

УДК 532.74

Дорошенко І. Ю.¹, д.ф.-м.н.,
Васильєва А. О.², асп.,
Шакула Г. Є.³, студ.,
Погорелов В. Є.⁴, д.ф.-м.н., проф.

Конформаційний аналіз димерів етанолу в матричній ізоляції

^{1,2,3,4}Київський національний університет імені
Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул.
Володимирська 64/13,
e-mail: ¹dori11@ukr.net,
²tonyavasileva1@gmail.com,
³swrqmail@gmail.com,
⁴pvy@ukr.net

I. Yu. Doroshenko¹, Dr. Sci.,
A. O. Vasyliieva², PhD stud.,
G. Ye. Shakula³, stud.,
V. Ye. Pogorelov⁴, Dr. Sci., Prof.

Conformational analysis of ethanol dimers in matrix isolation

^{1,2,3,4}Taras Shevchenko National University of Kyiv,
01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13,
e-mail: ¹dori11@ukr.net,
²tonyavasileva1@gmail.com,
³swrqmail@gmail.com,
⁴pvy@ukr.net

Методами квантової хімії розраховані геометричні та енергетичні параметри транс- і гош-конформерів етанолу та можливих конфігурацій димерів, а також відповідні коливальні спектри. Отримані дані використані для визначення конформаційного складу димерів етанолу, ізольованих в низькотемпературній аргонівій матриці.

Ключові слова: етанол, конформер, гош-, транс-, матрична ізоляція.

Matrix isolation method allows considering isolated molecules and small clusters as non-interacting ones, so their vibrational spectra can be registered and investigated. FTIR spectra of ethanol trapped in a low-temperature argon matrix at 20 K were registered. Vibrational bands corresponding to ethanol monomers and dimers were detected. It is known that ethanol molecule can exist in two different conformations – trans- and gauche- ones. Quantum chemical methods (DFT in B3LYP/cc-pVTZ approximation) were used for calculation of optimal geometry and energies of ethanol trans- and gauche-conformers and their possible dimers (tt, tg, gt, gg), as well as corresponding vibrational spectra. Obtained results were used for interpretation of the experimental FTIR spectra. It was shown that an energy difference between gauche- and trans-conformers is about 0,3 kJ/mol. Calculations of dissociation energies for all possible dimer configurations show that the most stable conformer is gg. The ratio of different dimer configurations in the sample was found to be the following: gg : tt : tg : gt ≈ 49 : 26 : 14 : 11.

Key Words: ethanol, conformer, gauche-, trans-, matrix isolation.

Статтю представив академік НАН України, д.ф.-м.н., проф. Булавін Л.А.

Вступ

Молекула етанолу існує у двох різних конформаціях – транс- (t), коли двогранний кут ССОН рівний 180°, і гош- (g), коли двогранний кут ССОН рівний 60°. Ці конформери (або поворотні ізомери), поєднуючись у кластери, утворюють різні комбінації. Наприклад, для димерів можливі такі конфігурації: tt, tg, gt і gg, де перша літера позначає молекулу, що виступає донором протона при формуванні водневого зв'язку, а друга – молекулу, що відіграє роль акцептора протона. Метою даної роботи є визначення конформаційного складу димерів, які утворюються при ізоляції етанолу в низькотемпературній аргонівій матриці.

Експериментальна частина

Метод матричної ізоляції полягає у розділенні молекул досліджуваної речовини інертним розчинником, що перешкоджає їх взаємодії між собою, дозволяючи таким чином спектрально досліджувати окремі молекули або невеликі кластери. Зразки для спектроскопічних досліджень виготовлялись шляхом змішування парів етанолу із ступенем очищення > 99,9, витриманому додатково на молекулярному ситі для очищення від молекул води, та аргону (ступінь очищення > 99,995) у вакуумній установці в співвідношенні 1:1000. Отримана суміш газів наносилась на охолоджену до 20 К підкладку (CsI), яка знаходилась у гелієвому кріостаті. Потік газу в

кріостаті контролювався за допомогою голкового клапану, швидкість нанесення становила приблизно 2 ммоль/хв.

Спектри ІЧ поглинання реєструвались за допомогою FTIR спектрометра Bruker IFS 113. Спектральні дані були отримані в діапазоні 500 – 4000 см^{-1} з роздільною здатністю 1 см^{-1} . Задля збільшення співвідношення сигнал-шум кожен спектр реєструвався як усереднення 128 сканів.

Квантово-хімічне моделювання

Розрахунки виконувались з використанням пакету Gaussian 03 [1] методом DFT в наближенні B3LYP/cc-pVTZ. В результаті оптимізації геометричної структури транс- та гош-конформерів етанолу були отримані значення їхніх геометричних параметрів та дипольних моментів, наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Розраховані геометричні параметри та дипольні моменти транс- і гош-конформерів етанолу

Параметр	t	g
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
Дипольний момент, Д	1,53	1,60

H¹ – атом гідрогену метильної групи, H² – атом гідрогену метиленової групи.

Для оптимізованих структур були розраховані спектри ІЧ поглинання. Процес формування водневого зв'язку найсильніше проявляється в області валентних коливань гідроксильної групи, тому в подальшому будемо розглядати лише цю спектральну область. Розраховане значення частоти валентних коливань ОН-групи транс-конформера становить 3781 см^{-1} , гош-конформера – 3812 см^{-1} . Різниця частот між розрахованими смугами двох конформерів становить 31 см^{-1} . Розрахунок значень енергій відповідних конформерів показав, що енергія транс-конформера приблизно на 0,3 кДж/моль менша, ніж енергія гош-конформера. Такий результат добре узгоджується з результатами розрахунків, представлених в роботі [2], де різниця в енергіях була близько 0,5 кДж/моль.

На основі оптимізованих структур були побудовані всі можливі варіанти димерів, та розраховані їхні геометричні параметри. Результати розрахунків наведені в табл. 2. Для порівняння розрахованих параметрів з експериментальними даними в цій же таблиці наведено значення деяких геометричних параметрів, отриманих в роботі [3] для конфігурації tt (випадок, коли і донор, і акцептор протона перебувають у транс-конформації) методом найменших квадратів, спираючись на експериментальні значення моментів інерції, в програмі STRFIT [4]. З порівняння наведених результатів видно, що результати проведених квантово-хімічних розрахунків досить добре корелюють з експериментальними даними, тобто обрані потенціали можна використовувати і для моделювання кластерів більшого розміру.

Таблиця 2

Розраховані та відомі з літератури [3] експериментальні значення геометричних параметрів димерів етанолу (індекси a, d вказують на відповідність фрагмента до акцептора чи донора протона)

Параметр	tt	tg	gt	gg	Експ. (tt)
(C – O) ^d , Å	1,42	1,42	1,42	1,42	1,35
(C – O) ^a , Å	1,44	1,44	1,44	1,44	1,47
(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	1,52
(C – C) ^a , Å	1,51	1,52	1,51	1,52	1,49
O ... H, Å	1,91	1,91	1,92	1,92	
O ... O, Å	2,88	2,87	2,88	2,87	2,89
(C – O – H) ^d , °	108,9	109,2	108,7	108,1	110,3
(C – O – H) ^a , °	109,0	108,6	109,0	107,7	
O ... H – O, °	173,1	168,3	172,7	164,3	

Аналізуючи дані з табл. 1 і табл. 2, можна помітити, що геометричні параметри молекул, що складають димери, майже не змінюються в порівнянні з мономерами. Зауважимо лише, що у молекулі, яка є донором протона в димері, збільшується довжина зв'язку O – H, а в акцепторній – зменшується у порівнянні з мономером. Таким чином у коливальних спектрах спостерігається червоний зсув відповідної смуги для донорної молекули і синій зсув для акцепторної.

Для всіх можливих конфігурацій димерів були розраховані значення енергій дисоціації на один зв'язок (E_d) та дипольні моменти (табл. 3). Як показують розрахунки, енергетично найбільш вигідною є конфігурація димера gg – коли і донором, і акцептором протона виступають гош-конформери.

Таблиця 3

Розраховані значення енергій дисоціації та дипольних моментів димерів етанолу

Конфігурація	tt	tg	gt	gg
E_d , ккал/моль	4,47	4,42	4,40	4,52
Дипольний момент, Д	2,70	2,41	2,64	2,26

Найменш вигідною, в свою чергу, є конфігурація гош-транс (gt). За умови приблизно однакової кількості гош- і транс-конформерів у зразку з розподілу Больцмана можна знайти співвідношення кількостей окремих конформерів для заданої температури. Таким чином, для температури 20 К відсоткове співвідношення кількості конформерів має вигляд:

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

У роботі [3] були отримані подібні теоретичні результати для відносного розподілу димерів:

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

Для оптимізованих структур димерів етанолу були розраховані спектри ІЧ поглинання. В області валентних коливань гідроксильної групи для всіх конфігурацій було отримано дві смуги: більш високочастотна смуга відповідає коливанням вільного гідроксилу, тобто відноситься до акцепторної молекули, тоді як більш низькочастотна смуга належить донорній молекулі. Для конфігурації tt частоти цих коливань становили відповідно 3825 та 3661 см^{-1} , для конфігурації tg – 3807 та 3657 см^{-1} , для конфігурації gt – 3824 та 3656 см^{-1} , для конфігурації gg – 3807 та 3649 см^{-1} .

Обговорення результатів та висновки

На рис. 1 наведено експериментально зареєстрований спектр ІЧ поглинання димерів етанолу, ізольованих в аргонівій матриці в області валентних коливань гідроксильної групи.

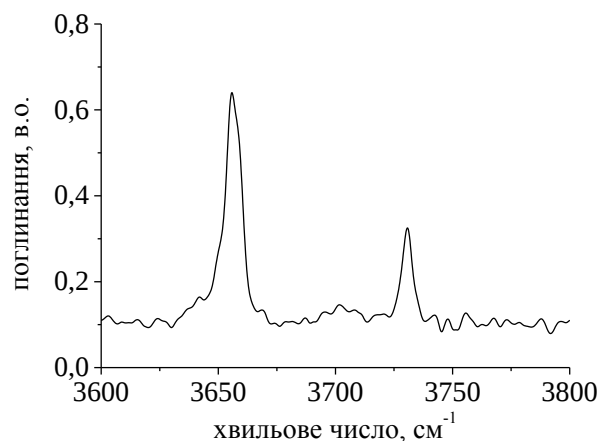


Рис. 1. Спектр ІЧ поглинання димерів етанолу в аргонівій матриці при температурі 20 К.

В зареєстрованому спектрі в даній області спостерігаються дві смуги – 3656 см^{-1} і 3730 см^{-1} . Видно, що положення смуги коливань зв'язаного гідроксилу добре узгоджується з результатами квантово-хімічного моделювання. В результаті розрахунків для чотирьох різних конфігурацій димерів етанолу були отримані такі значення коливальних частот – 3661 см^{-1} , 3657 см^{-1} , 3656 см^{-1} та 3649 см^{-1} . Несиметричність контуру смуги 3656 см^{-1} говорить про те, що ця смуга є суперпозицією декількох коливальних смуг, які відповідають різним конформерам. Розклавши цю смугу за допомогою відповідних програмних засобів на декілька складових, були отримані такі значення максимумів поглинання: 3652 см^{-1} , 3656 см^{-1} і 3659 см^{-1} . З отриманих результатів можна зробити висновок, що в досліджуваному зразку присутні щонайменше три з можливих конфігурацій димерів етанолу.

Коливання вільного гідроксилу спостерігається на 3730 см^{-1} . Квантово-хімічне моделювання дає значення від 3807 см^{-1} до 3825 см^{-1} . Таку розбіжність між теоретичним та експериментальним значеннями можна пояснити тим, що розрахунки проводились в гармонічному наближенні, а водневий зв'язок за своєю природою є ангармонічним. Ангармонічні розрахунки спектрів ІЧ поглинання різних конформерів етанолу були виконані Г. Піцевічем в [5, 6]. У цих роботах аналізувались спектральна

область валентних С-Н коливань ($2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$) та низькочастотна частина спектра ($200\text{--}1500\text{ см}^{-1}$), відповідно, і було показано, що в аргонівій матриці етанол перебуває переважно в транс-конфігурації, хоча найбільш інтенсивні смуги поглинання гош-конформера також спостерігаються. Той факт, що в аргонівій

матриці переважає транс-конформер, відмічали і Барнс і Халлам у своєму дослідженні спектрів етанолу в матричній ізоляції [7]. Пізніше Барнс також писав [8], що температурна залежність смуг поглинання гідроксильної групи етанолу в азотній матриці може бути обумовлена процесами взаємних гош/транс перетворень.

Список використаних джерел

1. Frisch R.J. Gaussian 03, Revision B.05. Gaussian, Inc., Wallington, CT (2004).
2. Pearson J. C. The Millimeter- and Submillimeter-Wave Spectrum of Gauche-Ethyl Alcohol / J.C. Pearson, K.V.L.N. Sastry, E. Herbst, F.C. De Lucia // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 1996. – V. 175. – P. 246 – 261.
3. Loru D. Ethanol dimer: Observation of three new conformers by broadband rotational spectroscopy / D. Loru, I. Pena, M. E. Sanz // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 2017. – V. 335, N1. – P. 93 – 101.
4. Kisiel Z. PROSPE – Programs for Rotational SPECTroscopy. <http://info.ifpan.edu.pl/kisiel/struct/strfit/>
5. Pitsevich G.A. Nonempiric anharmonic computations of IR spectra of ethanol conformers in B3LYP/cc-pVQZ approximation (stretch C—H vibrations) / G.A. Pitsevich, I.Yu. Doroshenko, V.Ye. Pogorelov, et al. // *American Journal of Chemistry*. – 2012. – V. 2. – P. 218-227.
6. Пицевич Г.А. Структура и колебательные спектры гош- и транс-конформеров этанола: неэмпирические ангармонические расчеты и FTIR спектры в аргонных матрицах / Г.А. Пицевич, И.Ю. Дорошенко, В.Е. Погорелов и др. // *Физика низких температур*. – 2013. – V.39, №4. – P. 499-513.
7. Barnes A.J. Infra-red cryogenic studies. Part 5. – Ethanol and ethanol-d in argon matrices / A. J. Barnes, H. E. Hallam // *Transactions of the Faraday Society*. – 1970. – V. 66. – P. 1932 – 1940.
8. Barnes A.J. Matrix isolation vibrational spectroscopy as a tool for studying conformational isomerism / A. J. Barnes // *Journal of Molecular Structure*. – 1984. – V.113. – P. 161 – 174.

References

1. FRISCH, R.J. (2004) *Gaussian 03, Revision B.05*. Wallington: Gaussian, Inc.
2. PEARSON, J.C., SASTRY, K.V.L.N., HERBST, E. and DE LUCIA, F.C. (1996) The Millimeter- and Submillimeter-Wave Spectrum of Gauche-Ethyl Alcohol. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 175(2). p. 246-261.
3. LORU, D., PENA, I. and SANZ, M.E. (2017) Ethanol dimer: Observation of three new conformers by broadband rotational spectroscopy. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 335(1). p. 93-101.
4. KISIEL, Z. PROSPE – Programs for Rotational SPECTroscopy. [Online] Available from: <http://info.ifpan.edu.pl/kisiel/struct/strfit/>
5. PITSEVICH, G.A. et al. (2012) Nonempiric anharmonic computations of IR spectra of ethanol conformers in B3LYP/cc-pVQZ approximation (stretch C – H vibrations). *American Journal of Chemistry*. 2(4). p. 218-227.
6. PITSEVICH, G.A. et al. (2013) Structure and vibrational spectra of gauche- and trans-conformers of ethanol: Nonempirical anharmonic calculations and FTIR spectra in argon matrices. *Low Temperature Physics*. 39(4). p. 389–400.
7. BARNES, A.J. and HALLAM, H.E. (1970) Infra-red cryogenic studies. Part 5. – Ethanol and ethanol-d in argon matrices. *Transactions of the Faraday Society*. 66. p. 1932–1940.
8. BARNES, A.J. (1984) Matrix isolation vibrational spectroscopy as a tool for studying conformational isomerism. *Journal of Molecular Structure*. 113. p. 161–174.

Надійшла до редколегії 28.03.18