

Konformace butanu

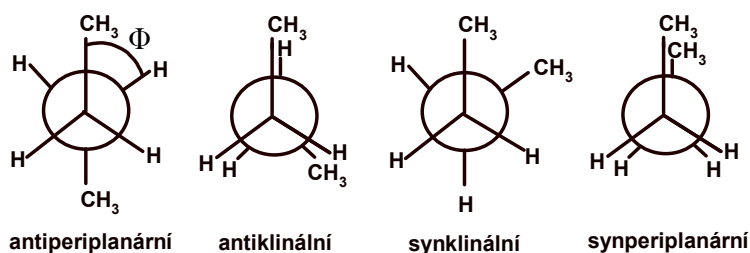
Definice základních pojmů

Konformace je různé prostorové uspořádání atomů jedné sloučeniny, které vyplývá z rotace kolem jednoduchých vazeb.¹⁾

Konformer (konformační izomer) je jedna konkrétní konformace, jeden konformer může přejít na druhý, aniž by došlo k přerušení vazby.¹⁾

Konformace butanu

Rozlišujeme čtyři různé konformace butanu, jedná se o antiperiplanární, synklinální (gauche), antiklinální a synperiplanární konformaci, viz obrázek. Φ značí dihedralní (torsní) úhel.



Konformery se liší svojí energií, nejnižší energii má konformer v antiperiplanárním uspořádání a gauche konformer. Molekula preferuje konformace s nízkou energií. Konformace s vysokou energií jsou tranzitním stavem, jehož energetickou bariéru je nutno překonat při přechodu z jedné stabilní konformace do druhé. Nejméně stabilní konformací, a tedy konformací s nejvyšší energií, je synperiplanární konformace butanu.

Energie potřebná k přechodu mezi konformacemi může pocházet ze srážek mezi atomy butanu nebo z přerozdělení energie mezi jednotlivými vibračními módy v molekule. To znamená, že k dosažení tranzitního stavu nejsou nutné srážky mezi molekulami.

Gauche konformace je chirální, existují tedy dvě enantiomerní formy. Pokud počítáme rovnovážné zastoupení musíme vzít v úvahu dva konformery gauche a jeden antiperiplanární konformer. Při 298 K je butan ze 70 % v antiperiplanární a z 30 % v gauche konformaci.

Výpočty

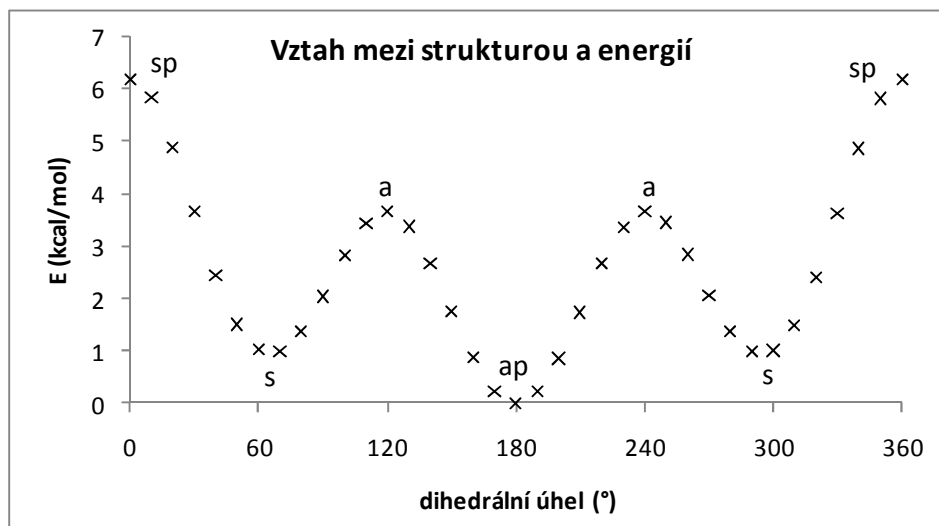
Při výpočtech jsem využila metodu Hartreeho – Fockovu (HF) a bázi 6-31g*.

Energie jednotlivých konformací butanu

Nejprve jsem pomocí programu gview nakreslila molekulu butanu. Tuto molekulu jsem poté optimalizovala v programu g03w. Zvolila jsem dihedralní úhel a pomocí příkazu scan jsem vypočítala závislost energie na dihedralním úhlu. Provedla jsem 36 scanů a dihedralní úhel jsem mezi těmito scany měnila o 10 °. Výsledky tohoto výpočtu jsou uvedeny v následujícím grafu.

Vysvětlivky ke grafu

- sp synperiplanární konformace
- s synklinální konformace
- a antiklinální konformace
- ap antiperiplanární konformace



Z grafu je patrné, že molekula butanu se může vyskytovat ve dvou různých stabilních konformacích, jedná se o antiperiplanární a gauche konformaci. Antiperiplanární konformace je o 1 kcal/mol stabilnější než gauche. Tento výsledek můžeme zdůvodnit sterickým bráněním mezi methylovými skupinami v gauche konformaci.

Nejvyšší energii má synperiplanární konformace, to je způsobeno vzájemným sterickým bráněním methylových skupin, které se v této konformaci přibližují nejvíce.

Přechod mezi antiperiplanární konformací a synklinální konformací vyžaduje 3,4 kcal/mol, kdežto přímý přechod mezi gauche konformacemi vyžaduje 6,2 kcal/mol. Z toho jasně plyne, že jednodušší cesta pro přeměnu jedné synklinální konformace na druhou je přes antiperiplanární konformaci.

Z grafu jsem odečetla hodnoty energií, které odpovídají jednotlivým konformacím. Tyto energie uvádím v následující tabulce. Jedná se o SCF (Self Consistent Field) energie.

konformace	E (kcal/mol) vypočtené
synperiplanární	6,2
synklinální	1,0
antiklinální	3,4
antiperiplanární	0,0

Výška bariér pro vzájemnou konverzi

Nejprve jsem vypočetla Gibbsovu energii v bodech maxima a minima energie, tedy pro dihedralní úhel 0, 60, 120 a 180°. Gibbsovy energie jsem počítala při teplotě 298,15 K. Výšku bariér jsem určila jako rozdíl Gibbsovy energie dané konformace a Gibbsovy energie antiperiplanární konformace.

konformace	E (kcal/mol) vypočtené	E (kcal/mol) literatura ¹⁾
synperiplanární	6,9	4,5
synklinální	1,0	0,9
antiklinální	4,2	3,8
antiperiplanární	0,0	0,0

Vypočtená data vykazují poměrně dobrou shodu s daty uváděnými v literatuře. Datům uvedeným v literatuře bych se více přiblížila použitím přesnější metody.

Teplota, při které lze izolovat jednotlivé izomery

Využila jsem Eyringovy – Polanyiho rovnice.⁵⁾

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

k rychlostní konstanta

k_B Boltzmannova konstanta

T termodynamická teplota

h Planckova konstanta

ΔG Gibbsova aktivační energie, $\Delta G = 3,4 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = 14103,1 \text{ J/mol}$

R universální plynová konstanta

Za ΔG jsem dosadila rozdíl SCF energií, protože na rozdíl od výpočtu Gibbsovy energie není do výpočtu SCF energie zahrnuta tepelná korekce.

Pomocí této rovnice jsem vypočetla rychlostní konstantu při několika teplotách. Dále jsem z rychlostních konstant vypočetla dobu života dané konformace.

$$\tau = \frac{1}{k}$$

Výsledky jsem shrnula do následující tabulky.

T (K)	k (1/s)	t
298,15	5,3E+09	1,9E-10 s
53	1,4E-02	1,2 min
47,3	2,6E-04	1,1 h
41,5	1,5E-06	1,1 dny
37,9	2,9E-08	1,1 roky

Z tabulky je patrné, že při pokojové teplotě je rotace kolem jednoduché vazby velmi rychlá. Při teplotě 53 K je doba života konformeru v řádu minut a při dalším snižování teploty rychlost rotace kolem jednoduché vazby dále klesá.

Použitá literatura

1. McMurry, J. *Organická chemie*. Vutium, Brno, 2007.
2. Anslyn, E. V.; Dougherty D. A. *Modern Physical Organic Chemistry*. University Science Books, Sausalito, 2006.
3. Kodíček, M. *Biochemické pojmy – výkladový slovník*. Vydavatelství VŠCHT Praha, Praha, 2004.

Internetové zdroje

4. http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm
staženo 9.1.2010
5. http://en.wikipedia.org/wiki/Eyring_equation
staženo 12.1.2010