

УДК 541.6:547.314

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
И КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА АРГЛАБИНА****Л.К. Абулясова¹, С.М. Адекенов²**¹Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Республика Казахстан
E-mail: lyazzat.kz07@mail.ru²АО Международный научно-производственный холдинг "Фитохимия", Караганда, Республика Казахстан

Статья поступила 29 июля 2014 г.

Представлены результаты теоретического исследования молекулярной структуры арглабина. Квантово-химические расчеты геометрии и физико-химических характеристик арглабина выполнены полуэмпирическим методом PM6, неэмпирическим методом Хартри—Фока и гибридным DFT методом B3LYP с базисными наборами 6-31G и 6-31G(d). Методом B3LYP/6-31G(d) также рассчитаны колебательные частоты и интенсивности ИК полос поглощения арглабина и дана детальная интерпретация инфракрасного спектра. Теоретические частоты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

DOI: 10.15372/JSC20150507

Ключевые слова: арглабин, квантово-химические методы Хартри—Фока и теории функционала плотности, колебательный ИК спектр.**ВВЕДЕНИЕ**

Природный гваянолид арглабин выделен из произрастающего исключительно в Центральном Казахстане эндемичного растения — полыни гладкой (*Artemisia glabella* Kar. et Kir.) [1, 2]. Арглабин относится к сесквитерпеновым γ -лактонам гваянового типа [1—4] и имеет в своей структуре, кроме γ -лактонного кольца, эпоксидную группу и олефиновую связь в цикле. Указанные группы обеспечивают соединению биологическую активность, в частности, противоопухолевые, иммуномодулирующие и радиосенсибилизирующие свойства. Созданный на основе арглабина противоопухолевый препарат обладает также иммуномодулирующими свойствами и снижает риск появления метастазов [1—3].

Как установлено ранее химическими и физическими (ПМР, ИК, РСА, масс-спектрометрия) методами [1—4], арглабин состава $C_{15}H_{18}O_3$ имеет конфигурацию 1 β ,10 β -эпокси-5,7 α ,6 β (H)-гвай-3(4),11(13)-диен-6,12-олида.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ результатов квантово-химических расчетов молекулярной структуры, колебательного спектра поглощения и ранее полученных экспериментальных данных, а также выполнено отнесение всех полос в ИК спектре арглабина. Знание колебательного движения важно для понимания механизма биологической активности сесквитерпеновых лактонов.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Расчеты равновесной геометрии молекулы в первом приближении проведены полуэмпирическим методом PM6 [5], для уточнения энергии молекулы — неэмпирическим методом Хар-

три—Фока в валентно-расщепленных базисах 6-31G и 6-31G(*d*) (одноточечные расчеты), методом V3LYP/6-31G с использованием программы Gaussian [6]. Расчеты колебательных частот и интенсивностей ИК полос поглощения арглабина выполнены методом функционала плотности с корреляционным функционалом Becke 3 Lee Yang Parr (DFT/V3LYP) [7] (базисный набор 6-31G(*d*)), точность которого превосходит известные неэмпирические методы при расчете колебательных спектров молекул. Для достижения наилучшего согласия теоретических значений частот колебаний с экспериментальными использован масштабирующий множитель, равный 0,9613 (метод V3LYP/6-31G(*d*)) [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

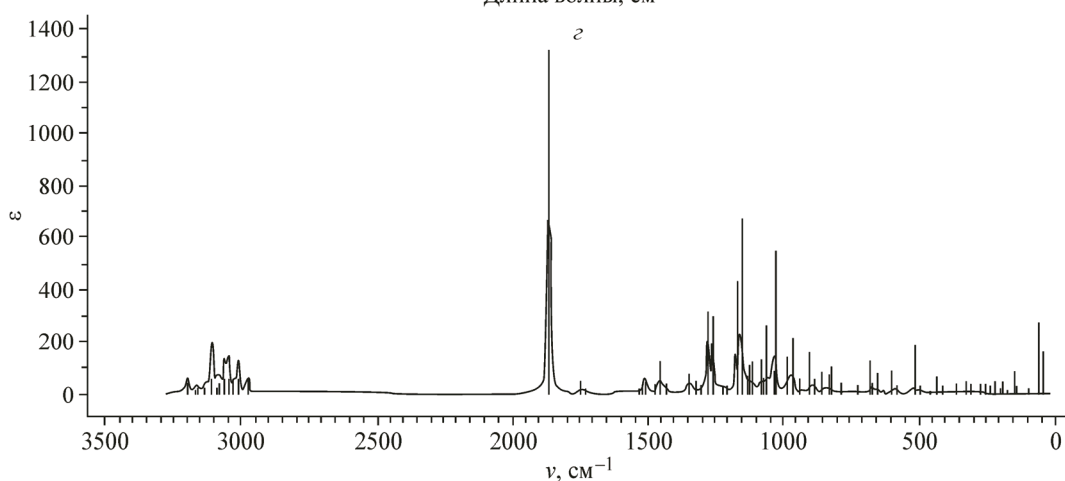
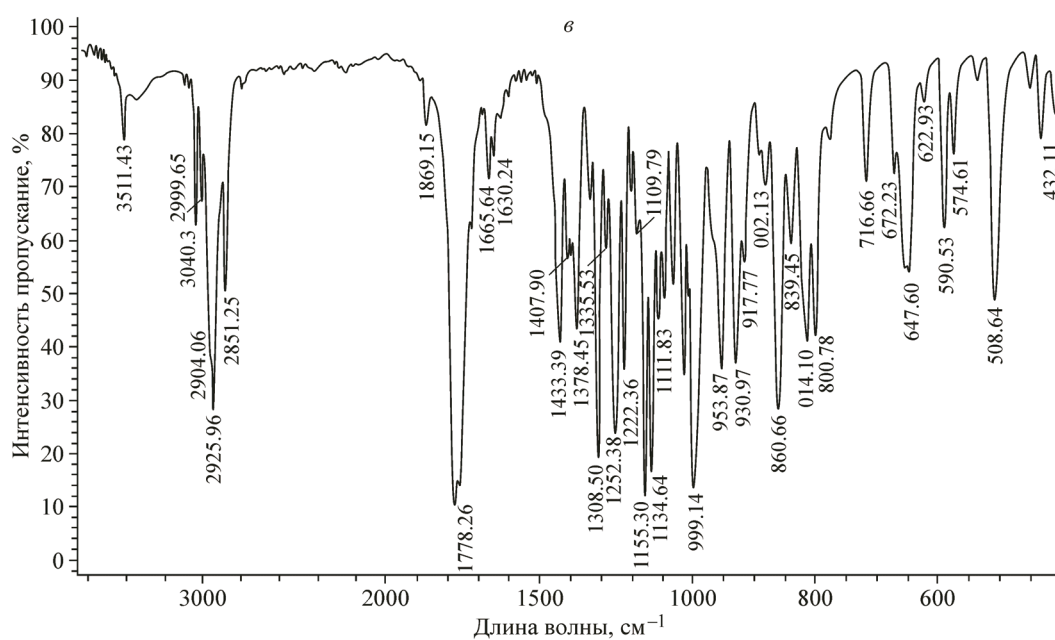
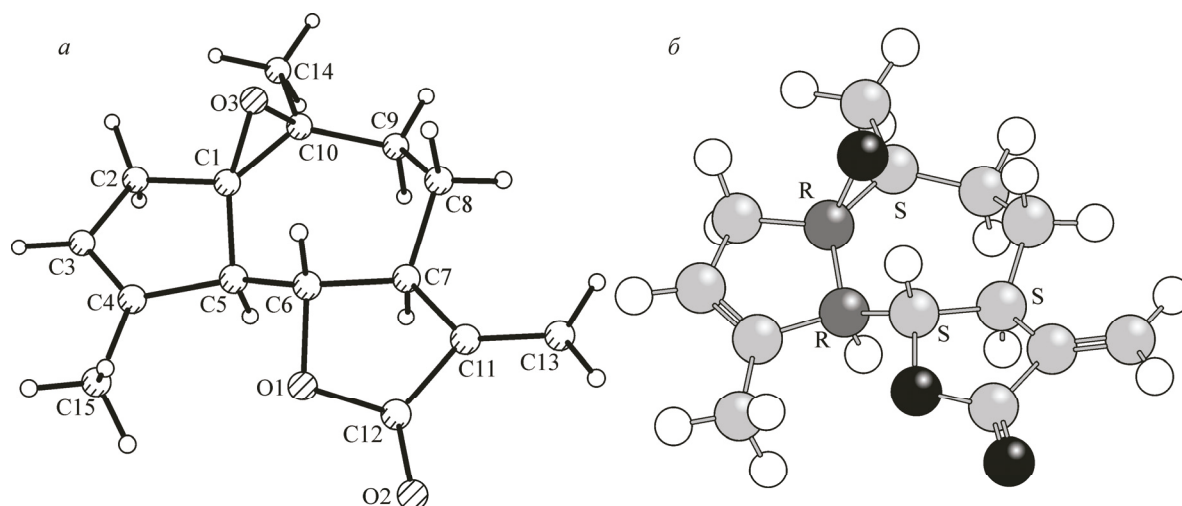
На рисунке даны трехмерные модели молекулы арглабина по данным квантово-химического и рентгеноструктурного методов исследования, а также экспериментальный и теоретический спектры поглощения. Как видно из рисунка, *a*, *b*, оптимизированная методом V3LYP/6-31G(*d*) геометрическая конфигурация молекулы арглабина полностью соответствует экспериментально определенной структуре молекулы [4]. Метод PM6 дает аналогичный результат. Рассчитанные структурные параметры и физико-химические характеристики молекулы арглабина приведены в табл. 1. Полуэмпирический и неэмпирический методы в основном завышают длины связей в молекуле (на 0,01—0,06 Å). Величина отклонения валентных углов от экспериментальных колеблется в пределах 0,1—4,9° (PM6) и 0,1—2,4° (V3LYP/6-31G(*d*)). Для двугранных углов близкие к экспериментальным значениям дает в основном метод V3LYP/6-31G(*d*) (см. табл. 1). В целом, методы V3LYP/6-31G(*d*) и PCA дают согласующиеся между собой результаты в 2 раза чаще, чем PM6 и PCA.

Табл. 1 показывает улучшение результатов вычислений с повышением уровня расчета. С использованием полученных данных и корректирующих параметров для расчетов в базисе 6-31G(*d*) нами также вычислена теплота образования арглабина при стандартных условиях. Ранее [9] с помощью приближенных методов посредством использования энтальпий сгорания и плавления были оценены энтальпии образования жидкого (–336,7 кДж/моль) и кристаллического (–385,2 кДж/моль) арглабина при 298,15 К.

Как видно из приведенных данных, квантово-химические величины и теплоты образования авторов [9] различаются по абсолютной величине. Это объясняется, очевидно, тем, что квантовые вычисления проведены для молекулы в газовой фазе, но при этом знаки и порядок значений теплот образования одинаковы. В то же время полуэмпирические расчеты дают величину, более близкую к данным [9]. Сравнение методов Хартри—Фока и V3LYP с одинаковыми базисными функциями говорит в пользу последнего. Метод функционала плотности дает улучшенные значения не только полной энергии, но также и дипольного момента (см. табл. 1). Общим для всех использованных нами методов является значительный дипольный момент молекулы, свидетельствующий о высокой реакционной способности арглабина (известны многочисленные реакции арглабина [1—3]).

Анализ колебательного спектра молекулы арглабина. Колебательный спектр молекулы арглабина, состоящей из 36 атомов, содержит 102 нормальных колебания. Согласно [10], в экспериментальном ИК спектре арглабина наблюдаются полосы поглощения при 1778 и 1666 см^{–1}, принадлежащие колебаниям связей С=О и С=C соответственно, и при 1156—1062 см^{–1} (С—О—С), 3040, 1252, 931 см^{–1} (эпоксидный цикл). В полном объеме ИК спектр арглабина до настоящего времени не обсуждался. На рисунке (*в*, *г*) представлены экспериментальный ИК спектр поглощения (в координатах интенсивность пропускания, % — волновое число, см^{–1}) и теоретический квантово-химический колебательный спектр (в координатах коэффициент поглощения — волновое число или частота) арглабина. В табл. 2 приведены теоретически рассчитанные методом V3LYP формы валентных колебаний, их частоты и интенсивности в сравнении с экспериментальными данными.

В экспериментальном спектре арглабина наблюдается слабая полоса при 3511 см^{–1}, которая, по нашему предположению, принадлежит валентным колебаниям О—Н адсорбированной во-



Молекулярная структура арглабина по данным методов PCA (а) [4] и V3LYP/6-31G(d) (с обозначением стереохимических центров) (б); экспериментальный ИК спектр поглощения [10] (в) и рассчитанный методом V3LYP/6-31G(d) колебательный спектр (з) арглабина

Т а б л и ц а 1

Структурные параметры по данным расчетов методами квантовой химии и РСА [6], энергия основного состояния (E), теплота образования ($\Delta_f H$) и дипольный момент (μ) молекулы арглабина

Связь	Длина связи R , Å			Угол	Валентный угол α , град.		
	Расчет		Эксперимент [4]		Расчет		Эксперимент [4]
	PM6	B3LYP/6-31G(d)			PM6	B3LYP/6-31G(d)	
C ¹ —C ²	1,53	1,54	1,53	C ¹ C ² C ³	103,7	102,7	102,5
C ¹ —C ¹⁰	1,52	1,48	1,46	C ¹ C ⁵ C ⁴	102,9	102,6	101,7
C ¹ —O ³	1,47	1,45	1,46	C ¹ C ⁵ C ⁶	109,2	111,7	114,1
C ² —C ³	1,51	1,50	1,49	C ¹ O ³ C ¹⁰	62,2	61,6	60,2
C ³ —C ⁴	1,35	1,34	1,32	C ² C ³ C ⁴	112,4	113,6	113,0
C ⁴ —C ⁵	1,53	1,53	1,52	C ³ C ⁴ C ⁵	111,2	110,4	110,6
C ⁴ —C ¹⁵	1,48	1,50	1,50	C ³ C ⁴ C ¹⁵	127,8	125,5	126,0
C ⁵ —C ⁶	1,52	1,53	1,51	C ⁴ C ⁵ C ⁶	117,5	118,0	119,1
C ⁶ —C ⁷	1,56	1,54	1,52	C ⁵ C ⁴ C ¹⁵	121,0	123,9	123,3
C ⁶ —O ¹	1,47	1,46	1,47	C ⁵ C ⁶ C ⁷	111,6	114,3	114,5
C ⁷ —C ⁸	1,53	1,53	1,50	C ⁶ C ⁷ C ⁸	111,5	116,0	115,7
C ⁷ —C ¹¹	1,51	1,51	1,51	C ⁶ C ⁷ C ¹¹	102,5	100,6	100,7
C ⁸ —C ⁹	1,54	1,54	1,53	C ⁶ O ¹ C ¹²	109,7	110,1	109,7
C ⁹ —C ¹⁰	1,52	1,53	1,51	C ⁷ C ⁶ O ¹	104,3	103,8	104,2
C ¹⁰ —C ¹⁴	1,51	1,52	1,52	C ⁷ C ⁸ C ⁹	111,5	113,9	113,5
C ¹¹ —C ¹²	1,50	1,50	1,48	C ⁸ C ⁹ C ¹⁰	114,7	116,9	117,8
C ¹¹ —C ¹³	1,33	1,33	1,31	C ⁹ C ¹⁰ C ¹	122,3	123,7	125,4
C ¹² —O ¹	1,40	1,37	1,36	C ⁹ C ¹⁰ C ¹⁴	114,3	112,5	112,3
C ¹² —O ²	1,20	1,21	1,19	C ¹⁰ C ¹ C ⁵	124,4	126,7	128,6
	Двугранный угол, град.						
C ² C ³ C ⁴ C ⁵	-2,9	-1,9	0,0	H ⁶ C ⁶ C ⁷ H ⁷	-163,4	-167,4	-167,8 (-162,5)*
O ³ C ¹ C ⁵ H ⁵	-131,6	-135,5	-143,8 (-138,6)*	C ⁸ C ⁹ C ¹⁰ C ¹	-56,0	-51,9	-44,9 (-54,1)*
C ⁵ C ¹ C ¹⁰ C ⁹	-1,8	-0,8	-1,3 (-0,4)*	C ¹⁰ C ¹ C ⁵ C ⁶	58,7	53,5	45,3 (50,3)*

Физико-химические характеристики

Параметр	PM6	HF/6-31G	HF/6-31G(d)	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G(d)
E , ат.ед.	—	-802,665187	-803,021981	-807,812170	-808,056592
$\Delta_f H$, кДж/моль	-360,057	—	-226,363	—	—
μ , Д	5,999	6,511	5,789	5,566	5,056

* Приведены данные для двух кристаллографически независимых молекул.

ды, характерным для жидкой воды в области $3480 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ [11, 12]. Это может быть следствием использования не до конца высушенного от воды бромида калия. Очевидно, что в теоретически рассчитанном спектре арглабина такой полосы нет. Именно этот факт позволил не принимать указанную полосу за первый обертоп поглощения C=O. Еще одна полоса поглощения $\nu_{\text{эсп}} 1869 \text{ см}^{-1}$, которой также нет в теоретическом спектре, принадлежит, по нашему мнению,

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и теоретические (метод B3LYP/6-31G(d)) частоты (ν)
и интенсивности (I) валентных, средне- и низкочастотных колебаний в молекуле арглабина

Тип колебаний	Частота (ν), см ⁻¹		I , КМ/МОЛЬ	Тип колебаний	Частота (ν), см ⁻¹		I , КМ/МОЛЬ
	Расч.	Эксп. [10]			Расч.	Эксп. [10]	
1	2	3	4	5	6	7	8
$\nu(\text{O—H})^*$	—	3511	—	$\nu_s(\text{C}^{14}\text{H}_3), \nu_{as}(\text{C}^9\text{H}_2),$	2935		23
$\nu_{as}(\text{C}^{13}\text{H}_2)$ (102)**	3130	3040	3	$\nu_{as}(\text{C}^8\text{H}_2)$ (91)			
$\nu(\text{C}^3\text{—H})$ (101)	3076		23	$\nu_{as}(\text{C}^8\text{H}_2), \nu_{as}(\text{C}^9\text{H}_2)$ —	2932		19
$\nu_s(\text{C}^{13}\text{H}_2)$ (100)	3048		6	в противофазе (90)			
$\nu_{as}(\text{C}^{14}\text{H}_3)$ (99)	3038		17	$\nu_s(\text{C}^{15}\text{H}_3)$ (89)	2931	2926	27
$\nu_{as}(\text{C}^{15}\text{H}_3)$ (98)	3011		19	$\nu_{as}(\text{C}^8\text{H}_2), \nu_s(\text{C}^9\text{H}_2)$ —			22
$\nu_{as}(\text{C}^{14}\text{H}_2)$ (97)	2989	3000	25	в противофазе, $\nu_s(\text{C}^{14}\text{H}_3)$	2911		
$\nu_{as}(\text{C}^{15}\text{H}_3)$ (96)	2988		22	(88)			
$\nu_{as}(\text{C}^8\text{H}_2)$ (95)	2985		17	$\nu_{as}(\text{C}^2\text{H}_2)$ (87)	2895		36
$\nu(\text{C}^6\text{—H}), \nu_{as}(\text{C}^8\text{H}_2),$	2971		10	$\nu(\text{C}^5\text{—H}$ и $\text{C}^7\text{—H})$ (86)	2864		28
$\nu(\text{C}^{5,7}\text{—H})$ (94)		2964		(85)	2854	2852	7
$\nu_{as}(\text{C}^2\text{H}_2)$ (93)	2965		14	$\nu(\text{C}^{12}=\text{O}^2)$ (84)	1795	1778	352
$\nu_{as}(\text{C}^9\text{H}_2), \nu_{as}(\text{C}^8\text{H}_2)$ (92)	2948		39	$\nu(\text{C}^{11}=\text{C}^{13})$ (83)	1679	1666	12
				$\nu(\text{C}^3=\text{C}^4)$ (82)	1666	1630	1
Средние частоты							
$\nu(\text{C}^1\text{—C}^{10}), \delta(\text{C}^1\text{O}^3\text{C}^{10}),$	1474		3	$\nu(\text{C}^7\text{—C}^8, \text{O}^1\text{—C}^{12},$	1095		5
$\delta(\text{C}^{14}\text{H}_3), \delta(\text{C}^9\text{H}_2)$ (81)				$\text{C}^{11}\text{—C}^{12}), \tau(\text{C}^2\text{H}_2),$			
$\delta(\text{C}^{14}\text{H}_3), \delta(\text{C}^9\text{H}_2),$	1465		5	$\delta(\text{лактонный цикл}),$		1092	
$\delta(\text{C}^2\text{H}_2)$ (80)				$\rho(\text{C}^{13}\text{H}_2, \text{C}^{14}\text{H}_3)$ (52)			
$\delta(\text{C}^{15}\text{H}_3), \delta(\text{C}^2\text{H}_2)$ (79)	1457		13	$\nu(\text{C—C}, \text{O}^1\text{—C}^{12}),$	1081		18
$\delta(\text{C}^8\text{H}_2, \text{C}^9\text{H}_2, \text{C}^2\text{H}_2)$ (78)	1456	1433	4	$\delta(\text{C}^{11}\text{C}^{13}\text{H}_2), \delta(\text{C}^5\text{H}, \text{C}^7\text{H}),$			
$\delta(\text{C}^8\text{H}_2), \delta(\text{C}^9\text{H}_2),$	1452		7	качание скелета (51)	1074		19
$\delta(\text{C}^{14}\text{H}_3)$ (77)				$\nu(\text{C—C}, \text{C}^6\text{—O}^1, \text{O}^1\text{—C}^{12}),$			
$\delta(\text{C}^{15}\text{H}_3), \delta(\text{C}^2\text{H}_2)$ (76)	1449		7	$\tau(\text{C}^2\text{H}_2), \rho(\text{C}^{13}\text{H}_2, \text{C}^{14}\text{H}_3)$		1063	
$\delta(\text{C}^2\text{H}_2), \delta(\text{C}^{15}\text{H}_3),$	1447		0,4	(50)	1046		21
$\delta(\text{C}^{14}\text{H}_3)$ (75)				$\nu(\text{C—C}, \text{C}^1\text{—O}^3), \delta(\text{C}^7\text{H}),$			
$\nu(\text{C}^1\text{—C}^{10}), \delta(\text{C}^2\text{H}_2),$	1415		8	качание скелета,			
$\delta(\text{C}^1\text{O}^3\text{C}^{10}), \delta(\text{C}^8\text{H}_2),$				сильнее — 7-чл. цикла,			
$\delta(\text{C}^9\text{H}_2), \delta(\text{C}^{14}\text{H}_3)$ (74)		1408		качание $\text{C}^{14}\text{H}_3, \text{C}^{15}\text{H}_3$ (49)	1036		7
$\nu(\text{C}^{11}\text{—C}^{13}), \delta(\text{C}^{13}\text{H}_2)$ (73)	1401		24	$\nu(\text{C}^1\text{—C}^2, \text{C}^1\text{—O}^3, \text{C}^5\text{—C}^6),$			
$\delta(\text{C}^{15}\text{H}_3)$ (72)	1394		2	$\rho(\text{C}^{14}\text{H}_3, \text{C}^{15}\text{H}_3),$		1027	
$\delta(\text{C}^{14}\text{H}_3)$ (71)	1386		6	качание скелета (48)			
$\nu(\text{C—C}), \omega(\text{C}^8\text{H}_2),$ (70)	1374	1379	9	$\nu(\text{C}^2\text{—C}^3, \text{O}^1\text{—C}^{12}, \text{C}^6\text{—O}^1,$	1021		39
$\delta(\text{CH})$ (69)	1365		0,4	$\text{C}^4\text{—C}^{15}), \rho(\text{C}^{15}\text{H}_3), \delta(\text{C}^3\text{H}),$			
$\nu(\text{C—C}), \tau(\text{C}^8\text{H}_2),$	1353		2	качание C^{14}H_3 (47)			
$\omega(\text{C}^9\text{H}_2), \delta(\text{CH})$ (68)		1336		$\nu(\text{C—C}, \text{C}^6\text{—O}^1), \rho(\text{C}^{14}\text{H}_3,$	1015		2
				$\text{C}^{15}\text{H}_3), \delta(\text{C}^3\text{H}, \text{C}^7\text{H})$ (46)			
				$\nu(\text{C—C}, \text{C}^1\text{—O}^3, \text{C}^6\text{—O}^1),$	1003		12

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8
$\nu(\text{C—C})$, $w(\text{C}^8\text{H}_2)$, $\delta(\text{CH})$ (67)	1329		2	$\rho(\text{C}^{14}\text{H}_3)$, $\rho(\text{C}^2\text{H}_2)$, $\tau(\text{C}^8\text{H}_2)$, $\delta(\text{C}^3\text{H}, \text{C}^7\text{H})$,			
$\nu(\text{C—C})$, $\nu(\text{O}^1\text{—C}^6)$, $\text{O}^1\text{—C}^{12}$, $\tau(\text{C}^8\text{H}_2)$, $\delta(\text{CH})$, качание скелета (66)	1302		13	качание скелета (45) $\nu(\text{C}^6\text{—O}^1, \text{O}^1\text{—C}^{12}, \text{C—C})$,	994	999	81
$\nu(\text{C—C})$, $w(\text{C}^8\text{H}_2)$, $\tau(\text{C}^9\text{H}_2)$, $\delta(\text{CH})$, качание скелета (65)	1296	1309	14	$\rho(\text{C}^{14}\text{H}_3)$, $\rho(\text{C}^9\text{H}_2)$, $\delta(\text{C}^3\text{H})$, качание скелета (44)			
$\nu(\text{C—C})$, $w(\text{C}^2\text{H}_2)$, $\tau(\text{C}^8\text{H}_2, \text{C}^9\text{H}_2)$, $\delta(\text{CH})$, качание скелета, сильнее — 5-чл. (64) карбоцикла (63)	1287 1274		1 9	$\nu(\text{C—C}, \text{C}^6\text{—O}^1)$, $\rho(\text{C}^{15}\text{H}_3)$, $\rho(\text{C}^2\text{H}_2, \text{C}^9\text{H}_2, \text{C}^{13}\text{H}_2)$, $\delta(\text{C}^5\text{H}, \text{C}^7\text{H})$, качание $\text{C}^{14}\text{H}_3, \text{C}^{15}\text{H}_3$ (42)	962 950	954	2 12
$\nu(\text{C—C})$, $w(\text{C}^2\text{H}_2)$, $\tau(\text{C}^8\text{H}_2)$, C^9H_2 , $\delta(\text{C}^5\text{H}, \text{C}^6\text{H})$, качание скелета (62)	1256	1252	4	$\nu(\text{C—C}, \text{C}^6\text{—O}^1)$, $\rho(\text{C}^{15}\text{H}_3)$, $w(\text{C}^2\text{H}_2)$, $\delta(\text{C}^3\text{H})$, качание скелета (41)	944		19
$\nu(\text{C—C}, \text{C}^{12}\text{—O}^1)$, $\delta(\text{CH})$, $\tau(\text{C}^8\text{H}_2, \text{C}^9\text{H}_2)$, $\rho(\text{C}^{13}\text{H}_2)$, качание скелета (61) (60)	1233 1230		54 58	$w(\text{C}^{13}\text{H}_2)$ (40) $\nu(\text{O}^3\text{—C}^{10}, \text{C—C})$, $\rho(\text{C}^{14}\text{H}_3)$, $\tau(\text{C}^8\text{H}_2)$, $\rho(\text{C}^{13}\text{H}_2)$, $\delta(\text{C}^5\text{H},$ $\text{C}^7\text{H})$ (39)	930 903	931	29 7
$\nu(\text{C}^{12}\text{—O}^1)$, $\nu(\text{C}^{11}\text{—C}^{12})$, $w(\text{C}^2\text{H}_2, \text{C}^8\text{H}_2)$, $\tau(\text{C}^9\text{H}_2)$, $\delta(\text{CH})$, качание скелета (59)	1214	1222	54	$\nu(\text{C}^1\text{—O}^3, \text{O}^3\text{—C}^{10}, \text{C}^4\text{—C}^5)$, $\text{C}^6\text{—C}^7)$, $\rho(\text{C}^{14}\text{H}_3)$, $\tau(\text{C}^8\text{H}_2)$, $\rho(\text{C}^2\text{H}_2, \text{C}^9\text{H}_2, \text{C}^{13}\text{H}_2)$, $\delta(\text{C}^5\text{H}, \text{C}^7\text{H})$ (38)	872		3
$\nu(\text{C—C})$, $\tau(\text{C}^2\text{H}_2)$, $\tau(\text{C}^8\text{H}_2)$, C^9H_2 , $\rho(\text{C}^{13}\text{H}_2)$, $\delta(\text{C}^5\text{H},$ $\text{C}^7\text{H})$, качание скелета (58)	1183		6	$\nu(\text{C}^1\text{—O}^3, \text{O}^3\text{—C}^{10}, \text{C}^4\text{—C}^5)$, $\text{C}^6\text{—C}^7)$, $\rho(\text{C}^{14}\text{H}_3)$, $\tau(\text{C}^8\text{H}_2)$, $\rho(\text{C}^2\text{H}_2, \text{C}^9\text{H}_2, \text{C}^{13}\text{H}_2)$, $\delta(\text{C}^5\text{H}, \text{C}^7\text{H})$, качание скелета (37)	867	861	20
$\nu(\text{C}^{10}\text{—C}^{14})$, $\tau(\text{C}^2\text{H}_2, \text{C}^8\text{H}_2)$, $w(\text{C}^9\text{H}_2)$, τ (эпоксидный цикл), $\delta(\text{C}^3\text{H}, \text{C}^5\text{H}, \text{C}^7\text{H})$ (57)	1165		3	$\nu(\text{C—C})$, $\rho(\text{CH}_2)$ (36) $\nu(\text{C—C})$, $\rho(\text{CH}_2)$, $\tau(\text{C}^2\text{H}_2)$ (35)	852 825	840 814	7 11
$\tau(\text{C}^2\text{H}_2, \text{C}^8\text{H}_2, \text{C}^9\text{H}_2)$, $\rho(\text{C}^{13}\text{H}_2)$, $\delta(\text{C}^6\text{H}, \text{C}^7\text{H})$ (56)	1161		1	$\nu(\text{C—C})$, $\rho(\text{CH}_2)$, качание CH_3 (34) $\tau(\text{C}^{13}\text{H}_2)$,	805 796	801	9 12
$\nu(\text{C}^4\text{—C}^{15}, \text{C}^5\text{—C}^6)$, δ (5-чл.цикл), $\tau(\text{C}^2\text{H}_2)$, C^8H_2 , $\rho(\text{C}^3\text{H}_2, \text{C}^{13}\text{H}_2)$, $\delta(\text{C}^3\text{H}, \text{C}^5\text{H}, \text{C}^6\text{H})$ (55)	1158	1155	5	качание скелета (33) $\nu(\text{C—C})$, $\rho(\text{CH}_2)$, качание CH_3 (32)	791		3
$\nu(\text{C—C}, \text{O}^1\text{—C}^{12})$, $\delta(\text{CH})$, качание скелета (54)	1129		72	$\nu(\text{C—C})$, $\rho(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CO}^1\text{C})$, $\delta(\text{C}^3\text{H})$, пульсационные колебания циклов,	762		4
$\nu(\text{C—C}, \text{O}^1\text{—C}^{12})$, $\tau(\text{C}^2\text{H}_2)$, $\delta(\text{C}^{11}\text{C}^{13}\text{H})$, $\delta(\text{CH})$ (53)	1109	1112	111	качание CH_3 (31) $\nu(\text{C—C})$, $\tau(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CO}^1\text{C})$, $\delta(\text{C}^6\text{H}, \text{C}^7\text{H})$ (30)	698	717	3

1	2	3	4	5	6	7	8
Низкие частоты							
$\nu_{as}(O^3C_2)$, $\nu(C^9-C^{10})$, $\nu(C^4-C^{15})$, $\delta(C^1C^2C^3)$, $\delta(C^2C^3C^4)$, $\delta(C^3C^4C^5)$, $\rho(C^8H_2)$ (29)	660	672	12	качание всего скелета, $\rho(C^8H_2)$, качание $C^{15}H_3$ (15)	309		0,2
$\tau(C^{13}H_2)$, $\rho(C^8H_2)$, $\nu(C^4-C^{15})$, $\delta(O^1C^{12}C^{11})$, $\delta(C^1C^2C^3)$ (28)	652	648	4	качание скелета (13) (12)	275 264		0,1 2
$\nu(C^6-C^7)$, $\delta(O^1C^{12}C^{11})$, $\delta(C^6O^1C^{12})$, $\delta(C^2C^3C^4)$, $\delta(C^{12}C^{11}C^{13})$ (27)	630	623	7	качание скелета, $\rho(C^2H_2)$, $\rho(C^{11}C^{13}H_2)$, $\tau(C^{15}H_3)$ (11)	250	1	
$\tau(C^{13}H_2)$, $\rho(C^8H_2)$, τ (лактонный цикл) (26)	606	591	2	качание скелета, сильнее — 7-чл. кольца, $\rho(C^2H_2)$, $\rho(C^{14}H_2)$, $\rho(C^{11}C^{13}H_2)$,	235		1
$\tau(C^{13}H_2)$, качание $C^{15}H_3$, $\rho(C^8H_2)$, $\rho(C^2H_2)$ (25)	578		8	качание $C^{15}H_3$ (10)			
$\rho(C^8H_2)$, $\delta(C^8C^9C^{10})$, качание $C^{14}H_3$ (24)	562	575	3	качание скелета, $\tau(C^{14}H_3)$, $\tau(C^{15}H_3)$ (9)	214 194		1,5 1
$\delta(C^1C^{10}C^9)$, $\delta(O^3C^{10}C^9)$, $\delta(C^6C^7C^{11})$, качание скелета (23)	514		1	качание скелета, сильнее — 7-чл. и лактонного кольца,	190		1
$\delta(C^3C^4C^{15}H_3)$, $\delta(C^5C^4C^{15}H_3)$, $\delta(C^2C^1O^3)$, $\delta(O^1C^{12}O^2)$, $\delta(C^7C^{11}C^{12})$ (22)	496	509	14	$\rho(C^9H_2)$, $\rho(C^{14}H_3)$ (7) качание скелета, $\tau(C^{14}H_3)$, $\rho(C^{15}H_3)$ (6)	173		0,2
качание всего скелета, $\rho(C^2H_2)$, $\rho(C^9H_2)$, качание $C^{15}H_3$ (21)	482		2	качание всего скелета, δ (5-чл. кольца) (5)	148		2
качание скелета, $\rho(C^2H_2)$ качание $C^{15}H_3$ (20)	441	432	1	качание всего скелета, качание ($C^{14}H_3$), ($C^{15}H_3$) (4)	136		1
качание всего скелета, сильнее — 7-чл. цикла, качание $C^{14}H_3$ (19)	416		4	качание скелета (пульсационное колебание, breathing) (3)	98		0,3
качание скелета, $\rho(C^2H_2)$ качание $C^{15}H_3$, $\rho(C^8H_2)$ (18)	402		2	качание всего скелета, качание ($C^{11}C^{13}H_2$) (2)	63		3
качание скелета, $\rho(C^2H_2)$ качание $C^{15}H_3$ (17)	348		2	качание всего скелета (1)	45		1
качание скелета, $\rho(C^8H_2)$ $\rho(C^9H_2)$, пульсационное колебание 7-чл. цикла (16)	313		2				

* ν — валентное колебание (stretch), ν_{as} — асимметричное валентное, ν_s — симметричное валентное, $\nu(C-C)$ — валентные колебания углеродного скелета; деформационные колебания: δ — изменение валентного угла; ρ — маятниковое; w — веерное; τ — крутильное; δ (цикл) — колебание цикла.

** Соответствующая мода.

молекулам воды, имеющим свое происхождение в атмосферном поглощении. Согласно данным метода V3LYP/6-31G(d), валентные колебания C—H в группах CH₃, CH₂ и CH арглабина проявляются в области 3123—2854 см⁻¹. Колебательная мода 102 очень малой интенсивности принадлежит колебаниям связи C¹³—H с частотой 3123 см⁻¹ (см. табл. 2).

Асимметричные колебания C—H метильных и метиленовых групп проявляются в более высокочастотной области, чем симметричные. Поглощение, наблюдаемое в экспериментальном спектре в области 3040—2850 см⁻¹, дает сложную полосу с максимумом при 2926 см⁻¹, обусловленную валентными колебаниями C—H метильных и метиленовых групп. Среднеинтенсивный пик с $\nu_{\text{эксп}}$ 3040 см⁻¹ отнесен к валентным колебаниям C—H метильной группы (мода 99 с $\nu_{\text{расч}}$ 3038 см⁻¹ принадлежит асимметричным C—H колебаниям группы C¹⁴H₃ при эпоксидном цикле). Указанные колебания смешиваются с таковыми метиленовых и метиновой групп.

Наиболее интенсивная полоса в экспериментальном ИК спектре ($\nu_{\text{эксп}}$ 1778 см⁻¹) обусловлена валентными колебаниями полярной связи C=O. Расчетное значение $\nu_{\text{расч}}$ (C¹²=O²) составляет 1795 см⁻¹. Указанные частоты гораздо больше аналогичной величины для кетонов (1715 см⁻¹), что подтверждает хорошо известный факт об увеличении частоты колебаний карбонильной группы акцептором электронов, каковым является атом кислорода, сопряженный с этой группой. Порядок связи не изменяется, об этом свидетельствует длина связи C¹²=O² (см. табл. 1). Валентные моды двойных связей C=C (C³=C⁴ и C¹¹=C¹³) образуют довольно слабую полосу с $\nu_{\text{эксп}}$ 1630 и 1666 см⁻¹. Для этих связей частота коррелирует с их длиной: R (C³=C⁴) 1,339 и R (C¹¹=C¹³) 1,333 Å, частоты имеют значения 1666 и 1679 см⁻¹ (расчет) соответственно. Для связей C—H также наблюдается корреляция длины с частотой: так, связь C³—H имеет длину 1,087 Å и частоту 3076 см⁻¹ (расчет), C⁵—H и C⁷—H — длины 1,1037 и 1,1044 Å, частоты 2864 и 2854 см⁻¹ (расчет) соответственно.

К области "отпечатков пальцев" (ниже 1500 см⁻¹) относят, как известно, скелетные и деформационные колебания атомов молекул. Валентные колебания связей C—C, изменения валентных углов СОС, ножничные (scissors) колебания метиленовых групп, симметричные и асимметричные деформационные колебания метильных групп, деформационные колебания циклов (качание) наблюдаются в области 1500—600 см⁻¹. Валентные колебания C—O проявляются около $\nu_{\text{расч}}$ 1300 и 1214 см⁻¹, в интервале 1130—940 см⁻¹ (лактонный цикл) (моды 53, 54), в области 1050—860 см⁻¹ (эпоксидный цикл) (моды 37—39). Движения атомов в молекулах смешаны и делокализованы (это особенно заметно в низкочастотной области), что затрудняет точное описание этих движений одним термином. Асимметричные деформационные колебания групп CH₃ наблюдаются вместе с ножничными колебаниями CH₂-групп в виде довольно слабых полос в области 1475—1415 см⁻¹ теоретического спектра и в интервале 1435—1405 см⁻¹ экспериментального спектра арглабина. Симметричное деформационное колебание CH₃ ("зонтичное" — umbrella) проявляется у групп C¹⁴H₃ и C¹⁵H₃ в рассчитанном спектре при 1386 и 1394 см⁻¹ (моды 71, 72 соответственно). Вблизи $\nu_{\text{эксп}}$ 1407 см⁻¹ (мода 73) ножничное колебание группы C²H₂ смешивается с валентным колебанием C=C. К скелетным колебаниям ν (C—C) примешиваются веерные (1374—1164 см⁻¹) и крутильные (1353—1073 см⁻¹) колебания метиленовых групп, а также маятниковые колебания групп CH₂ (1233—1073 см⁻¹) и CH₃ (1095—860 см⁻¹). В области 800 см⁻¹ происходят пульсационные (breathing — дыхание) [13] колебания циклов, соответствующие симметричному расширению и сокращению циклов.

Использование квантово-химических методов исследования позволяет предсказать частоты и формы нормальных колебаний, а также интенсивности ИК полос для низкочастотной области спектра. В экспериментальном спектре арглабина наблюдается область поглощения в интервале 660—430 см⁻¹, далее полосы ниже 400 см⁻¹ были предсказаны нами на основании расчетов. Анализ колебаний показал, что в этой области еще активны валентные колебания связей O³—C, C—C (моды 29, 28, 27), маятниковые колебания CH₂ и других групп, происходят изменения валентных углов между связями углерод—углерод (мода 22), качание всего скелета молекулы. В последнем случае один или два кольца из трех испытывают более сильное движение. Колебания смежных групп, взаимодействуя, дают смешанные колебания.

ВЫВОДЫ

Таким образом, квантово-химические расчеты ИК спектра арглабина методом V3LYP позволили выполнить отнесение полос в экспериментальном спектре, а также идентифицировать форму нормальных колебаний, показали соответствие рассчитанных структурных параметров и колебательных частот экспериментальным данным. Полученные результаты служат подтверждением надежности метода в предсказании равновесной геометрии и колебательного спектра молекул сесквитерпеновых лактонов гваянового типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адекенов С.М., Мухаметжанов М.Н., Кагарлицкий А.Д. и др. // Химия природ. соедин. – 1982. – № 5. – С. 655.
2. Адекенов С.М., Кагарлицкий А.Д. Химия сесквитерпеновых лактонов. – Алма-Ата: Гылым, 1990.
3. Адекенов С.М. // Рос. Биотерапевт. журн. – 2006. – 5, № 1. – С. 39.
4. Турдыбеков К.М., Фазылова А.С., Адекенов С.М. // Химия природ. соедин. – 1998. – Спец. вып. – С. 8.
5. Stewart J.J.P. // J. Molecular Model. – 2007. – 13, N 12. – P. 1173.
6. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN 09, Revision A.02. – Wallingford CT, 2009.
7. Becke A.D. // J. Chem. Phys. – 1993. – 98, N 7. – P. 5648.
8. Foresman J.B., Frisch A. Exploring chemistry with electronic structure methods. – Pittsburgh: Gaussian Inc., 1996.
9. Касенова Ш.Б. Термодинамические свойства ряда терпеноидов, алкалоидов, флавоноидов и их производных. Дис... докт. хим. наук. – Караганда: КарГУ, 2009.
10. ВФС РК 42-1928-08 "Субстанция арглабина нативного".
11. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. – М.: Мир, 1973.
12. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия. – М.: Мир, 1982.