

分子內旋轉的阻碍势函数*

唐 敖 庆 陈 世 元

提 要

根据分子的共同特征,将彼此紧密关联的分子,区别为三种基本类型,利用对称性分析方法,探求出这三类分子的內旋轉势函数的一般公式。应用这些公式到具体分子时,能够非常簡捷地写出它們的势函数表达式。

利用第一类势函数分析具体問題时,算得的 68 个分子势垒数值,除少数外,所有計算結果与实验結果的差异均在实验誤差范围之内。同时并发现当甲基上的 C—H 键换成 C=C 键时,作用能量大为减小;对于具有几个旋轉軸的分子,隔开两个以上键間的作用能完全可以忽略。

应用第二类势函数,具体联系了五类 15 个很重要的相关分子,即: $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$ 和 $\text{CHCl}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$; $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2\text{F}$, $\text{CHF}_2-\text{CHF}_2$ 和 $\text{CHF}_2-\text{CH}_2\text{F}$; $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CCl}_2\text{F}$, $\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$ 和 $\text{CClF}_2-\text{CCl}_2\text{F}$; $\text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{CH}_2(\text{CH}_3)$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 和 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2(\text{CH}_3)$ 以及 $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 和 $\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 。理論上得到的結果和实验数据比较有滿意的符合,对尚无实验涉及的某些分子的結構与性能,也在理論上作了一些預測。

根据第三类势函数,探討了 $\text{CClFH}-\text{CClFH}$ 与 $\text{C}(\text{CH}_3)\text{ClH}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{ClH}$ 两个分子的內旋轉;从理論上推測了消式与活性式的內旋轉异构体的数目及其构型。

一、引 言

研究分子結構,如缺乏內旋轉知識,連象乙烷这样簡單分子的性質,也很难确定。二十多年前,化学界均以自由旋轉的假設代替了阻碍旋轉的客观实际,原因是在一个分子中环繞单键旋轉的两个基团采取不同的构型,利用化学方法未曾予以发现。1935 年前后,通过簡單有机分子的热力学性质的研究,完全証实环繞单键确有阻碍旋轉現象存在^[1]。势垒数值虽然不过每克分子几千卡,但有若干性質却受到显著的影响,象热容,熵与平衡常数就包含着不小一部分阻碍旋轉的貢獻。另外势垒对热力学性质的影响,在确定各种化学反应速度問題上也极重要,因为在許多化学反应中,活化絡合物的阻碍旋轉无疑是存在的,其势垒大小也就部分地决定了絡合物的热力学性质与反应速度。近几年来,在現代物理实验技术基础上发展起来的构象分析,已成为有机化学的一个分支,它是一門研究分子內旋轉的优势构象与物理化学性質間的关系的学科,与阻碍旋轉关系极为密切,这些事实都指出,分子內旋轉是研究分子結構不容忽視的重要課題之一,而分子內旋轉的主要問題,則在于找出阻碍旋轉的势函数,由此势函数去推測分子因內旋轉而产生的一些重要

* 1961 年 10 月 16 日收到。

性質。Pitzer^[2] 由實驗数据的分析,建議了他有名的阻碍旋轉势函数,应用統計力学方法結合分子結構数据,成功地計算了一大类分子的热容和熵,对化学热力学和分子光譜学中的很多实验工作起了极大的推动作用。鉴于 Pitzer 势函数理論意义不清,适用范围有限,唐敖庆^[3]采用了静电作用理論,建議新的計算方法,从理論上严格地推导出旋轉軸的两端均联到三个不同鍵的分子內旋轉势函数的一般公式,如旋轉軸任一端三鍵相同,很自然地推导出 Pitzer 函数。

尽管在少数分子內旋轉問題上已經做过一些研究,然而十余年来阻碍旋轉理論工作的进展是緩慢的;其原因一方面在于分子內电荷分布与相互作用的复杂性,使严格理論計算遭遇到很大困难;另一方面,則由于实验路綫过窄与实验数据的不够可靠,也給理論繼續向前发展造成了不利条件。自从微波工作开展后,实验数据精确度大大提高,目前已积累了不少可靠的数据,急待总结提高。Wilson^[4] 根据某些实验数据进行分析,认为在很大程度上位垒取决于旋轉軸本身所固有的性質,至少在一个旋轉基团只包含氢原子的情况是如此;相反地,Pauling^[5] 則认为势垒并不是旋轉軸本身固有的性質,而系邻近鍵軌道重迭的結果,他根据杂化軌道理論,引入 d -, f -, i - 等軌道成分,虽对若干三重,六重对称性势垒大小次序得到定性解释,但对势函数的形式則缺乏考虑。本文将从分子对称性分析着手,推导出三类势函数的一般形式,保留无穷級数前四項,根据化学鍵作用能量的加和性,联系 15 个分子的实验数据,从而解释了 70 个分子的实验結果,总共求得 85 个分子的阻碍內旋轉势函数。

二、对称性分析

根据分子共同的特征,把彼此存在联系的分子区分为三种基本类型。假定在每个类型中,旋轉軸端点 C 或 Si 的成鍵电子云均为四面体分布。

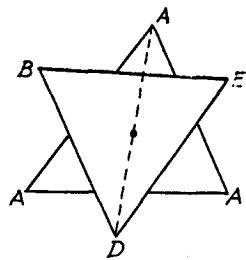


图 1

环绕同一旋轉軸或不同旋轉軸的二相互作用陀螺,其中之一由三个相同原子或基团組成,便属于第一种基本类型 $CA_3-C(Si)BDE$; 选择未轉动时 $C-C$ 鍵两端,鍵的对位分布状态下,經過旋轉軸的平面作为标准面,来計算旋轉角 ϕ (见图 1)。当只有一个旋轉軸时,只須用一个旋轉角 ϕ 来描述运动状态。設二陀螺相对轉动时,由于彼此間作用能量变化而引起的阻碍旋轉势函数用 $V(\phi)$ 表示,显然它可以展开为下列 Fourier 級数:

$$V(\phi) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n e^{in\phi}, \quad (1)$$

由于位能是实数,对(1)式两边取共轭复数,得到

$$V(\phi) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n^* e^{-in\phi}, \quad (2)$$

因此

$$V_{-n} = V_n^*. \quad (3)$$

当陀螺轉动时,各基团經标准面反映后,相对位置保持不变,因此势函数必具偶函数性質,亦即 $V(-\phi) = V(\phi)$ 。由此条件,并結合(3)式,即得

$$\begin{aligned}
 V(\phi) &= V_0 + \sum_{n=1}^{\infty} [V_n e^{in\phi} + V_{-n} e^{-in\phi}] \\
 &= V_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} V_n \cos n\phi.
 \end{aligned} \quad (4)$$

这类分子的显著特点是旋转轴的三重对称性, 因此势函数必满足 $V(\phi) = V(\phi + 120^\circ) = V(\phi + 240^\circ)$, 令 $n = 3m$, (4)式即化为

$$V(\phi) = V_0 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} V_{3m} \cos 3m\phi. \quad (5)$$

若陀螺相对于两个旋转轴所构成的标准面转动时, 需用两个旋转角 ϕ_1 和 ϕ_2 来描述运动状态, 经过具体分析, 得到类似于 (3) 的关系式: $V_{n_1, n_2}^* = V_{-n_1, -n_2}$, 以及偶函数条件: $V(\phi_1, \phi_2) = V(-\phi_1, -\phi_2)$, $V(-\phi_1, \phi_2) = V(\phi_1, -\phi_2)$, 与三重对称性. 令 $n_1 = 3m_1$, $n_2 = 3m_2$, 经过一番计算, 最后求得

$$\begin{aligned}
 V(\phi_1, \phi_2) &= V_{0,0} + \sum_{m_1=1}^{\infty} V_{3m_1,0} \cos 3m_1\phi_1 + \sum_{m_2=1}^{\infty} V_{0,3m_2} \cos 3m_2\phi_2 + \\
 &+ \sum_{m_1, m_2=1}^{\infty} [V_{3m_1, 3m_2} \cos(3m_1\phi_1 + 3m_2\phi_2) + V_{3m_1, -3m_2} \cos(3m_1\phi_1 - 3m_2\phi_2)].
 \end{aligned} \quad (6)$$

第二种基本类型为 CDA_2-CDB_2 , C—C 键每端均联到两个相同的键(见图 2), 转动时旋转基团的分布图形, 经标准面反映后, 相对位置不变, 因此 $V(\phi) = V(-\phi)$. 旋转轴具有一重对称性, 按照上述同样分析方法, 求得

$$V(\phi) = V_0 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} V_m \cos m\phi. \quad (4a)$$

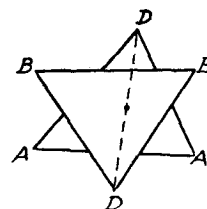


图 2

在两个旋转角 ϕ_1, ϕ_2 的情况, 改变(6)中对称轴条件, 便有

$$\begin{aligned}
 V(\phi_1, \phi_2) &= V_{0,0} + \sum_{m_1=1}^{\infty} V_{m_1,0} \cos m_1\phi_1 + \sum_{m_2=1}^{\infty} V_{0,m_2} \cos m_2\phi_2 + \\
 &+ \sum_{m_1, m_2=1}^{\infty} [V_{m_1, m_2} \cos(m_1\phi_1 + m_2\phi_2) + V_{m_1, -m_2} \cos(m_1\phi_1 - m_2\phi_2)].
 \end{aligned} \quad (7)$$

至于第三种基本型式 $ABDC^*-CDBA$, 分子含有两个非对称碳原子, 显然有旋光性异构体, 分为消式和活性式(见图 3). 消式分子因有对称中心, 且为一重对称轴, 根据完

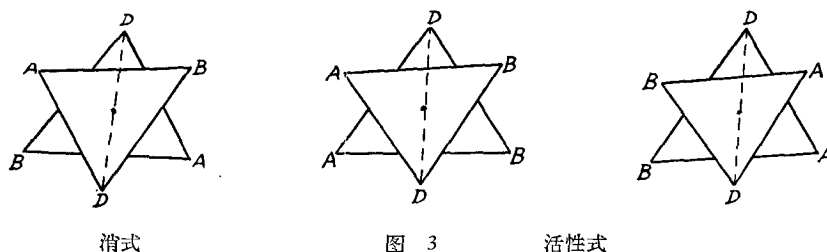


图 3

全类似的分析, 导出的势函数由(4a)表示. 活性式分子既无对称平面, 亦无对称中心, 取消偶函数条件, 应用一般性分析方法, 探求出势函数为

$$V(\phi) = V_0 + \sum_{m=1}^{\infty} [V_m \cos m\phi + V'_m \sin m\phi]. \quad (8)$$

旋光活性式有二,互为鏡影对映体(见图 3),无论分子作內旋轉或整体旋轉时,两种构型均不相重合,但其势函数間則存在着內在联系: $V_1(-\phi) = V_2(\phi)$,知道了其中一种,另一种也就确定。

利用上列公式,可极方便地写出任何分子的势函数,例如丙烷分子,根据公式(6)保留到 3ϕ 項,应用三角公式,更換系数符号,很自然地推导出前篇文章^[6]中丙烷势函数的表示式为

$$V(\phi) = A + B \cos 3\phi_1 + B \cos 3\phi_2 + C \cos 3\phi_1 \cos 3\phi_2 + D \sin 3\phi_1 \sin 3\phi_2.$$

从現有的分子內旋轉实验数据着眼,忽略隔开两个旋轉軸所产生的部分势能,并保留級数到 3ϕ 項,于是(5)和(4a)分別变为

$$V(\phi) = V_0 + V_3 \cos 3\phi, \quad (9)$$

和

$$V(\phi) = V_0 + V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi, \quad (10)$$

若选择 $V(\pi)$ 为零点,(9)式即变成 Pitzer 势函数:

$$V(\phi) = \frac{V_0}{2} (1 + \cos 3\phi), \quad (9a)$$

$$\frac{V_0}{2} = V_3 = 3 \sum_j V_3^{(ij)}. \quad (9b)$$

至于(8)式,根据碳原子成鍵电子云四面体分布假定,应用化学鍵作用能量的加和性,可以証明 $\sin 3\phi$ 項为零,因此得到活性式 1 的势函数为

$$V_1(\phi) = V_0 + V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi + V'_1 \sin \phi + V'_2 \sin 2\phi. \quad (11)$$

利用两个活性式势函数間的联系关系: $V_1(-\phi) = V_2(\phi)$,立刻得活性式 2 的势函数为

$$V_2(\phi) = V_0 + V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi - V'_1 \sin \phi - V'_2 \sin 2\phi. \quad (12)$$

以下几节,我們將利用(9),(10),(11)和(12)四个公式,計算三类分子的內旋轉势函数。

三、第一种基本类型

本节研究旋轉軸一端联到三个相同鍵的分子,根据公式(9a)与(9b),首先联系少数可靠的分子內旋轉实验数据,計算化学鍵間的作用能 $V_3^{(ij)}$,列入表 1. 其中 $V_3^{(\text{C-H}, \pi)}$ 計算得出的負值,說明当甲基上两个 C-H 鍵,換成 C=C 鍵时,作用能大为减小. 当旋轉軸端点的一个 C 原子为 Si 取代时, $V_3^{(ij)}$ 也大大降低,表示軸长增加,作用能减小. 其次,利用表 1 中某些鍵間的 $V_3^{(ij)}$ 去計算其他一系列分子的阻碍势垒,并将計算結果与实验数据列入表 2,便于考察理論和实验符合的程度。

由表 2 看出,在具有一个旋轉軸的分子方面,除軸端联有双鍵或环形基团的分子因与三重对称性有偏离外(这种影响对于 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2$ 特別显著),以及在具有几个旋轉



軸分子方面,除 2-氯代丙烷等少数分子,因实验数据可靠性不大,而引起理論值与实验值有較大差別外,所有計算結果与实验結果的差异均在实验誤差范围之内,說明理論与实验

表 1 一对化学键間的作用能

作用键型	键間作用能 (卡/克分子)	势垒实验值 (卡/克分子)	化 合 物
$V_8(\text{C}-\text{H}, \text{C}-\text{H})$	153	2750	CH_3-CH_3
$V_8(\text{C}-\text{H}, \text{C}-\text{C})$	261	3400	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
$V_8(\text{C}-\text{C}, \text{C}-\text{C})$	212	4380	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
$V_8(\text{C}-\text{H}, \text{C}-\text{Cl})$	169	2850	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Cl}$
$V_8(\text{C}-\text{H}, \text{C}-\text{F})$	219	3150	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{F}$
$V_8(\text{C}-\text{H}, \text{C}-\text{Br})$	161	2800	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Br}$
$V_8(\text{C}-\text{F}, \text{C}-\text{F})$	216	3900	CF_3-CF_3
$V_8(\text{C}-\text{Cl}, \text{C}-\text{Cl})$	666	12000	$\text{CCl}_3-\text{CCl}_3$
$V_8(\text{C}-\text{Cl}, \text{C}-\text{F})$	729	6400	$\text{CCl}_3-\text{CH}_2\text{F}$
$V_8(\text{C}-\text{H}, \text{C}-\text{OH})$	194	3000	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$
$V_8(\text{C}-\text{H}, \pi)$	-89	1950	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$
$V_8(\text{C}-\text{H}, \text{C}-\text{O})$	128	1150	CH_3-CHO
$V_8(\text{C}-\text{H}, \text{Si}-\text{H})$	93	1670	CH_3-SiH_3
$V_8(\text{C}-\text{H}, \text{Si}-\text{F})$	67	1200	CH_3-SiF_3
$V_8(\text{C}-\text{H}, \text{Si}-\text{C})$	91	1665	$\text{CH}_3-\text{SiH}_2-\text{CH}_3$

表 2 $\text{CA}_3-\text{C}(\text{Si})\text{BDE}$ 型分子的平均势垒 $V(\phi) = \frac{nV_0}{2} (1 + \cos 3\phi)$

化 合 物	n	平均势垒 V_0 (卡/克分子)		实 驗 方 法
		計 算 值	实 驗 值	
CH_3-CH_3	1	2750	2750	热容, 光譜 ^[7]
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	1	2850	2850	光譜 ^[8]
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{F}$	1	3150	3150	光譜 ^{[7], [8]}
CH_3-CF_3	1	3942	3660	光譜 ^[9]
CF_3-CF_3	1	3900	3900	光譜 ^{[8], [10]}
$\text{CCl}_3-\text{CCl}_3$	1	12000	12000	光譜 ^{[8], [11]}
CH_3-CCl_3	1	3042	3040, 3045	紅外 ^[12]
CH_3-CHF_2	1	3546	3400, 3570	光譜 ^{[7], [8], [13]}
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br}$	1	2800	2800	微波 ^[14]
$\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$	1	2946	2950	光譜 ^[8]
$\text{CH}_3-\text{CF}_2\text{Cl}$	1	3642	3440, 3705	光譜 ^{[7], [8]}
$\text{CH}_3-\text{CFCl}_2$	1	3342	3200, 3470	光譜 ^{[8], [7]}
$\text{CCl}_3-\text{CH}_2\text{F}$	1	6400	6400	光譜 ^[8]
$\text{CCl}_3-\text{CHF}_2$	1	9762	9800	光譜 ^[8]
$\text{CCl}_3-\text{CF}_2\text{Cl}$	1	12744	12800	光譜 ^{[8], [15]}
$\text{CCl}_3-\text{CFCl}_2$	1	12366	12400	光譜 ^[9]
$\text{CCl}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	1	6024	6000	光譜 ^[8]
$\text{CCl}_3-\text{CHCl}_2$	1	9006	9000	光譜 ^[8]
$\text{CF}_3-\text{CF}_2\text{Cl}$	1	6966	5300—9100	联合散射, 紅外, 熵 ^[16]
$\text{CF}_3-\text{CHCl}_2$	1	10062	10100	光譜 ^[8]
CF_3-CCl_3	1	13122	10700—13200	光譜 ^{[8], [17]}
$\text{CF}_3-\text{CFCl}_2$	1	10044	10100	光譜 ^[8]
$\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{F}$	1	3924	3750	光譜 ^[8]
CF_3-CHF_2	1	3906	3850	光譜 ^[8]

表 2 (續)

化 合 物	n	平均势垒 V_0 (卡/克分子)		实 驗 方 法
		計 算 值	实 驗 值	
$\text{CF}_3\text{—CH}_2\text{Cl}$	1	7002	6800	光譜 ^[8]
$\text{CH}_3\text{—SiH}_3$	1	1670	1670	微波 ^[18]
$\text{CH}_3\text{—SiF}_3$	1	1200	1200	微波 ^[19]
$\text{CH}_3\text{—SiH}_2\text{F}$	1	1518	1560	微波 ^[20]
$\text{CH}_3\text{—SiHF}_2$	1	1362	1320	微波 ^[21]
$\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$	1	1950	1950	微波 ^[22]
$\text{CH}_3\text{—CH=CHF}$ (对位)	1	1950	2150	微波 ^[23]
$\text{CH}_3\text{—CH=C=CH}_2$	1	1950	1650, 2000	热容 ^{[22b], [24]}
$\text{CH}_3\text{—COCl}$	1	1248	1350, 1296 $\pm$ 30	微波 ^[25]
$\text{CH}_3\text{—CHO}$	1	1150	1150	微波 ^[26]
$\text{CH}_3\text{—COF}$	1	1548	1080	微波 ^[27]
$\text{CH}_3\text{—COBr}$	1	1200	1305 $\pm$ 30	微波 ^[28]
$\text{CH}_3\text{—CH—CH}_2$ $\diagup$ $\diagdown$ O	1	3708	2710, 2560 $\pm$ 70	微波 ^[29]
$\text{CH}_3\text{—COOH}$	1	1398	480, 2500 $\pm$ 700	微波, 热力学性质 ^[30]
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$	1	3402	3280 $\pm$ 290	微波 ^[31]
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{CH=CH}_2$	1	3402	3400	紅外, 联合散射 ^[32]
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	1	3402	~3000	光譜, 熵 ^[33]
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	1	3402	3400	联合散射 ^[34]
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$	1	3000	3000	联合散射 ^[35]
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1	3402	3400	熵, 光譜 ^[36]
$\text{CH}_3\text{—CHClCH}_2\text{Cl}$	1	3498	2500 $\pm$ 22	偶极矩 ^[37]
$\text{CH}_3\text{—COCN}$	1	1800	1270	微波 ^[38]
$\text{CH}_3\text{—COH=CH}_2$	1	2196	2560	微波 ^[39]
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	2	3400	3400	熵, 热容 ^[40]
$\text{CH}_3\text{—CH—CH}_3$ $ $ CH_3	3	4050	3870	微波, 热容, 熵 ^[41]
$\text{CH}_3\text{—C—CH}_3$ $ $ CH_3	4	4698	4700	热容, 熵 ^[42]
$\text{CH}_3\text{—C—CH}_2\text{—CH}_3$ $ $ CH_3	5	4380	4380	熵 ^[43]
$\text{CH}_3\text{—C—CH}_2\text{—CH}_3$ $ $ CH_3	7	4698	4700, 6500	— ^[22b]
$\text{CH}_3\text{—CH(CH}_2\text{)—CH}_3$ $ $ CH_3	3	4050	4000	[44]
$\text{CH}_3\text{—CH(CH}_2\text{)}_2\text{—CH}_3$ $ $ CH_3	3	4050	4700	紅外 ^{[22b], [45]}
$\text{CH}_3\text{—[CH(CH}_3\text{)}]_2\text{—CH}_3$	4	4050	3250	紅外 ^{[22b], [45]}

表 2 (續)

化 合 物	n	平均势垒 V_0 (卡/克分子)		实 驗 方 法
		計 算 值	实 驗 值	
<chem>CH3-CHCl-CH3</chem>	2	3498	2200	熵, 比热 ^[46]
<chem>CH3-C(CH3)(Cl)-CH3</chem>	3	4146	3600	熵, 比热 ^[46]
<chem>CH3-CHOH-CH3</chem>	2	3648	3400	熵 ^[47]
<chem>CH3-(CH2)2-CH3</chem>	2	3402	3400—3600	熵, 热容 ^[48]
<chem>CH3-(CH2)3-CH3</chem>	2	3402	3600	熵, 热容 ^[49]
<chem>C=C</chem> <chem>CH3</chem> <chem>H</chem>	2	1950	1900—1950	热容, 熵 ^{[50], [22b]}
<chem>CH3-C=CH2</chem> <chem>CH3</chem>	2	2598	2350	热容, 熵, 光譜 ^[51]
<chem>CH3-CO-CH3</chem>	2	1800	560—1250	熵, 光譜 ^[52]
<chem>CH3-C#C-CH3</chem>	2	498	<500	比热, 熵, 光譜 ^[53]
<chem>CH3-C(CH3)(F)-CH3</chem>	3	4446	4300	微波 ^[54]
<chem>CH3-SiH2-CH3</chem>	2	1665	1665	微波 ^[55]
<chem>CH3-SiH(CH3)-CH3</chem>	3	1650	1830	微波 ^[56]
<chem>CH3-Si(CH3)2-CH3</chem>	4	1638	1100—1500	热容, 熵 ^[57]

有較好的符合。还必須指出，由长鏈分子系的势垒数据对比可知，对于具有几个旋轉軸的分子，忽略掉隔开两个以上鍵間的作用能是完全許可的。足見 Pitzer 型势函数的确比較客观地反映出第一种基本类型分子的內旋轉規律性。

四、第二种基本类型

旋轉軸任一端都不联到三个相同鍵的分子，(9)式就不再适用。对于旋轉軸两端联到对称鍵的分子，就是这种类型的标志，須用(10)式来描写。极易証明 $V(0^\circ)$ 有极大值， $V(\pi)$ 有极小值，在 $0 < \phi < \pi$ 之間 $V(\phi)$ 有另一极大和极小值，这就表明該类化合物存在着內旋轉异构体。若选择 $V(\pi)$ 为零点，(10)式即化为

$$V(\phi) = \frac{V_0}{2} [x(1 + \cos \phi) + y(\cos 2\phi - 1) + (1 + \cos 3\phi)], \quad (10a)$$

$$\frac{V_0}{2} = \sum_{it} V_3^{(it)} = V, \quad (10b)$$

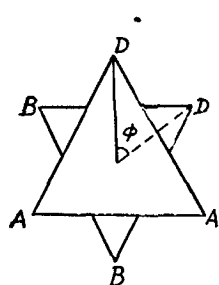


图 4

在(10a)中,只有两个未知数 x 与 y , 它们和势垒 V_0 及二极小位能差 ΔE 之间的关系式,已由前文^[3]推得. 有了这些关系,选择二个 C—C—D 平面间的夹角作为旋转角 ϕ (见图 4), 就能探讨三类卤代乙烷,一类正丁烷与甲基代丁烷以及一类氯代丁烷与氯、甲基代丁烷的内旋转.

1. 三类卤代乙烷

关于第一类三种分子的内旋转,即 1,2-二氯代乙烷, 1,1,2,2-四氯代乙烷, 1,1,2-三氯代乙烷的内旋转,可如图 4 选择旋转角 ϕ . 容易证明,在这些分子的势函数中,系数 V_1 及 V_2 的绝对值彼此各相等,常数项 V_0 对讨论分子内旋转问题无关紧要,系数 V_3 可由(10b)直接算得. 因此这三种分子的内旋转势函数有着紧密的联系,只要知道其中的一种,另外两种也就知道了. 在实验上研究得最多而有比较可靠结果的是 1,2-二氯代乙烷,根据早期很多实验结果^[8]和新近电子衍射的数据分析^[5],肯定它有两种内旋转异构体,一种最为稳定,相当于 $\phi = 180^\circ$, 另一种则相当于 $\phi = 71^\circ \pm 5^\circ$. 两个极小位能值之差为 $\Delta E = 1.100$ 千卡/克分子,结合表 1 中 $V_3^{(C-H, C-Cl)}$, $V_3^{(C-Cl, C-Cl)}$, $V_3^{(C-H, C-H)}$ 数值,即可算得: $x = 0.9427$, $y = 0.4798$, 代入(10a),并选择 $V(\pi)$ 为零点和 $V(\phi)$ 的单位为千卡/克分子,从而得到 1,2-二氯代乙烷的内旋转势函数为

$$V(\phi) = 2.85 + 1.84 \cos \phi + 0.94 \cos 2\phi + 1.95 \cos 3\phi. \quad (13)$$

同样,利用 $V_3^{(ii)}$ 计算 $\cos 3\phi$ 系数,分别得到 1,1,2,2-四氯代乙烷和 1,1,2-三氯代乙烷的内旋转势函数为

$$V'(\phi) = 4.39 + 1.84 \cos \phi + 0.94 \cos 2\phi + 3.49 \cos 3\phi, \quad (14)$$

和

$$V''(\phi) = 3.17 - 1.84 \cos \phi - 0.94 \cos 2\phi + 2.48 \cos 3\phi. \quad (15)$$

第二类指三种氟代乙烷分子,迄今尚无 ϕ 角和 ΔE 的实验数据,由气态 1,1,2,2-四氟代乙烷 $\Delta H = 1.160 \pm 0.100$ 千卡/克分子^[6]和氯代乙烷实验结果的启发,假定 ΔE 近似等于 ΔH , ϕ 角等于 65° , 从而算得其内旋转势函数为

$$V'(\phi) = 2.71 + 1.11 \cos \phi + 0.29 \cos 2\phi + 1.89 \cos 3\phi, \quad (16)$$

利用彼此之间的联系,分别得到 1,2-二氟代乙烷和 1,1,2-三氟代乙烷的内旋转势函数为

$$V(\phi) = 2.52 + 1.11 \cos \phi + 0.29 \cos 2\phi + 1.70 \cos 3\phi, \quad (17)$$

和

$$V''(\phi) = 2.31 - 1.11 \cos \phi - 0.29 \cos 2\phi + 1.83 \cos 3\phi. \quad (18)$$

根据(13), (14), (15)和(16), (17), (18)两组势函数计算得出的结果,分别列入表 3 和表 4.

对于 1,2-二氯代乙烷,过去有很多作者从一些实验数据出发,建议了好多种内旋转势函数的经验公式,所得结果既不好,又不能和他种氯代乙烷的内旋转发生联系. 其中比较好的是 Pitzer^[61] 建议的那个,和我们(13)式比较,缺少了 $\cos 2\phi$ 项. 根据 Pitzer 公式计算 1,2-二氯代乙烷的次稳定内旋转异构体的扭转频率^[62],得到的数值是 $79 [\text{厘米}]^{-1}$,

表 3 氯代乙烷的势函数的极值分布

化 合 物	极 小 值		极 大 值		两个极小值 間的 差別 ΔE (千卡/ 克 分子)	两个极小值間的势垒 (千卡/克 分子)	
	角 度	势能(千卡/ 克 分子)	角 度	势能(千卡/ 克 分子)		小	大
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	$\pm 180^\circ$ $\pm 70^\circ$	0 1.10	$\pm 120^\circ 8'$ 0°	3.41 7.58	1.10	3.41	6.48
$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{Cl}_2 \quad \text{Cl}_2 \end{array}$	$\pm 180^\circ$ $\pm 65^\circ 43'$	0 1.21	$\pm 120^\circ 4'$ 0°	6.21 10.66	1.21	6.21	9.45
$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl}_2 \quad \text{Cl} \end{array}$	$\pm 51^\circ 18'$ $\pm 180^\circ$	0 1.60	$\pm 119^\circ 55'$ 0°	7.03 2.87	1.60	2.87	7.03

表 4 氟代乙烷的势函数的极值分布

化 合 物	极 小 值		极 大 值		两个极小值 間的 差別 ΔE (千卡/ 克 分子)	两个极小值間的势垒 (千卡/克 分子)	
	角 度	势能(千卡/ 克 分子)	角 度	势能(千卡/ 克 分子)		小	大
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	$\pm 180^\circ$ $\pm 65^\circ 30'$	0 1.16	$118^\circ 8'$ 0°	3.53 5.62	1.16	3.53	4.46
$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{F}_2 \quad \text{F}_2 \end{array}$	$\pm 180^\circ$ $\pm 65^\circ$	0 1.16	$\pm 118^\circ 20'$ 0°	3.90 6.00	1.16	3.90	4.84
$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{F}_2 \quad \text{F} \end{array}$	$\pm 54^\circ 53'$ $\pm 180^\circ$	0 1.30	0° $121^\circ 30'$	2.74 4.84	1.30	2.74	4.84

而利用我們(13)式,得到的結果是 $108 [\text{厘米}]^{-1}$, 和一般承認的實驗数值 $124 [\text{厘米}]^{-1}$, 較為接近。

根据紅外光譜的結果^[61], 气态 1,1,2-三氯代乙烷存在两种异构体, 和我們的理論推測一致。电子衍射証明^[61]分子中两个邻近 Cl 的夹角为 70° , 亦即最稳定异构体的旋轉角 ϕ 为 50° , 和我們理論上推得的結果 $68^\circ 42'$ 及 $51^\circ 18'$ 非常符合, 但对 ΔE 的測定, 紅外^[61]偶极^[61]得到的数值从 2.3 千卡直到 4 千多卡, 还未十分肯定, 我們的計算值則是 1.60 千卡/克分子。

关于 1,1,2,2-四氯代乙烷, 从計算得出的內旋轉异构体的空間排布和實驗数据^[66]对照, 完全符合。 ΔE 的光譜測定值为 0.91—1.10 千卡/克分子, 而我們的計算值是 1.21 千卡/克分子。它与 1,2-二氯代乙烷的数值比較差別虽小, 但极小值間的势垒却有很大不同, 这种差別指出 1,1,2,2-四氯代乙烷电偶矩随温度变化率是較小的。

紅外光譜証明^[62]气态 1,1,2,2-四氟代乙烷为两种內旋轉异构体的混合物, 相当于 ϕ 角等于 180° 的一种較為稳定, 这和我們的理論推測完全一致。

第三类指三种氟、氯代乙烷分子。 $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CCl}_2\text{F}$ 的势函数, 根据电子衍射数据^[67]: $\phi = 59^\circ \pm 4^\circ$, $\Delta E = 0-500$ 卡/克分子。我們采用 $\phi = 60^\circ$ 与 ΔE 的平均值 250 卡/克分子, 求得

$$V(\phi) = 5.97 + 0.11 \cos \phi - 0.06 \cos 2\phi + 5.80 \cos 3\phi. \quad (19)$$

至于 $\text{CClF}_2\text{—CClF}_2$ 和 $\text{CClF}_2\text{—CCl}_2\text{F}$ 势函数与(19)式密切相关,利用(10b)计算 $\cos 3\phi$ 系数,分别选择 $V(\pi)$ 与 $V(60^\circ 1')$ 为零点,从而得到

$$V'(\phi) = 4.62 + 0.11 \cos \phi - 0.06 \cos 2\phi + 4.45 \cos 3\phi, \quad (20)$$

和

$$V''(\phi) = 5.49 - 0.11 \cos \phi + 0.06 \cos 2\phi + 5.41 \cos 3\phi. \quad (21)$$

根据(19),(20)与(21)计算求得的结果,列入表 5.

表 5 氟、氯代乙烷的势函数的极值分布

化 合 物	极 小 值		极 大 值		两极小值间的差别 ΔE (千卡/克分子)	两极小值间势垒 (千卡/克分子)	
	角 度	势能(千卡/克分子)	角 度	势能(千卡/克分子)		小	大
$\text{CCl}_2\text{F—CCl}_2\text{F}$	$\pm 180^\circ$	0	$\pm 119^\circ 50'$	11.75	0.25	11.57	11.75
	$\pm 60^\circ$	0.25	0°	11.82			
$\text{CClF}_2\text{—CClF}_2$	$\pm 180^\circ$	0	$\pm 119^\circ 40'$	9.04	0.26	8.86	9.04
	$\pm 60^\circ$	0.26	0°	9.12			
$\text{CClF}_2\text{—CCl}_2\text{F}$	$\pm 60^\circ 1'$	0	$\pm 120^\circ 14'$	10.93	0.25	10.85	10.93
	$\pm 180^\circ$	0.25	0°	10.85			

电子衍射证明 $\text{CCl}_2\text{F—CCl}_2\text{F}^{[67]}$ 与 $\text{CClF}_2\text{—CClF}_2^{[68]}$ 均含有两种内旋转异构体,一种在 $\phi = 180^\circ$ 附近,另一种在 60° 左右,和我们的理论符合,而 $\text{CClF}_2\text{—CCl}_2\text{F}$ 尚无实验涉及,按照我们的理论,也有两种内旋转异构体,最稳定的一种在 $60^\circ 1'$,次稳定的一种在 180° 处. 这三种分子 ΔE 虽相同,但两极小值间势垒却有很大不同,据推测电偶矩随温度变化率一定按 $\text{CClF}_2\text{—CClF}_2$, $\text{CClF}_2\text{—CCl}_2\text{F}$, $\text{CCl}_2\text{F—CCl}_2\text{F}$ 顺序逐渐变小.

2. 正丁烷与甲基代丁烷

关于正丁烷, 2,3-二甲基丁烷和 2-甲基丁烷的内旋转,讨论的方法和上述情况完全相同. 根据正丁烷的 $\Delta E = 0.8$ 千卡/克分子^[61],并由 1,2-二氯代乙烷实验结果启发,假定正丁烷的次稳定内旋转异构体的角度 $\phi = 70^\circ$,得到正丁烷的内旋转势函数为

$$V(\phi) = 2.57 + 1.67 \cos \phi + 0.97 \cos 2\phi + 1.87 \cos 3\phi, \quad (22)$$

2,3-二甲基丁烷内旋转势函数为

$$V'(\phi) = 2.75 + 1.67 \cos \phi + 0.97 \cos 2\phi + 2.05 \cos 3\phi, \quad (23)$$

2-甲基丁烷内旋转势函数为

$$V''(\phi) = 2.67 - 1.67 \cos \phi - 0.97 \cos 2\phi + 2.04 \cos 3\phi. \quad (24)$$

由(22),(23)和(24)三式,计算出极大与极小值,并将结果列入表 6.

这几类分子,在目前虽还没有气体状态的 ΔE 和 ϕ 角的实验数据,但因电偶矩很小,分子间微弱作用引起的气态和液态间的差别不会太大. 根据液态光谱数据^[70]确定的内旋转异构体的分布情况,和我们理论上得到的完全一致. 而光谱数据确定的 ΔE ,其中以 2-甲基丁烷^[71]的为最大,约 1.5 千卡/克分子; 2,3-二甲基丁烷^[72]的在 1 千卡/克分子以下,正丁烷的 ΔE 约在 0.8 千卡/克分子左右,和我们的理论结果也都符合. 正丁烷和 2,3-

表 6 正丁烷和甲基代丁烷的势函数的极值分布

化 合 物	极 小 值		极 大 值		两个极小值 間的 差別 ΔE (千卡/ 克分子)	两个极小值間的势垒 (千卡/克分子)	
	角 度	势能(千卡/ 克分子)	角 度	势能(千卡/ 克分子)		小	大
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\pm 180^\circ$	0	$\pm 121^\circ$	3.12	0.80	3.12	6.28
	$\pm 70^\circ$	0.80	0°	7.08			
$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \quad \\ (\text{CH}_3)_2 \quad (\text{CH}_3)_2 \end{array}$	$\pm 180^\circ$	0	$\pm 120^\circ 50'$	3.48	0.81	3.48	6.63
	$\pm 69^\circ 10'$	0.81	0°	7.44			
$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ (\text{CH}_3)_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\pm 49^\circ 30'$	0	$\pm 119^\circ 30'$	6.03	1.33	2.07	6.03
	$\pm 180^\circ$	1.33	0°	2.07			

二甲基丁烷的 ΔE 虽然相同,但极小值間势垒却有所不同,这个差别一定会在光谱随温度变化的情况中显示出来。計算結果指出,每类分子两个极小值間的势垒差别均大,当液体冷凝为晶体时,2-甲基丁烷将成为相当于 $\phi = 49^\circ 30'$ 的内旋轉异构体,其他两类都将成为相当于 $\phi = 180^\circ$ 的内旋轉异构体。

3. 氯代丁烷与氯、甲基代丁烷

本类三种分子的内旋轉势函数,由 $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 的 $\Delta E = 1.30$ 千卡/克分子的实验值^[73],及其与 $\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 和 $\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 的关联性,假定 $\phi = 70^\circ$, $V_3^{(\text{C}-\text{C}, \text{C}-\text{Cl})} = [V_3^{(\text{C}-\text{Cl}, \text{C}-\text{Cl})} \cdot V_3^{(\text{C}-\text{C}, \text{C}-\text{C})}]^{1/2}$, 依次求得

$$V(\phi) = 4.14 + 2.69 \cos \phi + 1.56 \cos 2\phi + 3.01 \cos 3\phi, \quad (25)$$

$$V'(\phi) = 5.51 + 2.69 \cos \phi + 1.56 \cos 2\phi + 4.38 \cos 3\phi, \quad (26)$$

$$V''(\phi) = 4.60 - 2.69 \cos \phi - 1.56 \cos 2\phi + 3.63 \cos 3\phi. \quad (27)$$

根据(25), (26), (27)三式,將計算的結果列入表 7。

表 7 氯代丁烷与氯、甲基代丁烷的势函数的极值分布

化 合 物	极 小 值		极 大 值		两个极小值 間的 差別 ΔE (千卡/ 克分子)	两个极小值間的势垒 (千卡/克分子)	
	角 度	势能(千卡/ 克分子)	角 度	势能(千卡/ 克分子)		小	大
$\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	$\pm 180^\circ$	0	$\pm 120^\circ 57'$	5.03	1.26	5.03	10.14
	$\pm 70^\circ$	1.26	0°	11.40			
$\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3) \\ \quad \\ \text{Cl}_2 \quad \text{Cl}_2 \end{array}$	$\pm 180^\circ$	0	$\pm 120^\circ 37'$	7.76	1.39	7.76	12.75
	$\pm 67^\circ$	1.39	0°	14.14			
$\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ \text{Cl}_2 \quad \text{Cl} \end{array}$	$\pm 50^\circ 37'$	0	$\pm 119^\circ 26'$	10.36	2.10	3.98	10.36
	$\pm 180^\circ$	2.10	0°	3.98			

四氯化碳溶液的实验測定^[73]指出 $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 为邻位,对位两种内旋轉异构体的混合物,和我們的理論符合。計算得出这类分子异构体具有 1—2 千卡异构能差 ΔE , 当其变成液体时,由于分子間的作用加强,必然会引起混合物中两种异构体比率的变化, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 与 $\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 邻位异构体含量减小,而

$C(CH_3)Cl_2-C(CH_3)_2Cl$ 的含量增加。冷却成为固体时,将只有一种稳定异构体存在,前者均相当于 ϕ 角为 180° ,后者则相当于 ϕ 角为 $50^\circ 37'$ 。

五、第三种基本类型

这类分子的內旋轉,实验上尚缺乏研究,分析它們与第二种基本类型的分子间的联系,例如 $CClFH-CClFH$ 与 CCl_2F-CCl_2F , CF_2H-CF_2H , CH_2Cl-CH_2Cl 的联系, $C(CH_3)ClH-C(CH_3)ClH$ 与 $C(CH_3)_2Cl-C(CH_3)_2Cl$, CCl_2H-CCl_2H , $CH_2(CH_3)-CH_2(CH_3)$ 的联系,便可进行理論探討。 $CClFH-CClFH$ 与 $C(CH_3)ClH-C(CH_3)ClH$ 有旋光性异构体,分为內旋消式与活性式,它們各有其自己的內旋轉异构体。討論內旋消式分子时,选择两个 $C-C-D$ 平面間的夹角为 ϕ (见图 5),根据前文^[3]証明, (10) 式中的系数 V_0, V_1, V_2, V_3 与 CD_2A-CD_2A , CA_2B-CA_2B , 及 CB_2D-CB_2D 的势函数系数 $V_{0i}, V_{1i}, V_{2i}, V_{3i} (i=1, 2, 3)$ 間关系为

$$V_1 = \frac{1}{2} (V_{11} + V_{12} + V_{13}), \quad V_2 = \frac{1}{2} (V_{21} + V_{22} + V_{23})$$

V_0 无关紧要, V_3 可用 (9b) 式去計算,利用这些关系,分別求得 $CClFH-CClFH$ 与 $C(CH_3)ClH-C(CH_3)ClH$ 內旋消式的势函数为

$$V(\phi) = 4.21 + 1.53 \cos \phi + 0.59 \cos 2\phi + 3.27 \cos 3\phi, \quad (28)$$

和

$$V(\phi) = 4.00 + 3.10 \cos \phi + 1.74 \cos 2\phi + 2.64 \cos 3\phi. \quad (29)$$

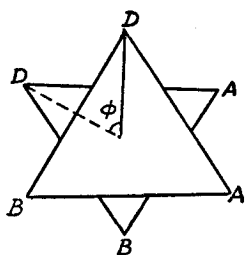


图 5

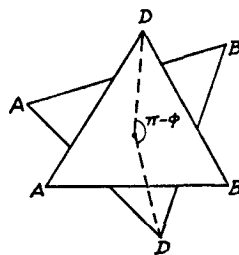


图 6

討論內旋活性式分子时,选择两个 $C-C-D$ 平面間的夹角为 $180^\circ - \phi$ (见图 6),容易証明(11), (12) 中的 V_0 与 V_3 和(10)中 V_0 与 V_3 相等,惟 V_3 的符号相反,其余系数存在的关系为

$$V_1 = \frac{1}{2} (2V_{12} - V_{11} - V_{13}), \quad V_2 = \frac{1}{2} (V_{21} + V_{23} - 2V_{22}),$$

$$V'_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} (V_{13} - V_{11}), \quad V'_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} (V_{23} - V_{21}).$$

利用这些关系,并将算出的 V_1, V_2, V'_1, V'_2 数值代入 (11), 即得 $CClFH-CClFH$ 与 $C(CH_3)ClH-C(CH_3)ClH$ 的內旋活性式 1 的势函数为

$$V_1(\phi) = 4.21 + 0.14 \cos \phi + 0.15 \cos 2\phi - 3.27 \cos 3\phi + 1.51 \sin \phi + 0.87 \sin 2\phi, \quad (30)$$

和

$$V_1(\phi) = 2.88 - 0.34 \cos \phi + 0.33 \cos 2\phi - 2.64 \cos 3\phi + 0.73 \sin \phi + 0.52 \sin 2\phi. \quad (31)$$

代入(12)得到内旋活性式 2 的势函数为

$$V_2(\phi) = 4.21 + 0.14 \cos \phi + 0.15 \cos 2\phi - 3.27 \cos 3\phi - 1.51 \sin \phi - 0.87 \sin 2\phi, \quad (32)$$

和

$$V_2(\phi) = 2.88 - 0.34 \cos \phi + 0.33 \cos 2\phi - 2.64 \cos 3\phi - 0.73 \sin \phi - 0.52 \sin 2\phi. \quad (33)$$

根据(28), (29), (30), (31), (32), (33)六式, 计算出它们极大和极小值, 并将求得的结果列入表 8 与表 9.

表 8 CClFH—CClFH 的势函数的极值分布

化 合 物	极 小 值		极 大 值		两个极小值 间差别 ΔE (千卡/克分子)	两个极小值间的势垒 (千卡/克分子)	
	角 度	势能(千卡/ 克分子)	角 度	势能(千卡/ 克分子)		小	大
内 旋 消 式	$\pm 180^\circ$	0	$\pm 119^\circ 27'$	6.43	1.32	6.43	8.28
	$\pm 64^\circ 37'$	1.32	0°	9.60			
内 旋 活 性 式 1	$-6^\circ 25'$	0.83	-180°	7.49	0.83	5.22	7.49
	$-116^\circ 27'$	0	$-60^\circ 10'$	5.22			
内 旋 活 性 式 2	$6^\circ 25'$	0.83	180°	7.49	0.83	5.22	7.49
	$116^\circ 27'$	0	$60^\circ 10'$	5.22			

表 9 C(CH₃)ClH—C(CH₃)ClH 的势函数的极值分布

化 合 物	极 小 值		极 大 值		两个极小值 间差别 ΔE (千卡/克分子)	两个极小值间的势垒 (千卡/克分子)	
	角 度	势能(千卡/ 克分子)	角 度	势能(千卡/ 克分子)		小	大
内 旋 消 式	$\pm 180^\circ$	0	$\pm 121^\circ$	3.54	1.41	3.54	10.07
	$\pm 72^\circ 49'$	1.41	0°	11.48			
内 旋 活 性 式 1	$-3^\circ 30'$	0.16	-180°	6.19	0.16	4.10	6.19
	$-114^\circ 7'$	0	$-60^\circ 8'$	4.10			
内 旋 活 性 式 2	$3^\circ 30'$	0.16	180°	6.19	0.16	4.10	6.19
	$114^\circ 7'$	0	$60^\circ 8'$	4.10			

计算表明 CClFH—CClFH 和 C(CH₃)ClH—C(CH₃)ClH 内旋消式分子均有两种内旋异构体, 最稳定的一对在 180° , 次稳定的一种分别位于 $64^\circ 37'$ 和 $72^\circ 49'$. 至于内旋活性式分子, 则有四种内旋异构体, 其中活性式 1 与活性式 2 的 ϕ 角, 方向相反而能量相等, 异构能差 ΔE 都很小, 前者为 0.83 千卡/克分子, 后者为 0.16 千卡/克分子, 可以猜想在气态或液态的平衡混合物中, 异构体的相对含量不会有多大差别.

参 考 文 献

- [1] Mizushima, S. Structure of Molecules and Internal Rotation (1954).
- [2] Pitzer, K. S. *J. Chem. Phys.* **5** (1937), 469.
- [3] 唐敦庆, 化学学报, **20**, (1954) 46.
- [4] Wilson, E. B. Jr. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **43** (1957), 816.

- [5] Pauling, L. *Proc. Acad. Natl. Science U.S.A.*, **44**, No. 2, (1958), 211.
- [6] 唐敦庆, 薛志元, 东北人民大学自然科学学报, 1957 年第二期.
- [7] Kistiakowsky, G. B. Lacher J. R. and Stitt, F. *J. Chem. Phys.* **6** (1938), 407. 7, 289, 1939. Smith, D. C. Saunders, R. A. Nielsen J. R. and Ferguson, E. E. *J. Chem. Phys.* **20** (1952), 847.
- [8] Luft, N. W. *J. Phys. Chem.*, **59** (1955), 92—3.
- [9] Smith, D. C. Brown, G. N. Nielsen, J. R. Smith R. M. and Liang, C. Y. *J. Chem. phys.*, **20**, (1952) 473, Dailey, B. P. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **55**, (1952), 915.
- [10] Mann D. E. and Pitzer, E. K. *J. Chem. Phys.*, **21** (1953), 1111. Pace E. L. and Aston, J. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, (1948), 566.
- [11] Mizushima, S. Morino, Y. Simanouchi T. and Kuratani, K. *J. Chem. Phys.* **17** (1944), 838.
- [12] Pitzer, K. S. Holenberg, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, (1953), 2219. Gutowsky H. S. and Levine, H. B. *J. Chem. Phys.* **18** (1950), 1297.
- [13] Herschbach, D. R. *J. Chem. Phys.*, **25** (1956), 358—9.
- [14] Wagner, Dailey and Solimene, *J. Chem. Phys.* **26** (1957), 1593. Wagner, Solimene and Dailey, *J. Chem. Phys.* **23** (1955), 599.
- [15] Nielsen, J. R. Liang, C. Y. Smith D. C. and Alpert, M. *J. Chem. Phys.*, **21** (1953), 1070.
- [16] Aston, J. G. Wills P. E. and Zolki, T. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955), 3939—41. (1955), 804—5.
- [17] Nielsen, J. R. Liang, C. Y. Smith D. C. and Smith, R. M. *J. Chem. Phys.* **21** (1953), 383.
- [18] Kilb R. W. and Pierce, L. *J. Chem. Phys.* **27** (1957), 108. Kivelson, D. *J. Chem. Phys.*, **22** (1954), 1733.
- [19] Sheridan J. and Gordy, W. *J. Chem. Phys.* **19** (1951), 965. Minden, Mays and Dailey, *Phys. Rev.*, **78** (1956), 347A. Minden H. and Dailey, B. P. *Phys. Rev.* **82** (1951), 338A.
- [20] Pierce, L. *J. Chem. Phys.* **29** (1958), 383.
- [21] Swalen J. D. and Stoicheff, B. P. *J. Chem. Phys.* **28** (1958), 671.
- [22] (a) Lide, D. R. Jr and Mann, D. E. *J. Chem. Phys.* **27** (1957), 868.
(b) Волькенштейн, М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей, (1959), 64.
- [23] Siegal, S. *J. Chem. Phys.* **27** (1957), 989.
- [24] Aston J. G. and Szasz, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **67** (1945), 324.
- [25] Sinnott, K. *Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II.* **1**, (1956), 198. Sinnott, K. M. *J. Chem. Phys.* **34** (1961), 851.
- [26] Kilb, R. W. Lin C. C. and Wilson, E. B. *J. Chem. Phys.* **26** (1957), 1695. Pitzer K. S. and Weltner, W. Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **71** (1949), 2842.
- [27] Pierce, L. *Bull. Am. Phys. Soc.* **1** (1956), 198.
- [28] Krisher, L. C. *J. Chem. Phys.*, **33** (1960), 1237.
- [29] Swalen J. D. and Herschbach, D. R. *J. Chem. Phys.*, **27** (1957), 100. Herschbach D. R. and Swalen, J. D. *J. Chem. Phys.*, **29** (1958), 761.
- [30] Tabor, W. J. *J. Chem. Phys.*, **27** (1957), 974. Weltner, W. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955), 3941.
- [31] Lerner R. G. and Dailey, B. P. *J. Chem. Phys.*, **26** (1957), 678.
- [32] Smith, *J. Chem. Phys.* **20** (1950), 847.
- [33] Aston, J. G. *Disc. Faraday Soc.* **10** (1951), 73.
- [34] Luft, N. W. *J. Chem. Phys.* **22** (1954), 1814.
- [35] Schumann S. C. and Aston, J. G. *J. Chem. Phys.* **6** (1938), 480. Barrow, G. M. *J. Chem. Phys.* **20** (1952), 1939.
- [36] Schumann S. C. and Aston, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938), 985.
- [37] Oriani R. A. and Smyth, C. P. *J. Chem. Phys.*, **17** (1949), 1174.
- [38] Krisher L. C. and Wilson, E. B. *J. Chem. Phys.*, **31** (1959), 882. Krisher, L. C. *J. Chem. Phys.*, **33** (1960), 304.
- [39] Swalen J. D. and Herschbach, D. R. *J. Chem. Phys.*, **27**, July, (1957).
- [40] Pitzer, K. S. *J. Chem. Phys.*, **12** (1944), 310. Kemp and Egan, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938), 1521.
- [41] Aston J. G. Kennedy R. M. and Schumann, S. C., *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 2059. Lide, D. R. *J. Chem. Phys.*, **29** (1958), 914.
- [42] Aston J. G. and Messerly, G. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936), 2354. Pitzer, K. S. *J. Chem. Phys.*, **5** (1937) 473. Pitzer, K. S. *Chem. Rev.* **27**, (1940) 39.
- [43] Gordon and Gianque, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, (1948) 1506.
- [44] Schumann, S. C. Aston J. C. and Sagerkahn, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **64** (1942) 1039.
- [45] Young, J. Petruskass, A. A. *J. Chem. Phys.*, **25** (1956) 943.

- [46] Howlett, K. E. *J. Chem. Soc.*, (1955) 1784—9.
- [47] Schumann S. C. and Aston, J. C. *J. Chem. Phys.*, **6** (1938) 485.
- [48] Dailey B. P. and Felsing, W. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **65** (1943) 42—44. Pitzer, K. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **63** (1941) 2413.
- [49] Messerly G. H. and Kennedy, R. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **62** (1940) 2988.
- [50] Guttman L. and Pitzer, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **67** (1945) 324. Aston J. G. and Szasz, G. J. *Chem. Phys.*, **14** (1946) 67.
- [51] Kilpatrick and Pitzer, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **37**, (1946) 163. **38** (1947) 191, Aston, Szasz, Wolley and Brickweddle, *J. Chem. Phys.* **14** (1946) 67.
- [52] Schumann S. C. and Aston, J. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938) 985.
- [53] Crawford B. L. and Rice, W. W. *J. Chem. Phys.*, **7** (1939) 437. Kistiakowsky G. B. and Rice W. W. *J. Chem. Phys.*, **8** (1940) 618. Osbarne, D. W. Garner C. S. and Yost, D. M. *J. Chem. Phys.*, **8** (1940) 131.
- [54] Lide, D. R. Jr. and Mann, D. E. *J. Chem. Phys.*, **29** (1958) 914.
- [55] Pierce, L. *J. Chem. Phys.*, **31** (1959) 547.
- [56] Pierce L. and Petersen, D. H. *J. Chem. Phys.* **33** (1960) 911.
- [57] Aston, J. G. Kennedy R. M. and Messerly, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 2343.
- [58] Wierl, R. *Ann. Physik*, **13** (1932) 453. Yamaguchi, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res.* **40** (1943) 417. Shimanouchi, T. Tsuruta H. and Mizushima, S. *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo* **42** (1944) 51. Bernstein, H. J. *J. Chem. Phys.*, **17** (1949) 258.
- [59] Ainsworth, J. Karle, J. *J. Chem. Phys.*, **20** (1952) 425.
- [60] Peter Klaboe and Rud J. Nielsen, *J. Chem. Phys.*, **32** (1960) 899.
- [61] Gwinn W. G. and Pitzer K. S. *J. Chem. Phys.*, **16** (1948) 303.
- [62] Bernstein, H. J. *J. Chem. Phys.*, **17** (1949) 262.
- [63] Kuratani K. and Mizushima, S. *J. Chem. Phys.*, **22** (1954) 1403—5.
- [64] Turkevich, A. and Beach, J. Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **61** (1939) 3127.
- [65] Thomas J. R. and Gwinn, W. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **71** (1949) 1793, 2785.
- [66] Langseth A. and Bernstein, H. J. *J. Chem. Phys.*, **8** (1940) 410. Kagarise R. E. and Rank D. H. *Trans. Farad. Soc.*, **48** (1952) 394.
- [67] Wasaki, I. *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **30** (1957) 230.
- [68] Wasaki, I. *J. Chem. Phys.*, **22** (1954) 959.
- [69] Mizushima, S. Morino, Y. and Nakamura, S. *Sci. pap. Inst Phys. Chem. Res. Tokyo.*, **37** (1940) 205. Szasz, G. J. Sheppard N. and Rank, D. H. *J. Chem. Phys.*, **16** (1948) 704.
- [70] Axford D. W. E. and Rank, D. H. *J. Chem. Phys.*, **18** (1950) 51.
- [71] Sheppard N. and Szasz, G. J. *J. Chem. Phys.*, **18** (1950) 145.
- [72] Szasz G. J. and Sheppard, N. *J. Chem. Phys.*, **17** (1949) 93. Brown J. K. and Sheppard, N. *J. Chem. Phys.*, **19** (1951) 976.
- [73] Buckingham, R. A. *Proc. Roy. Soc. A* **168**, (1938) 264.

POTENTIAL FUNCTIONS OF RESTRICTED INTERNAL ROTATIONS OF MOLECULES

TANG AU-CHIN, CHEN SIH-YUAN

ABSTRACT

Certain molecules, which are intimately related, have been classified into three types according to the general characteristics with respect to the internal rotation. By symmetry analysis of these three types of molecules the general forms of potential functions have been obtained. Applying the results obtained, and the additive property of interaction energies between chemical bonds, we have calculated the potential functions of 85 molecules. All the calculated results agree well with the experimental data. Besides, the number of isomers of internal rotation and the stable configurations in relation to both the meso and the active forms of two molecules $\text{CClFH}-\text{CClFH}$ and $\text{C}(\text{CH}_3)\text{ClH}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{ClH}$ have been predicted.