

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

**выпуск 8**

ТВЕРЬ 2016

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145  
ББК Ж36:Г5+В379  
Ф50

**Рецензент сборника:**

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета  
*Н.Н. Большакова*

**Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».**

**Официальный сайт издания в сети Интернет:  
[www.physchemaspects.ru](http://www.physchemaspects.ru)**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2016. – Вып. 8. – 448 с.

ISBN 978-5-7609-1161-2

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145  
ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1161-2

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2016  
© Тверской государственной  
университет, 2016

УДК 530.145

## **ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В 1,N-ДИФТОРАЛКАНАХ**

А.В. Котомкин<sup>1</sup>, Н.П. Русакова<sup>1</sup>, В.В. Туровцев<sup>1,2</sup>, Ю.Д. Орлов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»  
170100, Тверь, ул. Желябова, д. 33

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Тверской государственный медицинский университет»  
170100, Тверь, ул. Советская, д. 4

**Аннотация:** Рассчитаны и аппроксимированы рядами Фурье 8 потенциальных функций внутреннего вращения вокруг  $C-C$  связей в молекулах 1, $n$ -дифторалканов  $F-(CH_2)_n-F$ , где  $3 \leq n \leq 6$ . Для каждого вращения изучены локальные минимумы и переходные состояния (TS). Проведено сравнение параметров внутреннего вращения в исследованных молекулах с таковыми в 1-монофторалканах. Показана переносимость параметров для аналогичных  $C-C$  связей.

*Ключевые слова:* дифторалканы, потенциальная функция, конформационный анализ, внутреннее вращение.

Точное установление величин физико-химических свойств нежестких органических соединений требует расчета вклада внутреннего вращения. Свойства данной степени свободы описываются посредством потенциальной и структурной функций. Потенциальная функция внутреннего вращения  $V(\varphi)$  показывает зависимость полной электронной энергии соединения ( $E_{total}$ ) от торсионного угла поворота волчков  $\varphi$  вокруг соединяющей их связи. Функция  $V(\varphi)$  дает возможность определить положение и характеристики локальных и глобального минимумов – равновесных состояний соединения (ротамеров) – и максимумов – переходных состояний (TS). Разность энергий соседних экстремумов на  $V(\varphi)$  есть высота барьера конформационного перехода. Ранее были получены и рассмотрены потенциальные функции внутреннего вращения для молекул ряда 1-фторалканов [1]. Однако изучение перекрестного влияния концевых заместителей на форму потенциальных кривых и параметры внутреннего вращения в молекулах 1, $n$ -дифторалканов не проводилось.

Целью работы стали расчет  $V(\varphi)$  и сравнительный анализ параметров потенциальных кривых внутреннего вращения вокруг связей  $C-C$  для 1, $n$ -дифторалканов вида  $F-(CH_2)_n-F$ , где  $3 \leq n \leq 6$ . 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  $C-C$ , вокруг которой осуществляется вращение.

Все расчеты выполнены с использованием программы

GAUSSIAN 03 [2] методом B3LYP в базисе 6-311++g(3df,3pd)6d10f. В качестве начальных минимумов при построении  $V(\varphi)$  в точке  $\varphi=0^\circ$  использованы ранее найденные оптимизированные структуры молекул  $F-(CH_2)_n-F$ , где  $3 \leq n \leq 6$  [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 [4,5].

Вращения вокруг связей C-C, одинаково удаленных от концов молекулы, описываются одинаковыми  $V(\varphi)$ . Поэтому здесь рассмотрены только 8 кривых  $V(\varphi)$  из всех 14 возможных вращений вокруг связей C-C (см. Таблицы 1, 2). Аппроксимация функций  $V(\varphi)$ , указанных под номерами № 1-4 (см. Таблицу 1), была проведена рядом Фурье (1):

$$V(\varphi) = V_0 + \sum_{i=1}^6 V_i \cos(i\varphi), \quad (1)$$

для функций, указанных под номерами № 5-6 (см. Таблицу 1), в виде (2):

$$V(\varphi) = \sum_{i=1}^7 \frac{V_i}{2} (1 - \cos(i\varphi)) + \sum_{j=1}^5 V_{j+7} \sin(j\varphi), \quad (2)$$

функции № 7-8 аппроксимировались рядом (3):

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

Барьеры всех вращательных переходов указаны в Таблице 2.

Таблица 1. Коэффициенты разложения  $V(\varphi)$  в ряды Фурье (1)-(3) в  $F-(CH_2)_n-F$ , где  $3 \leq n \leq 6$ , в кДж/моль

Вращение волчков $FCH_2$													
№	Соединение	$V_0$	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$	$V_6$	$V_7$	$V_8$	$V_9$	$V_{10}$	
1	$FCH_2 - C_2H_4F$	8,115	-0,100	2,704	-6,565	0,326	0,090	0,068					
2	$FCH_2 - C_3H_6F$	7,719	-1,990	1,991	-7,442	0,290	0,099	0,082					
3	$FCH_2 - C_4H_8F$	8,063	-1,350	2,198	-7,368	0,302	0,083	0,070					
4	$FCH_2 - C_5H_{10}F$	7,767	-1,925	2,179	-7,356	0,267	0,109	0,077					
Вращение волчков $FCH_2CH_2$ в молекулах $F-(CH_2)_5-F$ и $F-(CH_2)_6-F$													
№	Соединение	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$	$V_6$	$V_7$	$V_8$	$V_9$	$V_{10}$	$V_{11}$	$V_{12}$
5	$FC_2H_4 - C_3H_6F$	10,405	-3,975	11,613	0,257	0,262	-0,484	0,019	0,454	0,690	-0,944	0,192	-0,115
6	$FC_2H_4 - C_4H_8F$	11,501	-4,777	11,759	0,042	0,359	-0,613	0,141	0,770	-1,161	0,661	-0,112	0,096
Вращения около связей $FC_2H_4 - C_2H_4F$ и $FC_3H_6 - C_2H_4F$													
№	Соединение	$V_0$	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$	$V_6$	$V_7$	$V_8$	$V_9$	$V_{10}$	
7	$FC_2H_4 - C_2H_4F$	-	19,703	-9,011	12,467	-0,237	0,794	-0,910					
8	$FC_3H_6 - C_2H_4F$	-	10,980	-4,601	13,786	-0,436	0,300	-0,393					

Анализ  $V(\varphi)$  вращения волчка  $FCH_2-(C)$  вокруг связи  $C-C$  показал, что помимо исходного *cis* конформера возможно существование двух равновесных гош-конформаций ( $g^+$  и  $g^-$ ). Состояния  $g^+$  и  $g^-$  имеют электронную энергию меньшую, чем *cis* в  $F-(CH_2)_3-F$  на 4,6 кДж/моль, в  $F-(CH_2)_4-F$  на 0,8 кДж/моль, в  $F-(CH_2)_5-F$  на 2,0 кДж/моль и в  $F-(CH_2)_6-F$  на 1,1 кДж/моль (см. рис. 1). Таким образом, наиболее энергетически выгодным состоянием для всех исследованных соединений являются структуры  $g^+, g^-$  с положением фторов по разные стороны от плоскости углеродного скелета. Далее эти ротамеры использовались в качестве начальных точек на  $V(\varphi)$  для всех остальных вращений вокруг связей  $C-C$ .

Таблица 2. Барьеры внутренних вращений в  $F-(CH_2)_n-F$ , где  $3 \leq n \leq 6$ , в кДж/моль

№	Соединение	$V_{c \rightarrow g^+}$	$V_{c \rightarrow g^-}$	$V_{g^+ \rightarrow c}$	$V_{g^- \rightarrow c}$	$V_{g^+ \rightarrow g^-}$	$V_{g^- \rightarrow g^+}$
Вращение волчков $FCH_2$							
1	$FCH_2-C_2H_4F$	8,7	8,7	13,3	13,3	17,8	17,8
2	$FCH_2-C_3H_6F$	12,4	12,4	13,2	13,2	19,5	19,5
3	$FCH_2-C_4H_8F$	11,7	11,7	13,6	13,6	19,3	19,3
4	$FCH_2-C_5H_{10}F$	12,0	12,0	13,1	13,1	19,5	19,5
Вращение волчков $FCH_2CH_2$ в молекулах $F-(CH_2)_5-F$ и $F-(CH_2)_6-F$							
5	$FC_2H_4-C_3H_6F$	12,4	10,6	7,4	6,8	17,4	18,6
6	$FC_2H_4-C_4H_8F$	11,5	10,9	8,0	5,3	20,3	18,2
Вращения около связей $FC_2H_4-C_2H_4F$ и $FC_3H_6-C_2H_4F$							
7	$FC_2H_4-C_2H_4F$	10,6	10,6	4,7	4,7	27,3	27,3
8	$FC_3H_6-C_2H_4F$	12,8	12,8	8,6	8,6	20,9	20,9

Вращение волчков  $FCH_2CH_2$  в молекулах  $F-(CH_2)_5-F$  и  $F-(CH_2)_6-F$  приводит к несимметричным кривым внутреннего вращения. Минимумы на кривых соответствуют начальной *cis*-конформации, а также вышележащим  $g^+$  и  $g^-$  ротамерам. Их энергия больше чем у *cis*-структур в  $F-(CH_2)_6-F$  на 5,1 кДж/моль и 4,0 кДж/моль, в  $F-(CH_2)_5-F$  на 5,6 кДж/моль и 3,5 кДж/моль (см. рис. 2).

Вращения волчков  $FC_2H_4-C_2H_4F$  и  $FC_3H_6-C_2H_4F$  приводит к симметричным потенциальным кривым  $V(\varphi)$ . В обоих случаях имеются два зеркальных  $g^+$  и  $g^-$  – конформера. В  $FC_2H_4-C_2H_4F$  энергия  $g^+$  и  $g^-$

больше энергии *cis* на 5,9 кДж/моль, а в  $FC_3H_6 - C_3H_6F$  – на 4,3 кДж/моль соответственно (см. рис. 3).

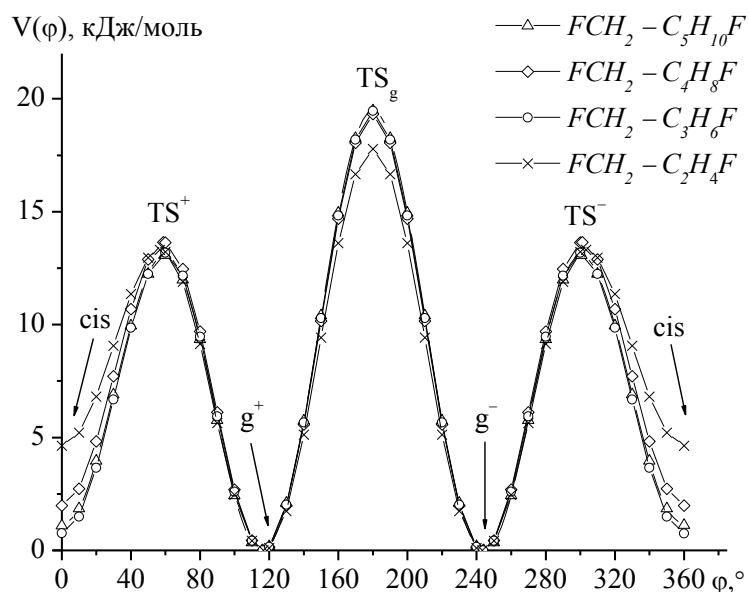


Рис. 1. Потенциальная функция  $V(\varphi)$  внутреннего вращения волчков  $FCH_2-(C)$  в  $F-(CH_2)_n-F$ , где  $3 \leq n \leq 6$ .

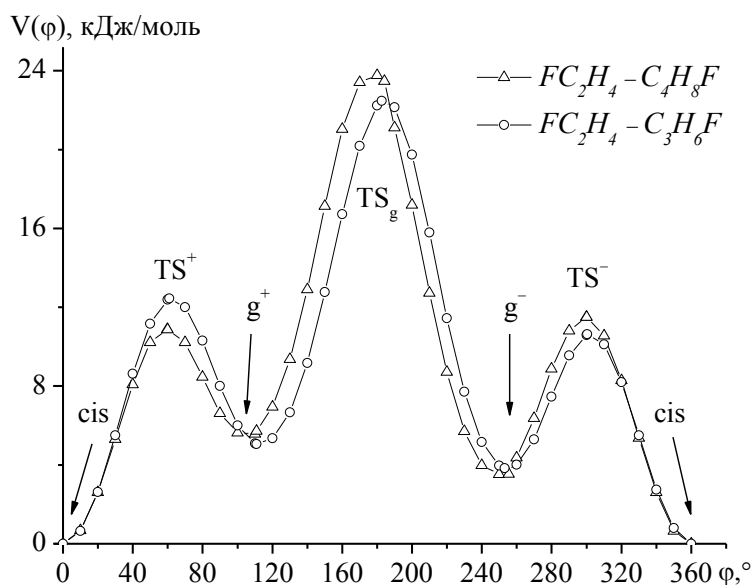


Рис. 2. Потенциальная функция  $V(\varphi)$  внутреннего вращения волчков  $FCH_2CH_2-(C)$  в  $F-(CH_2)_n-F$ , где  $5 \leq n \leq 6$ .

Барьеры переходов для всех найденных конформеров позволяют говорить о невозможности свободного вращения в молекулах  $F-(CH_2)_n-F$ , где  $n \geq 3$ , при нормальных условиях (см. Таблицу 2).

Сравнение  $V(\varphi)$  изученных вращений для  $1,n$  – дифторалканов (см. рис. 1, 2, 3 и Таблицы 1, 2) с соответствующими кривыми для молекул 1-фторалканов [1] показало различие положений рассчитанных точек на  $V(\varphi)$  только для вращений № 1 и 7 (см. Таблицы 1, 2). Это подтверждает ранее сделанное предположение [1] о влиянии фтора на внутреннее вращение вокруг двух ближайших  $C-C$  связей.

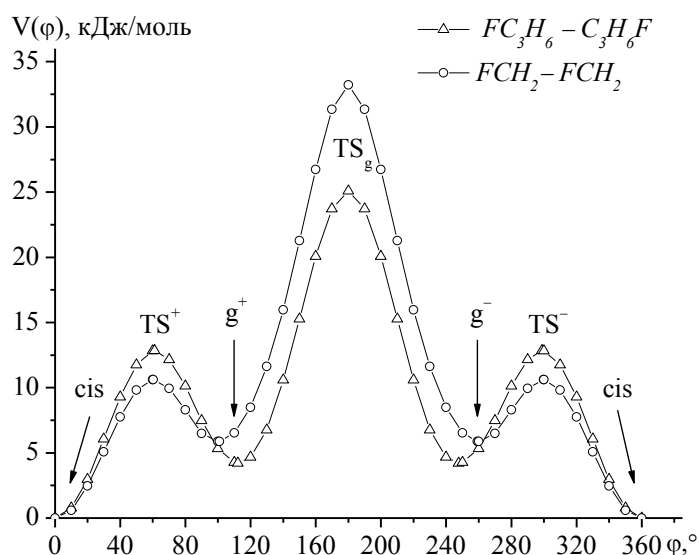


Рис. 3. Потенциальная функция  $V(\varphi)$  внутренних вращений  $FC_2H_4-C_2H_4F$  и  $FC_3H_6-C_3H_6F$ .

*Работа выполнена в рамках выполнения научно-исследовательского проекта «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.*

### Библиографический список:

1. **Котомкин, А.В.** Изучение внутреннего вращения в молекулах 1-монофторалканов / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Казанского технологического университета, – 2014. – № 3. – С. 36-39.
2. **Frisch, M.J.** Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP) / M.J. Frisch, G.W. Canceucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr.T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, Scalmani G., Rega N., G.A. Petersson., H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J.Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X.Li Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Scanceatmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, A.D. Daniels, O. Farkas, A.D. Rabuck, K. Raghavachari and J.V.Ortiz. – Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2007.

3. **Котомкин, А.В.** Электронные параметры дифторалканов / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». – 2015. – № 2. – С. 5-11.
4. **Peng, C.** Combining synchronous transit and quasi-newton methods to find transition states / C. Peng, H.B. Schlegel // Israel Journal of Chemistry. – 1993. – V. 33. – I. 4. – P. 449-454.
5. **Peng, C.** Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states / C. Peng, P.Y. Ayala, H.B. Schlegel, M.J. Frisch // Journal of Computational Chemistry. – 1997. – V. 17. – I. 1. – P. 49-56.
6. **Туровцев, В.В.** Влияние свободной валентности на характеристики внутреннего вращения в *n*-алкильных радикалах / В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Журнал органической химии. – 2011. – Т. 81. – № 9. – С. 1458-1464.
7. **Бейдер, Р.** Атомы в молекулах: Квантовая теория / Р. Бейдер. – М.: Мир, 2001. – 532 с.
8. **Верещагин, А.Н.** Индуктивный эффект / А.Н. Верещагин. – М.: Наука, 1987. – 326 с.
9. **Туровцев, В.В.** Потенциальные функции внутреннего вращения в *n*-атканах и его вклад в термодинамические свойства / В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов, А.Н. Кизин, Ю.А. Лебедев // Журнал органической химии. – 2007. – Т. 77. – № 9. – С. 1508-1516.
10. **Туровцев, В.В.** Индуктивный эффект радикального центра и переносимость свойств функциональных групп в *n*-алкильных радикалах / В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов, Ю.А. Лебедев // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83. – №2. – С. 313-321.
11. **Туровцев, В.В.** Квантово-механическое изучение индуктивного и стерического эффектов на примере трет-бутилалканов / В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. – № 6. – С. 1074-1080.
12. **Туровцев, В.В.** Квантово-механическое изучение индуктивного и стерического эффектов в изоалканах / В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Журнал физической химии. – 2010. Т. 84. – № 7. – С. 1296-1303.
13. **Русакова, Н.П.** Квантовохимическое изучение электронных эффектов в молекулах фторалканов / Н.П. Русакова, А.В. Котомкин, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». – 2014. – № 1. – С. 69-75.
14. **Котомкин, А.В.** Исследование электронных параметров и электроотрицательностей групп радикалов монофторалканов  $CH_3-(CH_2)_n-C^*HF$  / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия». – 2014. – № 2. – С. 76-81