

Внутреннее вращение молекул

В конце 19-го века Вант-Гофф предположил, что вокруг любой одинарной С – С связи возможно свободное вращение. Если в молекуле, в которой два атома углерода образуют между собой одинарную связь, возможно свободное вращение, то заместители при этих атомах могут занимать бесконечное множество положений относительно друг друга. В более общем случае – два любых поливалентных атома, образующие между собой одинарную связь.

Однако не все относительные расположения заместителей, получающиеся при повороте вокруг углерод-углеродной связи, характеризуются одной и той же энергией - некоторые их взаимные расположения соответствуют минимумам потенциальной энергии системы. Множество различных форм, которые может иметь молекула в результате поворота ее частей вокруг одинарных связей, называются ее конформациями. Конформерами, или поворотными изомерами, называют молекулы, находящиеся в наиболее устойчивых конформациях, при незначительном отклонении от которых атомы самопроизвольно возвращаются в первоначальное положение (крутильные колебания).

Конформационная изомерия обусловлена наличием барьеров вращения вокруг простых связей, которые определяются пространственными факторами, электростатическим взаимодействием и взаимодействием орбиталей в молекуле. Значение этих энергетических барьеров невелико: 3-15 ккал/моль (12.6-41.3 кДж/моль), поэтому конформеры, как правило, нельзя разделить: для этого величина барьера должна быть не менее 16 – 20 ккал/моль (66.9-83.7 кДж /моль). Барьеры могут быть определены экспериментально и рассчитаны квантовомеханическими методами.

На рисунке представлен график зависимости энергии молекулы бромэтана от торсионного угла – угла поворота группы CH_3 – относительно группы CH_2Br . Как видно из графика, эта зависимость имеет форму синусоиды с тремя максимумами, отвечающими наименее устойчивым конформациям, и тремя минимумами, отвечающими наиболее устойчивым конформациям молекулы $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Наиболее выгодные конформации с минимальной энергией называются заторможенными (или шахматными). Переход от одной из устойчивых конформаций к другой устойчивой конформации возможен только через максимум, который называют энергетическим барьером вращения. Конформации с максимальной энергией называют заслоненными.

Для изображения конформаций часто пользуются проекционными формулами Ньюмена, представляющими собой проекцию молекулы на плоскость, перпендикулярную одинарной связи вокруг которой происходит вращение (см. рисунок).

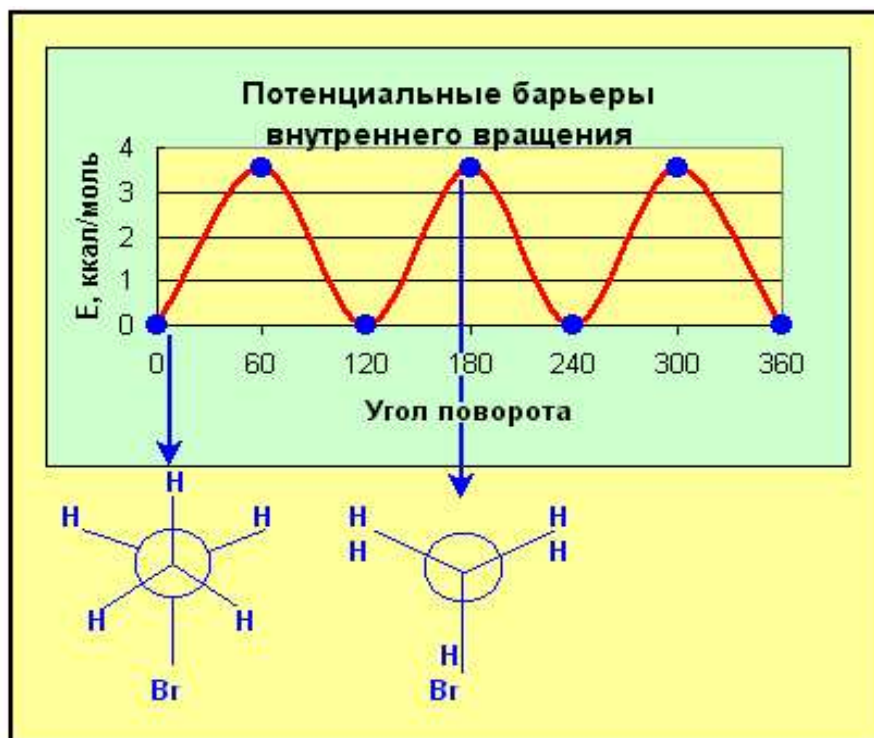


Рис.1 Потенциальные барьеры внутреннего вращения молекулы бромэтана и проекции Ньюмена для заторможенной ($0^{\circ}, 120^{\circ}, 240^{\circ}, 360^{\circ}$) и заслоненной ($60^{\circ}, 180^{\circ}, 300^{\circ}$) конформации. Энергия конформации с минимальной энергией принята за ноль.

Задание 6.

Для первой из указанных преподавателем молекул рассчитать энергии заторможенной и заслоненной конформаций (ab initio- STO-3G) и построить график зависимости энергии молекул от торсионного угла. (См. рис.1)

Для второй молекулы: 1) построить грубую 3D модель;

2) **нарисовать проекции Ньюмена** конформаций, для которых торсионный угол изменяется от 0° до 300° с шагом 60° ;

3) отметить идентичные конформации (например, для бромэтана идентичны все заторможенные и все заслоненные конформации)

4) для **различных** конформаций рассчитать энергии (ab initio- STO-3G) и построить график зависимости энергии молекул от торсионного угла, **приняв энергию наиболее устойчивого конформера за ноль.**

Отчет о работе: документ WORD или EXCEL, содержащий таблицу энергий различных конформеров, относительные энергии конформеров (энергия наиболее устойчивого конформера принята за ноль), график $E=f(\varphi)$. (Указать соответствие минимумов и максимумов кривой потенциальной энергии проекциям Ньюмена!)

ПОДСКАЗКИ:

1. Для получения моделей конформаций, отличных от построенной командой Build – Model build, выделить один из атомов углерода и связанные с ним атомы (select) и повернуть группу на нужный угол (Edit – Rotate – Molecule [радиокнопка в окне «Rotate» должна стоять в строке «Molecules»] или с нажатой правой кнопкой мыши вращать выделенную группу с помощью инструмента Rotate-in-plane).
2. Для заторможенных конформаций оптимизировать геометрию.
3. Для расчета энергий заслоненных конформаций **не проводить оптимизацию геометрии**, а рассчитать энергию с помощью команды Compute – Single Point. При этом постараться наиболее точно совместить заслоненные атомы (связи).