

СТРУКТУРА ТРАНС-КОНФОРМЕРА МОЛЕКУЛЫ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА

КАДЖАР Ч.О., МУСАЕВ С.А., ДЖАФАРОВ Дж.А.

Институт Физики НАН Азербайджана

В статье приводятся структуры молекулы транс-формы изопропилового спирта определенные по методу наименьших квадратов

В последние годы был значительно расширен диапазон частот, в котором исследовались вращательные и колебательно-вращательные спектры транс-конформера молекулы изопропанола $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ [1] и ее изотопозамещенных образцов $(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$ и $(\text{CD}_3)_2\text{CDOH}$ [2]. На основе полученного богатого материала удалось значительно уточнить спектроскопические параметры этих молекул. Встала задача и уточнение ранее полученных структурных параметров [3].

Расчеты структуры по методу Крайчмана [4], проведенные при наличии избыточной информации (возможность повторных замещений при нахождении координат одного или двух атомов по уравнениям центра тяжести) подтверждает их самосогласованность. К недостаткам метода Крайчмана относятся отсутствие явной связи полученных структурных параметров с равновесными структурными параметрами, большая погрешность в определении координат близлежащих к главной оси исходной молекулы, отсутствие возможности использовать информацию при одновременном замещении нескольких атомов.

Норсбергером [5] был предложен более гибкий способ определения структуры молекул по главным моментам инерции основного состояния методом наименьших квадратов (МНК) с использованием моментов инерции молекул с любым количеством одновременных изотопических замещений. Этот метод не критичен к близкому расположению атомов к главной оси исходной молекулы и пригоден для предварительного принятия любых параметров. Однако, полученные этим методом структурные параметры отличаются от определенных методом Крайчмана.

В данной работе на основе экспериментальных значений вращательных постоянных молекул изопропилового спирта $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, и его изотопозамещенных форм $(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$ и $(\text{CD}_3)_2\text{CDOH}$ производится указанное уточнение молекулярной структуры изопропилового спирта. Для расчета вращательных постоянных молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ с целью определения ее структурных параметров система координат была зафиксирована так как показано на рис. 1.

С этой целью были сделаны следующие предположения: система координат была выбрана таким образом, чтобы атомы $\text{H}_7\text{OC}_1\text{H}_8$ находились в плоскости YOX , один из атомов каждой метильной группы попадал в плоскость ZOX , а два остальных атома лежали на равных расстояниях от этой плоскости. В такой системе координат были введены математические формулы для расчета координат атомов изучаемых молекул (табл. 1).

Принимая равными друг другу две длины связей $R(\text{C}_1-\text{C}_2) = R(\text{C}_1-\text{C}_3)$ и все длины связей метильных групп, то есть $R(\text{C}_2-\text{H}_a) = R(\text{C}_2-\text{H}_1) = R(\text{C}_2-\text{H}_2) = R(\text{C}_2-\text{H}_3) = R(\text{C}_3-\text{H}_4) = R(\text{C}_3-\text{H}_5) = R(\text{C}_3-\text{H}_6)$ для изучения структуры молекулы было использовано десять параметров, обозначенные следующим образом:

$R(\text{C}-\text{C})$	a	$\angle \text{CCC}$	α
$R(\text{C}-\text{O})$	b	$\angle \text{COH}$	β
$R(\text{O}-\text{H})$	c	$\angle \text{CCO}$	γ
$R(\text{C}-\text{H}_a)$	d	$\angle \text{CCH}_a$	δ

R(C-Hb)	h	$\angle CCHb$	φ
---------	---	---------------	-----------

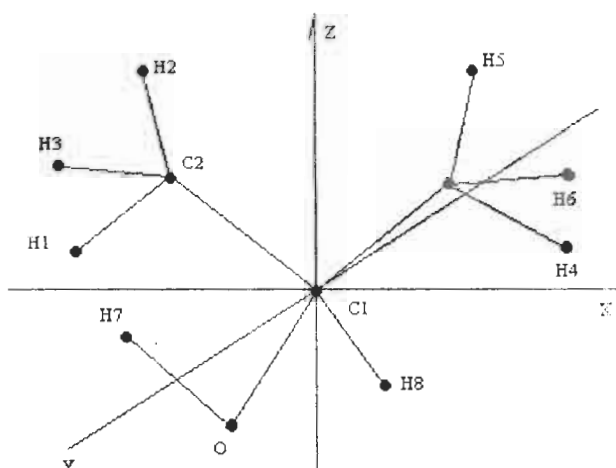


Рис. 1. Молекула изопропилового спирта $(CH_3)_2CHOH$ в произвольной системе координат.

Таблица 1. Формулы для расчета координат атомов молекул $(CH_3)_2CHOH$, $(CH_3)_2CHOD$ и $(CD_3)_2CDOH$, выраженных через структурные параметры.

	x	y	z
C1	0	0	0
C2	$-a \cdot \sin(\alpha/2)$	0	$a \cdot \cos(\alpha/2)$
C3	$a \cdot \sin(\alpha/2)$	0	$a \cdot \cos(\alpha/2)$
H1	$x(C2) - d \cdot \cos(\delta - \alpha/2)$	0	$z(C2) - d \cdot \cos(\delta - \alpha/2)$
H2	$x(C2) - (((d \cdot \cos(180 - \delta))^2 + (0,5 \cdot d \cdot \sin(180 - \delta))^2)^{0,5} \cdot \sin(\arctg(0,5 \cdot \tg(180 - \delta)) + (90 - \alpha/2)))$	$(0,5 \cdot d \cdot \sin(180 - \delta) \cdot \tg(60))$	$z(C2) + (((d \cdot \cos(180 - \delta))^2 + (0,5 \cdot d \cdot \sin(180 - \delta))^2)^{0,5} \cdot \sin(\arctg(0,5 \cdot \tg(180 - \delta)) + (90 - \alpha/2)))$
H3	$x(H2)$	$-(0,5 \cdot d \cdot \sin(180 - \delta) \cdot \tg(60))$	$z(H2)$
H4	$-x(H1)$	0	$z(H1)$
H5	$x(C3) + (((d \cdot \cos(180 - \delta))^2 + (0,5 \cdot d \cdot \sin(180 - \delta))^2)^{0,5} \cdot \sin(\arctg(0,5 \cdot \tg(180 - \delta)) + (90 - \alpha/2)))$	$y(H2)$	$z(H2)$
H6	$x(H5)$	$y(H3)$	$z(H2)$
H7	0	$(b \cdot \cos(\arccos(\cos \gamma / \cos(\alpha/2)) - 90) + c \cdot \cos((270 - \beta - \arccos(\cos \gamma / \cos(\alpha/2)))))$	$-(b \cdot \sin(\arccos(\cos \gamma / \cos(\alpha/2)) - 90) + c \cdot \sin(270 - \beta - \arccos(\cos \gamma / \cos(\alpha/2))))$
H8	0	$-(h \cdot \cos(180 - (\arccos(\cos \varphi / \cos(\alpha/2))))$	$-(h \cdot \sin(180 - (\arccos(\cos \varphi / \cos(\alpha/2))))$
O	0	$(b \cdot \cos(\arccos(\cos \gamma / \cos(\alpha/2)) - 90))$	$-(h \cdot \sin(\arccos(\cos \varphi / \cos(\alpha/2)) - 90))$

Таблица 2. Структурные параметры молекулы изопропилового спирта.

Длины связей в (А) и валентные углы(градусы)	Значение	Ср.кв. откл	Корреляционная матрица					
R(C-C)	1,51855	0,00032	1,00					
R(C-O)	1,44928	0,00064	-0,966	1,00				
R(O-H)	0,94976	0,00092	-0,344	0,121	1,00			
<CCC	113,19025	0,00063	-0,998	0,960	0,342	1,00		
<CON	107,95312	0,00135	0,687	-0,589	-0,696	-0,688	1,00	
<CCO	110,37346	0,00028	0,720	-0,864	0,324	-0,704	0,165	1,00
R(C-Ha)								
R(C-Hb)								
<CCHa								
<CCHb								

Таблица 3. Вращательные постоянные молекулы изопропилового спирта и его изотопозамещенных аналогов, определенные экспериментально и рассчитанные по найденной структуре.

Молекула	Параметр	Эксп.	Расч.	Эксп.-расч.
(CH ₃) ₂ CHOH	A	8489,013	8488,561	0,452
	B	8041,915	8041,014	0,901
	C	4765,231	4766,137	-0,906
(CD ₃) ₂ CDOH	A	7035,758	7036,880	-1,122
	B	6006,331	6006,467	-0,136
	C	3915,429	3912,544	2,885
(CH ₃) ₂ CHOD	A	8099,065	8098,523	0,542
	B	7918,010	7918,820	-0,810
	C	4680,729	4682,344	-1,615

Из таблицы 2 и 3, приводимых выше видно, что подгонка структурных параметров МНК прошла достаточно успешно. Рассчитанные по полученным структурным параметрам вращательные постоянные А и В отличаются от экспериментально постоянных не больше чем на 1 Мгц, а вращательные постоянные С не больше чем на 3 Мгц. Наибольшая корреляция наблюдаем между структурными параметрами С-С, С-О и <CCC.

- [1] Мусаев С.А. Центробежное возмущение транс-конформера молекулы этанола (октичные термы). Докл. НАН Азербайджана, 2001, т. 57, № 4-6, с. 111-119.
- [2] Каджар Ч.О., Мусаев С.А., Саидов Э.Ч. Вращательный спектр транс-конформера молекулы (CD₃)₂CDOH в сантиметровом и миллиметровом диапазонах длин волн. FIZIKA, 2001, с. 7, N 2, s. 25-31.
- [3] Гасанова А.С. Миллиметровый и субмиллиметровый вращательные спектры (высокие J), двойные МВ-РЧ резонансы и структура транс-

конфор-мера молекулы изопропанола. Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук, 1989, Баку, Филиал НИИ Прикладной физики.

- [4] *Gordy W., Cook R.L.* Microwave Molecular Spectra. Wiley-Interscience, New York, 1984, 929 p.
- [5] *Nosberger P, Bauder A., Guntar H. A.* Versatile Method for Molecular Structure Determinations from Ground State Rotational Constants. J. Chem. Phys., 1973, v. 1, N 4, p. 418-425.

İZOPROPİL MOLEKULASININ TRANS-KONFORMERİNİN STRUKTURASI

QACAR Ç.O., MUSAYEV S.A., CƏFƏROV C.Ə

Məqalədə izopropil spirti molekulasının struktur parametrlərinin ən kiçik kvadratlar metodu ilə dəqiqləşdirilməsindən bəhs edilir.

STRUCTURE OF MOLECULAR OF THE TRANS-FORM ISOPROPYL ALCOHOL

QAJAR Ch.O., MUSAYEV S.A., JAFAROV J.A.

The structure of molecular of the trans-form of a isopropyl alcohol determined by the least squares method is represented in this article.