

УДК 543.422:548.737

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ, ИК СПЕКТР И СТРОЕНИЕ МЕТИЛ- $\beta$ -D-ГЛЮКОПИРАНОЗИДА© 2012 Л.М. Бабков<sup>1\*</sup>, М.В. Королевич<sup>2</sup>, Е.А. Моисейкина<sup>1</sup><sup>1</sup>Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского<sup>2</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск

Статья поступила 29 декабря 2010 г.

С доработки — 21 апреля 2011 г.

Проведено теоретическое исследование структуры и колебательного спектра метил- $\beta$ -D-глюкопиранозидов с учетом влияния на них водородной связи. Методом теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP в базисе 6-31G(d) построены структурно-динамические модели свободной молекулы метил- $\beta$ -D-глюкопиранозидов и ее простейших комплексов с водородной связью, представляющих собой димеры различного строения. Минимизированы энергии, рассчитаны структуры, электрооптические параметры, силовые постоянные и частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и их интенсивности в ИК спектрах, оценена энергия водородной связи. На основе расчета сделаны выводы о строении образца метил- $\beta$ -D-глюкопиранозидов, формировании и интерпретации его ИК спектра, о возможностях использованного метода теории функционала плотности.

**Ключевые слова:** метил- $\beta$ -D-глюкопиранозид, водородная связь, H-комплекс, молекулярное моделирование, функционал плотности, нормальные колебания, ИК спектр, частота, интенсивность.

## ВВЕДЕНИЕ

Метил- $\beta$ -D-глюкопиранозид принадлежит классу углеводов — моносахаридов, свойства которых определяются строением молекул и самих веществ в конденсированном состоянии, формирующимся при непосредственном участии водородной связи (H-связь).

Роль углеводов в живой природе невозможно переоценить, а многообразие уникальных свойств обеспечило им широкое применение в различных отраслях человеческой деятельности. В частности, метил- $\beta$ -D-глюкопиранозид широко используется в производстве лекарственных и косметических препаратов, ряда клеевых композиций, предлагается в качестве лигандов для создания никелевых комплексов в водно-органических средах [1—4].

ИК спектр метил- $\beta$ -D-глюкопиранозидов, как и других моносахаридов, имеет сложный, диффузный вид из-за перекрывания большого числа близко расположенных полос поглощения. Интерпретация таких спектров сложна. Отнесение большинства частот крайне затруднено даже при использовании избирательного дейтерирования и охлаждения образца до температуры жидкого гелия. Математическая обработка спектров с целью улучшения разрешения полос — сложная самостоятельная проблема. Из-за неоднозначности разделения спектрального контура на составляющие еще более сложным является измерение интегральных интенсивностей полос в спектрах. Экспериментальные данные об интегральных интенсивностях составляющих полос поглощения для моносахаридов в литературе отсутствуют. Использование методов валентно-оптической теории к расчету интенсивностей полос поглощения в ИК спектрах невозможно из-за отсутствия необходимых электрооптических параметров. Расчеты спектров на основе неэм-

\* E-mail: babkov@sgu.ru

пирических методов квантовой химии не дали желаемых результатов: в частности, авторы работы [ 5 ], в которой обсуждены результаты расчетов частот и интенсивностей нормальных колебаний изолированных молекул  $\alpha$ -D-глюкозы и  $\alpha$ -D-галактозы для интерпретации ИК спектров их кристаллических образцов, пришли к заключению о необходимости комбинирования в таких случаях неэмпирических и полуэмпирических методов.

Впервые интерпретация измеренного при комнатной температуре ИК спектра метил- $\beta$ -D-глюкопиранозидана дана в работах [ 6, 7 ] на основе расчета частот нормальных колебаний и абсолютных интенсивностей ИК полос поглощения для квазиизолированной молекулы в рамках комбинированного подхода [ 8 ] с использованием методов CNDO/2 и классического валентно-силового. В результате были установлены типичные спектроскопические признаки оксиметильного замещения гидроксильной группы у атома углерода пиранозного цикла и закономерности формирования структуры сложной полосы в диапазоне частот 1150—950  $\text{см}^{-1}$ , которые объяснили характерные изменения в спектре при переходе от  $\beta$ -D-глюкозы к метил- $\beta$ -D-глюкопиранозиду. В работах [ 9, 10 ] для исследования структуры и колебательного спектра молекулы метил- $\beta$ -D-глюкопиранозидана впервые применен метод теории функционала плотности (ТФП) с использованием функционала B3LYP в базисе 6-31G(d), реализованный в комплексе программ GAUSSIAN'03 для Windows [ 11 ]. Результаты совпали с результатами работ [ 6, 7 ]: в пределах ошибки расчета, но хуже воспроизвелись некоторые аналитически важные полосы в диапазоне 800—1500  $\text{см}^{-1}$ , плохо — полосы валентных колебаний связей O—H в области 3200—3800  $\text{см}^{-1}$  из-за ограниченности модели свободной молекулы.

Результаты работ [ 6, 7, 9, 10 ] можно улучшить, если учесть влияние H-связи. В модели квазиизолированной молекулы [ 6, 7 ] попытка такого учета была осуществлена введением эффективной силовой постоянной связи O—H: в итоге было получено удовлетворительное согласие частот валентных колебаний связей O—H с положением центра тяжести соответствующей полосы в измеренном спектре. Такой подход допустим в случае сложной молекулярной системы. Однако результаты в этом случае не содержат полезной информации о возможной структуре образца, определяющей колебательный спектр. Корректный учет влияния H-связи на строение метил- $\beta$ -D-глюкопиранозидана и его ИК спектр чрезвычайно важен. Модель в этом случае становится ближе к реальной системе. Задача может быть решена на основе современных методов квантовой химии и колебательной спектроскопии при их совместном использовании. Рассчитанный ИК спектр должен лучше соответствовать измеренному. Появляется возможность проследить трансформацию спектра изолированной молекулы при комплексообразовании и выяснить детали формирования спектра образца. Следует однако иметь в виду, что авторы и разработчики квантово-химических методов, алгоритмов и программ расчетов [ 12, 13 ] не гарантируют 100%-го успеха для сложных молекулярных систем. Но именно из таких систем состоят исследуемые вещества, интересные с точки зрения практических приложений.

В данной статье обсуждаются результаты моделирования с использованием метода ТФП структуры и ИК спектров молекулы метил- $\beta$ -D-глюкопиранозидана и ее простейших H-комплексов — димеров различного строения. Сделаны выводы о строении образца, формировании его ИК спектра, интерпретации и возможностях метода ТФП.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделирование метил- $\beta$ -D-глюкопиранозидана проведено методом ТФП с использованием функционала B3LYP и базиса 6-31G(d), описанных в работах [ 12, 13 ], и программного комплекса GAUSSIAN'03 для Windows [ 11 ] аналогично [ 9, 10 ]. В рамках использованного метода построены структурно-динамические модели молекулы и трех простейших наиболее вероятных H-комплексов: димеров, ассоциированных различными способами, в образовании которых задействованы все гидроксильные группы: комплекс I сформирован H-связью между группами молекул  $\text{CH}_2\text{—OH}$ , комплекс II — H-связью между OH-группами, комплекс III — H-связью между группами  $\text{CH}_2\text{—OH}$  и OH. Образование димеров с участием атомов кислорода группы O— $\text{CH}_3$  и кольца маловероятно из-за стерических затруднений. Возможно образование

ассоциатов из большего числа молекул. Их моделирование не проводилось: оно требует больших затрат времени, а уверенности в том, что результаты внесут больше ясности, нет.

Минимизированы энергии моделей молекулы и Н-комплексов, оптимизированы их структуры, вычислены заряды на атомах, дипольные моменты; в гармоническом приближении, аналитически, двукратным дифференцированием поверхности потенциальной энергии по нормальным координатам рассчитаны силовые постоянные и далее частоты нормальных колебаний и их интенсивности в ИК спектрах.

В высокочастотной области ИК спектра (2700—3700 см<sup>-1</sup>) рассчитанные частоты валентных колебаний связей С—Н и О—Н завышены по сравнению с измеренными на 4—5 %, что обусловлено ограниченностью гармонического приближения. Эти расхождения устранены масштабированием частот. В области ниже 1600 см<sup>-1</sup>, где превышение по частотам не больше 2 %, масштабирования не проводили.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты моделирования метил-β-D-глюкопиранозиды, необходимые для анализа и установления корреляции между его структурой и ИК спектром, приведены в табл. 1—4. Строение Н-комплексов показано на рис. 1, измеренный и рассчитанные ИК спектры приведены на рис. 2. Для удобства анализа результатов расчета геометрий и ИК спектров использованы обозначения: R — для атомов пиранозного цикла, R1 — для атомов группы ОН, R2 — для атомов группы СН<sub>2</sub>—ОН, R3 — для атомов группы О—СН<sub>3</sub>. В димерах атомы одной из двух молекул отмечены штрихом.

Минимизированная энергия молекулы составила -726,452274, Н-комплексов I -1452,913476, II -1452,923290, III -1452,923280 Хартри. В табл. 1 даны рассчитанные геометрические параметры молекулы. Она не обладает симметрией, пиранозное кольцо имеет конформацию *кресло*. Дипольный момент молекулы равен 2,807 Д. Дипольные моменты Н-комплексов I, II и III равны 9,422, 1,011 и 2,073 Д. При комплексообразовании, как это следует из данных табл. 1 и 2

Т а б л и ц а 1

Рассчитанные геометрические параметры ( $d$ , Å и  $\omega$ , град.) молекулы метил-β-D-глюкопиранозиды

Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$
О <sub>1</sub> —С <sub>2</sub>	1,417	С <sub>11</sub> —О <sub>6</sub>	1,423	С <sub>4</sub> —С <sub>8</sub>	1,527	С <sub>4</sub> —Н <sub>16</sub>	1,102
О <sub>1</sub> —С <sub>4</sub>	1,439	С <sub>3</sub> —О <sub>5</sub>	1,419	С <sub>8</sub> —О <sub>12</sub>	1,418	С <sub>10</sub> —Н <sub>22</sub>	1,101
С <sub>3</sub> —С <sub>4</sub>	1,535	С <sub>2</sub> —О <sub>9</sub>	1,402	С <sub>8</sub> —Н <sub>20</sub>	1,093	С <sub>11</sub> —Н <sub>23</sub>	1,103
С <sub>2</sub> —С <sub>10</sub>	1,536	О <sub>9</sub> —С <sub>13</sub>	1,428	С <sub>8</sub> —Н <sub>21</sub>	1,101	О <sub>5</sub> —Н <sub>17</sub>	0,972
С <sub>3</sub> —С <sub>11</sub>	1,526	С <sub>13</sub> —Н <sub>25</sub>	1,092	О <sub>12</sub> —Н <sub>24</sub>	0,971	О <sub>6</sub> —Н <sub>18</sub>	0,971
С <sub>10</sub> —С <sub>11</sub>	1,522	С <sub>13</sub> —Н <sub>26</sub>	1,098	С <sub>2</sub> —Н <sub>14</sub>	1,101	О <sub>7</sub> —Н <sub>19</sub>	0,972
С <sub>10</sub> —О <sub>7</sub>	1,422	С <sub>13</sub> —Н <sub>27</sub>	1,094	С <sub>3</sub> —Н <sub>15</sub>	1,100		
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
С <sub>2</sub> —О <sub>1</sub> —С <sub>4</sub>	114,2	С <sub>3</sub> —С <sub>4</sub> —С <sub>8</sub>	113,5	С <sub>3</sub> —С <sub>11</sub> —С <sub>10</sub>	110,7	С <sub>4</sub> —С <sub>8</sub> —Н <sub>21</sub>	108,7
О <sub>1</sub> —С <sub>2</sub> —С <sub>10</sub>	109,8	О <sub>1</sub> —С <sub>4</sub> —С <sub>8</sub>	106,3	С <sub>10</sub> —С <sub>11</sub> —Н <sub>23</sub>	108,4	О <sub>12</sub> —С <sub>8</sub> —Н <sub>20</sub>	106,8
О <sub>1</sub> —С <sub>2</sub> —О <sub>9</sub>	110,1	С <sub>3</sub> —С <sub>4</sub> —Н <sub>16</sub>	108,7	О <sub>6</sub> —С <sub>11</sub> —Н <sub>23</sub>	109,6	О <sub>12</sub> —С <sub>8</sub> —Н <sub>21</sub>	110,9
О <sub>9</sub> —С <sub>2</sub> —Н <sub>14</sub>	104,6	О <sub>1</sub> —С <sub>4</sub> —Н <sub>16</sub>	109,6	С <sub>2</sub> —О <sub>9</sub> —С <sub>13</sub>	117,2	С <sub>8</sub> —О <sub>12</sub> —Н <sub>24</sub>	107,5
С <sub>10</sub> —С <sub>2</sub> —Н <sub>14</sub>	109,2	С <sub>2</sub> —С <sub>10</sub> —О <sub>7</sub>	111,2	О <sub>9</sub> —С <sub>13</sub> —Н <sub>25</sub>	105,5	С <sub>3</sub> —О <sub>5</sub> —Н <sub>17</sub>	107,4
С <sub>4</sub> —С <sub>3</sub> —С <sub>11</sub>	110,2	С <sub>11</sub> —С <sub>10</sub> —О <sub>7</sub>	107,4	О <sub>9</sub> —С <sub>13</sub> —Н <sub>26</sub>	112,3	С <sub>11</sub> —О <sub>6</sub> —Н <sub>18</sub>	108,1
С <sub>4</sub> —С <sub>3</sub> —Н <sub>15</sub>	108,9	С <sub>2</sub> —С <sub>10</sub> —Н <sub>22</sub>	109,7	Н <sub>25</sub> —С <sub>13</sub> —Н <sub>27</sub>	109,5	С <sub>10</sub> —О <sub>7</sub> —Н <sub>19</sub>	108,4
О <sub>5</sub> —С <sub>3</sub> —С <sub>11</sub>	110,9	С <sub>11</sub> —С <sub>10</sub> —Н <sub>22</sub>	108,8	Н <sub>26</sub> —С <sub>13</sub> —Н <sub>27</sub>	109,4		
О <sub>5</sub> —С <sub>3</sub> —Н <sub>15</sub>	110,4	С <sub>3</sub> —С <sub>11</sub> —О <sub>6</sub>	107,3	С <sub>4</sub> —С <sub>8</sub> —Н <sub>20</sub>	109,0		

(табл. 2 содержит только измененные параметры), геометрия молекулы изменяется незначительно: пиранозные кольца сохраняют конформацию *кресло*. Изменения длин связей, примыкающих к водородному мостику O—H...O, не превышают 0,004 Å, длины связей O—H увеличиваются в пределах 0,004—0,010 Å. В табл. 3 приведены рассчитанные параметры свободной молекулы и H-комплексов: длины связей O—H ( $R_{OH}$ ), длины водородных мостиков O—H...O ( $R_{OH...O}$ ), частоты ( $\nu_{OH}$ ) и интенсивности ( $I_{IR}$ ) валентных колебаний связей O—H в ИК спектре, их частотные сдвиги ( $\Delta\nu$ ) при комплексообразовании, энергии водородных связей ( $\Delta H$ ). В результате моделирования димеров установлено, что в них образуются внутримолекулярные и дополнительные межмолекулярные H-связи (см. рис. 1). В H-комплексе I протон 24' обобществляется между атомами кислорода 12 и 12' разных молекул, а протон 17' — между атомами

Т а б л и ц а 2

Рассчитанные геометрические параметры H-комплексов ( $d$ , Å и  $\omega$ , град.)  
молекул метил-β-D-глюкопиранозида

H-комплекс I		H-комплекс II		H-комплекс III	
Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$
C <sub>4</sub> —C <sub>8</sub>	1,525	C' <sub>3</sub> —O' <sub>5</sub>	1,414	C' <sub>4</sub> —C' <sub>8</sub>	1,526
C <sub>8</sub> —H <sub>20</sub>	1,092	O' <sub>5</sub> —H' <sub>17</sub>	0,98	C' <sub>8</sub> —H' <sub>20</sub>	1,091
C <sub>8</sub> —H <sub>21</sub>	1,098	C <sub>10</sub> —O <sub>7</sub>	1,426	C' <sub>8</sub> —H' <sub>21</sub>	1,099
C <sub>8</sub> —O <sub>12</sub>	1,428	O <sub>7</sub> —H <sub>19</sub>	0,975	C' <sub>8</sub> —O' <sub>12</sub>	1,429
O <sub>12</sub> —H <sub>24</sub>	0,972	O <sub>7</sub> ---H' <sub>17</sub>	1,794	O' <sub>12</sub> —H' <sub>24</sub>	0,972
C' <sub>4</sub> —C' <sub>8</sub>	1,526	C' <sub>11</sub> —O' <sub>6</sub>	1,432	C <sub>11</sub> —O <sub>6</sub>	1,42
C' <sub>8</sub> —H' <sub>20</sub>	1,1	O' <sub>6</sub> —H' <sub>18</sub>	0,972	O <sub>6</sub> —H <sub>18</sub>	0,978
C' <sub>8</sub> —H' <sub>21</sub>	1,099	C <sub>11</sub> —O <sub>6</sub>	1,42	O' <sub>12</sub> ---H <sub>18</sub>	1,991
C' <sub>8</sub> —O' <sub>12</sub>	1,426	O <sub>6</sub> —H <sub>18</sub>	0,982	O <sub>7</sub> —H <sub>19</sub>	0,976
O' <sub>12</sub> —H' <sub>24</sub>	0,98	O' <sub>6</sub> ---H <sub>18</sub>	1,826	O <sub>7</sub> ---H' <sub>17</sub>	1,833
O <sub>12</sub> ---H' <sub>24</sub>	1,808			O' <sub>5</sub> —H' <sub>17</sub>	0,982
C' <sub>3</sub> —O' <sub>5</sub>	1,422			O' <sub>6</sub> —H' <sub>18</sub>	0,971
O' <sub>5</sub> —H' <sub>17</sub>	0,981			O' <sub>6</sub> ---H <sub>19</sub>	1,968
O' <sub>12</sub> ---H' <sub>17</sub>	1,859				
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
C <sub>4</sub> —C <sub>8</sub> —H <sub>20</sub>	109,7	O' <sub>5</sub> —C' <sub>3</sub> —H' <sub>15</sub>	111,1	C' <sub>4</sub> —C' <sub>8</sub> —H' <sub>20</sub>	109,1
C <sub>4</sub> —C <sub>8</sub> —H <sub>21</sub>	109,6	C' <sub>3</sub> —O' <sub>5</sub> —H' <sub>17</sub>	107,5	C' <sub>4</sub> —C' <sub>8</sub> —H' <sub>21</sub>	109,3
O <sub>12</sub> —C <sub>8</sub> —H <sub>20</sub>	107,2	H <sub>22</sub> —C <sub>10</sub> —O <sub>7</sub>	109,7	O' <sub>12</sub> —C' <sub>8</sub> —H' <sub>20</sub>	106,9
O <sub>12</sub> —C <sub>8</sub> —H <sub>21</sub>	110,1	C <sub>10</sub> —O <sub>7</sub> —H <sub>19</sub>	107,1	O' <sub>12</sub> —C' <sub>8</sub> —H' <sub>21</sub>	110,1
C <sub>8</sub> —O <sub>12</sub> —H <sub>24</sub>	106,5	O' <sub>5</sub> —H' <sub>17</sub> ---O <sub>7</sub>	168,5	C' <sub>8</sub> —O' <sub>12</sub> —H' <sub>24</sub>	106,1
C' <sub>4</sub> —C' <sub>8</sub> —H' <sub>20</sub>	109,1	O' <sub>6</sub> —C' <sub>11</sub> —H' <sub>23</sub>	109,4	O <sub>6</sub> —C <sub>11</sub> —H <sub>23</sub>	110,5
C' <sub>4</sub> —C' <sub>8</sub> —H' <sub>21</sub>	109,1	C' <sub>11</sub> —O' <sub>6</sub> —H' <sub>18</sub>	106,3	C <sub>11</sub> —O <sub>6</sub> —H <sub>18</sub>	109,1
O' <sub>12</sub> —C' <sub>8</sub> —H' <sub>20</sub>	111,3	H <sub>23</sub> —C <sub>11</sub> —O <sub>6</sub>	110,9	O <sub>6</sub> —H <sub>18</sub> ---O' <sub>12</sub>	109,1
O' <sub>12</sub> —C' <sub>8</sub> —H' <sub>21</sub>	111,3	C <sub>11</sub> —O <sub>6</sub> —H <sub>18</sub>	107,9	O <sub>7</sub> —H <sub>19</sub> ---O' <sub>6</sub>	144,2
C' <sub>8</sub> —O' <sub>12</sub> —H' <sub>24</sub>	108,0	O' <sub>6</sub> ---H <sub>18</sub> —O <sub>6</sub>	160,7	O <sub>7</sub> ---H' <sub>17</sub> —O' <sub>5</sub>	160,4
O <sub>12</sub> ---H' <sub>24</sub> —O' <sub>12</sub>	172				
H' <sub>15</sub> —C' <sub>3</sub> —O' <sub>5</sub>	111,1				
C' <sub>3</sub> —O' <sub>5</sub> —H' <sub>17</sub>	105,6				
O' <sub>12</sub> ---H' <sub>17</sub> —O' <sub>5</sub>	145,2				

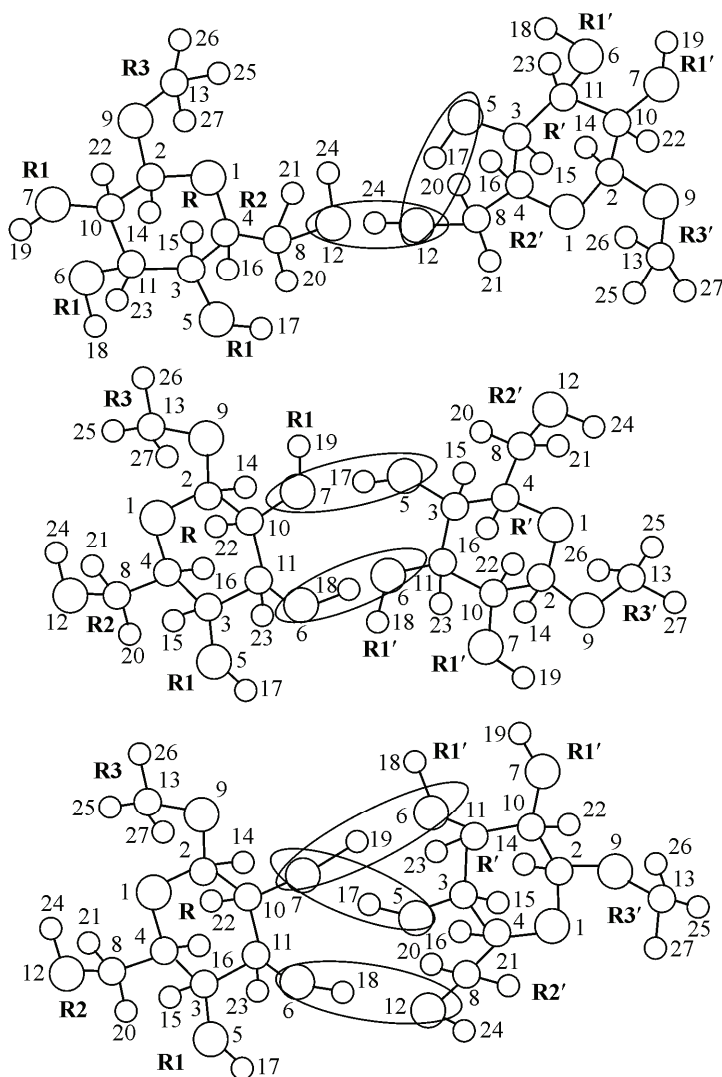


Рис. 1. Строение Н-комплексов молекул метил-β-D-глюкопиранозида

кислородов 5' и 12' одной молекулы. В Н-комплексе II протон 17' обобществляется между атомами кислорода 5' и 7, а протон 18 — между атомами кислорода 6 и 6', и образуется циклический димер. В Н-комплексе III протон 19 обобществляется между атомами кислорода 6' и 7, протон 17' — между атомами кислорода 5' и 7, протон 18 — между атомами кислорода 6 и 12', и образуется циклический димер с тремя Н-связями. Значения углов O—H...O водородных мостиков лежат в пределах 109,1—172°.

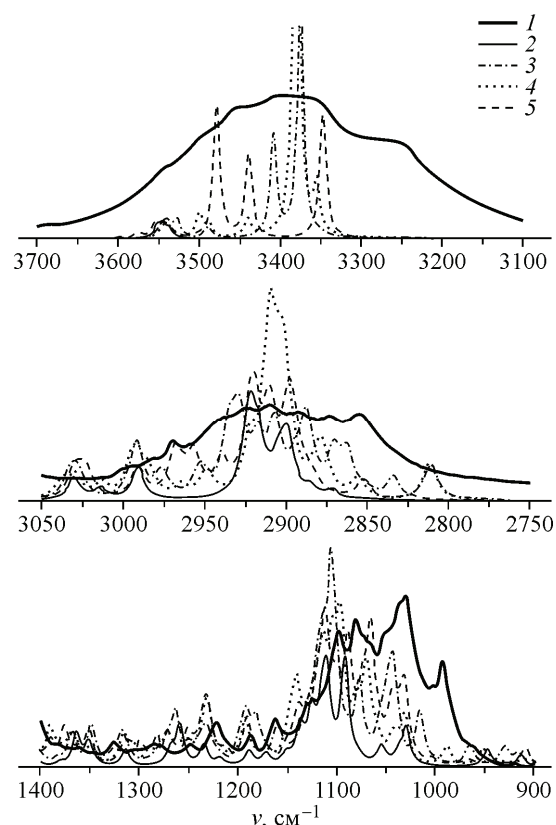
В табл. 4 представлены результаты расчета ИК спектров Н-комплексов I, II, III, необходимые для иллюстрации обсуждаемых положений: приведены частоты нормальных колебаний, дано отнесение наблюдаемых полос в ИК спектре по коэффициентам форм нормальных колебаний свободной молекулы и их интенсивностям. При объединении двух молекул в димер частоты изолированной молекулы расщепляются, появляются новые частоты, относящиеся к колебаниям водородного

мостика O—H...O. Спектр существенно усложняется, в целом становясь ближе к экспериментальному, хотя согласие по областям немного различается в силу различий в строении димеров. Интенсивности валентных колебаний связей O—H, протон которых обобществляется при комплексообразовании, сильно возрастают, а частоты сдвигаются в длинноволновую сторону (см. табл. 3, 4): в Н-комплексе I они равны 3374 и 3408 см<sup>-1</sup> (в свободной молекуле 3544 и 3547 см<sup>-1</sup>), в Н-комплексе II — 3354, 3380 см<sup>-1</sup> (в свободной молекуле 3552, 3544 см<sup>-1</sup>), в Н-комплексе III — 3347, 3439, 3478 см<sup>-1</sup> (в свободной молекуле 3544, 3552, 3537 см<sup>-1</sup>). Энергии Н-связей оценены по эмпирической формуле Иогансена [14], типичны для Н-связей средней силы, лежат в интервале от 1,3 до 3,8 ккал/моль.

Очень чувствительны к комплексообразованию валентные колебания связей C—H (см. рис. 2): их частоты расщепляются, компоненты дублетов сдвигаются в высокочастотную и в низкочастотную стороны относительно частот свободной молекулы (см. табл. 4). Расщепление и сдвиг для некоторых достигают 100 см<sup>-1</sup> и более (в табл. 4 выделены курсивом). Экспериментальный ИК спектр в этой области сложен, отнесение полос, данное на основании результатов моделирования спектра изолированной молекулы, дополнено и уточнено с учетом результатов, полученных для Н-комплексов. С ними согласуются частоты других выделенных пиков полосы C—H-колебаний экспериментального спектра: 2925, 2940, 2970 см<sup>-1</sup>, но по-прежнему отнесение остается неоднозначным.

Рис. 2. ИК спектры метил-β-D-глюкопиранозид: эксперимент (1), теория (2 — молекула, 3 — Н-комплекс I, 4 — Н-комплекс II, 5 — Н-комплекс

Частоты, соответствующие аналитически важным полосам, выделены в табл. 4 жирным шрифтом. Характерной полосе в ИК спектре с максимумами 992, 1002 (плечо)  $\text{см}^{-1}$ , возникшей при переходе от β-D-глюкозы к метил-β-D-глюкопиранозиду, было поставлено в соответствие нормальное колебание с частотой  $\nu_{30}$  1030  $\text{см}^{-1}$  свободной молекулы, делокализованное по координатам  $Q_{R3}(\text{CO})$ ,  $Q_{R2}(\text{OC})$ ,  $\beta_{RR1}(\text{COH})$ ,  $Q_{R2}(\text{CO})$ ,  $\chi_R(\text{HCCH})$ . Ей соответствуют нормальные колебания с частотами 998, 1016  $\text{см}^{-1}$  Н-комплекса I, 988, 1031  $\text{см}^{-1}$  Н-комплекса II (к указанным координатам примешивается  $\gamma_{RR3}(\text{CCO})$ ), 966, 1003  $\text{см}^{-1}$  Н-комплекса III (примешивается  $\chi_{R3RR1}(\text{OCCO})$ ) (см. табл. 4, рис. 2). Рассчитанные и измеренные частоты согласуются. Интенсивным пикам 1222 и 1401  $\text{см}^{-1}$ , также возникшим при переходе от β-D-глюкозы к метил-β-D-глюкопиранозиду, соответствуют нормальные колебания с частотами  $\nu_{42}$  1235 ( $\beta_{R3}(\text{OCH})$ ,  $\chi_{RR3}(\text{COCH})$ ,  $Q_{RR3}(\text{CO})$ ) и  $\nu_{51}$  1403  $\text{см}^{-1}$  ( $\chi_{RR3}(\text{HCOC})$ ,  $\beta_{R2}(\text{OCH})$ ,  $\beta_{RR2}(\text{CCH})$ ,  $\beta_R(\text{OCH})$ ) свободной молекулы и с частотами 1230, 1235 и 1395, 1402  $\text{см}^{-1}$  Н-комплекса I, 1235, 1245 и 1391, 1406  $\text{см}^{-1}$  Н-комплекса II, 1232, 1234 и 1390, 1401  $\text{см}^{-1}$  Н-комплекса III. В работах [6, 7] указанным пикам соответствовали вычисленные частоты 1219 и 1406  $\text{см}^{-1}$ . Таким образом, по частотам согласие имеется, по интенсивности для пика 1401  $\text{см}^{-1}$  оно оказалось хуже. В области ниже 500  $\text{см}^{-1}$  ИК спектр не измерен и результаты расчетов не анализировались.



Т а б л и ц а 3

Рассчитанные параметры метил-β-D-глюкопиранозид

Объект	$R_{\text{OH}}, \text{Å}$	$R_{\text{OH}\dots\text{O}}, \text{Å}$	$\nu_{\text{OH}}, \text{см}^{-1}$	$I_{\text{IR}}, \text{Км/моль}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta H, \text{ккал/моль}$
Свободная молекула	0,971	—	3537	31,5	—	—
	0,972	—	3544	39,6	—	—
	0,971	—	3547	17,4	—	—
	0,972	—	3552	40,7	—	—
Н-комплекс I	0,981	2,839*	3374	991,1	170	3,42
	0,980	2,787	3408	418,7	139	2,99
Н-комплекс II	0,982	2,808	3354	192,2	198	3,77
	0,980	2,774	3380	1762,3	164	3,34
Н-комплекс III	0,982	2,815	3347	504,7	197	3,76
	0,978	2,969	3439	344,1	113	2,56
	0,976	2,944	3478	535,6	59	1,31

\* Внутримолекулярная водородная связь.

## Измеренные и вычисленные частоты ИК спектров метил-β-D-глюкопиранозида и их отнесение

№	$\nu_{\text{изм}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{м}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{к1}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{к2}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{к3}}, \text{см}^{-1}$	Форма колебаний
29	<b>992</b> <b>1002</b>	<b>1030</b>	<b>998</b> <b>1016</b>	<b>988</b> <b>1031</b>	<b>966</b> <b>1003</b>	$Q_{R3}(\text{CO}), Q_{R1R}(\text{OC}), \beta_{R1}(\text{COH}), Q_{R2}(\text{CO}), \chi_R(\text{HCCH})$
30	1030	1038	1042 1047	1032 1044	1031 1035 1039	$\beta_{R1}(\text{COH}), \chi_{R2}(\text{HCCC}), \chi_R(\text{HCCH})$
41		1218	1198 1217	1221 1231	1212 1220	$\chi_{RR2}(\text{HCCH}), \beta_R(\text{CCH}), \chi_{R1R}(\text{HOCH}), \chi_{RR1}(\text{HCOH})$
42	<b>1222</b>	<b>1235</b>	<b>1230</b> <b>1235</b>	<b>1235</b> <b>1245</b>	<b>1232</b> <b>1234</b>	$\beta_{R3}(\text{OCH}), \chi_{RR3}(\text{COCH}), Q_{RR3}(\text{CO})$
43	1240	1259	1239 1249	1253 1263	1239 1250 1263	$\chi_R(\text{HCCH}), \beta_R(\text{CCH}), \beta_{RR2}(\text{CCH})$
51	<b>1401</b>	<b>1403</b>	<b>1395</b> <b>1402</b>	<b>1391</b> <b>1406</b>	<b>1390</b> <b>1401</b>	$\chi_{RR3}(\text{HCO}), \beta_{R2}(\text{OCH}), \beta_{RR2}(\text{CCH}), \beta_R(\text{OCH})$
52		1410	1408 1411 1416	1411 1412 1422	1411 1416	$\chi_R(\text{CCCH}), \chi_{R1R}(\text{OCCH})$
62	2855	2871	2834 2887	2893 2964	2890 2896	$q_R(\text{CH})$
63	2875	2885	2887 2908	2856 2883	2852 2884	$q_R(\text{CH})$
64		2890	2851 2977	2811 2890	2889 2964	$q_R(\text{CH})$
65	2893	2899	2894 2935	2900 2985	2919 2940	$q_{R2}(\text{CH})$
66		2904	2870 2952	2878 2908	2811 2910	$q_R(\text{CH})$
67	2911	2916	2862 2906	2910 2948	2949 2957	$q_R(\text{CH})$
68		2922	2917 2927	2911 2922	2896 2922	$q_{R3}(\text{CH})$
69	2980	2991	2991 2992	2991 2995	2968 2990	$q_{R3}(\text{CH})$
70	3000	3013	2929 3028	2902 3013	2898 3034	$q_{R2}(\text{CH})$
71		3030	3028 3033	3030 3038	3023 3029	$q_{R3}(\text{CH})$
72		3537	3526 3536	3499 3540	3478 3536	$q_{R1}(\text{OH})$
73		3544	3374 3547	3380 3439	3347 3550	$q_{R1}(\text{OH})$
74		3547	3408 3540	3488 3546	3541 3576	$q_{R2}(\text{OH})$
75		3552	3489 3528	3354 3537	3439 3555	$q_R(\text{OH})$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа результатов моделирования структуры и ИК спектров метил-β-D-глюкопиранозиды следует, что его молекула не обладает симметрией, ее пиранозное кольцо имеет конформацию *кресло*. Комплексообразование не сказывается на его конформации, но заметно влияет на геометрию ядра Н-комплекса, состоящего из водородного мостика и смежных с ним фрагментов молекул. Учет образования водородных связей в его простейшем варианте позволил улучшить результаты расчета ИК спектров, приблизив их к экспериментальным, и уточнить интерпретацию измеренного ИК спектра в областях проявления валентных колебаний связей О—Н и С—Н и некоторых аналитически важных полос. Измеренный ИК спектр является суперпозицией спектров Н-комплексов различного строения, полосы которых перекрываются. Это объясняет диффузный характер измеренного ИК спектра и связанные с этим трудности его интерпретации. Однозначное отнесение полос колебанию какого-то одного структурного элемента затруднено. В этом заключена главная из причин, по которой до сих пор отсутствует полная и однозначная интерпретация ИК спектра глюкозы и ее производных.

Пример использования метода ТФП с функционалом V3LYP в базисе 6-31G(d) в рамках поставленной задачи в данном случае можно считать удачным. Ограниченность гармонического приближения частично устранена масштабированием частот валентных колебаний с участием атома водорода. Проведенные исследования и полученные результаты свидетельствуют о целесообразности использования метода ТФП в моделировании сложных молекулярных систем, каковыми являются углеводы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кульневич В.Г. // Соросовский образовательный журнал. Химия. – 1996. – № 8. – С. 41.
2. Fico G., Braca A., Bilia A.R. et al. // *Planta Med.* – 2001. – **67**. – P. 287.
3. Aubert S., Choler P., Prat J. et al. // *J. Experim. Botany.* – 2004. – **55**, N 406. – P. 2179.
4. Herdin S., Kettenbach G., Kluefers P. // *Zeitschrift fuer Naturforschungs. B: Chem. Sci.* – 2004. – **59**, N 2. – S. 134.
5. *Vibrational spectroscopy of sugars: ISIS Experimental report / Rutherford Appleton laboratory, Principal Proposer: M. Johnson.* – 17/07/2004. – PB Number 14297.
6. Королевич М.В., Жбанкова М.Р. // Журн. прикл. спектроскоп. – 2006. – **73**, № 6. – С. 721.
7. Королевич М.В., Жбанкова М.Р., Пиоттух-Пелецкий В.Н., Жбанков Р.Г. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 5. – С. 880.
8. Королевич М.В., Пиоттух-Пелецкий В.Н., Жбанкова М.Р. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 1. – С. 37.
9. Бабков Л.М., Королевич М.В., Моисейкина Е.А. // Изв. Саратов. ун-та. Новая серия. Сер. физика. – 2009. – **9**, вып. 2. – С. 13.
10. Бабков Л.М., Королевич М.В., Моисейкина Е.А. // Журн. прикл. спектр. – 2010. – **77**, № 2. – С. 179.
11. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.*
12. Кон В. // Успехи физ. наук. – 2002. – **172**, № 3. – С. 336.
13. Попл Дж. // Успехи физ. наук. – 2002. – **172**, № 3. – С. 349.
14. Иогансен А.В. Водородная связь / Ред. Н.Д. Соколов. – М.: Наука, 1981. – С. 112 – 155.