

К. Б. ТЛЕБАЕВ, В. З. ГАБДРАКИПОВ

РАСЧЕТЫ БАРЬЕРОВ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В ПЕРФТОРАЛКАНАХ

В линейных молекулах поиск стабильных конформаций и барьеров перехода состоит в последовательном решении задачи для набора фиксированных диэдральных углов с определенным шагом и оптимизации всех остальных геометрических параметров. Минимальным фрагментом политетрафторэтилена (ПТФЭ), в котором могут наблюдаться конформационные эффекты, является фрагмент, содержащий четыре фторуглеродные группы $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2$. Конформационные свойства этого фрагмента можно смоделировать, рассматривая молекулу перфторбутана C_4F_{10} . Свойства ПТФЭ можно смоделировать, рассматривая фрагмент с большим числом атомов углерода, например с десятью, двенадцатью или более.

Молекула C_4F_{10} невелика и расчеты потенциальной кривой зависимости энергии молекулы от угла вращения можно выполнить как полуэмпирическим, так и строгим неэмпирическим методами квантовой химии. Были проведены *ab initio*

расчеты в разложении STO 6-31G и с учетом эффектов электронной корреляции во втором приближении теории возмущений Меллера–Плесе-та STO 6-31G + MP2, по программе GAMESS (General Atomic and Molecular Structure System) [1], а также полуэмпирическим методом PM3 по программе MOPAC6 [2–4]. На рис. 1 приведены изменения полной энергии от угла вращения, относительно угла 180° . При оптимизации структуры все геометрические параметры варьировали, кроме фиксированной величины диэдрального угла $-\text{C}_1-\text{C}_2-\text{C}_3-\text{C}_4$.

Основные стабильные конфигурации для идеализированной тетраэдрической структуры C_4F_{10} приведены на рис. 2.

Поскольку при вращении в перфторбутане, в отличие от четырехатомного фрагмента в полимере, гистерезиса быть не может, расчеты проводились в интервале торсионных углов $\theta = 0^\circ \div 180^\circ$, энергии для остальных углов брались из соображений симметрии. Прежде всего,

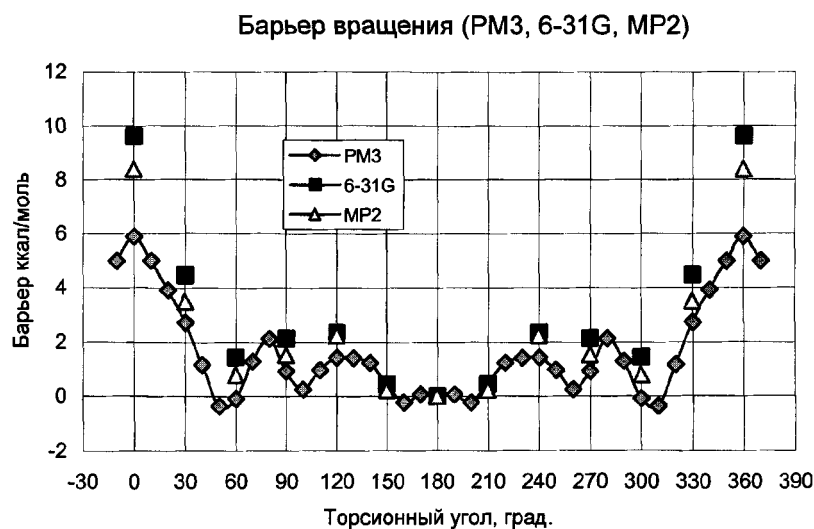
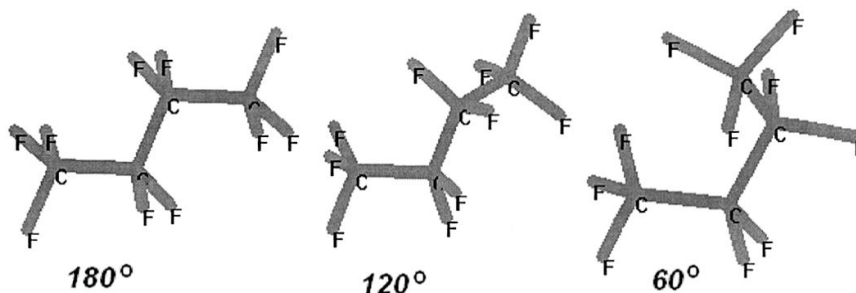


Рис. 1. Барьер внутреннего вращения в перфторбутане ($\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3$) вокруг центральной связи $\text{C}-\text{C}$, рассчитанный полуэмпирическим методом Хартри–Фока–Рутана MO ЛКАО PM3, неэмпирическим методом в базе STO/6-31G и неэмпирическим методом в том же базисе с учетом энергии корреляции электронов в приближении Меллера–Плесе-та (MP2)

Рис. 2. Конформации перфторбутана: транс (анти, 180°), гош (120°) и гош (60°)



следует отметить очень хорошее согласие между результатами полуэмпирического метода PM3 и неэмпирическими методами. На потенциальной кривой видны минимумы, которые назовем t (транс) при 180° , g_1 (гош-1) при $\approx 161^\circ$ ($t \pm 19^\circ$), g_2 (гош-2) при $\approx 99^\circ$ ($t \pm 81^\circ$) и g_3 (гош-3) при $\approx 53^\circ$ ($t \pm 127^\circ$). При этом барьер перехода $t \rightarrow g_1$ очень мал и не превышает 0,1 ккал/моль. Барьеры $g_1 \rightarrow g_2$ и $g_2 \rightarrow g_3$ также не велики ~ 2 ккал/моль. И лишь барьер перехода $g_1 \rightarrow g'_1$ через точку $\theta = 0^\circ$ составляет ~ 6 (PM3), ~ 9 (f, initio, 6-31G)

и ~ 10 (ab initio, 6-31G+MP2) ккал/моль, т.е. в свободном перфторбутане все эти фонформации заселены примерно одинаково. Можно полагать, что в ПТФЭ существует равновесие между названными конфигурациями и переходы между ними ограничены межмолекулярными взаимодействиями. В отличие от молекулы C_4 , в более длинных линейных молекулах, например $C_{12}F_{26}$, содержащей три перфторбутановых фрагмента, некоторые минимумы исчезли или стали намного более мелкими (рис. 3).

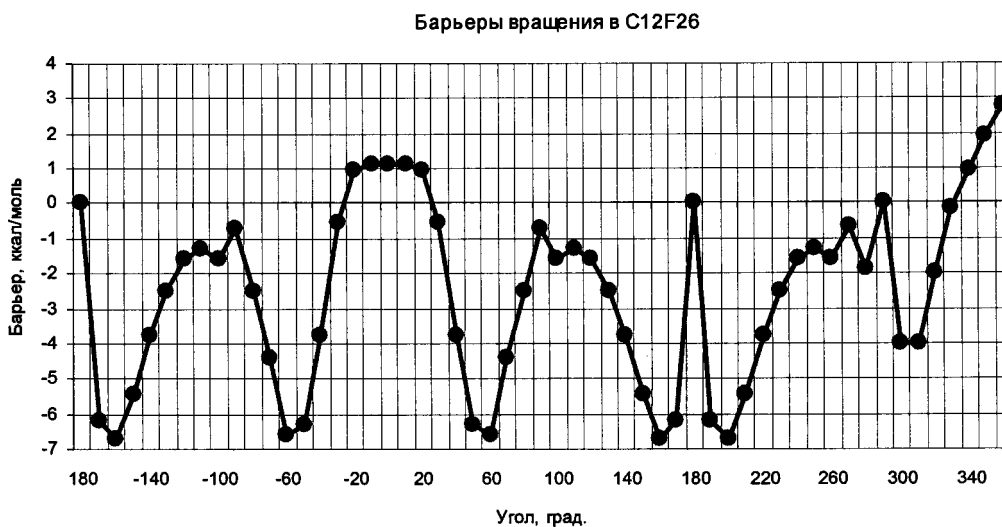


Рис. 3. Барьеры внутреннего вращения в $C_{12}F_{26}$ вокруг центральной связи C_6-C_7 с полной оптимизацией всех остальных геометрических параметров, рассчитанные методом PM3

Расчеты проводились от -180 до 360° без учета симметрии. Видно, что исчез мелкий минимум при 180° . Участки кривой в интервале $\theta [-180^\circ:0^\circ]$ и $\theta [0^\circ:180^\circ]$ симметричны, но наблюдается и небольшой гистерезис – участок кривой в интервале $[300^\circ:360^\circ]$ отличается от участков кривой в интервалах $[0^\circ:60^\circ]$ и $[0^\circ:60^\circ]$. Все остальные торсионные углы $C-C-C-C$ при стартовом значении 180° в результате оптимизации оказались $160^\circ \div 165^\circ$. При удлинении молекулы барьеры в целом выросли до 7–8 ккал/моль.

Были проведены расчеты трех конформеров более длинных молекул $C_{20}F_{42}$ методом PM3 при стартовых значениях всех торсионных углов в 60° , 120° и 180° (рис. 4) и были вычислены некоторые геометрические характеристики (см. табл.). Даже визуально видно изменение длины молекулы. После оптимизации торсионные углы при стартовом значении 180° не изменились, при стартовых 60° все углы оказались $56^\circ \div 59^\circ$.

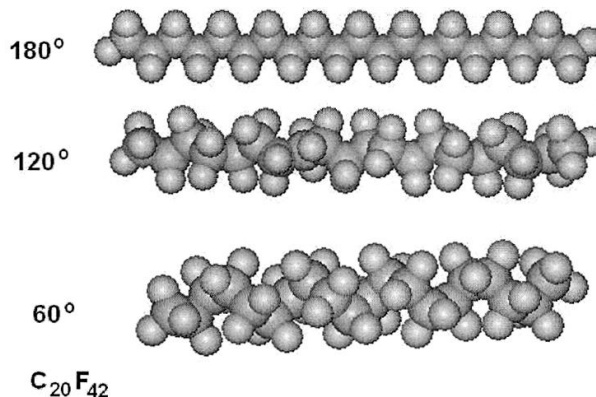


Рис. 4. Три конформера $C_{20}F_{42}$. Указаны стартовые торсионные углы

В конформере со стартовыми торсионными углами 120° после оптимизации картина оказалась более сложной – оптимизированные углы строго чередовались и лежали в интервалах $126 \div 128^\circ$ и $59 \div 60^\circ$. При стартовых углах 162° результирующие углы остались такими же.

Некоторые геометрические и энергетические параметры конформеров $C_{20}F_{42}$ с диэдральными углами 60, 120, 162 и 180°, рассчитанные методом РМЗ

Параметр	Диэдральный угол			
	180°	162°	120°	60°
$R(C_1-C_{20})^a$	25,23	24,84	24,62	19,05
R_4^f	5,05	4,97	4,86	3,81
$S(\text{Å}^2)^b$	604,84	591,59	568,31	608,01
$V(\text{Å}^3)^c$	459,73	458,30	459,06	462,31
$\Delta H_f(\text{ккал/моль})^d$	-2047,04	-2060,38	-1969,48	-2051,00
$\Pi(\text{эВ})^e$	13,41	13,50	13,46	14,15

^a Расстояние между первым и последним атомами углерода. ^d Теплота образования при 298 К.
^b Доступная ван-дер-ваальсовская поверхность молекулы. ^e Потенциал ионизации.
^c Ван-дер-ваальсовский объем молекулы. ^f Средняя «длина» звена C–C–C.

Видно, что наиболее устойчивым в перфторбутане является конформер 60°. Но картина меняется при переходе к более длинным молекулам. Наиболее стабильной становится конформер с диэдральным углом 162°. Удлинение молекулы при переходе от 60 к 180° составляет ~ 25%. Разумеется, это не реальное значение, но в полимере наверняка не осуществляется структура из одинаковых конформеров.

Показано, что в перфторбутане существует несколько барьеров внутреннего вращения. Лишь один из них достаточно велик, остальные менее двух килокалорий на моль. Это означает, что молекула C_4F_{10} при обычных температурах существует в виде смеси конформеров. Барьеры в $C_{12}F_{26}$ более высокие, но минимумы потенциальной энергии почти одинаковы, следовательно, и это соединение должно существовать в виде смеси конформеров. Показано, что изменение конформационного состава с температурой должно приводить к изменению таких макрохарактеристик, как линейные и объемные размеры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boats J.A., et al. // J. Comput. Chem. 14, 1347–1363 (1993).
2. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990, 384 с.
3. Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир, 1985. 472 с.
4. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакции. М.: Химия, 1986. 248 с.

Резюме

C_4F_{10} , $C_{18}F_{24}$ және $C_{20}F_{42}$ ішкі айналымының кедергілері эпирикалық емес және жартылай эпирикалық әдіспен есептелген. Конформацияның жеке қасиеті қарастырылған. Конформациялық құрамы мен қасиетінің арасындағы байланыс көрсетілген.

Summary

The internal rotation barriers in C_4F_{10} , $C_{18}F_{24}$ and $C_{20}F_{42}$ are calculated by using of the nonempirical and semiempirical methods. The properties of the individual conformations are considered. The correlation between conformation and macroproperties is shown.

УДК 539.192+541763

Поступила 2.02.07г.