

Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского
Биология, химия. Том 2 (68). 2016. № 1. С. 124–128.

УДК 539.194

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФРАГМЕНТА C₁–ОН И ОСН₃–ГРУППЫ НА ПРИВЕДЕННЫЙ МОМЕНТ ИНЕРЦИИ В МОЛЕКУЛАХ 2-МЕТОКСИФЕНОЛА

Валиев Э. В., Шейх-Заде М. И.

*ГБОУ ВО РК «Крымский инженерно-педагогический университет», Симферополь,
Республика Крым, Россия
E-mail: envervaliyev@ukr.net*

Метод факторного анализа использован для оценки влияния геометрических параметров фрагмента C₁–ОН и ОСН₃–группы на величину приведенного момента инерции $I_{пр}$ молекул *цис*-формы 2-метоксифенола. Получена математическая модель такого влияния в виде уравнения регрессии. Показано, что преимущественное влияние на $I_{пр}$ оказывает геометрия волчка (ОН–группа), а влияние ОСН₃–группы в *орто*-положении оказывается заметно менее существенным.

Ключевые слова: факторный анализ, уравнение регрессии, молекула, геометрические параметры, приведенный момент инерции.

ВВЕДЕНИЕ

Данные ИК-спектров широко используются при нахождении вида потенциальной функции внутреннего вращения молекул [1]. При этом необходимо вычисление приведенного момента инерции $I_{пр}$, который является кинематической характеристикой внутреннего вращения молекулы. При таких расчетах часто применяется модель полужесткой молекулы, когда жесткий волчок соединен с жестким остовом. По смыслу величины $I_{пр}$ несущественно какую группу считать волчком, а какую – остовом, но для расчетов целесообразно принимать в качестве волчка более легкую и простую по геометрии группу. $I_{пр}$ можно рассчитать непосредственно из геометрических параметров молекулы по формулам, приведенным в [2] для молекул, обладающих определенными элементами симметрии. В этом случае важную роль играет достоверность данных по геометрии молекулы. Анализ литературных данных показывает, что геометрические параметры одной и той же молекулы, найденные разными методами или одним и тем же методом, несколько отличаются между собой. Использование данных различных авторов по геометрии одной и той же молекулы приводит к

неоднозначности в величине $I_{\text{пр}}$ и, соответственно, к неоднозначности значений параметров потенциальной функции внутреннего вращения.

Целью данной работы было оценить, какие геометрические параметры фрагмента $C_1\text{—OH}$ и OCN_3 -группы в молекуле 2-метоксифенола (2-МФ) оказывают преимущественное влияние на значение $I_{\text{пр}}$ этой молекулы. В качестве объекта исследования выбран 2-МФ, так как полученные в данной работе результаты предполагается использовать в дальнейшем при определении вида потенциальной функции внутреннего вращения этой молекулы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

ИК спектры растворов 2-МФ в CCl_4 регистрировались на спектрофотометре Sperecord 75 IR. Условия регистрации выбирались так, чтобы свести к минимуму искажающее влияние прибора на спектры. Использовались кюветы с окнами из CaF_2 . Толщина слоя раствора выбиралась так, чтобы свести к минимуму погрешность в определении оптической плотности в максимуме аналитической полосы. Регистрация спектров производилась при концентрациях 2-МФ порядка $7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, рис.1.

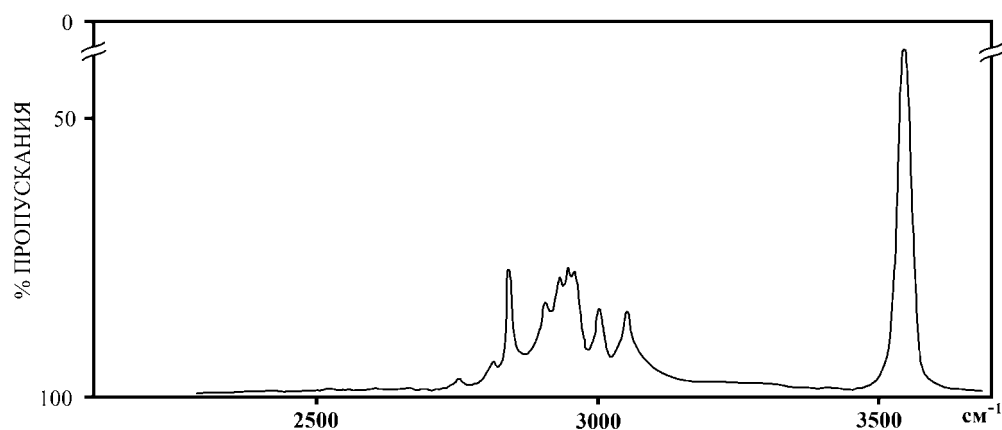


Рис. 1. Спектр раствора 2-МФ в CCl_4 . $C = 7 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $d = 3$ мм. Температура $22^\circ C$.

При таких концентрациях не наблюдается самоассоциации молекул 2-МФ. Одинокная полоса с волновым числом в максимуме 3557 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям OH -группы, включенной во внутримолекулярную водородную связь с OCN_3 -группой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для решения задачи, сформулированной в качестве цели данной работы, был использован метод факторного эксперимента [3], который позволяет получить математическую модель влияния геометрических параметров на значение $I_{\text{пр}}$ в виде уравнения регрессии. В качестве параметров варьирования выбирались следующие

величины: $\angle\alpha$ – угол между связью $C_1 - O_1$ и осью z , проходящей через атомы C_1 и C_4 , $\angle C_1O_1H_7$, $r(C_1 - O_1)$, $r(O_1 - H_7)$, $r(C_2 - O_2)$, $\angle C_2O_2C_7$, $r(O_2 - C_7)$. Эти параметры варьирования имеют разные размерности, различные масштабы измерений и диапазон изменений. Это затрудняет как построение математической модели, так и сравнение влияния геометрических параметров на I_{np} . Поэтому в методе факторного эксперимента переходят к кодированным факторам, которые являются безразмерными и имеют единый масштаб измерения.

Введем обозначения: $x_1 = \angle\alpha$, $x_2 = \angle C_1O_1H_7$, $x_3 = r(C_1 - O_1)$, $x_4 = r(O_1 - H_7)$, $x_5 = \angle C_2O_2C_7$, $x_6 = r(C_2 - O_2)$, $x_7 = r(O_2 - C_7)$, которые и будут кодированными факторами, варьируемыми на двух уровнях. Нулевой уровень для каждого фактора выбирался таким образом, чтобы натуральное значение фактора на нулевом уровне равнялось значению этого фактора для равновесной конфигурации молекулы 2-МФ. Интервал варьирования каждого фактора выбран равным $\pm 10\%$ от его значения на нулевом уровне. Введем также обозначение $I_{np} = y$.

Расчеты проводились для *цис*-формы 2-МФ. Геометрия равновесной конфигурации молекулы принималась как для фенола [4], расстояние $r(C_2 - O_2)$ и геометрия OSN_3 -группы принимались как для метанола [5]. Значения y находились по формулам, приведенным в [2] с использованием рабочей матрицы планирования в именованных значениях факторов.

В данной работе ограничились рассмотрением линейной модели влияния x_i на y , которая может быть представлена уравнением регрессии

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^7 b_i \cdot x_i$$

Для нахождения коэффициентов b_0, b_i ($i = 1, 2, \dots, 7$) была построена в кодированных факторах матрица планирования типа 2^{7-4} (1/16 – реплика) с генерирующими соотношениями $x_4 = -x_1 \cdot x_2$, $x_5 = -x_1 \cdot x_3$, $x_6 = -x_2 \cdot x_3$, $x_7 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$. Такая матрица планирования позволяет получить совместные оценки коэффициентов регрессии

$$\begin{aligned} b_1' &= \beta_1 - \beta_{24} - \beta_{35} - \beta_{67}, & b_2' &= \beta_2 - \beta_{14} - \beta_{36} - \beta_{57}, \\ b_3' &= \beta_3 - \beta_{15} - \beta_{26} - \beta_{47}, & b_4' &= \beta_4 - \beta_{12} - \beta_{37} - \beta_{56}, \\ b_5' &= \beta_5 - \beta_{13} - \beta_{27} - \beta_{46}, & b_6' &= \beta_6 - \beta_{17} - \beta_{23} - \beta_{45}, \\ b_7' &= \beta_7 - \beta_{16} - \beta_{25} - \beta_{34} \end{aligned}$$

Для того, чтобы оценить линейные члены отдельно от парных взаимодействий, была реализована еще одна матрица планирования типа 2^{7-4} (1/16 – реплика) с генерирующими соотношениями $x_4 = x_1 \cdot x_2$, $x_5 = x_1 \cdot x_3$, $x_6 = x_2 \cdot x_3$, $x_7 = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$. Такая матрица позволяет получить совместную оценку для коэффициентов b_i'' , в которых все парные взаимодействия имеют знак плюс. Тогда отдельные оценки для линейных членов можно получить путем усреднения первой и второй системы оценок: $b_i = (b_i' + b_i'')/2$. Полученное таким образом уравнение регрессии для рассматриваемой задачи имеет вид:

$$\hat{y} = (7372,0 - 9,2 \cdot x_1 - 1088,0 \cdot x_2 + 9,5 \cdot x_3 + 1445,5 \cdot x_4 + 2,7 \cdot x_5 + 1,3 \cdot x_6 + 0,6 \cdot x_7) \cdot 10^{-4} \quad (1)$$

Оценку адекватности полученной модели проводили путем сравнения значений y , полученных по формулам, приведенным в [2], и значений \hat{y} , вычисленных по

уравнению (1). Среднее значение отклонений \hat{y} от y составляет $\pm 3\%$, что является вполне приемлемым для линейной модели.

Из уравнения (1) видно, что преимущественное влияние на y оказывают факторы x_2 и x_4 , т.е. геометрия волчка (ОН-группа), причем увеличение значений x_2 приводит к уменьшению величины y , а увеличение значений x_4 приводит к увеличению величины y . Влияние остальных факторов оказывается заметно менее существенным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получена математическая модель влияния геометрических параметров фрагмента C_1-OH и OCH_3 -группы на значение $I_{пр}$ молекул *цис*-формы 2-МФ.
2. Показано, что преимущественное влияние на $I_{пр}$ молекул 2-МФ оказывает геометрия волчка (ОН-группа), а влияние OCH_3 -группы в *орто*-положении оказывается заметно менее существенным.

Список литературы

1. Орвилл-Томас У. Д. Внутреннее вращение молекул / У. Д. Орвилл-Томас, Ф. Д. Риддел, Ч. Ф. Смит и др. – М.: Мир, 1977. – 510 с.
2. Марголин Л. Н. Вычисление приведенных моментов инерции для внутреннего вращения в симметричных молекулах/ Л. Н. Марголин, Ю. А. Пентин, В. И. Тюмин // Опт. и спектр.– 1973. – Т. 35, № 5. – С. 824–827.
3. Тихомиров В. Б. Планирование и анализ эксперимента / В. Б. Тихомиров. – М.: – Легкая индустрия, 1974. – 264 с.
4. Larsen N. W. Microwave spectra of the six-mono- ^{13}C -substituted phenols and of some monodeuterated species of phenol. Completely substitution structure and absolute dipol moment / N. W. Larsen // J. Mol. Struct. – 1979. – Vol. 51, № 2. – P. 175–190.
5. Свердлов Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М.: Наука, 1970. – 560 с.

ESTIMATION OF INFLUENCE OF FRAGMENTS C_1-OH AND OCH_3 -GROUPS GEOMETRIC PARAMETERS AT THE MOLECULE 2-METHOXYPHENOL REDUCED INERTIA MOMENT

Valiev E. V., Sheikh-Zade M. I.

*State Budget Educational Institution of Higher Education of the Republic of Crimea "Crimean Engineering and Pedagogical University", Simferopol, Russia
E-mail: envervaliyev@ukr.net*

When finding the form of the internal rotation potential function of molecules according to their IR spectra it is necessary to calculate the reduced moment of inertia I_r molecules. I_r value can be calculated directly for molecules with certain elements of symmetry as described using the molecules geometric parameters. In this case, it becomes important authenticity and uniqueness of molecular geometry data.

The task of this study is estimation of which geometric parameters of C₁–OH and OCH₃–fragment groups in the molecule 2-methoxyphenol (2-MPh) have a preferential effect on this molecule I_r .

To solve this problem was used the method of factorial experiment, which allows to obtain a mathematical model of influence of geometrical parameters on I_r as a regression equation. The calculations were performed for the *cis*-form 2-MPh. In this study we considered only linear model of these parameters influence on the I_r . The resulting regression equation is as follows:

$$\hat{y} = (7372,0 - 9,2 \cdot x_1 - 1088,0 \cdot x_2 + 9,5 \cdot x_3 + 1445,5 \cdot x_4 + 2,7 \cdot x_5 + 1,3 \cdot x_6 + 0,6 \cdot x_7) \cdot 10^{-4}$$

where by x_1, x_2, \dots, x_7 are designated $\angle\alpha$ – the angle between the C₁–O₁ bond and axis z, passing through atoms C₁ and C₄, $\angle C_1O_1H_7$, $r(C_1 - O_1)$, $r(O_1 - H_7)$, $\angle C_2O_2C_7$, $r(C_2 - O_2)$, $r(O_2 - C_7)$, respectively, $y = I_r$.

From this equation it follows that because of the considered factors to have a predominant influence by factors x_2 and x_4 , i.e. the geometry of the top (OH-group); the influence of other factors is much less significant.

Keywords: factor analysis, regression equation, the molecule, geometric parameters, the reduced moment of inertia.

References

1. Orwill-Tomas U. D., Franklin D. Riddell, Smith C. F. et al., *The Internal Rotation of Molecules*, 510 p. (Mir, Moscow, 1977)
2. Margolin L. N., Pentin Yu. A., Tyumen V. I. Calculation of Reduced Inertia Moments for Internal Rotation in Symmetric Molecules, *Optics and Spectroscopy*, **35** (5), 824 (1973).
3. Tichomirov V. B. *Planing and Analysis of Experiment*, 264 p. (Legkaya Industria, Moscow, 1974).
4. Larsen N. W. Microwave spectra of the six-mono-¹³C-substituted phenols and of some monodeuterated species of phenol. Completely substitution structure and absolute dipol moment, *Mol. Struct.*, **51** (2), 175 (1979).
5. Sverdlov L. M., Kovner M. A., Kraynov E. P. *Vibrational spectra of polyatomic molecules*, 560 p. (Nauka, Moscow, 1970).