Конформационный анализ димеров этанола методом квантово-химического моделирования

И.Ю. Дорошенко[1], Ж.Р. Пармонов[2], Б.Т. Куйлиев[*,2], М.А. Рахмонова[2], А.А. Некбоев[2]

[1]Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская 60, 01601, Киев, Украина
[2]Каршинский государственный университет, Кучабог 17, 180119, Карши, Узбекистан

Received 11.03.2022, revised 23.05.2022

* Corresponding author: e-mail bahromq@rambler.ru, Phone: +998 97 723 70 31

Методами квантово-химического моделирования в приближении B3LYP/cc-pVTZ рассчитаны оптимальные геометрические параметры и значения потенциальной энергии гош- и транс-конформеров молекулы этанола. Используя оптимальные структуры конформеров, построены всевозможные конфигурации димеров, найдены их геометрические параметры, энергии диссоциации и дипольные моменты. Определена наиболее вероятная конфигурация димера. Найдено соотношение количества различных конфигураций димеров при температуре 20 К. Рассчитаны частоты полос ИК поглощения для соответствующих структур.

Ключевые слова: ИК поглощение, мономер, димер, квантово-химическое моделирование, конфигурация, конформеры, кластер, донор, акцептор.

The optimal geometric parameters and potential energies of the gauche- and trans-conformers of the ethanol molecule have been calculated by quantum chemical modeling method. Using the optimal structures of conformers, all possible configurations of dimers have been constructed, their geometric parameters, dissociation energies, and dipole moments have been found. The most probable dimer configuration has been determined. The ratio of the number of different configurations of dimer at a temperature of 20 K has been found. The frequencies of the IR absorption bands for the corresponding structures have been calculated.

Keywords: IR absorption, monomer, dimer, quantum-chemical modelling, configuration, conformation, cluster, donor, acceptor.

DOI: https//doi.org/10.52304/.v24i2 328

I. Введение

Этанол принадлежит к классу одноатомных спиртов, которые в жидком состоянии являются частично упорядоченными системами. Частичная упорядоченность в жидких спиртах обусловлена формированием между их молекулами водородной связи, которая, главным образом, и определяет структуру этих жидкостей, а также кинетические процессы в них. В результате формирования водородной связи молекулы этанола образуют относительно устойчивые агрегаты – кластеры [1-4].

Молекула этанола имеет три конформации: транс- (t), и две гош-конформации (g^- и g^+). В случае транс-конформации двугранный угол ССОН равен 180°, в случае конформации g^+ этот двугранный угол равен +60°, а для конформации g^- он равен −60°. Все три конформера (их еще называют поворотными изомерами) могут существовать при комнатной температуре [5, 6]. Объединяясь в кластеры, конформеры образуют различные комбинации. Например, для димеров возможны такие конфигурации: tt, tg, gt и gg, где первая буква обозначает молекулу, которая выступает донором протона при образовании водо-

родной связи, а вторая – молекулу, которая служит акцептором протона.

Экспериментальные исследования этанола проводятся уже давно, данный спирт широко исследуется в различных фазах разнообразными методами [7-12]. Среди экспериментальных методов главное место занимает колебательная спектроскопия. Этот метод является тонким инструментом для изучения микроскопического состояния вещества, объединяя в себе высокую чувствительность и способность давать информацию о системе на молекулярном уровне.

Целью данной работы является анализ конформационного поведения молекул этанола и проявление его конформационных свойств в колебательных спектрах.

Квантово-химическое моделирование димеров этанола с учетом его конформационных свойств было выполнено в ряде работ различными методами [8, 9]. В данной работе расчеты выполнены методом DFT в приближении B3LYP/cc-pVTZ.

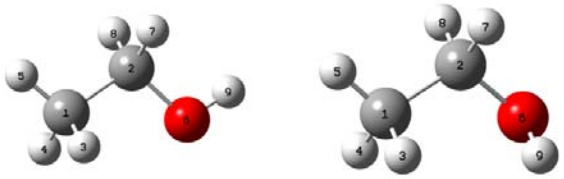
II. Результаты квантово-химического моделирования

С помощью программного пакета для квантово-химического моделирования Gaussian 03 [13] методом DFT в приближении B3LYP/cc-pVTZ проведены квантово-химические расчеты оптимальной геометрической структуры транс- и гош-конформеров этанола. На рис. 1 показаны оптимизированные структуры двух конформеров. Полученные значения их геометрических параметров и дипольных моментов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Рассчитанные геометрические параметры и дипольные моменты транс- и гош-конформеров этанола

Параметр	Транс-конформер	Гош-конформер
C–O, Å	1.42	1.43
O–H, Å	0.97	0.96
C–C, Å	1.52	1.52
$C–H^1$, Å	1.10	1.09
$C–H^2$, Å	1.11	1.09
C–O–H	107.8	108.4
$C–C–H^1$	110.4	111.0
$C–C–H^2$	109.8	110.3
Дипольный момент, Д	1.53	1.60

H^1 и H^2 – атом водорода группы CH_3 и группы CH_2



а) транс (t) б) гош (g^+)

Рисунок 1. Оптимизированная структура конформеров этанола.

Также были рассчитаны значения потенциальной энергии соответствующих конформеров. Энергия транс-конформера оказалась на 0.3 кДж/моль меньше, чем энергия гош-конформера. Такой результат хорошо согласуется с результатами расчетов, представленных в работах [14-18], где было получено значение разницы в энергиях, близкое к 0.5 кДж/моль.

Для оптимизованных структур на том же уровне теории рассчитаны спектры инфракрасного поглощения. Процесс формирова-ния водородной связи наиболее ярко проявляется в области валентных колебаний гидроксильной группы, поэтому именно эта спектральная область представляет особый интерес. Рассчитанное значение частоты валентных колебаний OH-группы транс-конформера составляет 3781 $см^{-1}$, гош-конформера – 3812 $см^{-1}$. Разница в частотах полос ИК поглощения двух конформеров равна 31 $см^{-1}$.

На основании оптимизированных структур транс- и гош-конформеров этанола построены все возможные варианты димеров и рассчитаны их геометрические параметры. Оптимизированные структуры димеров показаны на рис. 2, а результаты расчетов приведены в табл. 2.

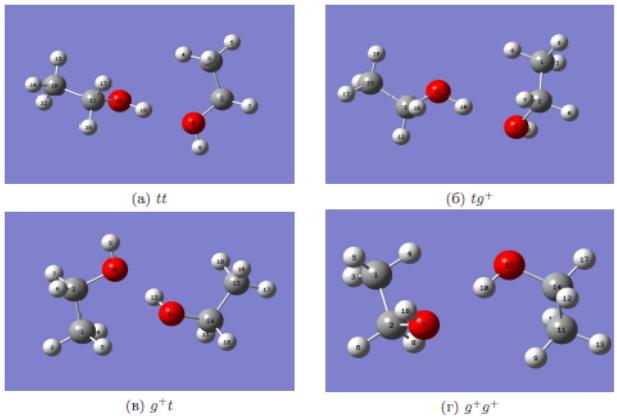


Рисунок 2. Оптимизированные структуры димеров этанола.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

Таблица 2. Рассчитанные геометрические параметры димеров этанола (индексы *a, d* указывают на соответствие фрагмента акцептору или донору протона).

Параметр	Tt	tg	gt	gg
$(C-O)^d$, Å	1.42	1.42	1.42	1.42
$(C-O)^a$, Å	1.44	1.44	1.44	1.44
$(O-H)^d$, Å	0.97	0.97	0.97	0.97
$(O-H)^a$, Å	0.96	0.96	0.96	0.96
$(C-C)^d$, Å	1.52	1.52	1.52	1.52
$(C-C)^a$, Å	1.51	1.52	1.51	1.52
O … H, Å	1.91	1.91	1.92	1.92
O … O, Å	2.88	2.87	2.88	2.87
$(C-O-H)^d$	108.9	109.2	108.7	108.1
$(C-O-H)^a$	109.0	108.6	109.0	107.7
O … H – O	173.1	168.3	172.7	164.3

Анализируя данные из табл. 1 и табл. 2, можно заметить, что геометрические параметры молекул, входящих в состав димеров, почти не меняются в сравнении с мономерами. Отметим только, что в молекуле, являющейся донором протона при образовании димера, увеличивается длина связи O–H, а в акцепторной – уменьшается, по сравнению с несвязанной молекулой. Таким образом, в колебательных спектрах наблюдается красное смещение соответствующей полосы для донорной молекулы и синее смещение для акцепторной. Для всех возможных конфигураций димеров были рассчитаны значения энергий диссоциации на одну связь ($E_д$) и дипольные моменты. Полученные параметры представлены в табл. 3. Как показывают расчеты, энергетически наиболее выгодной является конфигурация димера gg, когда в качестве донора и акцептора выступают гош-конформеры.

Таблица 3. Рассчитанные значения энергии диссоциации и дипольных моментов димеров этанола.

Конфигурация	tt	tg	gt	gg
$E_д$, ккал/моль	4,47	4,42	4,40	4,52
Дипольный момент, Д	2,70	2,41	2,64	2,26

Наименее выгодной, в свою очередь, является конфигурация гош-транс (gt). При условии одинакового количества гош- и транс-конформеров в образце из распределения Больцмана можно найти соотношение количества отдельных конформеров для заданной температуры. Таким образом, для температуры 20 К процентное соотношение количества конформеров имеет вид:

$$gg:tt:tg:gt \approx 49:26:14:11.$$

В работах [19, 20] были получены похожие теоретические результаты для относительного распределения димеров:

$$gg > tt > tg \approx gt.$$

Для оптимизированных структур димеров этанола были расчитаны спектры ИК поглощения. В области валентных колебаний гидроксильной группы для всех конформаций было получено по две полосы: более высокочастотная полоса соответствует колебаниям свободной гидроксильной группы, т.е. относится к акцепторной молекуле, в то время как низкочастотная полоса принадлежит донорной молекуле [21-24]. Для конфигурации tt частоты этих колебаний равны соответственно 3825 и 3661 $см^{-1}$, для конфигурации tg – 3807 и 3657 $см^{-1}$, для конфигурации gt – 3824 и 3656 $см^{-1}$, для конфигурации gg – 3807 и 3649 $см^{-1}$.

III. Заключение

Квантово-химическое моделирование структуры и энергии молекулярных димеров этанола с учетом их конформационных свойств позволило определить наиболее энергетически выгодную конфигурацию (ею оказалась конфигурация gg).

Кроме того, были рассчитаны процентные соотношения различных конфигураций димеров при условии одинакового количества молекул с гош- и транс-ориентацией в образце. Получено, что структуры вида gg составляют 49% от общего количества димеров, конфигурации tt – 26%, tg – 14% и gt – 11%. Результаты расчета спектров ИК поглощения показывают, что спектральные полосы, соответствующие валентным OH колебаниям для различных конфигураций димеров отличаются на величину от 1 до 20 $см^{-1}$.

Метаданные

The conformation analysis of the ethanol dimers by quantum chemical modeling method

I. Yu. Doroshenko[1], J.R. Parmonov[2], B.T. Kuyliev[2], M.A. Rakhmonova[2], A.A. Nekboev[2]

[1]Taras Shevchenko National University of Kiev, Vladymyrska str. 60, 01601, Kiev, Ukraine
[2]Karshi State University, Kuchabog str. 17, 180119, Karshi, Uzbekistan

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

The optimal geometric parameters and potential energies of the gauche and trans conformers of the ethanol molecule have been calculated by quantum chemical modeling method. Using the optimal structures of conformers, all possible configurations of dimers have been constructed, their geometric parameters, dissociation energies, and dipole moments have been found. The most probable dimer configuration has been determined. The ratio of the number of different configurations of dimer at a temperature of 20 K has been found. The frequencies of the IR absorption bands for the corresponding structures have been calculated.

Keywords: IR absorption, monomer, dimer, quantum-chemical modelling, configuration, conformation, cluster, donor, acceptor.

Литература (References)

[1] L.J. Bellamy, R.J. Pace. Spectrochim. Acta **22**, 525-533 (1966).
[2] J.C. Pearson, C.S. Brauer, B.J. Drouin. J. Mol. Spectrosc. **251**, 394-409 (2008).
[3] F. Weinhold. J. Chem. Phys. **109**, 367-372 (1998).
[4] B.T. Kuyliev. Spektry spontannogo kombinatsionnogo rasseyaniya nizkomolekulyarnykh uglevodorodov. (Izdatel'sko-poligraficheskiy tvorcheskiy dom Chulpan name, Tashkent, 2018).
[5] Y. Sasada, M. Takano, T. Satoh. J. Mol. Spectrosc. **38**, 33-42 (1971).
[6] F. Weinhold. J. Chem. Phys. **109**, 373-384 (1998).
[7] M. Ehbrecht, F. Huisken. J. Phys. Chem. A **101**, 7768-7777 (1997).
[8] C. Emmeluth, V. Dyczmons, T. Kinzel, P. Botschwina, M. A. Suhm, M. Yanez. Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 991-997 (2005).
[9] G.A. Pitsevich, I. Yu. Doroshenko, V.E. Pogorelov, V. Shablinskas, V. Balevichus, E.N. Kozlovskaya. American Journal of Chemistry **2**, No.4, 218-227 (2012).
[10] K.J. Gaffney, I.R. Piletic, M.D. Fayer. J. Phys. Chem. A **106**, 9428-9435 (2002).
[11] T. Haber, U. Schmitt, M.A. Suhm. Phys. Chem. Chem. Phys. **1** ,5573-5582 (1999).
[12] H.J. Hu, H.B. Fu, E.R. Bernstein. J. Chem. Phys. **125**, 153305 (2006).
[13] R.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria. Gaussian 03, Revision B.05 (Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004).
[14] J.C. Pearson, K.V.L.N. Sastry, E. Herbst, F.C. De Lucia. Journal of Molecular Spectroscopy **175**, 246-261 (1996).
[15] M.A.F.H. Van der Broek, H.K. Nienhuys, H.J. Bakker. J. Chem. Phys. **114**, 3182-3186 (2001).
[16] M. Abu-samba, K.J. Borve, L.J. Sethre, T.D. Thomas. Phys. Rev. Lett. **95**, 103002-103005 (2005).
[17] J.R. Durig, H. Deeb, I.D. Darkhalil, J.J. Klassen, T.K. Gounev. J. Mol. Struct. **985**, 202-210 (2011).
[18] S. Coussan, Y. Bouteiller, J.P. Perchard, W.Q. Zheng. J. Phys. Chem. A **102**, 5789-5793 (1998).
[19] D. Loru, I. Pena, M.E. Sanz. Journal of Molecular Spectroscopy **335**, No.1,93-101 (2017).
[20] J.J. Turner. In Matrix Isolation Spectroscopy, edited by A.J. Barnes, W.J. Orville-Thomas, A. Muller, R. Gaufres, D. Reidel. (Publishing Company, Dordrechr: Holland, Boston, USA, London: England).
[21] A.J. Barnes. In Matrix Isolation Spectroscopy, edited by A.J. Barnes, W.J. Orville-Thomas, A. Muller, R. Gaufres, D. Reidel. (Publishing Company, Dordrechr: Holland, Boston, USA, London: England).
[22] M.L. Senent, Y.G. Smeyers, R. Dominguez-Gomez, M. Villa. J. Chem. Phys. **112**, 5809-5819 (2000).
[23] R.G. Snyder, J.R. Schener. J. Chem. Phys. **71**, 3221-3228 (1979).
[24] W. Gan, Z. Zhang, R. Feng, H. Wang. Chem. Phys. Lett. **423**, 261-265 (2006).

Квант-кимёвий моделлаштириш усули орқали этанол димерларининг конформацион таҳлили

И.Ю. Дорошенко[1], Ж.Р. Пармонов[2], Б.Т. Қўйлиев[2], М.А. Раҳмонова[2], А.А. Некбоев[2]

[1]Тарас Шевченко номидаги Киев Миллий университети, Владимирская кўч. 60, 01601, Киев, Украина.
[2]Қарши давлат университети, Кўчабоғ 17, 180119, Қарши, Ўзбекистон

B3LYP//cc-PVTZ яқинлашувида квант-кимёвий ҳисоблашлар усули асосида этанол молекуласининг гош- ва транс-конформерларининг оптимал геометрик параметрлари ҳамда потенциал энергияларининг қийматлари ҳисобланди. Конформерларнинг оптимал тузулишидан фойдаланилган ҳолда мумкин бўлган димерларни конфигурациялари яратилди. Уларнинг геометрик параметрлари, диссоциация энергияси ва дипол моменти топилди. Мумкин бўлган димер конфигурацияси аниқланди. 20 К ҳароратда димерларнинг турли конфигурациялари сонининг нисбати топилди. Тегишли тузулмалар учун инфрақизил ютулиш полосасининг частоталари аниқланди.

Калит сўзлар: ИҚ ютилиш, мономер, димер, квант-кимёвий моделлаштириш, конфигурация, конформация, кластер, донор, аксептор.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.