分子聚集混合体系中的多聚体及其结构的解析

倪 一^① 窦晓鸣^{①②*} 赵海鹰^① 尾崎幸洋^②

(^① 上海交通大学光学工程研究所, 上海 200240; ^② 日本关西学院大学理工学部, 三田 兵庫 669-1337)

摘要 以四氯化碳稀溶液中的(*R*)-1,3-丁二醇的聚集体系作为解析多聚体及其结构的模型. 利用 FSMWEFA(fixed-size moving window evolving factor analysis)结合 PCA(principal component analysis), SIMPLISMA(simple-to-use interactive self-modeling mixture analysis)和 ITTFA(iterative target transformation factor analysis)等分析方法对(*R*)-1,3-丁二醇溶液的红外光谱的组成进行分析, 通过计算聚集度和平衡常数, 确定(*R*)-1,3-丁二醇在惰性溶液中为单体-三聚体体系. 同时运用密度泛函(DFT, density functional theory)对三聚体的结构进行解析, 讨论了影响环形三聚体的结构因素.

关键词 (*R*)-1,3-丁二醇 聚集体系 化学计量学 密度泛函

1 引言

自从Latimer和Rodebush^[1]提出水分子间的氢键作用以来, 人们逐渐认识到, 分子通过氢键结合成分子团, 或称为聚集体的过程对于理解物质的物理化学特性是一个关键. 特别是在化学和生物领域中存在着大量的溶液体系, 认识溶质-溶质、溶剂-溶剂和溶质-溶剂之间的聚集行为显得尤为重要. 长期以来, 人们以水分子以及含有与水分子相同的功能基团的醇作为模型, 进行了大量的研究工作. 人们研究了水和醇的聚集体系以及聚集体的大小、形状和结构等^[2-16], 通过含有不同侧链结构的醇考察了单体结构对聚集的影响^[13,17], 以水和醇的混合体系为模型研究水溶液中的聚集^[18-21]. 水或醇的多聚体在人们研

究氢键的基本特性时也发挥了重要的作用, 例如协同效应^[22,23].

作为研究氢键和分子聚集的模型, 大多数的工作都集中于结构并不很复杂的单醇, 二醇的聚集体系却很少被研究. 其主要原因是: (1)与含有相同碳原子个数的单醇相比, 二醇分子的振动模式更为复杂, 其振动光谱的分析难度也更大. (2)在二醇的聚集体系中, 不仅存在分子间的氢键, 也可能存在分子内的氢键. (3)二醇分子及其聚集体相对较大, 增加了理论计算的困难. 因此, 至今人们还未能正确地检测和推断二醇聚集体的结构. 然而, 二醇的双羟基结构和形成分子内氢键的可能性是单醇所不具备的. 双羟基结构对于分子聚集以及聚集体结构的影响也不是单醇

收稿日期: 2005-11-24; 接受日期: 2006-06-15

* 联系人, E-mail: xmdou@sjtu.edu.cn

的聚集模型可以完全反映的. 因此, 有必要对二醇的聚集混合体系加以研究.

在分析醇的聚集体系的光谱时, 遇到的主要困难在于单体和多种聚集体的光谱通常有一定程度的混叠. 在处理此类问题时, 我们采用 FSMWEFA 结合 PCA, SIMPLISMA 和 ITTFA 等分析方法, 分析研究醇的红外光谱, 确定分子聚集体的组成.

密度泛函理论提供了一条帮助分析聚集体系结构的途径, 不仅可以作为实验研究的辅助手段, 而且在对分子结构的解析等方面起到指导作用. 特别是对于复杂的或实验中不易观测的分子聚集体的研究发挥出独特有效的作用. 为此我们尝试采用密度泛函算法, 直接对二醇及其聚集体的结构加以研究.

本研究工作中着重以(R)-1,3-丁二醇作为模型, 分析在惰性溶液中的混合体系的组成以及聚集体的结构. 总结出以 B3LYP/6-31G(d)和 B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)计算和讨论多聚体结构和能量的方法.

2 实验与计算

(R)-1,3-丁二醇来自于 Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japan. 光谱级的四氯化碳来自于 Dojin Chemicals. 使用时不作任何处理.

利用 ThermoNicolet Magna-IR™ 550 傅里叶变换红外光谱仪检测光谱. 样品池采用氟化钙窗片和 1 mm 光程. 光谱扫描范围 4000~1111 cm⁻¹, 扫描次数 64, 分辨率 4 cm⁻¹. 溶液浓度范围从 0.33 到 13 mmol·L⁻¹. 最低的 6 个浓度以 0.33 mmol·L⁻¹ 的浓度差递增, 其余浓度以 1 mmol·L⁻¹ 的浓度差递增.

在聚集度和平衡常数计算时, 我们采用了 FSMWEFA^[24], SIMPLISMA^[25]和 needle plot/ITTFA^[26-29]等方法解析溶液中各组分的相对浓度. 在平衡体系中, 单体的绝对浓度 $[M_1]$ 和多聚体 i 的绝对浓度 $[M_i]$ 之间的关系可以表示为

$$[M_i] = K_i [M_1]^{n_i}, \quad (1)$$

式中, n_i 是多聚体 i 的聚集度, K_i 是多聚体 i 的平衡常数. 溶液的总浓度 $[C]$ 、各组分的绝对浓度 $[M_i]$ 和相对浓度 $[C_i]$ 之间的关系则是

$$[C] = \sum n_i [M_i] = \sum n_i b_i [C_i] = \sum B_i [C_i], \quad (2)$$

$$[M_i] = \frac{B_i}{n_i} [C_i], \quad (3)$$

b_i 是组分 i 的绝对浓度和相对浓度的比例常数. 由(2)式可以通过最小二乘法得到 B_i . 单体的 n_1 等于 1, 立刻从(3)式求出单体的绝对浓度 $[M_1]$. 将(1)式代入(2)式, 得到

$$[C] = \sum n_i K_i [M_1]^{n_i}. \quad (4)$$

因为 $[C]$ 和 $[M_1]$ 已知, 可以通过最小二乘法得到 n_i 和 K_i . 这里的 $[C]$, $[M_i]$ 和 $[C_i]$ 都是向量.

在使用密度泛函(DFT)进行理论计算时, 我们认为(R)-1,3-丁二醇主要的聚集体系结构将由它的 4 个最稳定的单体构型 g'GG't, tGG'g, gGG'g 和 g'GG'g' 组成. 这些构型在 Lopes Jesus 等人^[30]报道的 16 种单体结构中占据了 82.9% 的比例. 在单体的计算时还包括构型 tG'G't. 这里, 单体构型的命名法沿用于 Lopes Jesus 等人的工作^[30]. 但为了方便起见, 后面我们将按照它们的稳定性排序用单体 1~5 命名.

单体 1~5 的结构优化计算采用了 B3LYP/6-31G(d) 和 B3LYP/6-311++G(d,p). 能量计算还使用了 B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d). (R)-1,3-丁二醇三聚体的结构优化和谐振频率计算采用 B3LYP/6-31G(d), 能量计算使用 B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d). 其中一个三聚体的结构优化还结合了极化连续介质模型(PCM), 以考察溶剂效应. 计算在 GAUSSIAN 98^[31]中完成.

3 结果与讨论

3.1 红外光谱

(R)-1,3-丁二醇在四氯化碳稀溶液中的红外光谱如图 1 所示, 其中水蒸气和四氯化碳的吸收都已被扣除. 图中, 3631, 3549 和 3400 cm⁻¹ 处的谱峰都来自羟基(OH)的伸缩振动. 两个窄峰 3631 和 3549 cm⁻¹ 应归属于单体中自由的羟基和形成分子内氢键的羟基的振动. 3400 cm⁻¹ 附近的宽峰只有在浓度较高时才出现并随浓度上升而升高, 该谱峰应归属于多聚体. 由二阶导数光谱发现光谱峰 3631 cm⁻¹ 可以分裂成两个峰 3637 和 3626 cm⁻¹. 由于它们的位置在整个浓度范

围中都不变化, 并且峰高之比也几乎是一个常数, 所以 3637 和 3626 cm^{-1} 应归属于(*R*)-1,3-丁二醇单体的不同构型.

图1 (*R*)-1,3-丁二醇在四氯化碳溶液中随浓度变化的红外光谱的羟基伸缩振动区

最底部的光谱对应于浓度 $0.33\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 最顶部的曲线对应于浓度 $13\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

3.2 化学计量学分析

为了确定混合体系中的成分数目, 我们首先进行秩分析, 在浓度和波数两个方向使用 FSMWEFA. 浓度方向的分析结果显示两个成分. 其中一个成分在整个浓度区间都存在, 对应于单体, 另一个成分从第八个样品才出现, 相应的浓度是 $4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 与聚集体有关. 在波数方向的分析同样明显地发现了两个成分. 一个存在于 $3161\sim3556\text{ cm}^{-1}$ 区间, 另一个位于 $3460\sim3668\text{ cm}^{-1}$.

按照波数方向的秩分析的结果, 与单体相关的主成分有选择性区间 $3556\sim3668\text{ cm}^{-1}$, 与多聚体相关的主成分有选择性区间 $3161\sim3460\text{ cm}^{-1}$. 在选择性区间, 由PCA得到的主成分得分矢量就是相对浓度矢量. 这样, 单体和多聚体的相对浓度矢量都可以取得. 类似的, SIMPLISMA也给出单体和多聚体的相对浓度矢量. 相对浓度矢量用ALS(alternative least square)程序加以优化, 优化条件为浓度非负和光谱非负, 同时可以算出光谱轮廓. Needle plot/ITTFA的分析过程则

是, 先从needle plot上找到三个极值点, 采用Liang等人提出的方法^[28]构造ITTFA需要的初始光谱, 然后通过ITTFA的迭代过程得到解析后的光谱轮廓.

所有的方法都给出了十分相似的光谱轮廓. 单体的光谱轮廓有两个窄峰, 属于单体中自由的羟基和形成分子内氢键的羟基. 多聚体的光谱轮廓主要为一个宽峰, 应由不同结构的同类聚集体的光谱轮廓叠加而成. 由于同类聚集体的浓度变化很相似, 化学计量学方法无法进一步分辨出它们的光谱轮廓.

利用化学计量学方法取得的单体和多聚体的相对浓度, 我们确定了聚集度 n 和平衡常数 K . PCA 的结果是 $n = 3.2730$, $K = 0.0002\text{ (mmol}\cdot\text{L}^{-1})^{-2}$. SIMPLISMA 的结果是 $n = 3.2797$ 和 $K = 0.0002\text{ (mmol}\cdot\text{L}^{-1})^{-2}$. ITTFA 给出的结果是 $n = 3.2950$, $K = 0.0002\text{ (mmol}\cdot\text{L}^{-1})^{-2}$. 按照聚集度的计算结果, 我们认为多聚体主要是三聚体. (*R*)-1,3-丁二醇在四氯化碳稀溶液中是一个单体-三聚体的平衡体系. 单体和三聚体的绝对浓度曲线如图2所示.

图2 由 ITTFA 得到的单体和三聚体的绝对浓度变化曲线

3.3 理论计算

我们使用 B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-311++G(d,p) 和 B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) 计算了(*R*)-1,3-丁二醇的五个单体, 包括单体 1~5. 表1中列出了计算的能量. 文献[30]中的相应数据也列在表中作为比较.

表 1 单体的相对能量 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

	单体 1	单体 2	单体 3	单体 4	单体 5
B3LYP/6-31G(d)	0.000	1.328	-1.981	-2.129	13.052
B3LYP/6-311++G(d,p)	0.000	0.361	1.085	1.536	7.604
B3LYP/6-311++G(d,p)// ^{a)}	0.000	0.544	1.806	2.122	7.534
ZPE ^{b)}	0.000	0.352	1.229	1.738	6.850

a) 表示 B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d); b) 是文献[30]中以 B3LYP/6-311++G(d,p)计算并经过零点能修正的数值

我们比较了 6-31G(d)和 6-311++G(d,p)下的优化结构,发现其结构参数的绝对数值虽然不同,但相对变化趋势完全一致.因此,6-31G(d)可以取得与高水平基组一致的结构.然而,从表 1 中可以看到,6-31G(d)不能给出正确的能量趋势. B3LYP/6-311++G(d,p)//表示在 6-31G(d)的优化结构上用 6-311++G(d,p)计算能量.我们发现其数值与 B3LYP/6-311++G(d,p)以及零点能修正后的结果差别很小.采用 B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) 计算 (R)-1,3-丁二醇的三聚体是有效的,并且在后面的计算中忽略零点能修正.

对于单羟基的醇,理论发现环形结构对于三聚体的稳定性是一个重要的因素.我们对于(R)-1,3-丁二醇三聚体的计算也主要关注环形结构.结构的符号规定如下:一个大写字母 C 代表环形结构,后面的三个数字分别是构成三聚体的三个单体的序号,最后的一个字母 a 或 b 分别标示三个单体的侧链位于羟基环的同侧和两侧.对于三聚体 C122b,还需要加一个额外的数字用来区别两个相似但不同的结构.我们共设计了 10 个环形的初始结构和一个线形结构.线

形结构由三个单体 1 组成,记为 L111.一些优化后的三聚体结构显示在图 3 中.

B3LYP/6-311++G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)时的三聚体的相对能量值和结合能列在表 2 中, B3LYP/6-31G(d)的结果作为比较也列在表 2 中. L111 的能量显著地高(不稳定)于环形的结构.这是由于线形结构含有的氢键数目和氢键的协同效应都要少于相同聚集度的环形结构. C112b, C122b2 和 C222b 的能量依次增高,同时它们包含的羟基环结构也越来越偏离平面正六边形. C114b, C144b 和 C444b 的羟基环结构与能量呈现出相同的关系.这反映出羟基环形状对三聚体能量的影响.但是羟基环的形状不是决定环形三聚体能量的唯一要素.因为 C111a 和 C222a 具有与 C112b 和 C122b1 相似的羟基环,但前两者的能量明显较高.在 C111a 和 C222a 中,所有侧链都位于羟基环的同侧.侧链间较大的排斥作用削弱了它们的稳定性.结合能的趋势与相对能量是相同的.具有接近平面正六边形的羟基环的 C112b 和 C122b1 的结合能是最强的.偏离该形状会削弱结合能.而 C111a 和 C222a 的结合能则受到较大的侧链间排斥的作用也

表 2 三聚体的相对能量和结合能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

	相对能量 ^{a)}		结合能		
	6-31G(d)	6-311++G(d,p)	6-31G(d)	6-311++G(d,p)	$\Delta\text{energy}^b)$
C111a	0.00	0.00	-102.844	-79.712	23.132
L111	44.94	35.40	-65.762	-47.103	18.659
C111b	-5.81	3.96	-108.884	-79.184	29.7
C112b	-7.69	-7.90	-110.183	-87.227	22.956
C122b1 ^{c)}	-7.24	-7.76	-110.178	-87.143	23.035
C122b2	-5.46	-2.22	-110.832	-85.578	25.254
C222b	-4.41	2.96	-110.068	-81.252	28.816
C222a	1.04	-0.91	-106.814	-81.310	25.504
C114b	-8.57	-4.54	-108.088	-83.734	24.354
C144b	-10.81	1.62	-106.391	-79.321	27.070
C444b	-0.1	13.52	-98.593	-71.185	27.408

a) 这里的数值是相对于 C111a 的; b) Δenergy 是 6-31G(d)列和 6-311++G(d,p)列的结合能的差值; c) 结构 C122b1 含有一个很接近于平面正六边形的羟基环,而 C122b2 的羟基环则稍有变形

被削弱了.

我们还注意到, (*R*)-1,3-丁二醇的单体 1 和 2 中通过分子内氢键连接的 $\text{OH}\cdots\text{OH}$ 结构很适于成为平面六边形的两条相邻边. 如果其中自由的 OH 的指向发生改变, 就会改变两条相邻边的夹角, 从而使羟基环偏离平面正六边形. 当使单体 1 和单体 2 的 $\text{OH}\cdots\text{OH}$ 依照相同的逆时针方向摆放时, 单体 1 的侧链很自然地会在羟基环的上方, 而单体 2 的侧链在羟基环的下方. 并且侧链的位置不可能在不影响到羟基环形状的条件下改变. 这与单羟基醇的环形多聚体中, 侧链可以在羟基环的两面随意改变位置的情况完全不同. 单体 3 和 4 的情形类似. 但是它们的两个 OH 的指向

的夹角小于平面六边形的内角. 所以, 当一个环形三聚体中含有超过一个的单体 3 或 4 时, 羟基环总是会有较大的形变.

此外, 我们比较了 6-31G(d) 和 6-311++G(d,p) 的结合能, 两者的差值作为 Δenergy 在表 2 中列出. 可以看到 Δenergy 与环形三聚体中羟基环结构的关联. 形变程度大, Δenergy 也较大. 这表明 6-31G(d) 低估了羟基环形变给氢键带来的影响.

以 C112b 为例, 我们也考察了溶剂四氯化碳对 (*R*)-1,3-丁二醇三聚体的影响. 我们发现, 包含溶剂效应后得到的结构与不考虑溶剂时的形状完全相同. 进一步比较羟基环结构中的 OH 键长和分子间氢键

L111

C111a

C111b

图 3 以 B3LYP/6-31G(d)计算的三聚体的优化结构

的 $\text{O}\cdots\text{O}$ 间距, 包含溶剂效应时的 OH 键长最多有 0.01 nm 的增长, $\text{O}\cdots\text{O}$ 间距最多有 0.18 nm 的缩短, 而三个 $\text{O}\cdots\text{O}$ 间距的相对趋势与未包含溶剂时仍完全一致. 因此, 溶剂四氯化碳似乎使(*R*)-1,3-丁二醇三聚体中的氢键略微增强, 但影响并不显著.

表 3 中列出了 B3LYP/6-31G(d)计算的单体和三聚体的谐振频率, 这里的数值已乘以因子 0.9613 . 单体

的理论频率稍低, 加上 21 cm^{-1} 后就与实验光谱吻合得很好(图 4(a)). 对于自由的 OH , 单体 1 和 2 的理论值分别是 3624.6 和 3636.9 cm^{-1} (已加上 21 cm^{-1}), 与二阶微分光谱分辨出的实验值 3626 和 3637 cm^{-1} 一致. 含量较少的单体 3 和 4 可能是 3610 cm^{-1} 附近一个小的肩峰的来源. 对于分子内氢键连接的 OH , 主要应由含量较多的单体 1 和 2 贡献. 单体 1 和 2 的理论频

图 4 实验光谱与理论谐振频率的比较

(a) 由上至下依次是实验光谱中分辨出的单体光谱轮廓、单体光谱轮廓的二阶微分、单体 1~4 的理论谐振频率。所有的理论谐振频率都乘以因子 0.9613, 并且整体加上 21 cm^{-1} 。所有谐振模式的强度都设为 1; (b) 由上至下依次是实验光谱中分辨出的三聚体光谱轮廓、三聚体 C112b, C122b1, C122b2 和 C444b 的理论谐振频率。所有的理论谐振频率都乘以因子 0.9613

表 3 B3LYP/6-31G(d)计算的单体和三聚体理论谐振频率 (cm^{-1})

理论频率 ^{a)}						
单体 1	3603.6	3538.4				
单体 2	3615.9	3527.2				
单体 3	3586.5	3507.9				
单体 4	3567.8	3517.9				
C112b	3312.4 vw	3302.0 w	3290.0 w	3235.9 s	3228.5 s	3173.2 w
C122b1	3308.5 vw	3293.0 w	3291.8 w	3242.8 s	3214.1 s	3163.3 w
C122b2	3339.6 w	3290.9 w	3289.6 vw	3265.4 m	3212.5 s	3162.1 w
C114b	3317.5 vw	3307.2 w	3298.5 vw	3265.4 s	3240.9 s	3187.9 vw
C111a	3323.7 vw	3312.2 vw	3311.5 vw	3258.7 s	3253.0 s	3205.6 vw
C111b	3372.0 w	3346.0 w	3288.5 w	3262.8 m	3256.6 m	3188.0 w
C144b	3326.3 w	3313.0 w	3299.6 vw	3263.4 m	3219.0 m	3176.8 w
C444b	3387.9 w	3328.1 w	3308.2 m	3287.8 w	3249.7 m	3189.8 w

a) 列出的频率已乘以因子 0.9613

率的平均值是 3554 cm^{-1} (已加上 21 cm^{-1}), 与实验值 3550 cm^{-1} 一致. 三聚体的理论频率也偏低, 但基本仍与实验光谱一致(图 4(b)). 按照三聚体的结构分析, 应存在很多种不同构象, 它们的光谱相互重叠. 实验光谱的谱峰轮廓很宽, 使我们难以进一步分辨.

4 结论

在本研究中, 我们使用 FSMWEFA, PCA, SIMPLISMA 和 ITTFA 等方法分析了(R)-1,3-丁二醇在四氯化碳溶液中不同浓度时的红外光谱. 成功地分辨出溶液中包含的单体和三聚体, 以及它们的相对浓度. 并且使用密度泛函对三聚体结构进行研究得出, 环形结构的三聚体比线形结构的要稳定得多. 羟基环的结构和侧链的位置是决定环形三聚体稳定性的重要因素. 算法和基函数的选择对于结果具有影响. 通过分析得出使用 B3LYP/6-31G(d)可以得到合理的分子结构. 而当需要讨论能量时, B3LYP/6-311++G(d,p)/B3LYP/6-31G(d)是一个有效的方法. 通过对(R)-1,3-丁二醇模型的研究, 我们归纳出(1)灵活运用化学计量学的方法可以有效地用于分子聚集体系的光谱分析, 解析出混合体系的组成; (2)密度泛函可以计算、讨论多聚体的不同结构, 其中, 基函数的合理选择对于得到理论依据极为重要. 本研究利用化学计量学的分析方法和密度泛函理论在分子聚集混合体系中对多聚体及其结构的解析作了尝试, 并归纳了分析混合体系中聚集体形式、结构的方法.

参 考 文 献

- 1 Latimer W M, Rodebush W H. Polarity and ionization from the standpoint of the lewis theory of valence. *J Am Chem Soc*, 1920, 42(7): 1419—1433
- 2 Choppin G R. Studies of the hydrogen bonded structures of water and methanol. *J Mol Struct*, 1978, 45: 39—54
- 3 Coker D F, Miller R E, Watts R O. The infrared predissociation spectra of water clusters. *J Chem Phys*, 1985, 82(8): 3554—3562[DOI]
- 4 Xantheas S S, Dunning T H Jr. The structure of the water trimer from *ab initio* calculations. *J Chem Phys*, 1993, 98(10): 8037—8040[DOI]
- 5 Xantheas S S, Dunning T H Jr. *Ab initio* studies of cyclic water clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1\sim 6$. I. Optimal structures and vibrational spectra. *J Chem Phys*, 1993, 99(11): 8774—8792[DOI]
- 6 Fletcher A N. Self-association of methanol vapor. Evidence for dimers and tetramers. *J Phys Chem*, 1971, 75(12): 1808—1814
- 7 Curtiss L A. Molecular orbital studies of methanol polymers using a minimal basis set. *J Chem Phys*, 1977, 67(3): 1144—1149
- 8 Dixon J R, George W O, Hossain M F, Lewis R, Price J M. Hydrogen-bonded forms of methanol. IR spectra and *ab initio* calculations. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1997, 93(20): 3611—3618[DOI]
- 9 Ehbrecht M, Huisken F. Vibrational spectroscopy of ethanol molecules and complexes selectively prepared in the gas phase and adsorbed on large argon clusters. *J Phys Chem A*, 1997, 101(42): 7768—7777[DOI]
- 10 González L, Mó O, Yáñez M. Density functional theory study on ethanol dimers and cyclic ethanol trimers. *J Chem Phys*, 1999, 111(9): 3855—3861[DOI]
- 11 Murdoch K M, Ferris T D, Wright J C, Farrar T C. Infrared spectroscopy of ethanol clusters in ethanol-hexane binary solutions. *J Chem Phys*, 2002, 116(13): 5717—5724[DOI]
- 12 Czarnecki M A, Maeda H, Ozaki Y, Suzuki M, Iwahashi M.

- Resolution enhancement and band assignments for the first overtone of OH stretching modes of butanols by two-dimensional near-infrared correlation spectroscopy. 2. Thermal dynamics of hydrogen bonding in *n*- and *tert*-butyl alcohol in the pure liquid states. *J Phys Chem A*, 1998, 102(46): 9117—9123[DOI]
- 13 Iwahashi M, Suzuki M, Katayama N, Matsuzawa H, Czarnecki M A, Ozaki Y, Wakisaka A. Molecular self-assembling of butan-1-ol, butan-2-ol and 2-methylpropan-2-ol in carbon tetrachloride solution as observed by near-infrared spectroscopic measurements. *Appl Spectrosc*, 2000, 54(2): 268—276[DOI]
- 14 Stubbs J M, Siepmann J I. Aggregation in dilute solution of 1-hexanol in *n*-hexane: a Monto Carlo simulation study. *J Phys Chem B*, 2002, 106(15): 3968—3978[DOI]
- 15 Czarnecki M A. Effect of temperature and concentration on self-association of octan-1-ol studied by two-dimensional fourier transform near-infrared correlation spectroscopy. *J Phys Chem A*, 2000, 104(27): 6356—6361[DOI]
- 16 Czarnecki M A. Near-infrared spectroscopic study of hydrogen bonding in chiral and racemic octan-2-ol. *J Phys Chem A*, 2003, 107(12): 1941—1944[DOI]
- 17 Provencal R A, Casaes R N, Roth K, Paul J B, Chapo C N, Saykally R J, Tschumper G S, Schaefer H F III. Hydrogen bonding in alcohol clusters: a comparative study by infrared cavity ringdown laser absorption spectroscopy. *J Phys Chem A*, 2000, 104(7): 1423—1429[DOI]
- 18 Zana R, Michels B. Fluorescence probing and ultrasonic absorption study of the self-association of 1-butanol in aqueous solution. *J Phys Chem*, 1989, 93(6): 2643—2648[DOI]
- 19 D'Angelo M, Onori G, Santucci A. Self-association of monohydric alcohols in water: compressibility and infrared absorption measurements. *J Chem Phys*, 1994, 100(4): 3107—3113[DOI]
- 20 Egashira K, Nishi N. Low-frequency raman spectroscopy of ethanol-water binary solution: evidence for self-association of solute and solvent molecules. *J Phys Chem B*, 1998, 102(21): 4054—4057[DOI]
- 21 Max J, Daneault S, Chapados C. 1-Propanol hydrate by IR spectroscopy. *Can J Chem*, 2002, 80(1): 113—123[DOI]
- 22 Mó O, Yáñez M, Elguero J. Cooperative (nonpairwise) effects in water trimers: an *ab initio* molecular orbital study. *J Chem Phys*, 1992, 97(9): 6628—6638[DOI]
- 23 Masella M, Flament J P. Relation between cooperative effects in cyclic water, methanol/water, and methanol trimers and hydrogen bonds in methanol/water, ethanol/water, and dimethylether/water heterodimers. *J Chem Phys*, 1998, 108(17): 7141—7151[DOI]
- 24 Keller H R, Massart D L. Peak purity control in liquid chromatography with photodiode-array detection by a fixed size moving window evolving factor analysis. *Anal Chim Acta*, 1991, 246(2): 379—390[DOI]
- 25 Windig W, Guilment J. Interactive self-modeling mixture analysis. *Anal Chem*, 1991, 63(14): 1425—1432[DOI]
- 26 De Juan A, Van den Bogaert B, Sánchez F C, Massart D L. Application of the needle algorithm for exploratory analysis and resolution of HPLC-DAD data. *Chemom Intell Lab Syst*, 1996, 33(2): 133—145[DOI]
- 27 Gemperline P J. Target transformation factor analysis with linear inequality constraints applied to spectroscopic-chromatographic data. *Anal Chem*, 1986, 58(13): 2656—2663[DOI]
- 28 Liang X, Andrews J E, De Haseth J A. Resolution of mixture components by target transformation factor analysis and determinant analysis for the selection of targets. *Anal Chem*, 1996, 68(2): 378—385[DOI]
- 29 Zhu Z L, Cheng W Z, Zhao Y. Iterative target transformation factor analysis for the resolution of kinetic-spectral data with an unknown kinetic model. *Chemom Intell Lab Syst*, 2002, 64(2): 157—167[DOI]
- 30 Lopes Jesus A J, Rosado M T S, Leitao M L P, Redinha J S. Molecular structure of butanediol isomers in gas and liquid states: combination of DFT calculations and infrared spectroscopy studies. *J Phys Chem A*, 2003, 107(19): 3891—3987[DOI]
- 31 Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 98, revision A. 11.4; Pittsburgh PA: Gaussian, Inc., 1998