Uzbek Journal of Physics

Vol.22(№3) 2020 PP.182-187

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО РАЗНООБРАЗИЯ ДИМЕРОВ ПРОПАНОЛА

И. Дорошенко, Е. Васкивский

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

Л. Мейлиев, Б. Куйлиев

Каршинский государственный университет, Карши, Узбекистан, bahromq@rambler.ru
(Получена 17.12.2019)

Мақолада пропанол молекуласининг бўлиши мумкин бўлган бешта конформациясини ҳамда водород-боғланишли димерини квант-кимёвий моделлаштириш натижалари келтирилган. Олинган тузилмаларнинг энергетик параметрлари ва оптимал геометрияси ҳисобланган. Димерни нисбатан барқарор бўлган конформацияси аниқланган ва бунинг учун инфрақизил ютилиш спектри ҳисобланган.

В статье приведены результаты квантовохимического моделирования пяти возможных конформеров молекулы пропанола, а также их водород-связанных димеров. Рассчитаны оптимальные геометрические и энергетические параметры полученных структур. Определены наиболее устойчивые конформации димеров, для которых рассчитаны спектры инфракрасного поглощения.

In the paper, the results of quantum-chemical simulation of five possible conformers of a propanol molecule, as well as of their hydrogen-bonded dimers are presented. Optimal geometry and energy parameters of the structures obtained are calculated. The most stable conformations of the dimers are determined, for which the infrared absorption spectra are calculated.

I. ВВЕДЕНИЕ

Молекулы пропанола (или пропилового спирта, структурная формула которого имеет вид CH_3-CH_2-CH_2-OH), как и молекулы других одноатомных спиртов, способны образовывать агрегаты вследствие возникновения между ними межмолекулярной водородной связи [1]. Однако вопрос о размерах и структурных особенностях молекулярных кластеров в спиртах до сих пор остается открытым, инициируя всё новые экспериментальные и теоретические исследования систем с межмолекулярными водородными связями [1-7]. В то же время молекулам спиртов свойственна поворотная изомерия – свойство формировать различные устойчивые конформации молекул. Это обусловлено возможностью вращения атомов вокруг химических связей. Для спиртов характерны только 3 вида изомерии двугранных углов – существование транс (≈180°), гош (≈60°) и гош' (≈–60°) конформеров. Общее количество возможных структур может быть рассчитано по формуле 3^N, где N – количество структурных двугранных углов в молекуле. В молекуле пропанола такими углами являются CCCO и CCOH. Таким образом, общее количество возможных конформеров молекулы пропанола – 9 [3, 4].

В то время как процессы агрегации молекул спиртов меньших размеров (таких как метанол и этанол) изучены достаточно хорошо (см., н-р, [2, 5-7]),

исследованиям пропанола посвящено значительно меньше работ [3, 4, 8-10], несмотря на то, что этот спирт очень широко применяется в различных отраслях. Конформационные свойства пропанола исследовались в ультразвуковых пучках [4, 11] и в низкотемпературных матрицах [4, 10], в жидкой и газообразной фазах [3], в растворах CCl_4 при низких концентрациях [12]. Такие исследования могут быть полезны при решении конкретных вопросов: определении молекулярной структуры, спектроскопических постоянных и электрических свойств молекул, при решении прикладных задач структурной и физической химии, промышленной технологии, физики лазеров и т.д. Одним из наиболее информативных методов исследования систем с водородной связью является колебательная спектроскопия [13, 14], а стремительный рост мощностей вычислительной техники открывает новые возможности для применения квантовохимического моделирования для изучения конформационного состава и кластерной структуры одноатомных спиртов.

В данной работе описаны результаты квантовохимического моделирования структуры и энергетических параметров различных конформеров молекулы пропанола, а также их возможных водород-связанных димеров.

II. ОПИСАНИЕ МЕТОДА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Квантовохимические расчеты, представленные в данной работе, были выполнены с использованием программного обеспечения Gaussian 09 [15]. Для визуализации и определения геометрии использовались программы GaussView [16] и Avogadro [17]. Квантовохимическое моделирование оптимальной геометрии различных конформеров молекулы пропанола выполнялось методом DFT с использованием функционала B3LYP и базисного набора cc-pVTZ.

Как упоминалось выше, молекула пропанола может иметь 9 различных конфигураций. Каждый конформер обозначается с помощью символьного кода с использованием общепринятой схемы по двугранным углам CCCO и CCOH большой и маленькой буквами T, t для транс, G, g для гош и G′, g′ для гош′ конформеров [11, 18, 19]. Таким образом, 9 конформеров пропанола – это Tt, Tg, Tg′, Gt, Gg, Gg′, G′t, G′g, G′g′. Четыре пары из них (Tg и Tg′, Gt и G′t, Gg и Gg′, G′g и G′g′) являются энантиомерами, т.е. зеркальным отображением друг друга, поэтому их энергетические и оптические параметры одинаковы. Исходя из этого, мы будем рассматривать только 5 действительно разных конформеров пропанола: Tt (двугранный угол для CCCO и CCOH равен 180°), Tg (CCCO = 180°, CCOH = 60°), Gt (CCCO = 60°, CCOH = 180°), Gg (CCCO = 60°, CCOH = 60°), Gg′ (CCCO = 60°, CCOH = –60°).

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассчитанные оптимальные геометрии пяти конформеров молекулы пропанола показаны ниже на рис. 1.

Как показывают результаты расчетов, наиболее устойчивой является Gt конформация, поскольку её энергия оказалась минимальной. Эти результаты хорошо согласуются с данными работ [4, 11].

При формировании водород-связанного димера одна молекула пропанола выступает донором протона, т.е. гидроксильная группа этой молекулы непосредст-

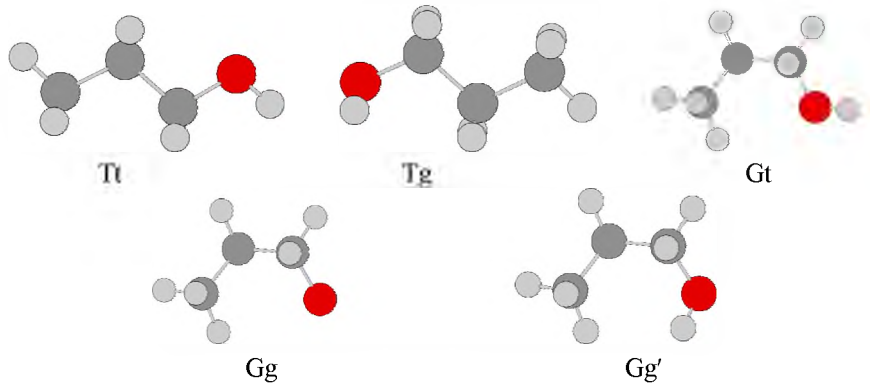


Рис. 1. Оптимальные геометрии конформеров пропанола: Tt, Tg, Gt, Gg, Gg′.

венно задействована в образовании водородной связи, а другая молекула – акцептором, и её OH группа остается свободной. На том же уровне теории (DFT B3LYP/cc-pVTZ) было проведено квантовохимическое моделирование энергетически оптимальной геометрии 25 возможных димеров пропанола. Каждый конформер 5 раз использовали в качестве донорной молекулы и 5 раз в качестве акцепторной. Для определения степени устойчивости полученных димерных структур были рассчитаны значения энергии водородной связи для каждого димера. Чем больше абсолютное значение энергии взаимодействия, тем выше вероятность существования данного кластера. Наиболее устойчивым димером оказался Gg'–Tg, т.е. структура, в которой в роли акцептора протона выступает конформер Gg', а в роли донора – конформер Tg. Оптимизированная геометрия димера Gg'–Tg показана на рис. 2.

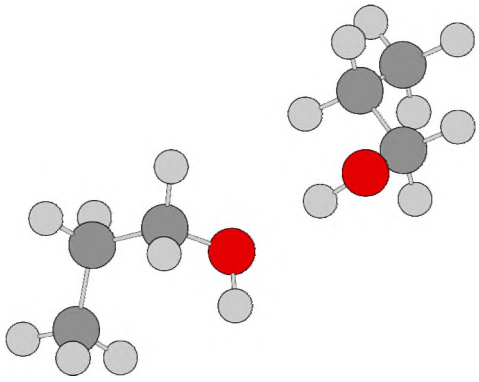


Рис. 2. Оптимизированная геометрия наиболее устойчивого димера пропанола (Gg' Tg).

Поскольку для определения вероятности существования того или иного кластера важны не абсолютные значения их энергий связи, а относительные, рассмотрим разности между энергиями водородной связи различных конформаций димеров и соответствующей энергией наиболее устойчивого димера Gg'–Tg. Эти значения приведены в табл. 1.

Таблица 1. Рассчитанные разности энергий димеров пропанола ΔE.

Энергия взаимодействия, кДж/моль		Акцептор				
		Tt	Tg	Gt	Gg	Gg'
Донор	Tt	4.71	9.68	11.36	9.19	8.33
	Tg	3.69	8.78	10.91	8.02	0
	Gt	11.34	9.31	10.78	8.67	8.15
	Gg	10.61	8.15	3.07	7.71	7.29
	Gg'	9.88	0.62	3.69	7.21	5.92

Как видно из табл. 1, наиболее устойчивыми структурами (энергия связи которых отличается от энергии димера с наибольшей энергией Gg'-Tg не более, чем на 4 кДж/моль) являются Tg-Gg' ($\Delta E = 0.62$ кДж/моль), Gt-Gg ($\Delta E = 3.07$ кДж/моль), Tt-Tg ($\Delta E = 3.69$ кДж/моль) и Gt-Gg' ($\Delta E = 3.69$ кДж/моль). На рис. 3 показаны оптимальные геометрии этих димеров.

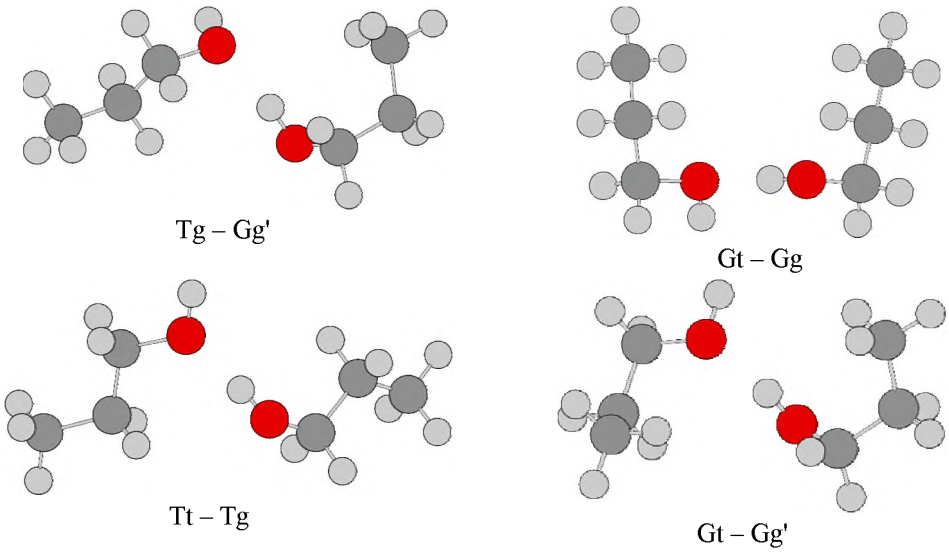


Рис. 3. Рассчитанные оптимальные геометрии димеров пропанола: Tg-Gg′, Gt-Gg, Tt-Tg и Gt-Gg′.

Для перечисленных выше пяти наиболее вероятных димеров были рассчитаны частоты колебательных полос в спектрах инфракрасного поглощения, используя то же приближение (DFT B3LYP/cc-pVTZ). Поскольку спектральная область валентных колебаний гидроксильной группы в спиртах наиболее чувствительна к образованию между молекулами водородной связи [1, 5, 6, 10], рассмотрим полученные значения частот валентных колебаний свободной и связанной ОН групп в димерах пропанола. Результаты расчетов спектров ИК поглощения различных конфигураций димеров пропанола (без применения масштабирующего

множителя) приведены в табл. 2, где представлены значения частот валентных ОН колебаний акцепторной молекулы (свободная ОН группа) $\nu_{акц}$ и частоты валентных ОН колебаний донорной молекулы (связанная ОН группа) $\nu_{дон}$, а также расстояние между этими полосами (величина расщепления) $\Delta\nu$.

Таблица 2. Рассчитанные спектры ИК поглощения димеров пропанола.

Конфигурация димера	$\nu_{акц}$, см$^{-1}$	$\nu_{дон}$, см$^{-1}$	$\Delta\nu$, см$^{-1}$
Gg' – Tg	3813.9	3577.1	236.8
Tg – Gg'	3801.2	3587.2	214.0
Gt – Gg	3813.2	3574.8	238.4
Tt – Tg	3817.3	3578.5	238.8
Gt – Gg'	3816.5	3585.9	230.6

Как видно из табл. 2, частоты валентных колебаний свободных гидроксильных групп лежат в дипазоне от 3801.2 см$^{-1}$ до 3817.3 см$^{-1}$. Частоты валентных колебаний связанных ОН групп – в диапазоне от 3574.8 см$^{-1}$ до 3587.2 см$^{-1}$. Таким образом, дисперсия частот акцепторной молекулы в димере составляет 16.1 см$^{-1}$, а донорной молекулы – 12.4 см$^{-1}$. Интересно отметить, что наименьшее расстояние между двумя спектральными полосами (214 см$^{-1}$) имеет димер Tg-Gg', причем именно для этого димера частота колебаний связанных гидроксильных групп имеет самое высокое значение из всех рассмотренных димеров (3587.2 см$^{-1}$), а частота колебаний свободного гидроксила – самое низкое (3801.2 см$^{-1}$).

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитаны оптимальные геометрии и энергии пяти разных конформеров молекулы пропанола, поскольку из 9 возможных конформеров 4 пары являются энантиомерами. Наиболее энергетически выгодным оказался конформер Gt.

По рассчитанным значениям энергии водородной связи из 25 возможных димеров пропанола найдены 5 наиболее вероятных конформаций димеров: Gg'-Tg, Tg-Gg', Gt-Gg, Tt-Tg и Gt-Gg'. Для этих конформаций были рассчитаны спектры ИК поглощения. Показано, что разброс частот валентных колебаний гидроксильной группы, которая непосредственно задействована в образовании водородной связи между молекулами, составляет 12.4 см$^{-1}$, а для гидроксильной группы второй молекулы в димере, которая остается несвязанной, этот разброс равен 16.1 см$^{-1}$.

Обычно результаты квантовохимического моделирования колебательных спектров принято сравнивать с экспериментально зарегистрированными спектрами этих же веществ с целью более точной интерпретации экспериментальных данных. Таким образом, полученные нами значения частот колебательных полос различных конформеров кластеров пропанола можно было бы использовать для определения конформационного состава образцов, исследуемых методом колебательной спектроскопии. Однако, зачастую разрешение зарегистрированных спектров не позволяет различить полосы, расстояние между которыми не превышает 10 см$^{-1}$. Для этих целей необходимо записывать спектры с достаточно высоким разрешением.

Поскольку мы знаем контуры полос инфракрасных (ИК) спектров и спектров комбинационного рассеяния (КР), они являются в настоящее время одними из основных источников информации о колебательно-вращательных энергетических состояниях молекул, о внутри- и межмолекулярных взаимодействиях, о молекулярных релаксационных процессах в веществе. Особенно информативны в этом отношении контуры полос ИК спектров. Однако извлечение этой информации – весьма сложная задача. Связано это с тем, что экспериментальные и теоретические исследования вопроса еще далеко не завершены. Сложившаяся ситуация указывает на необходимость дальнейшего изучения ИК спектров молекулярных кластеров. Такие исследования могут быть полезны при решении конкретных вопросов: определении молекулярной структуры, спектроскопических постоянных и электрических свойств молекул, при решении прикладных задач структурной и физической химии, промышленной технологии, физики лазеров и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Дорошенко, Г. Пицевич, В. Шаблинскас. Кластерная структура жидких спиртов: исследование методами колебательной спектроскопии (Saarbrucken, Germany, Lambert Academic Publishing, 2012).
2. J.R. Dixon, W.O. George, Md.F. Hossain, Rh. Lewis, J.M. Price, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions **93**, 3611 (1997).
3. Y. Yu, Y. Wang, N. Hu, K. Lin, X. Zhou, S. Liu, Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 10563 (2016).
4. T.N. Wassermann, M.A. Suhm, P. Roubin, S. Coussan, J. Mol. Struct. **1025**, 20 (2012).
5. И.Ю. Дорошенко, ФНТ **37**, 764 (2011).
6. G.A. Pitsevich, A.E. Malevich, E.N. Kozlovskaya, U.U. Sapeshko. J. Spectrosc. Dyn. **4,** 25 (2014).
7. M.M. Hoffmann, M.S. Conradi, J. Phys. Chem. B **102**, 263 (1998).
8. T. Lotta, J. Murto, M. Räsänen, A. Aspiala, Chem. Phys. **86**, 105 (1984).
9. S. Jarmelo, N. Maiti, V. Anderson, P.R. Carey, R. Fausto, J. Phys. Chem. A **109**, 2069 (2005).
10. I.Yu. Doroshenko, V. Balevicius, G.A. Pitsevich, K. Aidas, V. Sablinskas, V.E. Pogorelov, ФНТ **40**(12), 1384 (2014).
11. T.N. Wassermann, P. Zielke, J.J. Lee, C. Cézard, M.A. Suhm, J. Phys. Chem. A **111** (31), 7437 (2007).
12. K. Beć, Y. Futami, M.J. Wójcik, Y. Ozaki, Phys. Chem. Chem. Phys. **18** (19), 13666 (2016).
13. B.T. Kuyliev, N.D. Orlova, L.A. Pozdnyakova, L.O. Meyliev, M.A. Rahmonova, Zh.N. Huzhamberdieva, Ukr. J. Phys. **59** (3), 222 (2014).
14. Б.Т. Куйлиев, А. Жумабоев, Л.О. Мейлиев, М.А. Рахмонова, Ж.Н. Хужамбердиева, К. Давронов. Узб. физ. журнал **18**(5), 355 (2016).
15. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, et al., Gaussian 09. Revision D.01 (2009).
16. R. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, Gauss View, Version 5 (2009).
17. M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G.R. Hutchison, J. Chem. Inform. **4** (1), 17 (2012).
18. D. Katsikadakos, Y. Hardalupas, A.M.K.P. Taylor, P.A. Hunt, Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 9615 (2012).
19. Ye. Vaskivskiy, Ye. Chernolevska, A. Vasylieva, V. Pogorelov, R. Platakyte, J. Stocka, I. Doroshenko, J. Mol. Liq. **278**, 362 (2019).