

УДК 539.194

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОТЕНЦИАЛА ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ ДЛЯ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ЭТАНА

**Ю. И. ПОНОМАРЕВ, М. Р. РАСОВСКИЙ, И. В. РЫБАЛЬЧЕНКО,
Б. Ю. ПАРАМОНОВ**

(Кафедра физики)

Предложена простая электростатическая модель торсионного потенциала в этаноподобных молекулах. Параметрами модели служат эффективные заряды концевых атомов, обладающие, как показывают расчеты, свойством переносимости в ряду симметричных и асимметричных галогензамещенных этана.

Внутреннее вращение в многоатомных молекулах существенным образом влияет на многие физико-химические их свойства. В свою очередь, внутреннее вращение описывается соответствующей потенциальной кривой, причем силы, ответственные за форму торсионного

потенциала, по своей природе являются электростатическими, хотя распределение электрического заряда в молекуле определяется квантово-механическими закономерностями.

Прямое решение задачи о распределении электронной плотности

в молекуле, как и в случае любой многоэлектронной системы, связано с трудностями технического характера и далеко не всегда осуществимо [1]. Эту задачу можно решить путем поиска какой-либо подходящей модели, с определенной степенью точности передающей те или иные характеристики молекулы, в первую очередь — частоты. Однако данный путь представляет собой заведомо приближенное решение, речь может идти лишь о том, чтобы при наименьшем числе модельных параметров получить возможно лучшее согласие расчетных данных с экспериментальными.

На практике при расчете торсионных частот и других характеристик молекул с симметрией C_{3v} часто пользуются модельным потенциалом вида [1]

$$V(\varphi) = \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\varphi), \quad (1)$$

неплохо описывающим потенциал внутреннего вращения для этих молекул, но, к сожалению, непригодный для молекул других типов симметрии.

В более общем случае может быть предложена простая электростатическая модель. Так, в работе [2] в качестве параметров используются эффективные заряды атомов, а также их дипольные и квадрупольные моменты. Однако надежность определения данных величин представляется невысокой хотя бы из-за недостатка опытных данных.

На наш взгляд, для оценки формы торсионного барьера молекулы с вращающимися волчками типа XY_3 вполне достаточно ввести один модельный параметр — эффективный заряд, расположенный в каждом из концевых атомов волчка. Полученные с помощью предлагаемой нами однопараметриче-

ской модели результаты оказываются не только не хуже в смысле согласия с соответствующими экспериментальными данными, но в ряде случаев даже лучше результатов, приведенных в работе [2].

Предлагаемый метод не претендует на высокую точность данных, однако она вполне достаточна для практической оценки высот торсионных барьеров. Нами была предпринята попытка смоделировать взаимодействие противоположных валентных связей в этаноподобной молекуле кулоновским отталкиванием неких эффективных зарядов, расположенных на концах связей во вращающихся фрагментах молекулы (волчках). Волчки мы считаем жесткими, т. е. пренебрегаем деформацией волчка при его повороте, а также влиянием колебаний на внутреннее вращение [3]. Упрощенность модели позволяет предположить, что геометрия волчков и всей молекулы считается заданной, углы в метильных группах — тетраэдрическими, причем названные параметры не меняются при внутреннем вращении.

Описанная выше модель была применена нами при расчете потенциалов внутреннего вращения для ряда галогензамещенных этана с известным набором экспериментальных данных. С помощью значения эффективного заряда $Z(\text{Br})$, найденного из 1-й группы молекул, вычисляли высоты торсионных барьеров нескольких бромзамещенных этана, для которых соответствующие экспериментальные данные отсутствуют.

Потенциал внутреннего вращения в рассматриваемой модели определяется выражением

$$V(\varphi) = \sum_{ik} \frac{Z_i Z_k q^2}{d_{ik}(\varphi)}, \quad (2)$$

где Z_i и Z_k — эффективные заряды концевых атомов вращающихся ме-

тильных групп; q — абсолютная величина элементарного заряда; d_{ik} — расстояние между атомами i и k двух разных волчков. Суммирование в (2) ведется с учетом всех возможных пар атомов взаимодействующих волчков.

Найденные нами значения высот барьеров внутреннего вращения для фтор- и хлорзамещенных этана приведены в табл. 1. Для молекул, перечисленных в таблице, приняты следующие значения длин связей (в Å):

$$r_{C-C}=1,53; r_{C-H}=1,09; r_{C-F}=1,36; r_{C-Cl}=1,77.$$

Все углы считаются тетраэдрическими; величины эффективных зарядов концевых атомов в тех связях, где центральными атомами волчка служат атомы углерода, приняты равными

$$Z_H=0,783; Z_F=0,703; Z_{Cl}=1,09.$$

Из табл. 1 видно, что приме-

Таблица 1
Высота торсионных потенциальных барьеров для этана и его галогензамещенных (см⁻¹)

Молекула	Расчетные данные	Литературные данные
H ₃ C—CH ₃	1022	1024±7 [1]
H ₃ C—CH ₂ Cl	1354	1294±14 [1] 1300 [5]
H ₃ C—CHCl ₂	1679	1853,6±174 [1] 1443,3 [5]
H ₃ C—CCl ₃	2004	2098,5±210 [1] 1897,6 [5]
C ₁₂ H ₂ C—CCl ₃	3093	3050±36 [1]
Cl ₂ HC—CCl ₃	4184	4371±210 [1]
Cl ₃ C—CCl ₃	5273	5246±350 [1]
H ₃ C—CH ₂ F	1071	1155,4 [1]
H ₃ C—CHF ₂	1113	1111,3 [1] 1118,0 [5]
H ₃ C—CF ₃	1155	1100,9 [1] 1200,0 [5]
FH ₂ C—CF ₃	1227	1276,0 [1]
F ₂ HC—CF ₃	1298	1294,0 [1]
F ₃ C—CF ₃	1370	1371,0 [1]

Таблица 2

Барьеры внутреннего вращения для ряда бромзамещенных этана с симметрией C_{2v} (см⁻¹)

Молекула	Эксперимент [4]	Расчет [2]	Наш расчет
H ₃ C—CH ₂ Br	1288	1307	1339
H ₃ C—CHBr ₂	1514	1730	1648
H ₃ C—CBr ₃	2021	1973	1957
H ₃ C—CF ₂ Br	1769	1459	1423
H ₃ C—CClBr ₂	1992	1881	1973
F ₃ C—CH ₂ Br	1679	1792	1623
F ₃ C—CF ₂ Br	1917	1769	1766
Br ₃ C—CHBr ₂	—	—	4491
Br ₃ C—CH ₂ Br	—	—	3224
Br ₃ C—CBr ₃	—	—	5758

нение предлагаемой модели к фтор- и хлорзамещенным этана позволило получить неплохое согласие расчетных данных с опытными. Эта модель применялась также к некоторым бромзамещенным этана (табл. 2). При этом дополнительно к перечисленным выше значениям r и Z использовались значения $r_{C-Br}=1,93A$; $Z_{Br}=1,07$.

Для сравнения в табл. 2 представлены аналогичные данные, рассчитанные авторами статьи [2], а также экспериментальные значения [4].

Следует отметить, что наш метод позволяет определить лишь абсолютную величину эффективного заряда Z , а не его знак. Найденные нами значения Z , которые приведены выше, существенно отличаются от полученных в работе [2]:

$$Z_H=0; Z_F=-0,4; Z_{Br}=-1,5.$$

Тем не менее для высот торсионных барьеров получены вполне сходные результаты (табл. 2).

Нами была также рассчитана форма торсионной потенциальной кривой для нескольких бромзамещенных этана, не обладающих сим-

Экстремальные значения торсионной потенциальной функции для ряда бромзамещенных этана (см⁻¹)

Молекула	φ, град	V (φ)	φ, град	V (φ)	V (180)	
BrH ₂ C—CH ₂ Br	Эксперимент [4]	58,5	107,0	632,0	5804,0	
	Расчет [2]	58,5	106,9	627,0	5786,6	
	Наш расчет	67,5	2070,0	102,0	1675,0	5965,0
Br ₂ HC—CHBr ₂	»	63,5	3619,0	110,5	1841,0	7541,0
BrH ₂ C—CHBr ₂	»	46,0	-954,0	123,0	3968,0	1402,0

метрией C_{3v} (табл. 3), причем для 3 молекул использовалось значение Z_{Br} = 1,07. Форма торсионной потенциальной кривой имеет характерный для таких молекул вид [1] — 2 минимума (при φ = 0 и φ = 120°) в общем случае разной глубины, что соответствует наличию у молекулы 2 конформеров: трансформы (симметричная потенциальная яма) и гошформы (асимметричная яма). Результаты нашего расчета достаточно точно передают все эти особенности.

Предлагаемая модель в целом правильно воспроизводит форму потенциальной кривой для молекулы BrH₂C—CH₂Br, для которой имеются экспериментальные данные (табл. 3). Можно надеяться, что механизм торсионного взаимодействия передается моделью достаточно адекватно. Это дает возможность использовать рассмотренную модель потенциала для расчета других молекул с внутренним вращением, по отношению к которым более точные методы неприменимы, а соответствующий экспериментальный материал довольно скуден.

В заключение отметим еще одно важное, на наш взгляд, свойство предлагаемого модельного потенциала. Речь идет о переносимости эффективного заряда Z, найденного для немногочисленной группы этаноподобных молекул, на другие молекулы, в том числе не обладающие симметрией C_{3v}.

ЛИТЕРАТУРА

1. Внутреннее вращение молекул / Под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса.— М.: Мир, 1977.— 2. Годунов И. А., Абраменков А. В., Татевский В. М. Потенциальные функции внутреннего вращения молекул. Этан и его галогензамещенные.— ЖФХ, 1991, т. 65, № 9, с. 2422—2428.— 3. Грибов Л. А., Расовский М. Р. Вариационное решение задачи о внутреннем вращении для ряда многоатомных молекул.— Журн. прикл. спект., 1983, т. 39, № 2, с. 278—283.— 4. Годунов И. А., Абраменков А. В., Татевский В. М. Потенциальные функции внутреннего вращения в галогензамещенных этана.— Деп. ВИНТИ, 1990, № 1122—В90.— 5. Колебательная спектроскопия / Под ред. А. Барнса, В. Дж. Орвилл-Томаса.— М.: Мир, 1981.

Статья поступила 5 июня 1992 г.

SUMMARY

A simple electrostatic model of the internal rotation potential is suggested. The model is uniparametric; the only parameter is an effective charge of the atom in the rotated top of the molecule. The calculated results for several halogene substitutions of ethane prove that the model is rather satisfactory for evaluation of the torsional barriers in such molecules.