

УДК 535.33/34:539.194:547.455

**ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИК СПЕКТРА МЕТИЛ-β-D-ГЛЮКОПИРАНОЗИДА  
НА ОСНОВЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ЧАСТОТ И ИНТЕНСИВНОСТЕЙ  
НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ**© 2007 М.В. Королевич<sup>1\*</sup>, М.Р. Жбанкова<sup>1</sup>, В.Н. Пиоттух-Пелецкий<sup>2\*\*</sup>, **Р.Г. Жбанков<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Институт физики им Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск<sup>2</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Статья поступила 13 декабря 2006 г.

Впервые дана детальная интерпретация ИК спектра метил-β-D-глюкопиранозида на основе полного расчета частот нормальных колебаний и абсолютных интенсивностей ИК полос поглощения молекулы и их сопоставления с соответствующими экспериментальными значениями. Выявлены характеристические спектральные признаки оксиметильного замещения гидроксильной группы. Установлены закономерности формирования структуры сложной полосы в диапазоне частот 1150—950 см<sup>-1</sup>.

**Ключевые слова:** глюкопиранозиды, ИК спектроскопия, анализ нормальных колебаний, абсолютная ИК интенсивность, интерпретация ИК спектра.

Настоящая работа является продолжением систематических исследований, посвященных теоретическому анализу ИК спектров моносахаридов и их производных [ 1—14 ] и расширению банка данных для системы ИК ЭКСПЕРТ [ 15—18 ]. Включение в банк данных интерпретированных спектров позволит существенно повысить результативность его использования для установления строения новых соединений.

Детальная интерпретация характерных спектральных признаков производных моносахаридов имеет большое практическое значение, поскольку непосредственно связана с идентификацией соединений и направленным изменением их практически ценных свойств. Вместе с тем эта задача относится к разряду наиболее трудных проблем молекулярной спектроскопии углеводов из-за сложного диффузного характера спектров этих соединений [ 1—3, 19 ] при большом числе степеней свободы и отсутствии симметрии в молекулах, сильной зависимости спектров от стерических факторов. Как показали исследования колебательных спектров ряда моносахаридов и их производных [ 3, 5—15 ], успешное решение задачи возможно в рамках комбинированного подхода [ 3, 4 ] к теоретическому моделированию ИК спектров, который сочетает классический расчет частот и форм нормальных колебаний [ 20—22 ] с квантовохимической оценкой интенсивностей полос поглощения. Применение данного подхода, апробированного на большом количестве соединений, впервые позволило выполнить полные расчеты спектров и дать их детальную интерпретацию для ряда моносахаридов и избирательно замещенных нитратов моносахаридов [ 5—15 ]. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными, имеют большие предсказательные возможности и позволяют получить необходимые для практики спектроструктурные зависимости.

Цель данной работы — детальная интерпретация ИК спектра метил-β-D-глюкопиранозида на основе полного расчета частот и интенсивностей нормальных колебаний

\* E-mail: korolevi@dragon.bas-net.by

\*\* E-mail: piottukh@nioch.nsc.ru

молекулы и сопоставления его результатов с экспериментальными данными. Это соединение широко используется для получения лекарственных и косметических препаратов, а также в производстве ряда клеевых композиций [ 23 ].

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Регистрацию ИК спектра метил-β-D-глюкопиранозида проводили при комнатной температуре на ИК Фурье-спектрометре Nexus-670 фирмы Nicolet (разрешение  $2 \text{ см}^{-1}$ , число сканов 512). Образцы для регистрации спектра готовили по стандартной методике прессования таблеток с KBr (0,25 % или 2,25 мг вещества и 0,8 г KBr) диаметром 20 мм.

Теоретический спектр метил-β-D-глюкопиранозида получен на основе результатов согласованного расчета частот нормальных колебаний классическим методом в приближении валентного силового поля и абсолютных интенсивностей ИК полос поглощения квантовохимическим методом CNDO/2 с использованием программ [ 3, 4, 15 ] для модели квазиизолированной молекулы (КИМ). При этом интенсивности использовали как дополнительный качественный критерий при отборе наиболее адекватного набора силовых постоянных в процессе решения обратной спектральной задачи.

Как известно, методы расчета выбираются в зависимости от поставленной задачи и объектов исследования. Классические методы расчета частот нормальных колебаний оказались весьма удобными и эффективными для анализа спектров таких объектов, как моно- и дисахариды (см., например, работы [ 24—36 ]). Применительно к расчетам интенсивностей ИК полос поглощения практика показывает, что переход от более простых полуэмпирических к квантовохимическим методам более высокого уровня отнюдь не сопровождается улучшением согласия вычисленных и наблюдаемых величин [ 37—41 ] и что наиболее отработанной является валентно-оптическая схема [ 39 ]. Проведенные методом DFT расчеты спектров молекулярных комплексов глюкозы с водой [ 37 ], 6-фосфат-глюкозы [ 38 ] и фенил-глюкозидов [ 42 ] не дают детальной интерпретации спектров.

Модель КИМ представляет собой изолированную молекулу, в силовом поле которой усредненно учитывается влияние межмолекулярного взаимодействия и не учитывается его влияние на электронное строение при расчете интенсивностей колебаний. Выбор модели КИМ основан на выводах работ [ 3, 7 ] по изучению в рамках кластерной модели и модели КИМ влияния межмолекулярных водородных связей в кристаллических моносахаридах на электронную структуру молекул и интенсивности полос поглощения. Показано, что для интерпретации спектрального интервала  $3000—600 \text{ см}^{-1}$  можно ограничиться приближением КИМ в расчетах ИК спектров моносахаридов.

Молекулярную геометрию метил-β-D-глюкопиранозида моделировали с использованием структурных данных для молекул β-D-глюкозы [ 43 ] и тетра-нитрат-метил-β-D-глюкопиранозида [ 44 ]. Нумерация атомов в молекуле метил-β-D-глюкопиранозида показана на рис. 1. При составлении силового поля молекулы метил-β-D-глюкопиранозида для фрагмента  $\text{O}_{(5)}-\text{C}_{(1)}\text{H}-\text{O}-\text{CH}_3$  силовые постоянные взяты из силового поля тетра-нитрат-метил-β-D-глюкопиранозида [ 11 ], для оставшейся части молекулы все силовые постоянные перенесены из молекулы β-D-глюкозы [ 10 ]. Фрагментарно составленное таким образом силовое поле без какой-либо корректировки достаточно хорошо воспроизводит наблюдаемый ИК спектр метил-β-D-глюкопиранозида. Среднее абсолютное отклонение вычисленных частот колебаний от экспериментальных в диапазоне  $3100—600 \text{ см}^{-1}$  составляет  $7 \text{ см}^{-1}$ . Соответствие вычисленных абсолютных интенсивностей и интегральных интенсивностей сложных контуров в отдельных диапазонах является не только качественным, но и количественным.

Абсолютную интенсивность колебаний рассчитывали по формуле  $A_i^{\text{calc}} = \frac{\pi N_A}{3c} \left( \frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)_0^2$ ,

где  $N_A$  — число Авогадро;  $c$  — скорость света;  $i$  — номер колебания. Полученные величины соответствуют экспериментальным интегральным интенсивностям полос поглощения в ИК

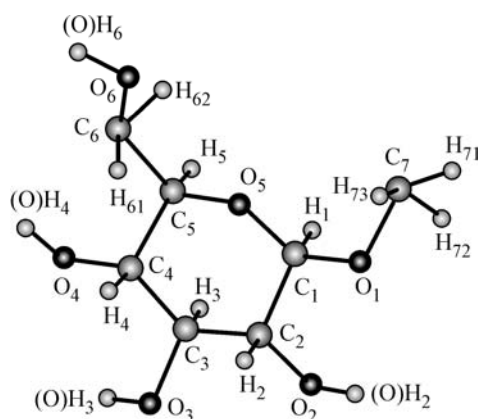


Рис. 1. Схематическое изображение структуры и нумерация атомов молекулы метил-β-D-глюкопиранозида

спектре  $A_i^{\text{exp}} = \frac{1}{C\ell} \int \ln\left(\frac{J_0}{J}\right) \delta\nu_i$ , где  $C$  — концентрация вещества;  $\ell$  — толщина поглощающего слоя;  $J_0$  и  $J$  — интенсивность падающего и прошедшего пучка света соответственно.

Теоретическую спектральную кривую оптической плотности  $D^{\text{calc}}(\nu)$  в расчете на один моль вещества и единицу оптического пути моделировали путем сложения контуров индивидуальных полос, описываемых функцией Гаусса:

$$D^{\text{calc}}(\nu) = \sum_i G^i(\nu) = \sum_i \frac{A_i^{\text{calc}}}{1,06 p_i} \exp\left[-\frac{\ln 2(\nu - \nu_{0i})^2}{\left(\frac{p_i}{2}\right)^2}\right],$$

где  $\nu_{0i}$  — частота в максимуме полосы;  $p_i$  — полуширина; индекс  $i$  обозначает  $i$ -е нормальное колебание. Полуширина для всех полос полагалась равной  $20 \text{ см}^{-1}$ .

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные исследования колебательных спектров метил-глюкозидов в работах [45, 46] указывают на появление в ИК спектре при переходе от β-D-глюкозы к метил-β-D-глюкопиранозиду изолированной полосы при  $992 \text{ см}^{-1}$ , существенные различия между спектрами по частоте и интенсивности в области  $1200$ — $1000 \text{ см}^{-1}$  и значительное увеличение интенсивности полосы при  $1402 \text{ см}^{-1}$ . Авторы работ [45, 46] провели сопоставительное исследование экспериментальных ИК и КР спектров метил-β-D-глюкопиранозида, а также выполнили расчет частот и форм нормальных колебаний молекулы этого соединения методом молекулярной механики и предложили отнесение отдельных полос поглощения. Поскольку оксиметильное замещение гидроксильной группы существенно влияет на интенсивности ИК полос поглощения, которые в работах [45, 46] теоретически не анализировали, представлялось необходимым уточнить предложенное авторами отнесение и дополнить интерпретацию спектра метил-β-D-глюкопиранозида.

В таблице представлены рассчитанные частоты, РПЭ и абсолютные ИК интенсивности нормальных колебаний молекулы метил-β-D-глюкопиранозида и указано отнесение наблюдаемых полос поглощения в спектре данного соединения. Экспериментальная и теоретическая спектральные кривые оптической плотности метил-β-D-глюкопиранозида приведены на рис. 2. На этом рисунке представлен весь спектр в области от  $3700$  до  $400 \text{ см}^{-1}$ , который включает как диапазон  $1600$ — $800 \text{ см}^{-1}$  с хорошим соответствием теоретического и экспериментального спектров, так и диапазон  $3700$ — $2800 \text{ см}^{-1}$ , в котором соответствие теории эксперименту значительно хуже, что заведомо связано с используемой структурной моделью.

Для удобства обсуждения частотный диапазон анализируемого спектра можно условно разделить, как и в спектрах незамещенных моносахаридов, на области частот  $3600$ — $3000$ ,  $3000$ — $2800$ ,  $1500$ — $1200$ ,  $1200$ — $950$ ,  $950$ — $800 \text{ см}^{-1}$  и область ниже  $800 \text{ см}^{-1}$ , в которых проявляются различные по форме колебания.

Отнесение полос в диапазоне  $3600$ — $2800 \text{ см}^{-1}$  в целом не вызывает серьезных затруднений. Очень широкая интенсивная полоса в области  $3600$ — $3000 \text{ см}^{-1}$  обусловлена высокохарактеристичными по форме валентными колебаниями  $\nu(\text{OH})$  гидроксильных групп OH, включенных в межмолекулярные водородные связи. В области  $3000$ — $2800 \text{ см}^{-1}$  лежат высокохарак-

Наблюдаемые  $\nu$  и рассчитанные  $\nu_i$  частоты ( $\text{см}^{-1}$ ), РПЭ $_i$  (%) нормальных колебаний ( $i$  — номер колебания) и абсолютные интенсивности  $A_i^{\text{calc}}$  ( $10^{16} \text{см}^2 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$ ) полос поглощения в ИК спектре метил-β-D-глюкопиранозида в области 3600—400  $\text{см}^{-1}$  и отклонения  $\Delta\nu = |\nu^{\text{exp}} - \nu^{\text{calc}}|$  в области 3000—600  $\text{см}^{-1}$

$\nu$	$i$	$\nu_i$	$\Delta\nu_i$	РПЭ $_i$ **	$A_i^{\text{calc}}$
1	2	3	4	5	6
3600—3000	1	3355		81 O <sub>3</sub> H, 14 O <sub>2</sub> H	3,74
	2	3355		83 O <sub>2</sub> H, 12 O <sub>3</sub> H	8,51
	3	3355		92 O <sub>4</sub> H, 6 O <sub>3</sub> H	1,25
	4	3355		99 O <sub>6</sub> H	3,84
	5	3019		73 C <sub>7</sub> H <sub>71</sub> , 17 C <sub>7</sub> H <sub>72</sub> , 8 C <sub>7</sub> H <sub>73</sub>	10,65
2994	6	3003	9	48 C <sub>6</sub> H <sub>62</sub> , 46 C <sub>6</sub> H <sub>61</sub>	15,36
2969	7	2951	18	29 C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 22 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 22 C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 9 C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 9 C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	3,20
2937	8	2947	10	57 C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 41 C <sub>7</sub> H <sub>72</sub>	9,63
	9	2942		26 C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 25 C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 22 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 20 C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	2,59
2925	10	2930	5	33 C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 32 C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 29 C <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	15,62
	11	2916		29 C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 24 C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 24 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 18 C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	1,64
2910	12	2907	3	34 C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 27 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 22 C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 8 C <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	76,15
2893	13	2894	1	48 C <sub>6</sub> H <sub>62</sub> , 45 C <sub>6</sub> H <sub>61</sub>	21,91
2873					
2855	14	2853	2	40 C <sub>7</sub> H <sub>72</sub> , 33 C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 25 C <sub>7</sub> H <sub>71</sub>	9,14
	15	1502		51 H <sub>71</sub> C <sub>7</sub> H <sub>72</sub> , 22 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>72</sub> , 8 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>71</sub>	1,05
	16	1474		32 O <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>62</sub> , 29 O <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>61</sub> , 28 H <sub>61</sub> C <sub>6</sub> H <sub>62</sub> , 7 C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> H	1,49
1464	17	1464	0	30 C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H, 13 C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 7 C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 5 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 5 O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 5 H <sub>71</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub>	2,73
	18	1462		30 H <sub>71</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 19 H <sub>72</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 15 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>71</sub> , 6 C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	1,54
1448	19	1451	3	28 C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H, 25 C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 10 C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 7 O <sub>5</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	0,10
	20	1430		40 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 14 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>72</sub> , 14 H <sub>72</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 12 H <sub>71</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub>	0,10
	21	1421		14 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 13 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> H, 13 C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 9 C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 8 O <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	1,50
1401	22	1406	5	49 O <sub>1</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 33 O <sub>5</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 6 C <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	16,15
1382 пл.*	23	1389	7	20 C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 12 C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 10 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 5 C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5,08
1362	24	1359	3	17 C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 17 C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 9 O <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 7 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 6 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> H	9,57
1352	25	1349	3	10 C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 10 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 10 O <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 9 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>61</sub> , 8 O <sub>5</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 6 O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 6 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>62</sub> , 6 H <sub>61</sub> C <sub>6</sub> H <sub>62</sub>	30,27
	26	1342		23 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> H, 20 O <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 10 C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 9 O <sub>5</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 9 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 8 O <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 5 C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4,64
1325	27	1330	5	41 C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> H, 9 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> H, 6 O <sub>5</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 6 O <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>61</sub> , 5 C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	5,93
1305 пл.	28	1317	12	36 O <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 17 C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 12 C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> H, 7 O <sub>5</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	5,16
1285	29	1301	16	26 O <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>61</sub> , 9 O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 8 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>61</sub> , 6 C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 6 C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 5 O <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>62</sub> , 5 C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> H	15,38
	30	1285	5	25 C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 20 O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 10 O <sub>1</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 8 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 7 O <sub>5</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 7 C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 6 O <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	9,69
1280 пл.	31	1277		22 O <sub>5</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 20 C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 15 O <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>62</sub> , 10 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>62</sub> , 7 O <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>61</sub> , 6 O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 6 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	3,13
	32	1255		24 O <sub>5</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 23 O <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>62</sub> , 20 C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> H, 14 C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 9 O <sub>6</sub> C <sub>6</sub> H <sub>61</sub>	3,08
1240	33	1240	0	26 O <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 15 O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 15 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> H, 10 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 5 C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3,09
1222	34	1219	3	51 C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> , 9 C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> , 9 H <sub>72</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 5 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>71</sub> , 5 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>72</sub> , 5 H <sub>71</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub>	35,97
1187	35	1199	12	43 C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> H, 10 O <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> , 7 C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> , 6 O <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , 5 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> H	5,72

## О к о н ч а н и е т а б л и ц ы

1	2	3	4	5	6
1162	36	1159	3	38 C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> , 21 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>61</sub> , 15 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>62</sub> , 7 C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> , 6 C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> O <sub>5</sub>	1,93
1140 пл.	37	1141	1	31 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>72</sub> , 22 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 18 H <sub>71</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 15 H <sub>71</sub> C <sub>7</sub> H <sub>72</sub>	7,99
1124 пл.	38	1119	5	46 C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 21 C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , 11 C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	9,03
1098	39	1100	2	37 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> , 14 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> , 14 C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> , 9 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> , 8 C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> , 6 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>61</sub> , 5 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> H	33,65
	40	1090		27 C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> , 10 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> , 10 C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> , 10 O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 7 C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> , 5 C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> , 5 C <sub>7</sub> O <sub>1</sub> , 5 O <sub>5</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub>	3,95
1081	41	1087	6	20 C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> , 20 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>71</sub> , 13 H <sub>72</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub> , 11 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> , 9 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> , 6 C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 6 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>73</sub>	12,45
	42	1076		25 C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> , 24 C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> , 13 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> , 12 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> , 11 C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> , 7 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> , 5 C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> , 5 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>71</sub>	22,89
1053 пл.	43	1065	12	24 C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , 23 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> , 16 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> , 8 C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 6 C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> , 5 C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> H, 5 O <sub>1</sub> C <sub>7</sub> H <sub>71</sub>	2,47
1030	44	1044	14	32 C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> , 22 C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> , 17 C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , 12 C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 7 C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> , 6 C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> H, 5 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	13,43
	45	1031		19 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> , 15 C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , 10 C <sub>7</sub> O <sub>1</sub> , 7 C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> H, 6 C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> , 5 C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> , 5 O <sub>3</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	7,13
1002 пл.	46	1016	14	29 C <sub>7</sub> O <sub>1</sub> , 17 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> , 10 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> , 7 C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> , 5 O <sub>4</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	7,70
992	47	973	19	23 C <sub>7</sub> O <sub>1</sub> , 16 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> , 14 C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> , 7 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> , 5 O <sub>1</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 5 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	3,05
961 пл.	48	953	8	20 C <sub>7</sub> O <sub>1</sub> , 13 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> , 11 C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> , 9 C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> , 9 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>61</sub> , 7 C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> , 5 C <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	1,78
919	49	929	10	33 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> , 14 C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> , 10 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>61</sub> , 9 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> , 9 C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> , 7 C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> , 6 C <sub>7</sub> O <sub>1</sub> , 6 O <sub>1</sub> C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> , 5 C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> , 5 H <sub>61</sub> C <sub>6</sub> H <sub>62</sub>	3,94
898	50	901	3	25 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> , 24 C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> , 23 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>62</sub> , 9 C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> C <sub>5</sub> , 6 O <sub>1</sub> C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> , 5 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	3,49
886					
648	51	640	8	8 O <sub>1</sub> C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> , 7 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , 6 C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 5 C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> , 5 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> , 5 C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> O <sub>5</sub>	2,41
633	52	633	0	13 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> , 12 C <sub>4</sub> C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> , 9 C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> , 7 C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , 6 τ(CO) <sub>2</sub> , 5 C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	3,56
	53	594		8 C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> , 8 C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> C <sub>5</sub> , 8 C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> O <sub>4</sub> , 8 C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> , 6 O <sub>1</sub> C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> , 5 C <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,31
582	54	585		15 C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> O <sub>1</sub> , 10 C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 10 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> , 7 C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> , 5 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	2,44
	55	574		78 τ(CO) <sub>2</sub>	58,36
517	56	494		14 C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> O <sub>6</sub> , 10 C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> , 9 τ(CO) <sub>6</sub> , 8 C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , 5 C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> , 5 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	9,28
462	57	478		47 τ(CO) <sub>6</sub>	19,22
	58	450		22 τ(CO) <sub>6</sub> , 12 C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> , 11 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	8,36
421	59	429		16 C <sub>1</sub> O <sub>5</sub> C <sub>5</sub> , 8 C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> , 6 C <sub>6</sub> C <sub>5</sub> O <sub>5</sub> , 5 C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> , 5 τ(CO) <sub>3</sub>	2,40
	60	408		57 τ(CO) <sub>3</sub>	11,43

\* пл. — плечо.

\*\* Введены следующие обозначения торсионных координат τ: τ(CO)<sub>i</sub> — τ(C<sub>i</sub>—O<sub>i</sub>); τ(CO)<sub>7</sub> — τ(C<sub>7</sub>—O<sub>1</sub>); i — номер атома в соответствии с рис. 1.

теристичные частоты валентных колебаний связей С—Н метильной группы СН<sub>3</sub>, оксиметиле-новой группы СН<sub>2</sub>ОН и боковых групп СН глюкозидного остова.

Как и следовало ожидать, при использовании модели КИМ имеет место значительное превышение экспериментальной интегральной интенсивности полосы ν(ОН) над теоретической. При переходе от приближения КИМ к кластерной структурной модели молекулы в реальном кристаллическом окружении интенсивности колебаний в области 3600—3000 см<sup>-1</sup> увеличиваются на два порядка [7]. Этот результат согласуется с известным фактом усиления интенсивностей валентных ОН колебаний при образовании водородных связей, включающих гидро-

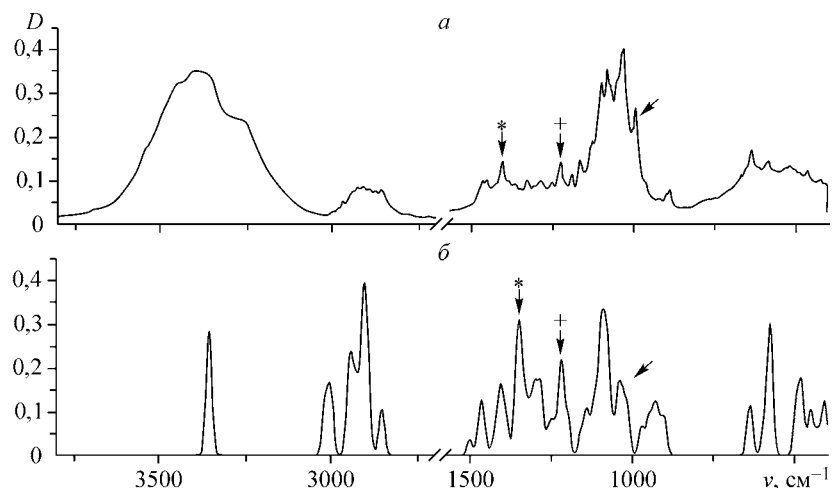


Рис. 2. Экспериментальный (а) и теоретический (б) ИК спектры поглощения метил-β-D-глюкопиранозида, нормированные на  $Cl$

кисильные группы [47]. Интенсивности валентных колебаний  $C-H$  в области  $3000-2800\text{ см}^{-1}$  не чувствительны к водородному связыванию.

Остановимся более подробно на анализе наблюдаемого ИК спектра метил-β-D-глюкопиранозида в диапазоне  $1500-800\text{ см}^{-1}$ , который является наиболее трудным для интерпретации. Практически все полосы здесь представляют собой суперпозицию большого числа близко расположенных полос поглощения.

При сопоставлении теоретического и экспериментального спектров метил-β-D-глюкопиранозида наблюдается соответствие интенсивностей полос, аналогичное полученному для незамещенных моносахаридов [7, 9, 10]: близки или совпадают обширные участки сравниваемых спектров в диапазонах  $1500-1200$  и  $1200-1050\text{ см}^{-1}$ ; теоретический спектр в диапазоне  $1050-950\text{ см}^{-1}$  по интенсивности значительно слабее экспериментального, при этом общий вид спектра в данном интервале и соотношение интегральных интенсивностей составляющих его полос соответствуют эксперименту.

**Область  $1500-1200\text{ см}^{-1}$ .** В этой области проявляются деформационные колебания групп  $CH$ ,  $CH_2$ , метильной группы  $CH_3$  и групп  $COH$ . Большинство из них носят сложный характер, обусловленный одновременной деформацией углов  $COH$ ,  $CCH$  и  $OCH$ .

Следует отметить, что при переходе от β-D-глюкозы к метил-β-D-глюкопиранозиду спектральный контур в области  $1500-1200\text{ см}^{-1}$ , как видно из рис. 3, приобретает более разрешенную структуру с появлением на фоне пиков средней интенсивности (при  $1464$ ,  $1448$ ,  $1382$  пл.,  $1362$ ,  $1325$ ,  $1285$ ,  $1240\text{ см}^{-1}$ ) узких сильных пиков на частотах  $1401$  и  $1222\text{ см}^{-1}$ . Этим двум интенсивным полосам соответствуют колебания с расчетными частотами  $1406$  и  $1219\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2), интенсивность которых, как и в наблюдаемом спектре, на порядок превосходит интенсивность остальных полос, лежащих в диапазоне  $1500-1200\text{ см}^{-1}$ . Расчет показывает, что колебание с частотой  $1406\text{ см}^{-1}$  вызвано деформацией углов  $O_{(1)}C_{(1)}H_{(1)}$  и  $O_{(5)}C_{(1)}H_{(1)}$  и растяжением связи  $C_{(1)}-O_{(1)}$ , вклады которых в РПЭ данного колебания составляют 49, 33 и 6 % соответственно. Колебание с частотой  $1219\text{ см}^{-1}$  также локализуется у атома  $C_{(1)}$  и обусловлено колебанием молекулярного фрагмента  $C_{(1)}O_{(1)}CH_3$ . Следовательно, возникновение интенсивных пиков на частотах  $1401$  и  $1222\text{ см}^{-1}$  является следствием замещения гидроксильного водорода группой  $CH_3$ . Появление указанных пиков может служить распознавательным признаком метил-замещения в β-D-глюкозе.

Высоочастотная полоса в области  $1500-1200\text{ см}^{-1}$ , имеющая среднюю интенсивность и два максимума на частотах  $1464$  и  $1448\text{ см}^{-1}$ , образована шестью колебаниями с расчетными частотами  $\nu_{\text{calc}} = 1502$ ,  $1474$ ,  $1464$ ,  $1462$ ,  $1451$ ,  $1430\text{ см}^{-1}$ . Самое высокочастотное колебание ( $\nu_{\text{calc}} = 1502\text{ см}^{-1}$ ) и следующее за ним колебание ( $\nu_{\text{calc}} = 1474\text{ см}^{-1}$ ) являются локализованными

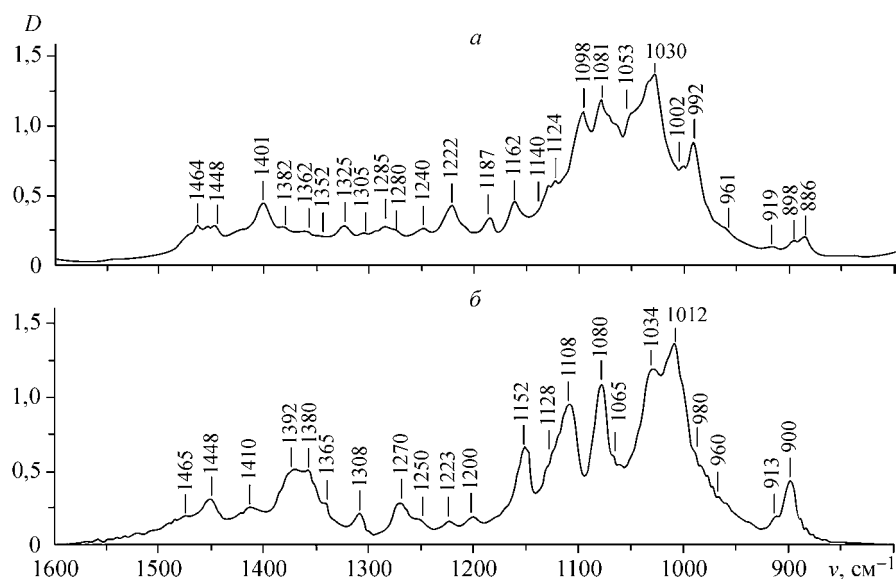


Рис. 3. ИК спектры поглощения метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида (а) при  $Cl = 3,63 \cdot 10^{-6}$  моль·см $^{-2}$  и  $\beta$ -D-глюкозы (б) при  $Cl = 2,59 \cdot 10^{-6}$  моль·см $^{-2}$

внутренними деформационными колебаниями метильной и оксиметиленовой групп соответственно. Остальные колебания из относящихся к этой высокочастотной полосе не локализируются у какого-либо определенного углеродного атома. Колебание метильной группы  $\nu_{\text{calc}} = 1502$  см $^{-1}$  формирует высокочастотное крыло рассматриваемой полосы.

Следует остановиться еще на одной полосе поглощения в области 1500—1200 см $^{-1}$ . Это изолированная полоса с пиком на частоте 1285 см $^{-1}$  и выступами при 1305 и 1280 см $^{-1}$ . Она обусловлена совокупностью колебаний с частотами  $\nu_{\text{calc}} = 1317, 1301, 1285, 1277$  см $^{-1}$ . Высокоинтенсивную компоненту этой полосы с максимумом на частоте  $\nu_{\text{exp}} = 1285$  см $^{-1}$  мы относим не к колебанию с такой же частотой  $\nu_{\text{calc}} = 1285$  см $^{-1}$ , а к колебанию с частотой  $\nu_{\text{calc}} = 1301$  см $^{-1}$ , несмотря на разницу 16 см $^{-1}$  между вычисленным и экспериментальным значениями частоты. Выбор в пользу такого отнесения сделан на основании анализа интенсивностей и форм колебаний, формирующих данную полосу в спектре метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида, и сопоставления их с соответствующими данными для  $\beta$ -D-глюкозы [10] и тетра-нитрат-метил- $\beta$ -D-глюкопиранозида [6]. В РПЭ колебания с частотой  $\nu_{\text{calc}} = 1301$  см $^{-1}$  основной вклад вносят деформации углов  $O_{(6)}C_{(6)}H$ . Данное колебание, обозначенное  $\nu(OCH)_6$  [13], подвержено сильному влиянию замещения гидроксильных групп. Так, полное замещение приводит к частотному сдвигу в 20 см $^{-1}$  и существенному увеличению интенсивности данного колебания при переходе от  $\beta$ -D-глюкозы к 2,3,4,6-тетра-нитрат-метил- $\beta$ -D-глюкопиранозиду. Избирательное замещение только двух или трех гидроксильных групп (по сравнению с полным замещением) проявляется в интенсивностях полос. Интенсивность колебания  $\nu(OCH)_6$  для ди- и тринитрозамещенных  $\beta$ -D-глюкозы (в сравнении с тетра-нитрат-метил- $\beta$ -D-глюкопиранозидом) очень сильно возрастает без изменения частоты колебания [13].

**Область 1200—950 см $^{-1}$ .** Как известно, все незамещенные моносахариды в данной области спектра имеют очень интенсивные полосы, в которых проявляются валентные C—O и C—C, а также внешние деформационные колебания метиленовой группы [1].

В спектре  $\beta$ -D-глюкозы имеется сравнительно широкая слабая полоса на частоте 1200 см $^{-1}$ , за ней следуют три изолированные сильные полосы с последовательно возрастающими пиковыми интенсивностями при 1152, 1108 (с плечом около 1128) и 1080 см $^{-1}$  и широкая очень интенсивная полоса с основными максимумами 1034 и 1012 см $^{-1}$ , которая составлена из перекрывающихся полос при 1065, 1034, 1012, 980, 960 см $^{-1}$ . Контур сильной полосы при 1152 см $^{-1}$ ,

присутствие которой в диапазоне 1170—1120 см<sup>-1</sup> характерно для циклического строения моносахаридов [ 1 ], имеет в рассматриваемом спектре симметричную форму с пологими крыльями.

В спектре метил-β-D-глюкопиранозиды в данной области наблюдаются две узкие полосы с максимумами при 1187 и 1162 см<sup>-1</sup> и широкая мультиплетная структурированная полоса в интервале 1150—950 см<sup>-1</sup>. Форма линии, огибающей максимумы полос в данном интервале, схожа с формой аналогичной огибающей линии в спектре β-D-глюкозы. Но контур наблюдаемой мультиплетной полосы при оксиметильном замещении гидроксильной группы у C<sub>(1)</sub> становится более диффузным. Рассматриваемая широкая мультиплетная полоса имеет точку перегиба при 1140 см<sup>-1</sup>, заметный выступ около 1124 см<sup>-1</sup>, три очень интенсивных пика при 1098, 1081, 1030 (с плечом 1053) см<sup>-1</sup> и такой же острый, но менее интенсивный пик при 992 см<sup>-1</sup> с плечами на частотах 1002 и 961 см<sup>-1</sup>. Интенсивности в максимумах полос при 1187 и 1162 см<sup>-1</sup> значительно меньше всех пиковых интенсивностей мультиплетной полосы, расположенной за этими полосами в рассматриваемой области.

Полоса  $\nu_{\text{exp}} = 1187 \text{ см}^{-1}$  обусловлена деформационным колебанием углов СОН и ОСН у четвертого углеродного атома ( $\nu_{\text{calc}} = 1199 \text{ см}^{-1}$ ). Такое же по форме колебание молекулы β-D-глюкозы вызывает появление в ее спектре широкой слабой полосы при 1200 см<sup>-1</sup>.

Узкую полосу  $\nu_{\text{exp}} = 1162 \text{ см}^{-1}$  в спектре метил-β-D-глюкопиранозиды, как и аналогичную полосу  $\nu_{\text{exp}} = 1152 \text{ см}^{-1}$  в спектре β-D-глюкозы, следует считать характеристической, свойственной циклическому строению моносахаридов. Как показывает расчет, эта полоса, которой соответствует  $\nu_{\text{calc}} = 1159 \text{ см}^{-1}$ , обусловлена смешанным валентно-деформационным колебанием связи С—О глюкопиранозного кольца и деформационных углов оксиметиленовой группы (38 % C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>, 36 % C<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H, 6 % C<sub>6</sub>C<sub>5</sub>O<sub>5</sub>). Подобным образом формируется аналогичная полоса  $\nu_{\text{exp}} = 1152 \text{ см}^{-1}$  в спектре β-D-глюкозы. Метил-замещение гидроксильной группы у атома C<sub>(1)</sub> практически не меняет форму колебания и сохраняет изолированность полосы, вызванной этим колебанием. Следовательно, проявляющаяся в диапазоне 1170—1150 см<sup>-1</sup> полоса в спектрах циклических моносахаридов сохраняет свою характеристичность и по форме, и по интенсивности при оксиметильном замещении гидроксильной группы у атома C<sub>(1)</sub>.

Следующее по частоте за  $\nu_{\text{calc}} = 1159 \text{ см}^{-1}$  колебание  $\nu_{\text{calc}} = 1141 \text{ см}^{-1}$  является деформационным колебанием оксиметильной группы (53 % O<sub>1</sub>C<sub>7</sub>H, 33 % HC<sub>7</sub>H). Данное колебание в совокупности с остальными более низкочастотными колебаниями, попадающими в рассматриваемую область, формирует сложную мультиплетную полосу в интервале 1150—950 см<sup>-1</sup>. Составляющие эту полосу компоненты с частотами в максимумах при 1124 (пл.), 1098, 1081, 1053 (пл.), 1030 см<sup>-1</sup> обусловлены смешанными валентными колебаниями со значительными вкладами боковых связей С—О и связей С—С пиранозного кольца. Самая интенсивная в спектре метил-β-D-глюкопиранозиды полоса с частотой в максимуме 1030 см<sup>-1</sup> и плечом около 1053 см<sup>-1</sup> обусловлена колебаниями с большими вкладами в РПЭ связей C<sub>(6)</sub>O<sub>(6)</sub> и C<sub>(4)</sub>O<sub>(4)</sub> соответственно. Аналогичные по форме и интенсивности колебания молекулы β-D-глюкозы имеют меньшие на 20 см<sup>-1</sup> частоты [ 10 ]. Это, в соответствии с экспериментом, приводит к частотному сдвигу дублетной полосы с максимумами 1012 и 1040 см<sup>-1</sup> (спектр β-D-глюкозы) в сторону более высоких частот примерно на 20 см<sup>-1</sup> при оксиметильном замещении у C<sub>(1)</sub>. Четко выделяющаяся узкая полоса в низкочастотном интервале области (1002 (пл.), 992, 961 (пл.) см<sup>-1</sup>) вызвана колебаниями с большими вкладами связей С—О оксиметильной группы у атома C<sub>(1)</sub>. Таким образом, как показывает расчет, выпуклое высокочастотное крыло сложной полосы в интервале 1150—950 см<sup>-1</sup> формируется деформационным колебанием оксиметильной группы с наибольшим вкладом в РПЭ деформации углов O<sub>1</sub>C<sub>7</sub>H, а низкочастотная часть этой полосы образуется в результате валентных колебаний С—О оксиметильной группы.

**Область 950—800 см<sup>-1</sup>.** Отнесение полос в данной области не вызывает затруднений. Эта область спектра удобна для анализа структуры моносахаридов, так как она характеризуется отсутствием перекрывания полос и их чувствительностью к конфигурационным и конформационным превращениям молекул данных соединений.

В спектре β-D-глюкозы здесь наблюдается широкая полоса при 913 см<sup>-1</sup> со средней пиковой интенсивностью и узкая интенсивная полоса при 900 см<sup>-1</sup>. На основании полного совпа-



дения рассчитанных и экспериментальных интенсивностей установлено, что полоса  $913\text{ см}^{-1}$  обусловлена растяжением связей молекулярного фрагмента  $C_{(1)}-O_{(5)}-C_{(5)}$  и деформацией углов  $CCH$  у атома  $C_{(6)}$ . Полоса при  $900\text{ см}^{-1}$  отнесена к сложному валентному колебанию цепочки атомов  $O_{(5)}-C_{(5)}-C_{(6)}-O_{(6)}$ . Аналогичные по форме колебания молекулы метил- $\beta$ -D-глюкопиранозиды с  $\nu_{\text{calc}} = 929, 901\text{ см}^{-1}$  вызывают появление подобных полос в спектре метил- $\beta$ -D-глюкопиранозиды: наблюдается полоса при  $919\text{ см}^{-1}$  (аналогичная  $\nu_{\text{exp}} = 913\text{ см}^{-1}$  в спектре  $\beta$ -D-глюкозы) и интенсивная дублетная полоса с максимумами при  $898$  и  $886\text{ см}^{-1}$ . Взаимное расположение и распределение интенсивностей полосы при  $919\text{ см}^{-1}$  и дублетной полосы сохраняется таким же, как в спектре  $\beta$ -D-глюкозы. Возникновение дублета, на наш взгляд, свидетельствует о наличии в исследуемом образце молекул, имеющих разные конформации.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что возникновение интенсивных пиков на частотах  $1401$  и  $1222\text{ см}^{-1}$  может служить признаком оксиметильного замещения гидроксильной группы у атома  $C_{(1)}$  в  $\beta$ -D-глюкозе. При этом проявляющаяся в спектрах циклических моносахаридов полоса в диапазоне  $1170-1150\text{ см}^{-1}$  сохраняет свою характеристичность и по форме, и по интенсивности. Эта полоса обусловлена смешанным валентно-деформационным колебанием связи  $C-O$ , включенной в глюкопиранозное кольцо, и деформационными колебаниями оксиметиленовой группы.

Выявлены закономерности формирования структуры сложной полосы в диапазоне  $1150-950\text{ см}^{-1}$ . Наличие оксиметильной группы приводит к усложнению структуры контура данной полосы, появлению выступов на высокочастотном крыле полосы, высокочастотному сдвигу самой интенсивной компоненты полосы и выделению узкого интенсивного пика при  $992\text{ см}^{-1}$ , имеющего плечи на частотах  $1002$  и  $961\text{ см}^{-1}$ . Выпуклое высокочастотное крыло полосы формируется деформационными колебаниями оксиметильной группы. Все остальные составляющие полосу компоненты связаны со смешанными валентными колебаниями боковых связей  $C-O$  и связей  $C-C$  пиранозного остова. Изолированная интенсивная низкочастотная компонента полосы вызвана большим участием в смешанных валентных колебаниях связей  $C-O$  оксиметильной группы.

Авторы выражают глубокую благодарность чл.-корр. РАН д. ф.-м. наук Л.А. Грибову и д. ф.-м. наук О.Н. Третинникову за обсуждение работы и ценные замечания.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. – Минск: Наука и техника, 1972.
2. Панов В.П., Жбанков Р.Г. Внутри- и межмолекулярные взаимодействия в углеводах. – Минск: Наука и техника, 1988.
3. Королевич М.В. Расчет и анализ интенсивностей полос поглощения в ИК спектрах некоторых типов углеводов: Дис. ... к. ф.-м. н. – Минск, 1987.
4. Korolevich M.V., Zhabankov R.G. / Spectroscopy of Biological Molecules: Modern Trends (Proc. 7th Europ. Conf. Spectroscop. Biol. Mol.). / Eds. P. Carmona, R. Navarro, R. Hernanz. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1997. – P. 569 – 570.
5. Королевич М.В., Жбанков Р.Г., Сивчик В.В. и др. // Докл. АН СССР. – 1987. – **294**. – С. 629 – 633.
6. Королевич М.В., Жбанков Р.Г. // Журн. прикл. спектроскоп. – 1989. – **50**. – С. 945 – 950.
7. Korolevich M.V., Zhabankov R.G., Sivchik V.V. // J. Mol. Struct. – 1990. – **220**. – P. 301 – 313.
8. Korolevich M.V. // Ibid. – 1992. – **247**. – P. 1 – 16.
9. Королевич М.В., Сивчик В.В., Жбанков Р.Г. и др. // Журн. прикл. спектроскоп. – 1992. – **56**. – С. 373 – 380.
10. Korolevich M.V. // J. Mol. Struct. – 1994. – **306**. – P. 261 – 268.
11. Korolevich M.V., Zhabankov R.G. // Ibid. – 1998. – **440**. – P. 247 – 263.
12. Korolevich M.V., Zhabankov R.G. // Ibid. – 1999. – **474**. – P. 187 – 196.
13. Korolevich M.V., Zhabankov R.G. // Ibid. – 2000. – **556**. – P. 157 – 172.
14. Королевич М.В., Жбанков Р.Г., Матусевич Л.В. и др. // Журн. прикл. спектроскоп. – 2001. – **68**. – С. 714 – 722.

15. *Zhbankov R.G., Korolevich M.V., Derendyaev B.G., Piottukh-Peletsy V.N.* // *J. Mol. Struct.* – 2005. – **744**. – P. 937 – 945.
16. *Пиоттух-Пелецкий В.Н., Дерендяев Б.Г., Жбанков Р.Г., Королевич М.В.* // *Журн. прикл. спектроскоп.* – 2001. – **68**. – С. 533 – 535.
17. *Пиоттух-Пелецкий В.Н., Чмутина К.С., Королевич М.В. и др.* // *Журн. структур. химии.* – 2002. – **43**. – С. 435 – 445.
18. *Дерендяев Б.Г., Пиоттух-Пелецкий В.Н., Чмутина К.С. и др.* // *Журн. прикл. спектроскоп.* – 2003. – **70**. – С. 544 – 554.
19. *Mathlouthi M., Koenig J.L.* // *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* – 1986. – **4**. – P. 7 – 14.
20. *Волькенштейн М.А., Грибов, Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И.* *Колебания молекул.* – М.: Наука, 1972.
21. *Грибов Л.А.* *Введение в колебательную спектроскопию.* – М.: Наука, 1976.
22. *Грибов Л.А., Дементьев В.А.* *Методы и алгоритмы расчетов в теории колебательных спектров молекул.* – М.: Наука, 1981.
23. <http://www.golcom.ru>; <http://www.med2000.ru>; <http://www.nature.com>; <http://www.rain-tree.com>; <http://www.freepatentsonline.com/4981685.html>.
24. *Vasko P.D., J. Blackwell J., Koenig J.L.* // *Carbohydr. Res.* – 1972. – **23**. – P. 407 – 416.
25. *Cael J.J., Koenig J.L., Blackwell J.* // *Ibid.* – 1974. – **32**. – P. 79 – 91.
26. *Cael J.J., Gardner K.H., Koenig J.L., Blackwell J.* // *J. Chem. Phys.* – 1975. – **62**. – P. 1145 – 1153.
27. *Pitzner L.J., Atalla R.H.* // *Spectrochim. Acta.* – 1975. – **31A**. – P. 911 – 929.
28. *Hineno M.* // *Carbohydr. Res.* – 1977. – **56**. – P. 219 – 227.
29. *Huvenne J.P., Vergoten G., Flury G.* // *J. Mol. Struct.* – 1981. – **74**. – P. 169 – 180.
30. *Longhi G., Zerbi G., Paterlini G. et al.* // *Carbohydr. Res.* – 1987. – **161**. – P. 1 – 22.
31. *Wells H.A., Atalla R.H.* // *J. Mol. Struct.* – 1990. – **224**. – P. 385 – 424.
32. *Dauchez M., Derreumaux P., Vergoten G.* // *J. Comput. Chem.* – 1993. – **14**. – P. 263 – 277.
33. *Sekkal M., Legrant P., Vergoten G., Dauchez M.* // *Spectrochim. Acta.* – 1992. – **48**. – P. 959 – 973.
34. *Dauchez M., Derreumaux P., Lagant P. et al.* // *Ibid.* – 1994. – **50A**. – P. 87 – 104.
35. *Dauchez M., Lagant P., Derreumaux P. et al.* // *Ibid.* – 1994. – **50A**. – P. 105 – 118.
36. *Derreumaux P., Vergoten G.* // *J. Chem. Phys.* – 1995. – **102**. – P. 8586 – 8605.
37. *Suzuki T., Sota T.* // *Ibid.* – 2003. – **119**. – P. 10133 – 10137.
38. *Pasterny K., Chelmecka E., Wrzalik R., Szeja W.* // *J. Mol. Struct.* – 2005. – **744–747**. – P. 929 – 936.
39. *Грибов Л.А., Алексеев Е.В.* // *Журн. прикл. спектроскоп.* – 2003. – **70**. – С. 293 – 296.
40. *Грибов Л.А.* // *Журн. физ. химии.* – 2005. – **79**. – С. 688 – 692.
41. *Грибов Л.А.* // *Рос. хим. журн.* – 2005. – **XLIX**. – С. 137 – 142.
42. *Talbot F.O., Snoek L.C., Macleod N.A. et al.* // *CLF Annual Report.* – 2002 – 2003. – С. 135 – 137.
43. *Chu S.S.C., Jeffrey G.A.* // *Acta Crystallogr.* – 1968. – **Sect. B, 24**. – P. 830 – 838.
44. *Никитин А.В., Мясникова, Р.М., Андрианов В.И. и др.* // *Кристаллография.* – 1984. – **29**. – С. 489 – 493.
45. *Жбанков Р.Г., Андрианов В.М., Ратайчак Х., Марчевка М.* // *Журн. структур. химии.* – 1995. – **36**. – С. 443 – 455.
46. *Zhbankov R.G., Andrianov V.M., Marchewka M.K.* // *J. Mol. Struct.* – 1997. – **436–437**. – P. 637 – 654.
47. *Соколов Н.Д.* *Водородная связь.* – М.: Наука, 1981.