

УДК 548.31:544.2:544.18

**"КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ" КОНФОРМАЦИИ 2-МЕТИЛ-2,4-ПЕНТАНДИОЛА:
РАСЧЕТ ДИПОЛЬНЫХ МОМЕНТОВ И ОПТИМИЗАЦИЯ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ****О.В. Гринева, Т.М. Усачева, В.И. Журавлев***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*
E-mail: ovg@phys.chem.msu.ru*Статья поступила 10 июля 2013 г.*

Изучено строение восьми симметрически независимых молекул 2-метил-2,4-пентандиола (МПД) в шести кристаллических веществах на основе сведений, представленных в Кембриджском банке структурных данных (CSD). Координаты большей части атомов водорода в молекулах МПД не были определены экспериментально или не приведены в CSD, однако значения расстояний O...O позволяют сделать вывод об образовании внутримолекулярных водородных связей в четырех молекулах. Для выполнения квантово-химических расчетов отсутствующие атомы водорода были добавлены, при этом выбор положений атомов H в гидроксильных группах был основан на анализе возможностей образования внутри- и межмолекулярных водородных связей молекулами МПД в соответствующих кристаллах. Методом DFT с функционалом B3PW91 и базисным набором 6-31G(*d,p*) впервые проведены: 1) расчет дипольных моментов и энергий для молекул МПД в "кристаллических" конформациях; 2) оптимизация строения этих молекул с расчетом дипольных моментов для конформаций, соответствующих локальным минимумам энергии. Среди молекул с экспериментальными геометрическими параметрами наиболее выгодной оказалась одна из конформаций без внутримолекулярных водородных связей ($\mu = 0,56$ Д). В результате минимизации энергии восьми "кристаллических" конформаций в вакууме получено пять энергетически разных конформеров. Среди них наименьшей энергией обладает конформер с внутримолекулярной водородной связью ($\mu = 3,53$ Д). Ему соответствуют четыре варианта строения молекул в рассмотренных кристаллах, из которых два являются *R*- и два *S*-энантиомерами.

Ключевые слова: Кембриджский банк структурных данных, квантово-химические расчеты, внутри- и межмолекулярные водородные связи, алифатические диолы.

ВВЕДЕНИЕ

Электрические свойства частиц относятся наряду с геометрическими параметрами к основным факторам, определяющим строение и свойства веществ. Наиболее полно электрические свойства молекул характеризует распределение электронной плотности ($\rho(\mathbf{r})$), однако практическое использование $\rho(\mathbf{r})$ ограничено как тем, что экспериментально с достаточной точностью $\rho(\mathbf{r})$ можно определить только при исследовании монокристаллов, так и сложностью дальнейших расчетов, связывающих различные измеряемые макроскопические параметры между собой или со структурой, на основе $\rho(\mathbf{r})$. К настоящему моменту более развиты подходы, учитывающие электрические свойства молекул в виде совокупности мультиполей разного порядка, при этом часто ограничиваются первым порядком — дипольным моментом.

С электрическими свойствами частиц тесно связана диэлектрическая проницаемость (ϵ) веществ. Основой традиционной схемы структурной интерпретации значений статической ди-

электрической проницаемости (ϵ_s) жидкостей является предположение Дж. Кирквуда о корреляции ориентаций полярных молекул в жидкости [1]:

$$\mu_{\text{ж}} \langle \mu_{\text{ж}} \rangle = \mu_{\text{в}}^2 [1 + z \langle \cos \gamma \rangle], \quad (1)$$

где $\mu_{\text{ж}}$ — дипольный момент молекулы в жидкости; $\mu_{\text{в}}$ — ее дипольный момент в вакууме; z — число ближайших соседей произвольной молекулы в жидкости; γ — угол между направлениями дипольных моментов исходной молекулы и одной из числа ближайших. В дальнейшем для обозначения такой корреляции в общем виде стали использовать параметр g — фактор корреляции Кирквуда. Предложены выражения для его расчета по экспериментальным данным, большая часть которых является модификацией уравнения, выведенного Л. Онзагером [2]. Наиболее простой вариант приведен ниже:

$$g = \frac{9k_{\text{Б}}TV_{\text{м}}(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})(2\epsilon_s + \epsilon_{\infty})}{4\pi N_{\text{А}}\mu_{\text{в}}^2 \epsilon_s(\epsilon_{\infty} + 2)^2}, \quad (2)$$

где $k_{\text{Б}}$ — постоянная Больцмана; $N_{\text{А}}$ — число Авогадро; T — температура; $V_{\text{м}}$ — мольный объем; ϵ_{∞} — диэлектрическая проницаемость при бесконечно большой частоте. Уравнение (2) применяют для однокомпонентных жидкостей, задавая значения переменных в системе СГСЭ. Далее, сопоставляя значения g , вычисленные по уравнению (2), с рассчитанными для модельного расположения молекул, можно проверять различные гипотезы о локальном окружении молекул в жидкости, как это, например, было сделано Кирквудом [1] для воды.

Следует подчеркнуть, что в рассуждениях и Кирквуда [1], и большинства современных исследователей, развивающих его метод (например [3]), дипольный момент считается характеристикой соединения (т.е. что молекулу определенного химического строения можно охарактеризовать одним значением дипольного момента), а это справедливо только для жестких молекул. Между тем значительная часть интересных с практической и теоретической точек зрения жидкостей состоит из молекул с несколькими подвижными полярными группами, взаимная ориентация которых может быть существенно различной и, как следствие, приводящей к сильному различию дипольных моментов конформеров по величине и направлению. На первый взгляд, это обстоятельство можно легко учесть, рассматривая однокомпонентные жидкости, состоящие из нежестких молекул, как растворы, в которых компонентами являются разные конформеры. Трудность, однако, состоит в том, что необходимые для такого рассмотрения значения дипольных моментов конформеров и их энергий, которые нужны для оценки концентраций, нельзя получить на основании только экспериментальных данных. Ситуация дополнительно усложняется, если есть основания предполагать, что энергетические последовательности конформеров в свободном состоянии и в конденсированных фазах не совпадают. Например, образование внутримолекулярных водородных связей стабилизирует конформеры в вакууме, но в конденсированных фазах более выгодными могут оказаться конформеры, у которых ориентация функциональных групп благоприятствует образованию межмолекулярных водородных связей.

Типичным примером нежестких и способных к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей молекул являются многие алифатические диолы. Ранее нами [4] по уравнению (2) были рассчитаны значения g для ряда алифатических диолов в интервале температур. В [4] были перечислены некоторые факторы, влияющие на результат расчетов, в том числе для нежестких молекул была упомянута важность сравнительного (для разных фаз) конформационного анализа для обоснованного выбора значений $\mu_{\text{в}}$, однако при выполнении работы [4] возможностей для такого исследования не было.

Экспериментальные значения дипольных моментов молекул получают либо с помощью микроволновой спектроскопии (измерения в газовой фазе), либо на основании определения диэлектрической проницаемости ряда разбавленных растворов исследуемого соединения в неполярном растворителе. Первый способ применяют для небольших и не очень сложных по составу и строению молекул, второй вариант не имеет принципиальных ограничений (что не исключает технических и идеологических сложностей при реализации), и полученные значения часто считают эквивалентными $\mu_{\text{в}}$. Для некоторых диолов, рассмотренных в [4], любые сведения об

экспериментальных значениях дипольных моментов в то время отсутствовали, а для некоторых — данные заметно различались между собой. Наиболее сильная разница была обнаружена для 2-метил-2,4-пентандиола: 2,1 и 2,9 Д в *n*-гептане и диоксане соответственно [5]. Возможно, что одно или оба этих значения были определены не очень точно. С другой стороны, такое различие можно объяснить и тем, что для реализации межмолекулярных взаимодействий важна не только степень полярности среды, но и химическая природа составляющих эту среду молекул. Поэтому вполне вероятно, что нежесткие молекулы могут иметь разные конформации в химически разных растворителях, даже если значения ϵ_s растворителей и дипольных моментов, составляющих их молекул, различаются мало. В [4] расчет $g(t)$ для 2-метил-2,4-пентандиола был выполнен для двух значений μ_v : усредненной величины 2,5 Д, которая была использована и для большинства других диолов, и 2,7 Д. В этих двух вариантах расчета значения g различаются на ~15 %. При расчете g для $\mu_v = 2,1$ и 2,9 Д разница составляет ~62 %.

Как было отмечено выше, для оценки дипольных моментов и энергий разных конформеров для молекул с большим набором допустимых вариантов строения необходимы квантово-химические расчеты. Возможности вычислительной техники и программного обеспечения постоянно возрастают, и сейчас для молекул типа гександиолов можно проводить расчеты с использованием умеренных по размеру базисов достаточно быстро, тем не менее полный конформационный анализ для молекул, в которых возможно варьирование многих геометрических параметров, по-прежнему может потребовать существенных временных ресурсов (даже при условии заранее выбранного метода расчета и базиса). Одним из способов упрощения задачи является предположение о том, что все стабильные конформеры могут быть получены при оптимизации "стандартных" конформаций. Для алифатических молекул это означает перебор значений 180, +60 и -60° для торсионных углов, что для 2-метил-2,4-пентандиола приводит к 81 варианту строения для каждого вида (*R* и *S*) энантиомеров. Поскольку конечная цель данного исследования состоит в установлении наиболее вероятных конформаций молекул МПД, присутствующих в жидкостях (однокомпонентном 2-метил-2,4-пентандиоле и его растворах, например, с водой), для начала было решено проанализировать, какие конформеры МПД встречаются в кристаллах, так как можно ожидать сходства межмолекулярных взаимодействий, влияющих на конформации молекул, в жидкостях и близких к ним по составу кристаллах.

КРИСТАЛЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ 2-МЕТИЛ-2,4-ПЕНТАНДИОЛ

2-Метил-2,4-пентандиол (МПД) является наиболее популярной добавкой, используемой при кристаллизации белков. Для выяснения его роли в этом процессе ранее было проведено исследование [6] конформаций МПД по данным банка белковых структур (PDB) и Кембриджского банка структурных данных (CSD). В качестве первого вывода авторы [6] написали, что при взаимодействии с белками МПД в большинстве случаев находится в наиболее стабильной конформации, однако это заключение было основано не на сравнении энергий разных конформеров, а на отсутствии невыгодных (короче 3,0 Å) внутримолекулярных контактов O...C и C...C и образовании внутримолекулярной водородной связи. Анализируя конформации МПД, авторы [6] рассматривали взаимное расположение лишь неводородных атомов, поскольку крупные молекулы белков не позволяют достоверно определить не только положение атомов водорода, но и во многих случаях просто локализовать молекулы МПД: из 377 файлов PDB для разных полипептидов, содержащих указание на присутствие в кристаллах молекул МПД, лишь в 77 были приведены координаты атомов для этих молекул. Из них для своего анализа авторы [6] отобрали 66 файлов с данными для 80 молекул МПД. При исследовании большинства гетеромолекулярных кристаллов с МПД, включенных в CSD, тоже были определены не все атомы водорода (см. следующий раздел), однако меньшая разница в размерах молекул МПД и других молекул, образующих эти кристаллы, позволяет рассчитывать, во-первых, на более достоверное определение координат атомов МПД, а во-вторых, что на конформации молекул МПД меньше влияют объемные эффекты, а в большей степени — межмолекулярные взаимодействия. Поэтому в настоящей работе были рассмотрены только кристаллы из CSD.

Кристаллы, содержащие молекулы МПД (CSD v. 5.33+4 updates)

Код CSD	Состав	R-фактор, %	Пр. гр.	Год публикации	Атомы Н, для которых приведены координаты
BACXIM10*	$C_{16}H_{24}N_2O_4, C_6H_{14}O_2, 2H_2O$	8,4**	$P2_12_12_1$	1982	Все для $C_{16}H_{24}N_2O_4$, 3 из четырех для воды, в О2-гидроксильной группе МПД
FALDUS	$C_{42}H_{70}O_{35}, C_6H_{14}O_2, 9H_2O$	12,44	$C222_1$	2004	Все для $C_{42}H_{70}O_{35}$
KOFPAW	$2C_{28}H_{30}O_{13}, C_6H_{14}O_2, 3H_2O$	6,5	$P1$	1991	—
NIRQIO	$C_{30}H_{47}N_5O_8, C_6H_{14}O_2$	7	$P2_12_12_1$	1997	Кроме Н в О4-гидроксильной группе МПД
NOSVOG	$4C_{66}H_{76}Cl_2N_9O_{25}^+, 3C_6H_{14}O_2,$ $2C_6H_5O_7^{3-}, 3C_2H_3O_2^-, 127H_2O, 5H_3O^+$	11,27	$P2_1$	1998	Координаты атомов Н определены в [8], но не введены в CSD
ТЕСЫИ	$C_{42}H_{70}O_{35}, C_6H_{14}O_2, 11.5H_2O$	12,3	$C222_1$	1996	—

* Положения атомов C1, C(Me), C3 и C5 в МПД не упорядочены: для C3 определены два положения с заселенностью 0,67:0,33 (приведены координаты только для первого); у C1, C(Me) и C5 большие параметры изотропных смещений (обозначения атомов приведены на рис. 1, а).

** В тексте [9] $R = 8,5$.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для поиска кристаллов, содержащих молекулы МПД, была использована версия CSD [7] 5.33 с 4 дополнениями (updates). Результаты поиска суммированы в табл. 1. Исследование NOSVOG было выполнено при 100 К, остальные кристаллы были изучены при комнатной температуре. В кристаллах NOSVOG есть три симметрически независимые молекулы МПД, которые далее будем обозначать NOSVOG_1, NOSVOG_2 и NOSVOG_3.

Для выполнения квантово-химических расчетов должны быть указаны положения всех атомов молекулы. Отсутствующие атомы Н были добавлены с помощью программы Mercury 3.0 [10] со стандартными значениями расстояний C—H (1,089 Å) и O—H (0,993 Å); для единобразия эти же расстояния были заданы и для имевшихся атомов Н. Положения атомов Н в молекулах воды нельзя определить на основании координат атомов О, поэтому они не были добавлены. Для связей O—H в более крупных молекулах также почти всегда допустимо несколько ориентаций, если рассматривать только геометрические параметры (расстояния, валентные и торсионные углы) и не учитывать возможность образования водородных связей. Положения атомов Н, добавленных программой Mercury в гидроксильные группы, для рассматриваемых веществ оказались совершенно не подходящими или не оптимальными для образования внутри- или межмолекулярных водородных связей, наличия которых можно ожидать на основании типичных для образования водородных связей расстояний O...O (табл. 2), поэтому они были скорректированы вручную.

Из табл. 2 видно, что во многих веществах атомы кислорода молекул МПД имеют более двух расстояний O...O, подходящих для образования водородных связей, т.е. однозначно установить ориентацию гидроксильных групп и, следовательно, конформацию молекул МПД в этих кристаллах по имеющимся данным нельзя. Однако анализ всей совокупности возможных водородных связей позволил в большинстве случаев (за исключением NOSVOG) выявить наиболее вероятный вариант участия обеих ОН-групп МПД в водородных связях, который и был использован далее. При изменении положений автоматически добавленных атомов Н гидроксильных

Т а б л и ц а 2

Внутримолекулярные расстояния O2...O4 (Å) в МПД, межмолекулярные расстояния O...O' ≤ 3 Å с участием молекул МПД и значения торсионных углов H2—O2—C2—C3 (τ_{H2}) и H4—O4—C4—C3 (τ_{H4}) (град.), использованные в дальнейших расчетах

Код CSD	O2...O4	O2...O'	O4...O'	τ _{H2}	τ _{H4}
BACXIM10	2,581	2,726 (с H ₂ O)	2,827 (с H ₂ O)	-155,7 (э)	24,3
FALDUS*	2,566	2,823 [#] (с OH из C ₄₂ H ₇₀ O ₃₅)	2,785 (с OH из C ₄₂ H ₇₀ O ₃₅); 2,822 (с H ₂ O); 2,921 (с —O— из C ₄₂ H ₇₀ O ₃₅)	173,6	-35,9
KOFPAW	3,828	2,749 (с OH из C ₂₈ H ₃₀ O ₁₃); 2,805 [#] (с H ₂ O)	2,725 [#] (с OH из C ₂₈ H ₃₀ O ₁₃); 2,758 (с H ₂ O)	-169,6	41,9
NIRQIO	2,626	2,746 (с O=C из C ₃₀ H ₄₇ N ₅ O ₈)	Нет	-172,0 (э)	9,2
NOSVOG_1	4,443	2,832 (с —O— из C ₆₆ H ₇₆ Cl ₂ N ₉ O ₂₅ ⁺)	Нет	-65,0	60,0
NOSVOG_2	4,453	2,738 (с H ₂ O); 2,797 (с —O— из C ₆₆ H ₇₆ Cl ₂ N ₉ O ₂₅ ⁺)	Нет	177,8	60,0
NOSVOG_3	4,334	2,334 (с H ₂ O)	2,596 (с H ₂ O)	-61,0	60,0
TECYIJ	2,754	2,736 [#] (с OH из C ₄₂ H ₇₀ O ₃₅)	2,818 (с OH из C ₄₂ H ₇₀ O ₃₅); 3,001 (с —O— из C ₄₂ H ₇₀ O ₃₅)	161,4	-22,6

* В [11] указаны другие расстояния.

[#] Соответствующие атомы O' выбраны в качестве акцептора протонов гидроксильных групп МПД при определении положения атомов H.

(э) Положение атома H гидроксильной группы оставлено без изменений.

групп на более благоприятные для образования водородных связей мы не стали ограничивать значения углов H—O—C—C (см. табл. 2) стандартными значениями (180 и ±60°), а сделали их равными углам O'...O—C—C, поскольку выборочный статистический анализ (на основе CSD) фрагментов, содержащих гидроксильные группы с атомами водорода, локализованными в результате дифракционных исследований, показал, что значения торсионных углов H—O—C—C находятся в очень широком диапазоне. На основании имеющихся в CSD данных достоверно установить положения всех H в гидроксильных группах в трех молекулах МПД в NOSVOG нельзя, поэтому вариант, предложенный Mercury, был оставлен без изменений.

Благодаря наличию четырех разных заместителей у атома C4 для каждой конформации молекулы МПД возможна зеркально ей равная и энергетически эквивалентная конформация. По данным авторов [6] в проанализированных ими кристаллах полипептидов из PDB R-энантиомеры МПД встретились 36 раз, а S-энантиомеры — 44. Для кристаллов из CSD сведения [6] об энантиомерах не вполне точны: отсутствие инверсионных осей (в том числе плоскостей симметрии) во всех пространственных группах (см. табл. 1) делает невозможным сосуществование в них тождественных R- и S-энантиомеров, при этом в NOSVOG присутствуют два разных S-энантиомера и один R-энантиомер, но геометрические параметры у них разные (см. табл. 2 и 3). Сведения об R/S-изомерии рассмотренных молекул приведены в табл. 3.

Конформации алифатических молекул различаются значением торсионных углов, характеризующих ориентацию заместителей относительно ординарных связей. Обычно локальному минимуму соответствует одна из трех ориентаций: *транс* (180±30°) и *±гош* (60±30° и -60±30°). Если указана абсолютная конфигурация хирального атома (R или S), то для идентификации стандартных конформеров МПД достаточно набора из четырех торсионных углов, которые можно выбрать по-разному. В данной работе были использованы углы O2—C2—C3—C4 (τ_{O2}),

Некоторые геометрические характеристики молекул МПД в кристаллах (расстояния в Å, углы в град.) с обозначением конформеров и рассчитанные для них значения дипольного момента (μ , Д) и $\Delta E_{эл}$, кДж/моль

Код CSD	Энантиомер	τ_{O2}	τ_{O4}	Конформер		μ	$\Delta E_{эл}$	C2—O2	C4—O4
				эксп.	оптим.				
BACXIM10	R	62,5	-59,4	tGG'?	tGG'g (1R)	3,69	23,2	1,420	1,441
FALDUS	S	-58,0	63,5	tG'G g'	tG'Gg' (1S)	3,54	25,8	1,433	1,424
KOFPAW	S	57,8	76,8	tGGg	tGGg (2S)	2,01	14,0	1,448	1,433
NIRQIO	R	12,1	-17,2	t???	tGG'g (1R)	3,81	311,8	1,429	1,411
NOSVOG_1	S	79,0	176,6	g'GTg	g'GTg (3S)	0,56	0	1,422	1,395
NOSVOG_2	S	74,0	-178,6	tGTg	tGTg(4S)	2,15	13,2	1,412	1,390
NOSVOG_3	R	-68,8	-124,9	g'G'?g	g'G'Tg (5R)	2,10	110,1	1,365	1,422
TECYIJ	S	-60,3	54,8	tG'G?	tG'Gg' (1S)	3,78	74,0	1,574	1,557

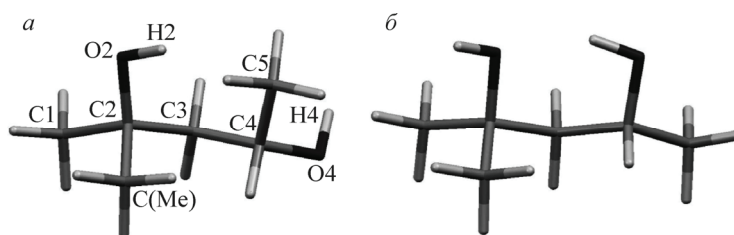
O4—C4—C3—C2 (τ_{O4}) и упомянутые выше τ_{H2} и τ_{H4} . При обозначении конформеров (см. табл. 3) символы, характеризующие значения углов, записаны в последовательности $\tau_{H2}\tau_{O2}\tau_{O4}\tau_{H4}$. Символы T, G и G' означают ориентацию *транс*, *+гош* и *-гош* для углов τ_{O2} и τ_{O4} , а символы t, g и g' имеют аналогичный смысл для углов τ_{H2} и τ_{H4} . Как видно из табл. 3, величины некоторых торсионных углов в "кристаллических" конформациях слишком далеки от стандартных значений для стабильных конформеров (отмечены знаком ?), что не позволяет однозначно записать обозначения, однако после оптимизации строения молекул (см. далее) это сделать удалось.

Для сопоставления экспериментальных геометрических параметров молекул МПД в кристаллах в табл. 3 приведены также значения расстояний C2—O2 и C4—O4.

Квантово-химические расчеты были выполнены с помощью программы GAMESS [12] (версия 1 Oct 2010 (R3)) методом DFT с функционалом B3PW91 и базисом 6-31G(d,p). Вначале были рассчитаны дипольные моменты и энергии для экспериментально наблюдаемых вариантов строения молекул МПД в кристаллах (см. табл. 3). Затем экспериментальные конформации были использованы в качестве начальных приближений для нахождения соответствующих стабильных конформеров, влияние среды при этом не учитывали (оптимизация в вакууме). Поиск стабильных конформеров означает нахождение локальных минимумов электронной энергии ($E_{эл}$) (для критерия сходимости OPTOL было задано значение $1e-5$). Последующий расчет колебательных частот позволяет, с одной стороны, удостовериться в том, что найденная конформация соответствует минимуму энергии (отсутствие мнимых частот), а с другой — определить поправки, необходимые для вычисления E_0 , E_{298} , G_{298} и других термодинамических параметров. В табл. 4 указаны значения $\Delta E_{эл}$, ΔE_0 , ΔE_{298} и ΔG_{298} , вычисленные по отношению к $E_{эл}$, E_0 , E_{298} и G_{298} конформера **1**, обладающего минимальными значениями этих параметров среди

Дипольный момент (μ , Д), $\Delta E_{эл}$, ΔE_0 , ΔE_{298} и ΔG_{298} (кДж/моль) и некоторые геометрические параметры (расстояния в Å, углы в град.) для конформеров МПД, соответствующих локальным минимумам энергии

Конформер	μ	$\Delta E_{эл}$	ΔE_0	ΔE_{298}	ΔG_{298}	τ_{H2}	τ_{O2}	τ_{O4}	τ_{H4}	C2—O2	C4—O4
1R	3,53	0	0	0	0	-172,0	57,3	-67,1	41,6	1,442	1,415
2S	1,88	14,6	13,6	14,1	13,6	-174,6	56,3	70,9	61,4	1,431	1,427
3S	0,46	24,1	23,3	23,7	23,7	-68,5	74,7	175,4	60,0	1,430	1,425
4S	2,21	19,0	18,2	18,6	18,4	179,0	67,8	166,1	68,6	1,432	1,427
5R	2,00	19,8	19,7	19,9	20,6	-56,5	-63,1	-174,4	60,6	1,432	1,427



Вид молекулы NOSVOG_1 (а) и оптимизированного конформера **1R** (б)

найденных в данной работе стабильных конформеров; в табл. 3 величины $\Delta E_{\text{эл}}$ указаны по отношению к $E_{\text{эл}}$ для NOSVOG_1.

Изображения молекулы NOSVOG_1 (с обозначением основных атомов) и конформера **1R** приведены на рисунке.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

По нашим сведениям в настоящей статье впервые представлены данные квантово-химического изучения молекул 2-метил-2,4-пентандиола. Как известно, результаты таких работ существенно зависят от метода расчета и базиса и в определенной степени от используемой программы. Мы предполагаем проанализировать влияние этих факторов на параметры конформеров МПД в отдельном исследовании, а пока некоторое представление о достоверности полученных результатов позволяют получить публикации [13—15].

В [13, 14] изложены результаты квантово-химических расчетов для конформеров 1,3-бутандиола. У этого соединения взаимное расположение гидроксильных групп соответствует 2-метил-2,4-пентандиолу, но атом углерода, связанный с первой гидроксильной группой, имеет в качестве заместителей не две метильные группы, а два атома водорода. Соответственно, молекулы 1,3-бутандиола, как и 2-метил-2,4-пентандиола, могут существовать в виде *R*- и *S*-энантиомеров (в [13, 14] расчеты были выполнены для *R*-энантиомеров), и наборы конформеров у этих соединений одинаковы. Обе работы [13, 14] осуществлены одним коллективом исследователей, но в [13] расчеты проводили методом DFT с функционалом B3LYP и базисом 6-311++G(*d,p*) с помощью программы Gaussian 98, а в [14] — методом MP2 с тем же базисом (программа Gaussian 03).

В обеих работах [13, 14] авторы записали одинаковую последовательность для первых четырех наиболее стабильных конформеров, однако важно отметить, что в [13] при переходе от первого к четвертому конформеру увеличиваются и ΔE_0 (от 0,37 кДж/моль для второго конформера до 1,89 кДж/моль для четвертого), и ΔE_{298} (другие энергетические параметры в [13] не приведены; здесь и далее мы используем обозначения, принятые в настоящей работе). Согласно же результатам [14], монотонно увеличивается при переходе от первого к четвертому конформеру только ΔG_{298} (причем разница между I и II составляет всего 0,01 кДж/моль), а минимальные значения $E_{\text{эл}}$ и E_0 имеет конформер II. Аналог конформера II для МПД — конформер **1** — оказался наиболее выгодным среди тех стабильных конформеров, которые были найдены в данной работе оптимизацией "кристаллических" конформаций.

Таким образом, хотя в настоящей работе мы не проводили поиск всех стабильных конформеров МПД, можно полагать, что конформер **1** действительно является одним из наиболее выгодных для 2-метил-2,4-пентандиола, причем не только в газовой, но и в конденсированных фазах, поскольку молекулы с вариациями его строения существуют в половине рассмотренных кристаллов с МПД.

С другой стороны, вторая половина молекул МПД в кристаллах не образует внутримолекулярных водородных связей, хотя энергия таких конформеров после оптимизации заметно выше, чем у **1**. Энергетическая последовательность конформеров **2—4—5—3** для всех приведенных в табл. 4 энергетических параметров ($\Delta E_{\text{эл}}$, ΔE_0 , ΔE_{298} и ΔG_{298}) совпадает с относительной выгодностью аналогичных конформеров 1,3-бутандиола, которые имеют 10, 34, 52 и 70

разницу ΔG_{298} (MP2/6-311++G(d,p)) по сравнению с **1** соответственно ([14] и дополнительные материалы к ней). То, что среди исходных "кристаллических" вариантов строения молекул МПД минимальной энергией $E_{эл}$ (рассчитанной без учета среды) обладает конформация NOSVOG_1, которая после оптимизации оказалась наименее выгодной (см. табл. 3 и 4), безусловно, является случайностью. Это обусловлено тем, что у большей части молекул МПД в кристаллах некоторые геометрические параметры не только заметно отличаются от рассчитанных оптимальных значений, но и от средних для данного типа связей. Можно отметить, что однозначные корреляции между "правильностью" строения молекул МПД и R -фактором, размером и количеством других молекул в кристаллах или годом исследования в рассмотренной группе веществ отсутствуют. Сильнее всего искажена молекула в NIRQIO: в ней не только далеки от оптимальных значения основных торсионных углов (два из них приведены в табл. 3) и τ_{H4} , но и величины некоторых расстояний C—C ($r_{C3C4} = 1,265$, $r_{C4C5} = 1,441$ Å), поэтому чрезвычайно большое отличие энергии этой конформации от остальных (см. табл. 3) вполне закономерно. Значительно меньшая выгодность по сравнению с **1** всех рассмотренных конформеров без внутримолекулярных водородных связей после оптимизации (см. табл. 4) может свидетельствовать о том, что для адекватного сопоставления выгодности конформеров в конденсированных фазах необходимо учитывать все образуемые ими водородные связи, т.е. переходить от расчетов для изолированных молекул к расчетам для кластеров.

Задача настоящей работы состояла не только в сопоставлении энергий конформеров, но и в вычислении для них адекватных значений дипольных моментов. Если для энергетических параметров выполнение расчетов на возможно более высоком теоретическом уровне и с использованием возможно большего набора базисных функций, как правило, приводит к более точным результатам, то для дипольных моментов связь между уровнем расчета и близостью μ к экспериментальным значениям оказывается во многих случаях сложной. Данный вывод основан как на результатах собственных расчетов для метанола, так и на анализе литературных данных, например [15]. При расчете дипольного момента свободных молекул метанола использованные в настоящей работе метод и базис оказались одной из наиболее удачных комбинаций, что позволяет надеяться на удовлетворительную точность значений μ и для других гидроксилсодержащих соединений.

Обнаружено, что при сохранении метода/базиса значения μ конформеров МПД довольно устойчивы к варьированию геометрических параметров. Например, при очень сильном отличии параметров МПД-NIRQIO от средних и оптимальных значений (см. выше) его величина μ лишь на 3 % отличается от среднего (3,70 Д) для экспериментальных вариаций соответствующего конформера **1** и на 8 % от значения для **1** с оптимальными геометрическими параметрами. У МПД-TECYIJ сильно (больше чем на 0,1 Å) отличаются от оптимальных величин оба расстояния C—O (см. табл. 3), а у МПД-NOSVOG_3 углы (τ_{O4} и C5—C4—C3—C2) и расстояние C2—O2, что объясняет большие значения $\Delta E_{эл}$, но при этом разница между μ для МПД-NOSVOG_3 и для соответствующего конформера **5** с оптимальными параметрами составляет 4 %.

Значения дипольных моментов, рассчитанные с помощью разных методов/базисов, следует сравнивать с осторожностью, тем не менее можно отметить хорошее (4 %) согласие величины μ конформера **1** (3,53 Д) с $\mu = 3,66$ Д для аналогичного (tGG'g) конформера R -1,3-бутандиола (B3LYP/6-311++G(d,p)) [13], в то же время она сильно отличается от экспериментальных значений, определенных [5] в n -гептане и диоксане (2,1 и 2,9 Д соответственно). Таким образом, имеющиеся данные не позволяют сделать вывод о преобладании конформера **1** в растворах МПД в неполярных растворителях. Среди рассмотренных вариантов строения молекул 2-метил-2,4-пентандиола наиболее близкими к экспериментальным значениям μ оказались у трех конформеров (**2**, **4** и **5**) без внутримолекулярной водородной связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirkwood J.G. // J. Chem. Phys. – 1939. – 7, N 10. – P. 911 – 919.
2. Onsager L. // J. Amer. Chem. Soc. – 1936. – 58, N 8. – P. 1486 – 1493.
3. Maribo-Mogensen B., Kontogeorgis G.M., Thomsen K. // J. Phys. Chem. B. – 2013. – 117, N 12. – P. 3389 – 3397.
4. Журавлев В.И., Гринева О.В., Лифанова Н.В., Усачева Т.М. // Журн. физ. химии. – 1997. – 71, № 12. – С. 2282 – 2285. (Zhuravlev V.I., Grineva O.V., Lifanova N.V., Usacheva T.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. – 1997. – 71, N 12. – P. 2066 – 2069.)
5. White A.H., Morgan S.O. // Physics. – 1932. – 2, N 5. – P. 313 – 321.
6. Anand K., Pal D., Hilgenfeld R. // Acta Cryst. D. – 2002. – 58, N 10-1. – P. 1722 – 1728.
7. Allen F.H. // Acta Cryst. B. – 2002. – 58, N 3-1. – P. 380 – 388.
8. Schäfer M., Sheldrick G.M., Schneider T.R., Vértesy L. // Acta Cryst. D. – 1998. – 54, N 2. – P. 175 – 183.
9. Ricci J.S., Bousvaros A., Taylor A. // J. Org. Chem. – 1982. – 47, N 16. – P. 3063 – 3065.
10. Macrae C.F., Bruno I.J., Chisholm J.A. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 2008. – 41, N 2. – P. 466 – 470.
11. Damodharan L., Pattabhi V., Nagarajan K. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2004. – 423, N 1. – P. 17 – 35.
12. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – 14, N 11. – P. 1347 – 1363.
13. Jesus A.J.L., Rosado M.T.S., Leitão M.L.P., Redinha J.S. // J. Phys. Chem. A. – 2003. – 107, N 19. – P. 3891 – 3897.
14. Rosado M.T.S., Jesus A.J.L., Reva I.D. et al. // J. Phys. Chem. A. – 2009. – 113, N 26. – P. 7499 – 7507.
15. Garden A.L., Paulot F., Crouse J.D. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2009. – 474, N 1-3. – P. 45 – 50.