

УДК 544.18

## ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В *n*-АЛКАНАХ, КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ И БАРЬЕРОВ

**В.В. Туровцев, И.В. Степников**  
Тверской государственной университет,  
*кафедра общей физики*

Методом DFT исследованы *n*-алканы. Использован гибридный функционал B3LYP и базис 6-311G++(3df, 3p). Получены потенциальные функции внутреннего вращения, определены барьеры внутреннего вращения вокруг связей C–C. Расчеты проведены в пакете программ Gaussian 98 W версия «A.11.4»

В последнее время при исследовании внутреннего вращения мало внимания обращают на такие вещества, как алканы. Считается: все, что можно сделать в этой области, уже сделано, так как алканы являются модельными соединениями при проверке различных гипотез [1], хотя из анализа литературы следует, что достаточно строго (экспериментально и численно) определены барьеры вращения и потенциальные функции только до *n*-бутана плюс несколько небольших разветвленных молекул. Негласно предполагается, что для данного расположения атомов (и конкретно в алканах) величины барьеров и численные значения потенциальных функций следующих гомологов ряда совпадают с таковыми значениями известных предыдущих гомологов, хотя строгого теоретического обоснования или проверки этого утверждения сделано не было. В основном это связано со сложностью микроволнового спектра и большой вычислительной стоимостью неэмпирических квантово-химических расчетов больших молекул.

Нами для каждой молекулы *n*-алканов вплоть до *n*-гексана определены потенциальные функции  $V(\varphi)$  и значения высот барьеров внутреннего заторможенного вращения вокруг всех связей C–C. Все вычисления проводились с помощью программы GAUSSIAN 98 A 11.4 [2; 3] методом гибридного функционала плотности (DFT) B3LYP в очень широком базисе 6-311++G(3df, 3pd) стандартным образом: в молекуле последовательно замораживался один из двугранных углов ( $\varphi$ ), содержащий связь C–C, и осуществлялась полная оптимизация всех остальных внутренних координат (длин связей, валентных и двугранных углов). Для каждой связи C–C молекулы полная энергия определялась с шагом двугранного угла  $\Delta\varphi = 10^\circ$ . Далее для каждой точки  $i$  (величины двугранного угла  $\varphi_i$ ) находилась разность полных энергий ротомеров данной точки и глобального минимума  $V(\varphi_i) = E(\varphi_i) - E_{\text{глоб}}$ . По полученным данным методом наименьших квадратов (МНК) определены коэффициенты (до 6-й гармоники включительно) стандартного разложения  $V(\varphi)$  в ряд Фурье (1):

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

Вычисленные нами значения коэффициентов ряда указаны в табл. 1 и 2. Для сравнения на рис. 1–3 показаны расчетные квантово-химические значения (крестики) и кривые, проведенные по данным табл. 1 и 2 (найденные МНК) для *n*-гексана. В табл. 3 и 4 указаны разности энергий для локальных максимумов, локальных минимумов и глобальных максимумов (высот барьеров) относительно энергии глобального минимума.

Таблица 1. Значения коэффициентов ряда (1) при внутреннем вращении вокруг связи С–С для группы CH<sub>3</sub>–(C) в кДж/моль

Молекула	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$	$V_6$
Этан	0.007	0.007	11.056	0.007	0.007	-0.248
Пропан	-0.015	-0.015	12.212	-0.015	-0.015	-1.002
Бутан	0.043	0.043	11.809	0.043	0.043	0.311
Пентан	0.036	0.036	11.841	0.036	0.036	0.317
Гексан	-0.020	-0.020	11.668	-0.020	-0.020	-0.956
Бутан-гош	0.001	0.001	11.146	0.001	0.001	-0.349
Пентан-гош	0.013	0.013	11.014	0.013	0.013	-0.390

Таблица 2. Значения коэффициентов ряда (1) при внутреннем вращении вокруг связи С–С для -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- в кДж/моль

Молекула	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$	$V_6$
Бутан	9.147	-3.845	14.439	-0.527	0.274	-0.375
Пентан	9.693	-4.163	13.814	-0.513	0.343	-0.392
Гексан (CH <sub>3</sub> -)-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -(C)	9.710	-4.108	13.931	-0.605	0.337	-0.423
Гексан (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -)-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -(C)	10.302	-4.511	13.216	-0.547	0.405	-0.403

Найденные высоты барьеров немного меньше 1 кДж/моль экспериментальных величин. Причина в следующем: в заслоненных конформациях полная электронная энергия больше, чем в минимуме, и согласно теореме вириала, дающей связь между потенциальной  $V$  и кинетической  $T$  энергиями ( $2V = -T$ ), кинетическая энергия электронов также возрастает на величину барьера. Вместе с ней возрастают вклады релятивистских эффектов, которые прямо не учитываются ни DFT, ни HF (метод Хартри–Фока). Следует отметить, что расчетные величины энергий, полученные методом DFT, всегда немного меньше, чем полученные с помощью чистого *ab initio* HF. Последний несколько уменьшает значения длин связей вследствие неучета электронной корреляции, тогда как DFT в больших

базисах дает длины связей, совпадающие с экспериментальными. Как следствие при HF расчетах возрастает межъядерное отталкивание, увеличивающее барьер.

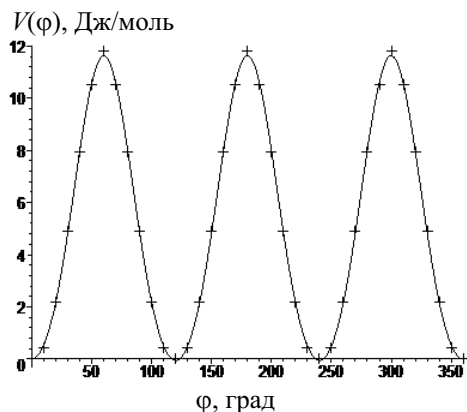


Рис. 1. Потенциальная функция внутреннего заторможенного вращения волчка  $\text{CH}_3$ - в *n*-гексане

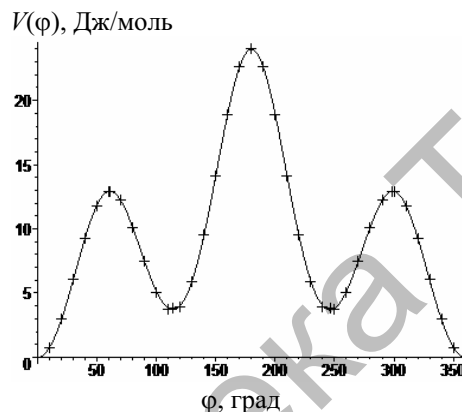


Рис. 2. Потенциальная функция внутреннего заторможенного вращения первого волчка  $(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$  в *n*-гексане

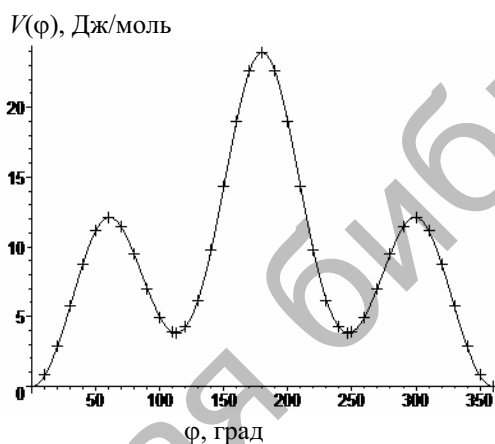


Рис. 3. Потенциальная функция внутреннего заторможенного вращения второго волчка  $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$  в *n*-гексане

Исходя из значений, указанных в табл. 1 и 2, можно сделать следующие выводы: вид и численные значения потенциальной кривой  $V(\phi)$ , а также величины барьеров внутреннего заторможенного вращения, практически не зависят от длины углеродной цепочки *n*-алканов. Т.е. для данного ряда соединений указанное свойство является локальной характеристикой и, следовательно, обладает хорошей переносимостью внутри ряда.

Кроме того,  $V(\phi)$  и величины барьеров внутреннего заторможенного вращения не определяются стерическими взаимодействиями [4], так как замещение этильной группы на пропильную и бутильную при переходе от *n*-бутана к *n*-гексану не оказывает ни малейшего влияния на эти величины. Точно так же нужно исключить и электростатическое взаимодействие, так как данные

замещения увеличивают межъядерное электростатическое отталкивание, но не влияют на высоту барьеров [4].

Таблица 3. Величина глобального барьера (высота) при внутреннем вращении вокруг связи С–С для группы  $\text{CH}_3\text{-(C)}$  в кДж/моль

Молекула	$E_{\text{глоб}}$
Этан	11.08
Пропан	12.38
Бутан	11.80
Пентан	11.82
Гексан	11.79
Бутан-гош	11.16
Пентан-гош	11.11

Таблица 4. Высоты глобального барьера, локального барьера и величина локального минимума при вращении вокруг связи  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$  в кДж/моль

Молекула	$E_{\text{глоб}}$	$E_{\text{лок}}$	$E_{\text{мин}}$
Бутан	23.89	13.50	3.51
Пентан	23.87	12.85	3.69
Гексан ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(C)}$ )	24.07	12.94	3.77
Гексан ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(C)}$ )	23.97	12.12	3.80

Из всего вышеизложенного вытекает заключение о несостоятельности оценки величин барьеров из взаимодействия атомов, так как для более или менее удовлетворительной оценки приходится учитывать взаимодействие атомов через 2, 3 и более связей.

Следовательно, характеристики внутреннего заторможенного вращения обуславливаются исключительно электронной плотностью, сосредоточенной на связях и валентно связанных атомах во взаимодействующих группах. Таким образом, причина заторможенности внутреннего вращения есть деформация электронной плотности связи и связанных функциональных групп. А сама  $V(\varphi)$  есть работа по деформации электронной плотности. Также следует подтвердить вывод о равенстве барьеров вращения между одинаковыми группами в различных алканах.

#### Литература

1. Внутреннее вращение молекул /Под. ред. В. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1977.
2. Frisch M.J., Pople J.A., et.al. Gaussian 98 (Revision A.11). /Gaussian. Inc. Pittsburgh PA, 2001.
3. Cioslowski J. and Stefanov B.B. Variational Determination of the Zero-Flux Surface of Atoms in Molecules //Mol. Phys. 1995. V. 84. P. 707.
4. Дашевский В.Г. Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982.