

Исследование конформационных свойств пропанола методами квантово-химического моделирования

Л.О. Мейлиев*

Каршинский государственный университет, Кучабог 17, 180117, Карши, Узбекистан

Получена 21.10.2020

* Corresponding author: e-mail: laziz1974@mail.ru, Phone: +998 91 263 51 07

Методом DFT (теории функционала плотности) в приближении B3LYP/сс-pVTZ выполнено квантово-химическое моделирование конформационных свойств молекулы пропанола. Проведено полное сканирование поверхности потенциальной энергии молекулы пропанола, найдены все возможные её конформации. Определены пары энантиомеров, найдены высоты энергетических барьеров между различными конформерами. Рассчитаны оптимальные геометрические структуры, дипольные моменты и энергии различных конформеров пропанола.

Ключевые слова: молекула, конформация, пропанол, спектр, структура, энергетический барьер, колебательный спектр, фазовые состояния, релаксация, диполь.

DFT (density functional theory) method in the B3LYP/сс-pVTZ approximation is used to perform quantum-chemical simulation of conformational properties of the propanol molecule. A complete scan of the potential energy surface of the propanol molecule was carried out, and all its possible conformations were found. Pairs of enantiomers were determined, and the heights of energy barriers between different conformers were found. The optimal geometric structures, dipole moments and energies of various propanol conformers have been calculated.

Keywords: molecule, conformation, propanol, spectrum, structure, energy barrier, vibrational spectrum, phase states, relaxation, dipole.

I. Введение

Как известно, молекулы одноатомных спиртов (за исключением метанола) могут находиться в различных устойчивых конформациях, которые возникают вследствие возможности свободного вращения определенных групп атомов вокруг химических связей С-С и С-О [1-3]. В молекуле пропанола ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) в результате такого вращения изменяются значения двугранных углов С-С-С-О и С-С-О-Н, для каждого из которых существуют три устойчивых положения: транс (180°), гош (60°) и гош' (-60°). В литературе при-

нято обозначать значение двугранного угла С-С-О заглавной латинской буквой (Т или G), а значение угла С-С-О-Н – строчной (t или g) [3-5]. Таким образом, молекула пропанола имеет девять конформеров: Tt, Tg, Tg', Gt, Gg, Gg', G't, G'g, G'g'.

Различия в структуре конформеров проявляются в их колебательных спектрах, поэтому колебательная спектроскопия является информативным методом изучения конформационных свойств молекул. Методы колебательной спектроскопии применялись для исследования конформационного поведения пропанола в различных фазовых состояниях – в газе и жидкости [4], в

матричной изоляции [5, 6], в ультразвуковых пучках [5, 7], в растворах CCl_4 при низких концентрациях [8]. В частности, при изоляции в низкотемпературных матрицах были обнаружены, по меньшей мере, два конформера пропанола, образованных вследствие вращения вокруг оси С-С-О, однако четко разделить их проявления в спектрах не удалось [9]. В работе [5] была показана возможность релаксационных переходов между различными конформерами пропанола как в ультразвуковых струях, так и в низкотемпературных инертных матрицах. Для определения конформационного состава пропанола в жидком и газообразном состоянии в работе [4] было предложено использовать положение полосы симметричных валентных С-Н колебаний в CH_2 группе. Применяя такой подход, было показано, что в жидком пропаноле молекулы пребывают преимущественно в транс-ОН конфигурации, а в разбавленном водном растворе пропанола молекулы воды ещё больше стабилизируют эту конфигурацию конформеров пропанола [4]. Во всех упомянутых выше исследованиях важная роль отводится квантово-химическому моделированию структуры и колебательных спектров различных конформеров молекулы пропанола, которое проводилось на различных уровнях теории с использованием различных базисных наборов.

В данной работе описаны результаты квантово-химического моделирования структуры и энергетических параметров различных конформеров молекулы пропанола методом DFT в приближении B3LYP/cc-pVTZ, а также проведен анализ поверхности потенциальной энергии и определены высоты энергетических барьеров между различными конформерами.

II. Описание метода моделирования

Квантово-химические расчеты, представленные в данной работе, были выполнены с использованием программного обеспечения Gaussian 09 [10]. Для визуализации результатов моделирования и определения геометрических параметров использовали программу GaussView [11]. Квантово-химическое моделирование оптимальной геометрии различных конформеров молекулы пропанола выполняли методом DFT с использованием функционала B3LYP и базисного набора cc-pVTZ.

Для определения полного набора всех возможных конформаций молекул с несколькими

внутримолекулярными вращательными степенями свободы необходимо выполнить полное сканирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ). При сканировании ППЭ энергия молекулы рассчитывается как функция координат, изменение значений которых приводит к образованию новых конформаций молекулы. Для пропанола такими координатами являются значения двугранных углов С-С-О и С-С-О-Н. При сканировании энергетической поверхности этим двум двугранным углам присваивались значения от -180° до 180° . В результате была построена трехмерная поверхность, на которой располагаются 9 локальных минимумов.

III. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показана рассчитанная методом DFT:B3LYP/cc-pVTZ поверхность потенциальной энергии молекулы пропанола, девять локальных минимумов которой соответствуют девяти устойчивым конформациям.

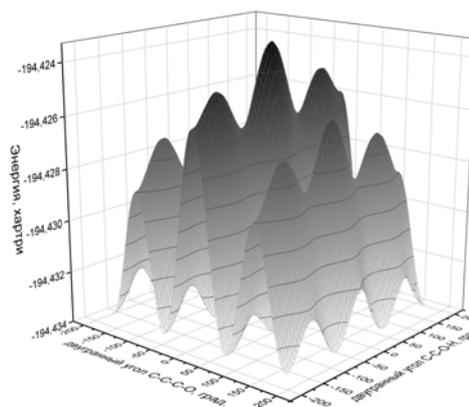


Рисунок 1. Поверхность потенциальной энергии молекулы пропанола.

По значениям энергии в минимумах поверхности можно определить энергию каждого из девяти конформеров пропанола. Для наглядности на рис. 2 полученная поверхность представлена в виде её проекции на плоскость, на которой отмечены локальные минимумы, соответствующие определенным конформерам.

Как видно из рис. 2, пары конформеров Tg и Tg', Gt и Gt', G'g и Gg', Gg и G'g' имеют одинаковые энергетические параметры. Это не удивительно, поскольку по своей геометрической структуре такие пары являются зеркальным отображением друг друга и называются энантио-

мерами. Таким образом, из девяти возможных конформеров молекулы пропанола только 5 являются действительно разными.

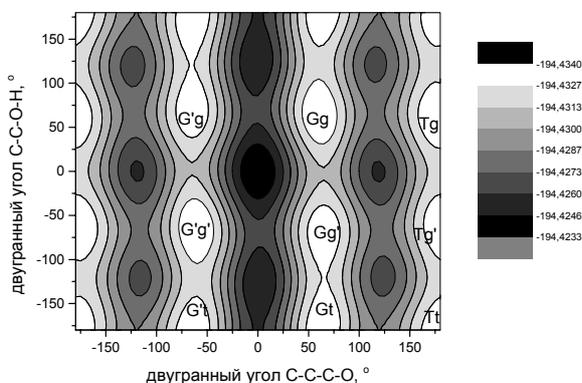


Рисунок 2. Двухмерная проекция поверхности потенциальной энергии молекулы пропанола.

По результатам сканирования ППЭ можно оценить высоту энергетических барьеров между определенными конформерами. Общй анализ формы поверхности показывает, что переходы между конформациями, образованными в результате поворотов вокруг связи C–O, более вероятны, чем между конформациями, возникающими вследствие поворотов вокруг связи C–C.

Как видно из рис. 2, самый низкий барьер наблюдается между конформерами Gt и Gg', его высота не превышает 3.2 кДж/моль. Высота энергетического барьера между конформерами Tt, Tg и Tg' составляет около 7 кДж/моль, между конформерами Gg' и Gg – 10.5 кДж/моль, между конформерами Gg и Tg – 17.6 кДж/моль. Наибольшая высота энергетического барьера до 21 кДж/моль получена для перехода между конформерами Gg и G'g, или Gt и G't.

Для каждого из пяти различных конформеров была проведена оптимизация его геометрической структуры.

Таблица 2. Рассчитанные значения дипольных моментов, полной электронной энергии и свободной энергии Гиббса различных конформеров молекулы пропанола.

Дипольный момент, D	1.43	1.64	1.47	1.61	1.59
Энергия E , хартри	-194.433730	-194.433876	-194.433837	-194.433690	-194.433959
Энергия E , кДж/моль	-510582.975	-510583.358	-510583.256	-510582.870	-510583.576
ΔE , кДж/моль	0.601	0.218	0.32	0.706	0
Свободная энергия Гиббса G , хартри	-194.353496	-194.353540	-194.353474	-194.353226	-194.353428
Свободная энергия Гиббса G , кДж/моль	-510372.28	-510372.396	-51372.223	-510371.571	-510372.102

В табл. 1 собраны геометрических параметров всех рассмотренных конформеров молекулы пропанола: межатомных расстояний, а также углов C–C–C и C _{α} –O–H. Индексами α , β и γ обозначены соответственно ближайший к функциональной группе OH атом углерода, второй и третий от неё.

Как видно из табл. 1, геометрические параметры различных конформеров (за исключением тех, которые непосредственно определяют конформер – двугранных углов C–C–C–O и C–C–O–H) практически не меняются. Так, отклонение в длинах связей C–C и C–O не превышает 0.007 Å, что составляет менее 0.5%, а длина связи O–H изменяется на 0.001 Å, т.е. всего на 0.06%. Величины углов между связями C–C–C и C–O–H варьируют в пределах 1°, то есть их отклонение составляет 0.5%.

Таблица 1. Рассчитанные методом DFT в приближении B3LYP/сс-pVTZ геометрические параметры различных конформеров молекулы пропанола.

Конформер	Tt	Tg	Gt	Gg'	Gg
C _{α} -C _{β} , Å	1.518	1.524	1.519	1.525	1.525
C _{β} -C _{γ} , Å	1.527	1.528	1.528	1.528	1.527
C–O, Å	1.426	1.424	1.427	1.426	1.426
O–H, Å	0.961	0.962	0.961	0.961	0.962
C–C–C, °	112.61	112.64	113.48	113.71	113.48
C _{α} -O–H, °	108.78	108.41	108.84	108.66	108.34

Кроме того, для рассмотренных структур были найдены значения их дипольных моментов, полной электронной энергии и свободной энергии Гиббса при температуре 298.15 К и давлении 1 атм. Для удобства анализа информации значения энергий приведены в различных единицах измерения, с учетом того, что 1 хартри = 2626 кДж/моль.

Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, наибольший дипольный момент имеет конформер Tg, а наименьший – Tt. В целом, значения дипольных моментов различных конформеров варьируют в пределах 12%. Интересно отметить, что значения дипольного момента конформеров не коррелируют со степенью их стабильности. Стабильность конформера определяется по значению его полной электронной энергии – наиболее устойчивой является та структура, энергия которой соответствует значению глобального минимума на поверхности потенциальной энергии. Наименьшую энергию, согласно данным табл. 2, имеет конформер Gg, и это значит, что такая структура является наиболее устойчивой. Стоит отметить, что в работах [5, 7], как наиболее устойчивая структура, была определена Gt конформация. Однако, разность в энергиях этих конформеров составляет примерно 0.3 кДж/моль, поэтому такое расхождение может быть связано с погрешностью метода. Рассчитанные значения разности между энергией наиболее устойчивой конформации и энергиями остальных конформеров также приведены в табл. 2. Результаты расчетов показывают, что наибольшее отличие от энергии глобального минимума наблюдается для конформера Gg' – 0.706 кДж/моль, то есть можно сделать вывод, что конформация Gg' является наименее устойчивой.

IV. Заключение

В результате полного сканирования поверхности потенциальной энергии молекулы пропанола были найдены все девять возможных конформаций этой молекулы, определены четыре пары энантиомеров и рассчитаны высоты энергетических барьеров между различными конформерами. Самым низким оказался барьер между конформерами Gt и Gg', его высота 3.2 кДж/моль, а самым высоким барьер между парами конформеров Gg и G'g, а также Gt и G't, его величина составляет 21 кДж/моль.

Выполненные расчеты геометрических параметров конформеров пропанола показали, что межмолекулярные расстояния и углы между связями практически не зависят от структуры конформера. Кроме того, для пяти различных конформеров были найдены их энергии и дипольные моменты. Наибольший дипольный момент (1.64 Д) имеет конформер Tg, а наименьший – Tt (1.43 Д). Наименьшее значение энергии, которое соот-

ветствует наиболее устойчивой конформации, имеет конформер Gg. В соответствии с результатами проведенных расчетов, наименее устойчивым является конформер Gg'. Однако разность между энергиями этих конформеров составляет всего 0.7 кДж/моль.

Метаданные

Investigation of the conformational properties of propanol by quantum chemical modeling

L.O. Meyliev

Karshi State University, Kuchabag str., No. 17, 180119, Karshi,

DFT (density functional theory) method in the B3LYP/cc-pVTZ approximation is used to perform quantum-chemical simulation of conformational properties of the propanol molecule. A complete scan of the potential energy surface of the propanol molecule was carried out, and all its possible conformations were found. Pairs of enantiomers were determined, and the heights of energy barriers between different conformers were found. The optimal geometric structures, dipole moments and energies of various propanol conformers have been calculated.

Keywords: molecule, conformation, propanol, spectrum, structure, energy barrier, vibrational spectrum, phase states, relaxation, dipole.

Литература

- [1] Ye. Vaskivskiy, Ye. Chernolevska, A. Vasylieva, V. Pogorelov, R. Platakya, J. Stocka, I. Doroshenko. *J. Mol. Liq.* **278**, 362 (2019).
- [2] I. Doroshenko, Ye. Vaskivskiy, Ye. Chernolevska, L. Meyliev, B. Kuyliiev. *Ukrainskiy fizicheskiy jurnal* **65**, 289 (2020).
- [3] L. Meyliev, B. Kuyliiev, I. Doroshenko, Ye. Vaskivskiy. *Uzbek Journal of physics* **22**(3), 182 (2020).
- [4] Y. Yu, Y. Wang, N. Hu, K. Lin, X. Zhou, S. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 10563 (2016).
- [5] T.N. Wassermann, M.A. Suhm, P. Roubin, S. Coussan. *J. Mol. Struct.* **1025**, 20 (2012).
- [6] I.Yu. Doroshenko, V. Balevicius, G.A. Pitsevich, K. Aidas, V. Sablinskis, V.E. Pogorelov. *Fizika Nizkikh Temperatur* **40**(12), 1384 (2014).
- [7] T.N. Wassermann, P. Zielke, J.J. Lee, C. Cézar, M.A. Suhm, *J. Phys. Chem. A* **111** (31), 7437 (2007).
- [8] K. Beć, Y. Futami, M.J. Wójcik, Y. Ozaki. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** (19), 13666 (2016).
- [9] T. Lotta, J. Murto, M. Räsänen, A. Aspiala. *Chem. Phys.* **86**, 105 (1984).
- [10] 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).
- [11] R. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, *Gauss View, Version 5. Semicem Inc., Shawnee Mission* (2009).

Пропанолнинг конформацион хоссаларини квант-кимёвий моделлаштириш усули ёрдамида тадқиқ этиш**Л.О. Мейлиев**

Қарши давлат университети, Кўчабоғ 17, 180117,
Қарши, Ўзбекистон

V3LYP/cc-pVTZ яқинлашувидаги DFT (зичлик функционал назарияси) усули асосида пропанол молекуласининг конформацион хоссаларини квант-кимёвий моделлаштириш амалга оширилди. Пропанол молекуласининг потенциал энергия юзасида тўлиқ сканерлаш ўтказилди ва унинг барча мумкин бўлган конформацияси топилди. Энантиомерлар жуфтликлари аниқланди ва турли конформерлар орасидаги энергия тўсиқларининг баландлиги топилди. Ҳар хил пропанол конформерларининг оптимал геометрик тузилиши, дипол моментлари ва энергиялари ҳисобланди.

Калит сўзлар: молекула, конформация, пропанол, спектр, структура, энергетик тўсиқ, тебранма спектр, фазовий ҳолат, релаксация, диполь.