

Тверской государственный университет
Тверской государственный медицинский университет
ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В ПРОПИЛГИДРИДСУЛЬФОНЕ

Н.П. Русакова, Ю.Д. Орлов, В.В. Туровцев

Актуальность и методология изучения внутренних вращений пропилгидридсульфона

Энергия невалентных внутримолекулярных взаимодействий молекулы зависит от расстояний между атомными группами в пространстве. При вращении групп вокруг единичных связей эти дистанции изменяются. При близком расположении гетероатомов и валентно не связанных с ними атомов водорода может возникнуть тормозящий энергетический потенциал, препятствующий свободному вращению атомных групп. Тогда как основной вклад в общую конформационную энергию молекулы и дает энергия вращения атомных групп вокруг единичных связей. Поэтому для точного определения свойств соединений требуется учёт внутренних вращений.

Цель:

В рамках квантовой механики провести конформационный анализ пропилгидридсульфона

Методы определения:

1. Внутреннее вращение молекулы осуществлено с помощью квантовохимического программного пакета GAUSSIAN 03 с использованием алгоритма `opt(modredundant) rb3lyp/6-311++g(3df,3pd) 10f 6d scf=tight` с шагом изменения торсионного угла -10°
2. Равновесная геометрия конформеров получена методом `B3LYP/6-311++G(3df,3pd)` в GAUSSIAN 03.

Модель пропилгидридсульфона.

В работе рассмотрено вращение около связей C-S в молекуле пропилгидридсульфона $C_3H_7-S^{VI}(O)(O)H$ (рис. 1), изучены конформеры и переходные состояния (TS). Проводилась оптимизация структур при повороте фрагментов молекулы вокруг связи C-S на каждые 10° . Исходная форма $C_3H_7-S^{VI}(O)(O)H$ (с начальным значением двугранного угла $\varphi = 0^\circ$) обозначена 1 (рис. 2, рис.3)

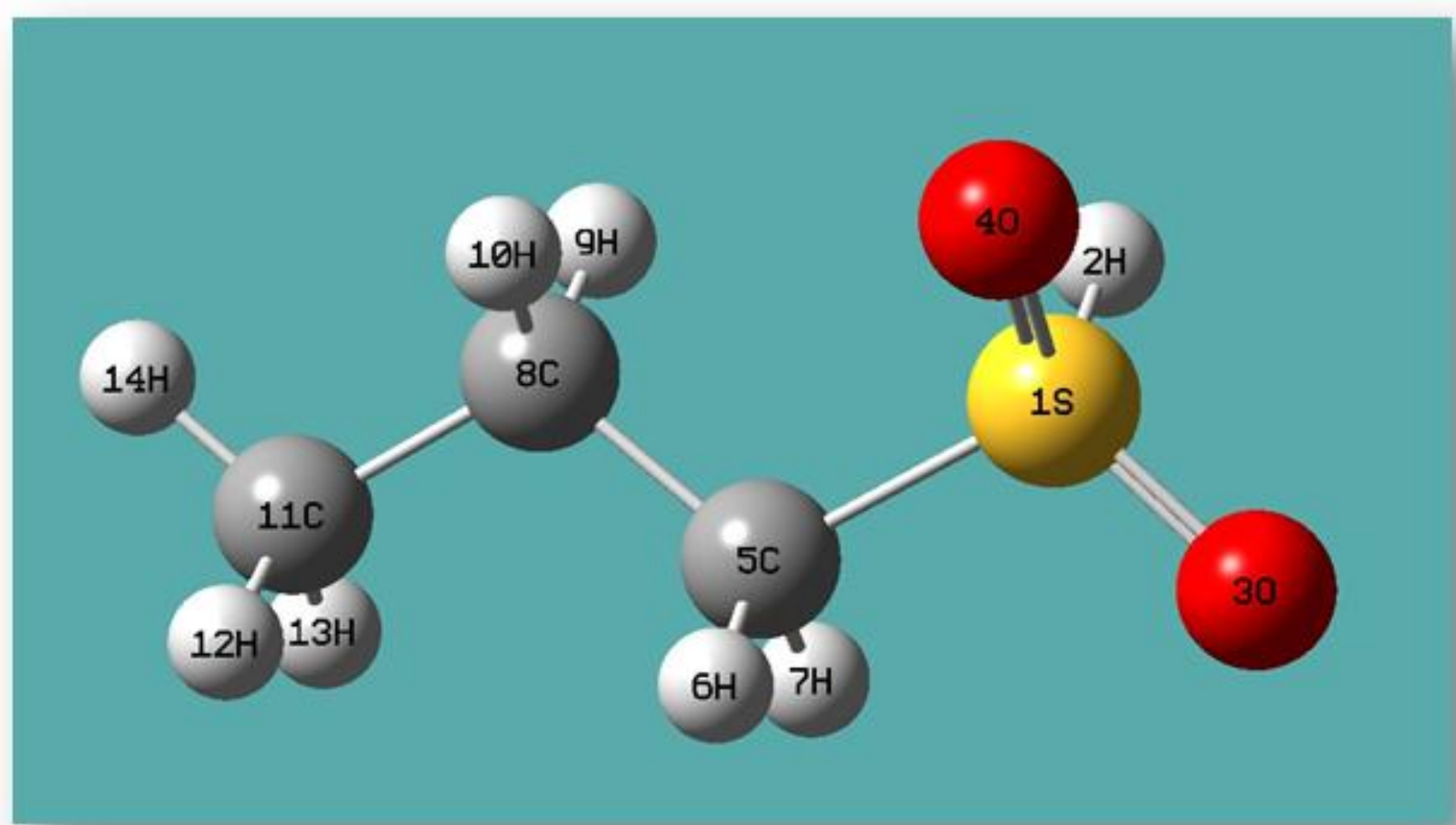


Рис.1.: Модель молекулы $C_3H_7-S(O)_2H$ (входной пакет данных GAUSSIAN 03)

Конформации $C_3H_5-S(O)_2H$

В результате проведённого вращения для молекулы пропилгидридсульфона получено три устойчивых конформации 1, $gosh^+$ и $gosh^-$ (рис. 2, рис. 3).

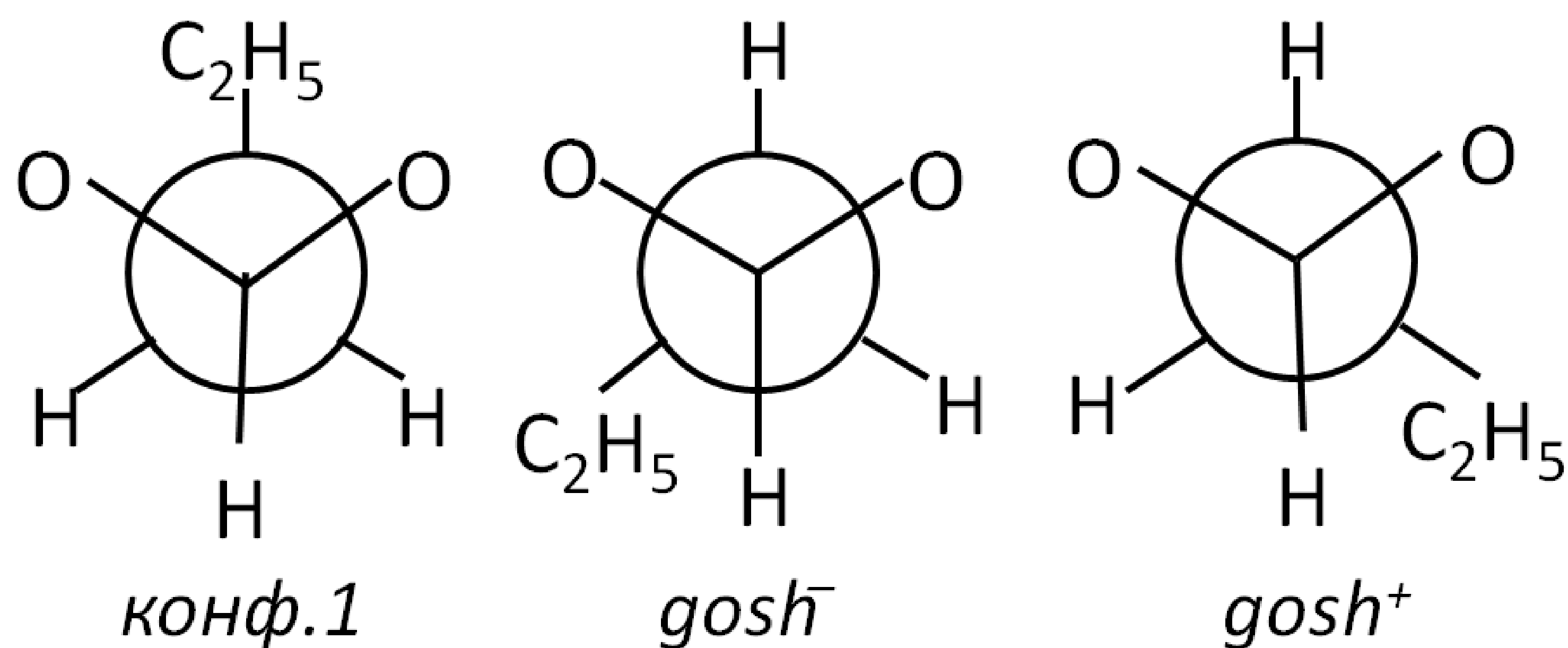


Рис.2.: Проекция Ньюмена рассчитанных конформеров $C_3H_5-S(O)_2H$ относительно пропилового волчка

Потенциальная функция внутреннего вращения $C_3H_5-S(O)_2H$

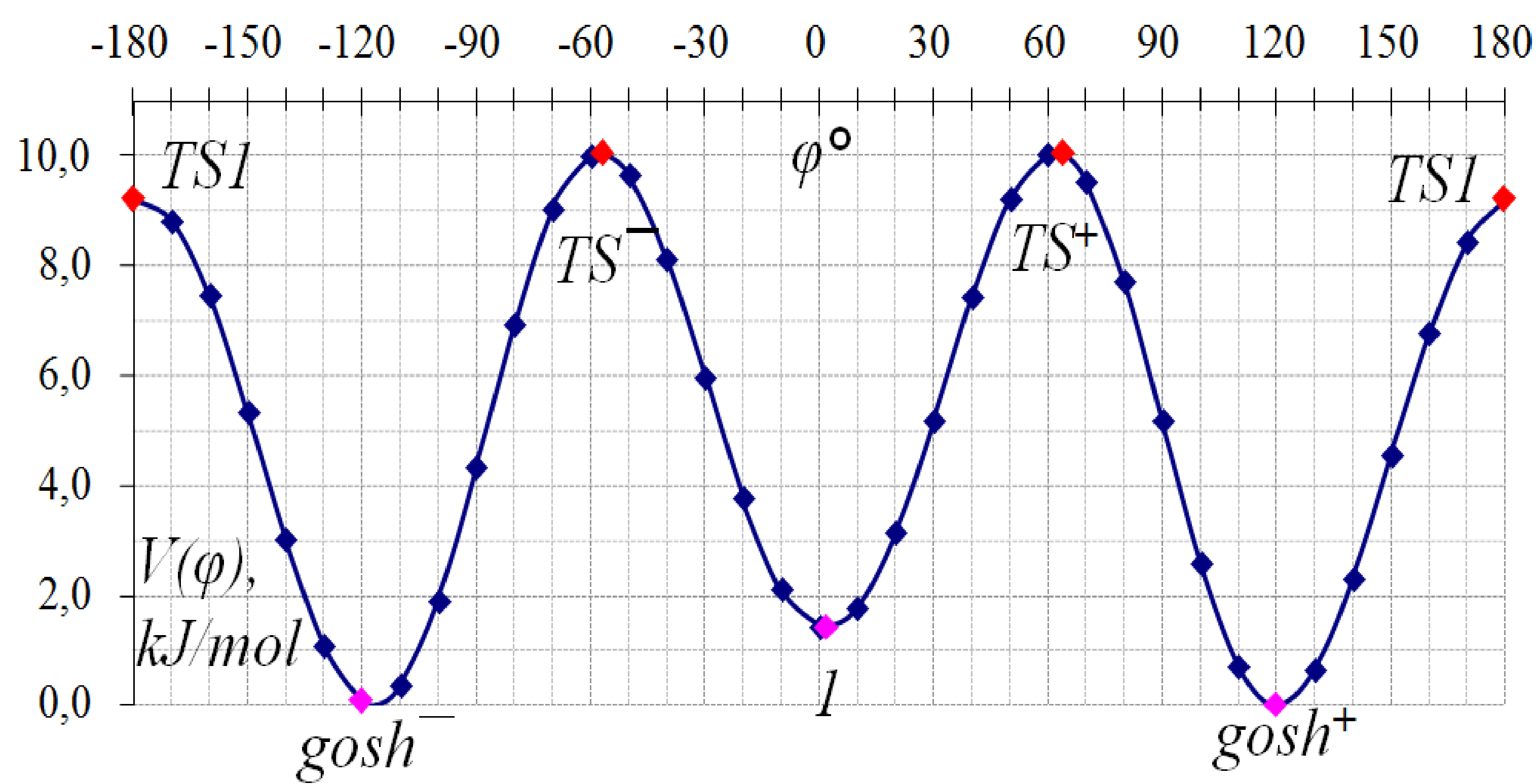


Рис.3.: Потенциальная функция $V(\varphi)$ внутреннего вращения в $C_3H_7-S(O)_2H$ вокруг связи C-S. Показаны минимумы (1, $gosh^+$ и $gosh^-$) и переходные состояния (TS^+ , TS^- и TSI)

Полная электронная энергия (E_{total}) состояния 1 выше $E_{total}(gosh^+) = E_{total}(gosh^-)$ на 1,4 кДж/моль, таким образом в смеси все три конформера находятся в одинаковом соотношении (рис. 3).

Величины активационных барьеров (V_{max} на потенциальной функции внутреннего вращения) свидетельствует о наличии в $C_3H_7-S(O)_2H$ свободного вращения в газовой фазе.