 6d 10f. При построении  $V(\varphi)$  в качестве начальных минимумов в точке  $\varphi = 0^\circ$  взяты ранее найденные оптимизированные геометрии радикалов  $C\cdot F_2-(CH_2)_n-CH_3$ , где  $1 \leq n \leq 4$  [3]. Все промежуточные структуры при вращениях с одной «замороженной» степенью свободы получены с шагом двугранного угла  $\Delta\varphi = 10^\circ$ . Положения переходных состояний (TS) найдены с помощью процедуры QST2.

Барьеры всех найденных в работе вращательных переходов указаны в таблице:

Таблица 1: Барьеры внутренних вращений в  $F_2C\cdot-(CH_2)_n-CH_3$ , где  $1 \leq n \leq 4$ , в кДж/моль

Соединение	$V_{cis \rightarrow g^+}$	$V_{cis \rightarrow g^-}$	$V_{g^+ \rightarrow cis}$	$V_{g^- \rightarrow cis}$	$V_{g^+ \rightarrow g^-}$	$V_{g^- \rightarrow g^+}$
$F_2C\cdot-C_2H_5$	10,6	10,6	11,3	11,3	8,6	8,6
$F_2C\cdot-C_3H_7$	11,0	11,0	11,1	11,1	7,8	7,8
$F_2C\cdot-C_4H_9$	11,0	11,0	11,1	11,1	7,8	7,8
$F_2C\cdot-C_5H_{11}$	11,0	11,0	11,1	11,1	7,7	7,7
$F_2C\cdot CH_2-C_2H_5$	11,3	11,3	7,8	7,8	17,0	17,0
$F_2C\cdot CH_2-C_3H_7$	10,6	10,6	7,0	7,0	17,0	17,0
$F_2C\cdot CH_2-C_4H_9$	10,7	10,7	7,2	7,2	17,1	17,1
$F_2C\cdot C_2H_4-C_2H_5$	13,0	13,0	9,7	9,7	20,5	20,5
$F_2C\cdot C_2H_4-C_3H_7$	12,2	12,2	8,7	8,7	20,2	20,2
$F_2C\cdot C_2H_4-C_4H_9$	12,7	12,7	9,3	9,3	20,2	20,2
Соединение	$V_{TS}$					
$F_2C\cdot CH_2-CH_3$	10,7					
$F_2C\cdot C_2H_4-CH_3$	12,0					
$F_2C\cdot C_3H_6-CH_3$	11,8					
$F_2C\cdot C_4H_8-CH_3$	11,8					

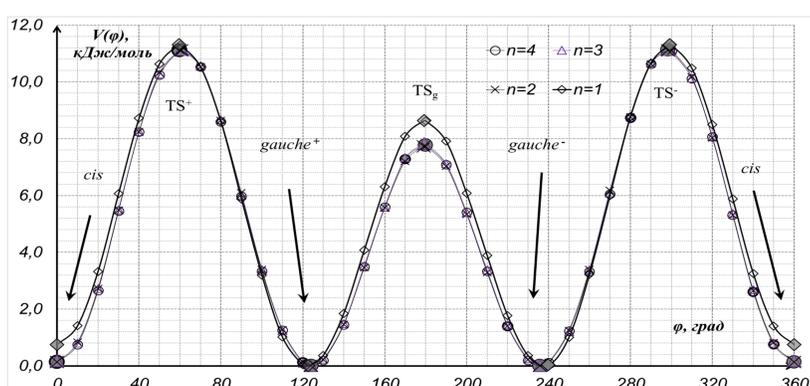


Рис. 2: Потенциальная функция  $V(\varphi)$  внутреннего вращения волчков  $FCH_2-(C)$  в  $F_2C\cdot-(CH_2)_n-CH_3$ , где  $1 \leq n \leq 4$

Анализ  $V(\varphi)$  вращения волчка  $F_2C\cdot-(C)$  вокруг связи С-С показал, что помимо исходного *cis* конформера существуют две равновесные *gauche*-конформации ( $g^+$  и  $g^-$ ), при чем состояния  $g^+$  и  $g^-$  имеют немного меньшую электронную энергию, чем *cis*: в  $C\cdot F_2-(CH_2)_4CH_3$  и  $F_2C\cdot-(CH_2)_2-CH_3$  на 0,1 кДж/моль, в  $C\cdot F_2-(CH_2)_3-CH_3$  на 0,2 кДж/моль и на 0,7 кДж/моль в  $F_2C\cdot-(CH_2)_3-CH_3$  (Рис.1). Таким образом, наиболее энергетически выгодными для всех исследованных соединений являются структуры  $g^+$ ,  $g^-$ .

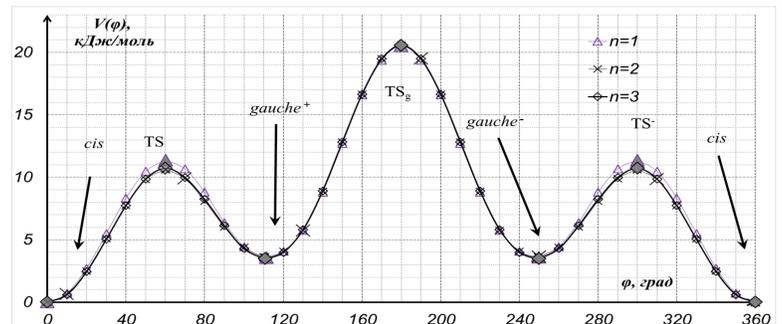


Рис. 3: Потенциальная функция  $V(\varphi)$  внутреннего вращения волчков  $C\cdot F_2CH_2-(CH_2)_n-CH_3$ , где  $1 \leq n \leq 3$

У всех ротамеров, возникающих при вращении волчка  $F_2C\cdot CH_2-(C)$ , энергетически наиболее устойчива *cis*-конфигурация, тогда как  $g^+$  и  $g^-$  имеют энергию, большую, чем у *cis* на 3,5 кДж/моль для  $C\cdot F_2CH_2-C_4H_9$  и на 3,6 кДж/моль для  $C\cdot F_2CH_2-C_3H_7$  и  $C\cdot F_2CH_2-C_2H_5$  (рис. 2).

Аппроксимация функций  $V(\varphi)$  для вращений  $F_2C\cdot(CH_2)_n-CH_3$ , где  $1 \leq n \leq 4$  (табл. 2), была проведена рядом Фурье (1):

$$V(\varphi) = \sum_{i=1}^6 \frac{V_i}{2} (1 - \cos(3i\varphi)) \quad (1)$$

а для функций, соответствующих остальным вращениям, в виде (2) (табл. 2):

$$V(\varphi) = V_0 + \sum_{i=1}^7 V'_i \cos(i\varphi) + \sum_{j=1}^5 V''_j \sin(j\varphi) \quad (2)$$

Таблица 2: Коэффициенты разложения  $V(\varphi)$  в ряды Фурье (1)-(2) внутренних вращений в  $F_2C\cdot-(CH_2)_n-CH_3$ , где  $1 \leq n \leq 4$ , в кДж/моль

Вращение	$\Delta V$	$V_0$	$V'_1$	$V'_2$	$V'_3$	$V'_4$	$V'_5$	$V'_6$	$V'_7$	$V''_1$	$V''_2$	$V''_3$	$V''_4$	$V''_5$
$F_2C\cdot-C_2H_5$	0,038	5,317	1,132	-0,664	-5,069	-0,006	0,002	0,023	-0,015	0,012	0,000	0,076	-0,001	0,009
$F_2C\cdot-C_3H_7$	0,032	5,007	1,149	-1,145	-4,930	0,009	-0,014	0,050	0,000	0,016	0,002	0,069	-0,003	0,011
$F_2C\cdot-C_4H_9$	0,040	5,025	1,131	-1,108	-4,953	0,011	0,000	0,050	-0,015	0,014	0,000	0,059	-0,004	0,011
$F_2C\cdot-C_5H_{11}$	0,040	4,992	1,117	-1,115	-4,947	-0,003	-0,013	0,064	-0,002	0,014	-0,001	0,059	-0,004	0,011
$F_2C\cdot CH_2-C_2H_5$	0,037	8,366	-4,266	1,743	-5,865	-0,018	-0,093	0,170	-0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$F_2C\cdot CH_2-C_3H_7$	0,035	8,138	-4,567	1,952	-5,611	0,045	-0,148	0,175	0,043	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$F_2C\cdot CH_2-C_4H_9$	0,022	8,140	-4,555	1,927	-5,664	0,040	-0,076	0,164	0,018	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$F_2C\cdot C_2H_4-C_2H_5$	0,027	9,287	-4,672	2,131	-7,060	0,231	-0,114	0,194	-0,031	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$F_2C\cdot C_2H_4-C_3H_7$	0,026	9,109	-4,974	2,273	-6,742	0,243	-0,134	0,207	-0,016	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$F_2C\cdot C_2H_4-C_4H_9$	0,023	9,156	-4,633	2,104	-6,929	0,259	-0,147	0,216	-0,045	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	$\Delta V$		$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$	$V_6$						
$F_2C\cdot CH_2-CH_3$	0,043		10,715	-0,170	-0,004	0,007	-0,001	0,000						
$F_2C\cdot C_2H_4-CH_3$	0,021		12,015	-0,217	0,001	-0,012	-0,012	-0,006						
$F_2C\cdot C_3H_6-CH_3$	0,026		11,837	-0,240	0,005	0,003	0,000	-0,002						
$F_2C\cdot C_4H_8-CH_3$	0,027		11,812	-0,253	0,001	0,005	0,008	0,002						

Рассмотрение кривых вращения вокруг третьей и последующих от F связей С-С показало (табл. 1,2), что они совпадают с  $V(\varphi)$  при вращениях аналогичных волчков в *n*-алканах и *n*-алкилах. Таким образом, влияние группы  $F_2C\cdot$  в исследуемом ряду радикалов отражается на параметрах вращения только вокруг двух ближайших С-С связей.

Барьеры переходов для всех найденных конформеров позволяют говорить о невозможности при нормальных условиях свободного вращения в радикалах  $F_2C\cdot-(CH_2)_n-CH_3$ , где  $n \geq 1$  (табл. 1).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Frisch M.J., Trucks G.W. at all. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М., 2001. 532с
3. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.// Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2015.№ 4, с. 5-12.

Статья выполнена в рамках выполнения научно исследовательской работы «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