

УДК 535.34-14

К ВОПРОСУ О МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЕ МОЛЕКУЛЫ ИЗОБУТАНОЛА

Ч.О. Каджар, Г.И. Исмаилзаде, М.Р. Мензелеев, И.З. Мовсумов

Институт физики НАН Азербайджана, Баку
E-mail: naa.tc@mail.ru

Статья поступила 24 декабря 2013 г.

С доработки — 4 февраля 2014 г.

Проведены расчеты вероятной структуры молекулы изобутилового спирта $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ в четырех наиболее устойчивых конформационных состояниях. Изложены базовые принципы получения адаптивной структуры молекулы. Приведены наборы значений межатомных расстояний, валентных углов и расчетных вращательных констант для каждой из конформаций.

Ключевые слова: структура, конформация, изобутанол, микроволновая спектроскопия, вращательные постоянные, структурные параметры.

ВВЕДЕНИЕ

Определение параметров молекулярной структуры является одним из важнейших аспектов исследования строения вещества на молекулярном и субмолекулярном уровнях.

При этом, если речь идет о таких структурных элементах, как длины межатомных связей и углы между ними, а также значения углов внутреннего вращения атомных групп, определяющих ту или иную конформационную форму, наиболее прецизионную информацию можно получить из результатов исследований свободных молекул, структура которых не искажена преобладающими силами межмолекулярных взаимодействий различной природы. В этом смысле эффективность метода микроволновой (МВ) газовой спектроскопии не вызывает сомнений, позволяя располагать максимально возможной прецизионностью результатов, что, в свою очередь, и объясняет столь высокую интенсивность его применения, в частности в процессе исследования строения молекул одно- и двухатомных спиртов [1—5].

Для определения полной структуры молекулы по полученным из исследований ее МВ спектра данным можно использовать метод последовательных изотопических замещений, предложенный Крайчманом [6] и развитый Костейном [7], который позволяет определить достаточно близкую к равновесной так называемую r_s -структуру молекулы. Суть данной методики состоит в последовательном изучении МВ спектров поглощения всех изотопических разновидностей прототипа, что позволяет определить координаты каждого из его атомов в системе главных молекулярных осей и, как следствие, получить соответствующую информацию о значениях искомых структурных параметров.

Очевидным недостатком метода Крайчмана—Костейна при изучении строения достаточно сложных, многоатомных молекул является необходимость проведения спектральных исследований не одной, а весьма большого числа молекул, в качестве которых выступают изотопические разновидности прототипа, что, наряду с соответствующими усилиями по идентификации весьма насыщенных, зачастую перекрывающихся спектров, в значительной степени снижает его привлекательность в качестве основного инструмента определения молекулярной структуры. Кроме того, прецизионность полученных значений координат атомов молекулярного осто-

ва оставляет желать лучшего (а в ряде случаев они становятся вовсе неприемлемыми, например, в случае, когда соответствующий атом располагается вблизи от начала координат системы главных осей молекулы). В отличие от механизмов определения r_s -структуры молекулы ее вероятная структура может быть выявлена и из МВ спектра лишь одного прототипа, когда проводится минимизация разности экспериментально полученных и рассчитываемых для каждого набора варьируемых структурных параметров значений вращательных констант (главных моментов инерции) молекулы до получения минимально возможных значений суммарных квадратических невязок.

Вместе с тем очевидно, что даже весьма незначительные изменения координат тяжелых атомов будут существенно влиять на значения рассчитанных моментов инерции, что предопределяет достаточно высокую точность их подгонки, тогда как вероятность получения аналогичных результатов в значениях легких атомов существенно меньше, что, в свою очередь, требует либо проведения дополнительных экспериментальных изысканий с соответствующим изотопозамещением, либо наложение вполне оправданных с физической точки зрения мер, направленных на дополнительные ограничения границ вариации определенных структурных параметров. Так, комплекс исследований МВ спектров поглощения молекул *n*-пропанола и *n*-пропанола OD [8, 9] позволил определить значения координат водорода гидроксильной группы для четырех конформеров прототипа и, тем самым, получить уточняющую информацию о параметрах структуры, непосредственно участвующих в конформационных превращениях атомных фрагментов. Другими словами, в рамках проведения экспериментальных исследований МВ спектров молекул замещенных углеводов поиск путей оптимизации расчетов значений параметров их структуры для получения максимально прецизионной информации представляет собой несомненно востребованную задачу.

АДАПТИРОВАННАЯ ВЕРОЯТНАЯ СТРУКТУРА ЧЕТЫРЕХ КОНФОРМЕРОВ МОЛЕКУЛЫ ИЗОБУТАНОЛА

Известно, что экспериментально полученные из анализа МВ спектров значения вращательных констант (A_3 , B_3 , C_3) той или иной молекулы представляют собой объективное спектральное отражение реальной геометрической структуры соответствующего конформационного состояния. При этом указанные величины, определенные из эксперимента с высокой точностью, выступают в качестве надежных ориентиров в процессе подбора максимально приближенной к ним структурной модели, которая носит название вероятной и может быть определена путем минимизации величины суммарной квадратичной невязки:

$$N = \sqrt{(A_3 - A_p)^2 + (B_3 - B_p)^2 + (C_3 - C_p)^2}, \quad (1)$$

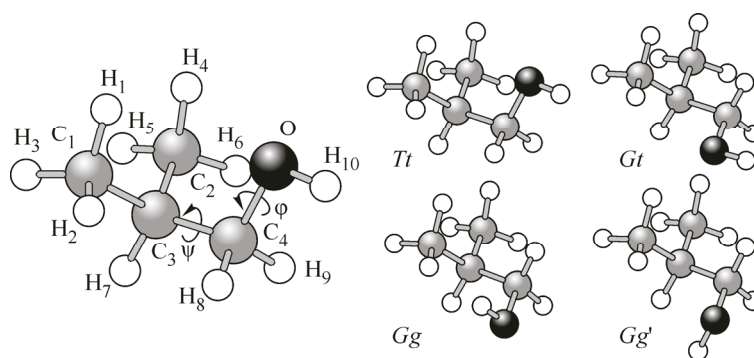
где A_p , B_p и C_p — значения вращательных констант, получаемых исходя из конкретного набора структурных параметров, участвующих в подгонке.

Таким образом, в процессе получения вероятной структуры исследуемой молекулярной системы предусматривается реализация следующих основных этапов:

- подбор базового набора значений параметров молекулярной структуры;
- выбор верхнего и нижнего пределов вариации значений структурных параметров;
- подгонка значений параметров структуры до достижения минимального значения квадратичной невязки N .

Вместе с тем анализ данного процесса указывает на возможность осуществления комплексного похода к вышеозначенному процессу минимизации суммарной квадратичной невязки N для молекул с гетероизомерной структурой, как в случае с исследуемой молекулой изобутилового спирта. В основе процесса лежит принцип получения адаптивной структуры на базе:

- основополагающих принципов фактической идентичности структурных параметров одноименных атомных фрагментов родственных молекул при неизменности атомного состава соответствующего внутримолекулярного окружения;



Исследуемые конформации молекулы изобутанола

- констатации возможности использования значений структурных параметров конформационных форм с жестким внутримолекулярным каркасом в качестве ориентиров для соответствующих параметров структуры нежестких инверсионных конформеров;
- учета различий во вкладках, вносимых изменениями значений тех или иных структурных параметров в процессе подгонки, в результатах минимизации искомым невязок;
- использования целенаправленной последовательности процессов подгонки по отдельным атомным фрагментам.

В данном конкретном случае процесс подгонки значений параметров структуры до достижения минимального значения квадратичной невязки N было принято провести вначале для изомерных форм с более жестким внутримолекулярным каркасом, т.е. *транс*-конформеров молекулы и лишь затем для *гош*-конформаций, взяв предварительно полученные наборы значений параметров молекулярной структуры *транс*-конформеров в качестве базовых для соответствующих *гош*-форм. При этом на начальной стадии процесс подгонки значений структурных параметров для *транс*—*транс*- и *гош*—*транс*-конформеров велся параллельно. Критерием сходимости результатов итераций по каждому параметру при этом было уменьшение квадратичной невязки N для обоих конформеров. Полученная в результате структура с отличием лишь в характеризующем угле послужила базовой для последующей персональной подгонки значений параметров структуры до достижения минимального значения квадратичной невязки N каждого из *транс*-конформеров.

Вращательные постоянные и другие сопутствующие константы для четырех конформеров молекулы изобутанола (см. рисунок) были экспериментально определены из исследований соответствующих спектров поглощения этой молекулы [10] (табл. 1).

В качестве начального приближения для структур указанных конформаций использовались структурные параметры молекул изопропанола [11] и этанола [12] (табл. 2), которые были определены методом Крайчмана—Костейна. С другой стороны, проведенный анализ большого числа экспериментальных исследований структурных параметров родственных молекул заме-

Т а б л и ц а 1

Значения вращательных постоянных (МГц) и дефектов инерции четырех конформеров молекулы изобутанола (экспериментальные данные)

Параметр	<i>Gt</i>	<i>Gg</i>	<i>Gg'</i>	<i>Tt</i>
<i>A</i>	7597,2434(1)	7538,8745(22)	7538,1991(4)	6231,4353(1)
<i>B</i>	3532,70896(5)	3493,5360(13)	3505,1130(2)	4000,0768(2)
<i>C</i>	2666,25583(4)	2651,4805(9)	2639,2895(1)	3196,2945(1)
$\Delta, \text{u}\text{\AA}^2$	-20,0321	-21,0943	-19,7428	49,3298

Т а б л и ц а 2

Значения структурных параметров (Å, град.) молекул изопропанола и этанола

Молекула	$r(\text{C—C})$	$r(\text{C—O})$	$r(\text{O—H})$	$r(\text{C—H})$	$\angle\text{CCC}$	$\angle\text{CCO}$	$\angle\text{COH}$	$\angle\text{CCH}$ (метил)	$\angle\text{CCH}$ (метилен)
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	1,523	1,434	0,956	1,096	112,3	110,9	107,0	111,9	109,8
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1,524	1,428	0,936	1,093	—	107,5	104,8	110,7	109,7

Т а б л и ц а 3

Экстремумы значений (Å, град.) структурных параметров

Значение	$r(\text{C—C})$	$r(\text{C—O})$	$r(\text{O—H})$	$r(\text{C—H})$	$\angle\text{CCC}$	$\angle\text{CCO}$	$\angle\text{COH}$	$\angle\text{CCH}$ (метил)	$\angle\text{CCH}$ (метилен)
min	1,37	1,29	0,84	0,98	101,1	96,8	94,3	99,6	98,7
max	1,68	1,58	1,05	1,20	123,5	122,0	117,7	123,1	120,8

шенных углеводов, проводимых методами МВ газовой спектроскопии, позволил заключить, что разброс в значениях соответствующих параметров структуры в них незначителен ($\pm 5\%$).

Исходя из этого, значения нижних и верхних границ варьируемых структурных параметров молекулы изобутанола устанавливались в пределах $\pm 10\%$ от начального приближения структуры (табл. 3).

Минимизацию суммарной квадратичной невязки в значениях экспериментальных и рассчитанных вращательных констант для OH—транс—транс , OH—гош—транс , $\text{OH—гош}^{(+ -)}$ — $\text{гош}^{(- +)}$, $\text{OH—гош}^{(- +)}$ — $\text{гош}^{(+ -)}$ конформеров молекулы изобутанола проводили путем последовательной вариации всех определенных структурных параметров. При этом с целью уменьшения числа варьируемых структурных параметров структурные параметры метильных групп исследуемой молекулы постулировались, а в оставшейся части ее молекулярного каркаса из каждой связи C—H , а также углов CCH и HCH в подгонке участвовал лишь один из этих параметров.

Вероятные значения адаптированных структурных параметров OH—транс—транс (Tt), OH—гош—транс (Gt), $\text{OH—гош}^{(+ -)}$ — $\text{гош}^{(- +)}$ (Gg'), $\text{OH—гош}^{(- +)}$ — $\text{гош}^{(+ -)}$ (Gg) конформеров молекулы изобутанола (см. рисунок) приведены в табл. 4.

Значения рассчитанных вращательных констант по адаптированной структуре молекулы изобутанола для четырех ее конформеров приведены в табл. 5.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Анализ значений параметров адаптированной вероятной структуры молекулы изобутанола (см. табл. 4) позволяет заключить, что значения большинства длин валентных связей и углов исследуемых конформаций хорошо коррелируют между собой. Вместе с тем, длина валентной связи C—O , а также величина угла $\angle\text{CCO}$ существенно изменяются, имея тенденцию к увеличению при переходе от более вытянутых к более свернутым конформациям ($\text{транс—транс} \rightarrow \text{гош—транс} \rightarrow \text{гош}^{(+ -)}$ — $\text{гош}^{(- +)}$ $\rightarrow \text{гош}^{(- +)}$ — $\text{гош}^{(+ -)}$). Кроме того, значения углов внутреннего вращения (φ и ψ) асимметричных атомных фрагментов CH_2OH и OH в гош—транс ; $\text{гош}^{(+ -)}$ — $\text{гош}^{(- +)}$ и $\text{гош}^{(- +)}$ — $\text{гош}^{(+ -)}$ конформациях в определенной степени отличаются от полученных из конформационных расчетов и принимаемых за основу в подавляющем большинстве соответствующих экспериментальных исследований величин (φ ; $\psi = 0$; $\pm 120^\circ$).

Т а б л и ц а 4

Вероятные значения адаптированных структурных параметров (Å, град.)
 ОН—транс—транс (Tt), ОН—гош—транс (Gt), ОН—гош^(+ -)—гош^(- +) (Gg'), ОН—гош^(- +)—гош^(+ -) (Gg)
 конформеров молекулы изобутанола

Параметр	Конформеры			
	ОН—транс—транс	ОН—гош—транс	ОН—гош ^(+ -) —гош ^(- +)	ОН—гош ^(- +) —гош ^(+ -)
$r(C_1—C_3)$	1,57	1,57	1,54	1,54
$r(C_3—C_4)$	1,51	1,51	1,51	1,51
$r(C_4—O)$	1,42	1,43	1,43	1,44
$r(C_1—H_1)$	1,10	1,10	1,10	1,10
$r(C_3—H_7)$	1,16	1,16	1,16	1,16
$r(C_4—H_8)$	1,11	1,11	1,11	1,11
$r(O—H_{10})$	0,97	0,97	0,97	0,97
$\angle C_1C_3C_2$	111,4	111,4	111,4	111,5
$\angle C_1C_3C_4$	112,1	111,7	112,1	112,2
$\angle C_3C_4O$	108,2	108,1	112,7	112,0
$\angle C_3C_1H_1$	110,0	110,0	110,0	110,0
$\angle C_4C_3H_7$	110,3	110,4	110,4	110,4
$\angle C_3C_4H_8$	109,1	109,4	109,2	109,2
$\angle H_9C_4H_8$	105,6	105,7	105,7	105,7
$\angle C_4OH_{10}$	106,6	106,7	106,7	106,7
$\angle \psi$	0	120,5	118,1	122,2
$\angle \varphi$	0	8,0	-125,0	112,8

Т а б л и ц а 5

Значения рассчитанных вращательных констант по адаптированной структуре молекулы изобутанола для четырех ее конформеров

Параметр	Конформеры			
	ОН—транс—транс	ОН—гош—транс	ОН—гош ^(+ -) —гош ^(- +)	ОН—гош ^(- +) —гош ^(+ -)
A	6231,437	7597,243	7538,874	7538,200
B	4000,073	3532,709	3493,537	3505,111
C	3196,304	2666,255	2651,480	2639,293
Δ	49,3453	20,0381	21,1013	19,7491
χ	-0,4704	-0,6486	-0,6554	-0,6465

Это указывает на возможность реализации в свободных молекулах изобутилового спирта определенных, не учитываемых в конформационных расчетах, но достаточно существенных внутримолекулярных взаимодействий, в частности внутримолекулярной водородной связи типа С—Н...О, выступающей в данном случае не в качестве конформационно стабилизирующего, а структурно корректирующего фактора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики — грант № EIF-BGM-2-BRFTF-1-2012/2013-07/04/1-M-02.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Maeda A., De Lucia F.C., Herbst E.* // *Astrophys. J. Suppl. Ser.* – 2006. – **162**. – P. 428 – 435.
2. *Pearson J.C., Sastry K.V.L.N., Herbst E., De Lucia F.C.* // *J. Mol. Spectr.* – 1996. – **175**, N 2. – P. 246 – 261.
3. *Qajar Ch.O., Musayev S.A., Salayev E.Yu.* // *J. Appl. Spectr.* – 1983. – **39**. – P. 793.
4. *Baskakov O.I., Pashaev M.A.* // *J. Mol. Spectr.* – 1992. – **151**, N 2. – P. 282 – 291.
5. *Ulenikov O.N., Malikova A.B., Qajar Ch.O., Musaev S.A., Adilov A.A., Mehtiev M.I.* // *J. Mol. Spectr.* – 1991. – **145**, N 2. – P. 262 – 269.
6. *Krajchman J.* // *Amer. J. Phys.* – 1953. – **21**, N 1. – P. 17 – 24.
7. *Costain O.C.* // *J. Chem. Phys.* – 1958. – **29**, N 4. – P. 864 – 874.
8. *Абдурахманов А., Исмаилзаде Г.И.* // *Журн. структур. химии.* – 1987. – **2**, № 2. – С. 91 – 97.
9. *Абдурахманов А.А., Исмаилзаде Г.И.* // *Журн. структур. химии.* – 1984. – № 2. – С. 179 – 181.
10. *Uzuyma T., Kawashima Y., Hirota E.* Fourier transform microwave spectra of *n*-butanol and isobutanol. Kanagawa Institute of Technology the Graduate University for Advanced Studies, 2009.
11. *Абдурахманов А.А., Элчиев М.Н., Иманов Л.М.* // *Журн. структур. химии.* – 1974. – **15**, № 2. – С. 42 – 46.
12. *Каджар Ч.О., Исаев И.Д., Иманов Л.М.* // *Журн. структур. химии.* – 1968. – **9**, № 3. – С. 445 – 447.