



14. Sun K., Byer R. Grating angle magnification enhanced angular sensor and scanner: United States Patent №20080002197A1, Palo Alto (CA), 2008. Appl. №11/820. P.720.

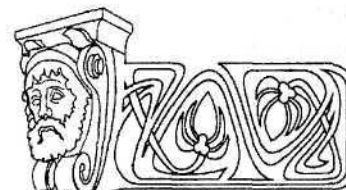
15. Vacas-Jacques P., Ryabukho V., Strojnik M., Tuchin V., Paez G. Non-linear grating-based angular filter for ballistic transillumination // Proc. SPIE. Novel Optical Instrumentation for Biomedical Applications / Ed. C. Depcursinge. Bellingham (WA), 2009. Vol.7371.

16. Pogue B., Patterson M. Review of tissue simulating phantoms for optical spectroscopy, imaging and dosimetry // J. Biomed. Opt. 2006. Vol.11. I.4. P.096–102.

17. Fried D., Featherstone J., Darling C., Jones R., Ngaothepitak P., Bühler C. Early caries imaging and monitoring with near-infrared light // Dent. Clin. North Amer. 2005. Vol.49. I.4. P.771–793.

УДК 539.194

ИК СПЕКТР МЕТИЛ-β-D-ГЛЮКОПИРАНОЗИДА И ЕГО ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НА ОСНОВЕ ПОСТРОЕНИЯ СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ МОЛЕКУЛЫ



Л.М. Бабков, М.В. Королевич*, Е.А. Моисейкина

Саратовский государственный университет
E-mail: babkov@sgu.ru

* Институт физики НАН Беларуси, Минск

Методом функционала плотности (B3LYP) в базисах 6-31 G(d), 6-31+G (d, p) построены структурно-динамические модели молекулы метил-β-D-глюкопиранозида: минимизированы энергии, рассчитаны структуры, дипольные моменты, поляризуемости, частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и распределение интенсивности в ИК спектре молекулы. Дана интерпретация ИК спектра метил-β-D-глюкопиранозида, измеренного в диапазоне 400–3700 см⁻¹ при комнатной температуре. Обсуждены преимущества построенной модели в сравнении с моделью, основанной на использовании метода валентно-силового поля и валентно-оптической теории.

Ключевые слова: метил-β-D-глюкопиранозид, молекулярное моделирование, метод функционала плотности, метод валентно-силового поля, валентно-оптическая теория, электрооптические параметры, механические параметры, нормальные колебания, ИК спектр, частота, интенсивность.

IR Spectrum of the Methyl-β-D-Glucopyranoside and its Interpretation on Basis Structural-Dynamic Model Construction

L.M. Babkov, M.V. Korolevich, E.A. Moisejkina

Structural-dynamic models of the methyl-β-D-glucopyranoside molecule are constructed by density functional method in bases 6-31 G(d), 6-31+G (d, p). Energies, structures, dipole moments, polarizabilities, frequencies of normal modes in harmonic approximation and IR intensities have been calculated. Interpretation of IR absorption spectrum is presented in range 400–3700 cm⁻¹. Advantages of model, which was constructed, compared with model, which bases on using valence-force field method and valency-optical theory, are discussed.

Key words: methyl-β-D-glucopyranoside, molecular modeling, density functional method, valence-force field method, valence-optical theory, electro-optical parameters, mechanical parameters, normal modes, IR spectrum, frequencies, intensity.

Введение

Моделирование структурно-динамических моделей молекул и молекулярных систем, составляющих вещество в различных

фазовых состояниях, на основе квантово-механических методов стало неотъемлемой частью исследований его структуры, оптических спектров и свойств. Точность квантово-механических расчетов за последние три десятилетия увеличилась на порядок, и это открыло возможность широкого их использования не только в квантовой химии, но и в молекулярной спектроскопии. Расхождение вычисленных частот нормальных колебаний и измеренных в спектрах комбинационного рассеяния (КР) или инфракрасного (ИК) поглощения в настоящее время не превышает 5%, что открыло возможность широкого использования результатов таких расчетов для полной интерпретации измеренных спектров. В пределах указанной погрешности абсолютная ошибка для частот нормальных колебаний оказывается различной. Для частот валентных колебаний связей С–Н и О–Н (высокочастотная область спектра, 2850–3750 см⁻¹) она составляет 150–200 см⁻¹. Для частот среднего диапазона (400–1600 см⁻¹) ошибка на порядок меньше, что делает результаты расчетов в указанной области равноценными аналогичным результатам, получаемыми в рамках широко используемого до последнего времени в нашей стране метода валентно-силового поля теории колебательных спектров молекул [1–4]. В области ниже 400 см⁻¹, в которой проявляются торсионные (кру-



тильные) и неплоские деформационные колебания, как показывает практика таких расчетов, расхождения снова возрастают.

Для надежной интерпретации измеренных спектров вещества, в особенности в случаях, когда исследуются соединения гомологического ряда, желательно снизить погрешность до минимума. Для этого обычно используют метод масштабирования силовых полей или частот [5–7]. Улучшения согласия опытных и рассчитанных частот можно ожидать при учете механического ангармонизма колебаний, как это показано для молекул бензола [8], азациклических соединений [9, 10].

Расчет распределения интенсивности в колебательных спектрах в рамках единого квантово-механического подхода дает значительно улучшенный результат по сравнению с подходом в рамках валентно-оптической теории [1–4]. Хорошее согласие рассчитанных интенсивностей колебаний структурных элементов молекулы, содержащих полярные связи (C=O, C–O, C≡N, O–H, C–X, где X – F, Cl, Br), с экспериментальными, которого не всегда удавалось добиться в рамках валентно-оптической теории, позволяет более обоснованно интерпретировать спектры.

Объектом исследования, результаты которого излагаются в данной статье, стал метил-β-D-глюкопиранозид. Метил-β-D-глюкопиранозид принадлежит классу соединений, близких к биообъектам. Это углеводы (моносахариды), свойства которых определены их строением, внутри- и межмолекулярными взаимодействиями. По колебательным спектрам таких соединений в Институте физики НАН Беларуси группой Р.Г. Жбанкова накоплен и систематизирован обширный экспериментальный материал. Колебательные спектры многих из них интерпретированы на основе результатов расчетов по оригинальным программам, в которых реализованы методы валентно-силового поля и валентно-оптической теории [1–4].

В работе [12] ИК спектр метил-β-D-глюкопиранозид, измеренный при комнатной температуре, теоретически интерпретирован на основе результатов расчета упомянутыми методами для изолированной молекулы в области 880–1500 см⁻¹. В квантово-химической части исследований использован ме-

тод CNDO/2. Влияние водородной связи в модели изолированной молекулы учтено эффективно.

В настоящей статье приведены и обсуждаются результаты проведенного авторами теоретического исследования структуры и колебательного спектра молекулы метил-β-D-глюкопиранозид в гармоническом приближении на основе современного квантово-механического метода теории функционала плотности (B3LYP), реализованного в комплексе программ GAUSSIAN'03 для Windows [11]. Целью исследований стала проверка используемых методов и приближений применительно к метил-β-D-глюкопиранозиду и предварительная интерпретация на основе результатов моделирования его ИК спектра. Полученные результаты сравниваются с результатами работы [12].

1. Моделирование

Моделирование проведено методом теории функционала плотности (B3LYP) в базисе 6-31+G (d). Базис включает одну функцию для внутренней оболочки, скомбинированную из шести гауссовых функций, и набор из внутренней функции, скомбинированной из трех гауссовых, и внешней не-скомбинированной гауссовой функции для валентной оболочки каждого атома. Кроме этого для увеличения точности расчета в базис было включено по одному набору не-скомбинированных d-функций на каждый тяжелый атом [13]. Был использован и более широкий базис 6-31+G (d, p), с добавлением по одному набору не-скомбинированных p-функций на каждый атом водорода в надежде на получение улучшенного результата.

Построены два варианта структурно-динамической модели молекулы: рассчитаны энергия, структура, дипольный момент, поляризуемость, частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и распределение интенсивности в ИК спектре свободной молекулы.

2. Результаты и их обсуждение

В результате минимизации энергии молекулы в базисе 6-31G (d) получено значение энергии, равное -726.45227 Hartree. Результаты оптимизации геометрии приведены на

рис. 1. Для удобства при анализе результатов расчетов геометрии молекулы и интерпретации ее спектра введены индексы: R – атомам шестичленного кольца; R1 – атомам гидроксильной группы OH; R2 – атомам группы $\text{CH}_2\text{-OH}$; R3 – атомам группы O-CH_3 .

Рассчитанные геометрические параметры молекулы приведены в табл. 1. Молекула не обладает симметрией. Неплоское кольцо имеет конформацию «кресло». Общий дипольный момент и его проекции на оси координат составили: $\mu_0 = 2.8067$, $\mu_x = -2.8059$; $\mu_y = -0.0588$; $\mu_z = 0.0250$ Дебая.

На рис. 2 приведен рассчитанный спектр молекулы метил-β-D-глюкопиранозид (2), где он сравнивается с экспериментальным спектром (1), измеренным в работе [12]. Интерпретация ИК спектра метил-β-D-глюкопиранозид дана в табл. 2 на основе отношения частот нормальных колебаний по их формам и интенсивностям.

Рассчитанные в базисе 6-31+G (d, p) строение и геометрия молекулы не отличаются от полученных в базисе 6-31G (d), за исключением небольших различий в углах между связями в кольце. Электрооптические параметры также практически совпадают. Вычисленные частоты несколько хуже согласуются с измеренными: они ещё более завышены в высокочастотной области. В низкочастотной области (меньше 400 см^{-1}) они занижены по сравнению с полученными в базисе 6-31G (d). Таким образом, улучшение базиса за счет добавления в него *p*-функций не увеличило точность расчета для данного соединения, поэтому мы опирались на результаты, полученные с использованием базиса 6-31G (d), не анализируя на данном этапе причин сложившейся ситуации, приняв ее как факт.

В высокочастотной области ИК спектра ($2850\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$) вычисленные значения частот валентных колебаний связей C–H и O–H оказались завышенными по сравнению с экспериментальными на 4–5%. Отчасти эти расхождения обусловлены ограниченностью гармонического приближения. В работе [12] значения этих частот ближе к экспериментальным. В нашем случае расхождение было устранено масштабированием этих частот.

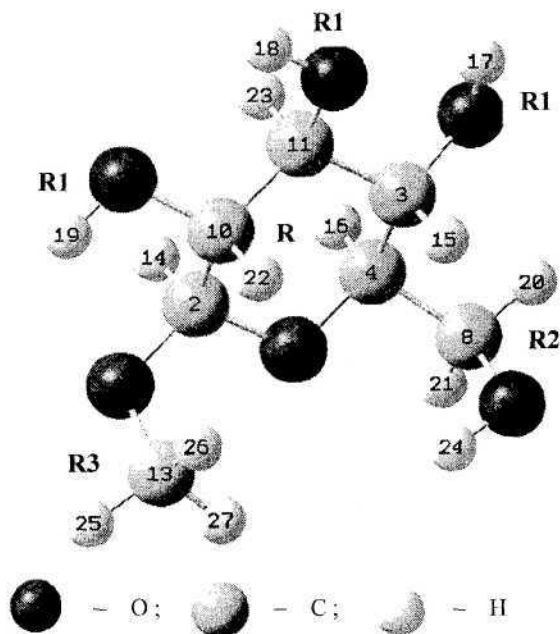


Рис. 1. Строение молекулы метил-β-D-глюкопиранозид

Таблица 1
Рассчитанные геометрические параметры молекулы метил-β-D-глюкопиранозид

Длины связей, Å					
Связь	Длина связи	Связь	Длина связи	Связь	Длина связи
O ₁ -C ₂	1.417	C ₂ -O ₉	1.402	O ₁₂ -H ₂₄	0.971
O ₁ -C ₄	1.439	O ₉ -C ₁₃	1.428	C ₂ -H ₁₄	1.101
C ₃ -C ₄	1.535	C ₁₃ -H ₂₅	1.092	C ₃ -H ₁₅	1.100
C ₂ -C ₁₀	1.536	C ₁₃ -H ₂₆	1.098	C ₄ -H ₁₆	1.102
C ₃ -C ₁₁	1.526	C ₁₃ -H ₂₇	1.094	C ₁₀ -H ₂₂	1.101
C ₁₀ -C ₁₁	1.522	C ₄ -C ₈	1.527	C ₁₁ -H ₂₃	1.103
C ₁₀ -O ₇	1.422	C ₈ -O ₁₂	1.418	O ₅ -H ₁₇	0.972
C ₁₁ -O ₆	1.423	C ₈ -H ₂₀	1.093	O ₆ -H ₁₈	0.971
C ₃ -O ₅	1.419	C ₈ -H ₂₁	1.101	O ₇ -H ₁₉	0.972
Углы между связями, °					
Угол	Величина угла	Угол	Величина угла	Угол	Величина угла
C ₂ -O ₁ -C ₄	114.2	O ₁ -C ₄ -H ₁₆	109.6	H ₂₅ -C ₁₃ -H ₂₇	109.5
O ₁ -C ₂ -C ₁₀	109.8	C ₂ -C ₁₀ -O ₇	111.2	H ₂₆ -C ₁₃ -H ₂₇	109.4
O ₁ -C ₂ -O ₉	110.1	C ₁₁ -C ₁₀ -O ₇	107.4	C ₄ -C ₈ -H ₂₀	109
O ₉ -C ₂ -H ₁₄	104.6	C ₂ -C ₁₀ -H ₂₂	109.7	C ₄ -C ₈ -H ₂₁	108.7
C ₁₀ -C ₂ -H ₁₄	109.2	C ₁₁ -C ₁₀ -H ₂₂	108.8	O ₁₂ -C ₈ -H ₂₀	106.8
C ₄ -C ₃ -C ₁₁	110.2	C ₃ -C ₁₁ -O ₆	107.3	O ₁₂ -C ₈ -H ₂₁	110.9
C ₄ -C ₃ -H ₁₅	108.9	C ₃ -C ₁₁ -C ₁₀	110.7	C ₈ -O ₁₂ -H ₂₄	107.5
O ₅ -C ₃ -C ₁₁	110.9	C ₁₀ -C ₁₁ -H ₂₃	108.4	C ₃ -O ₅ -H ₁₇	107.4
O ₅ -C ₃ -H ₁₅	110.4	O ₆ -C ₁₁ -H ₂₃	109.6	C ₁₁ -O ₆ -H ₁₈	108.1
C ₃ -C ₄ -C ₈	113.5	C ₂ -O ₉ -C ₁₃	117.2	C ₁₀ -O ₇ -H ₁₉	108.4
O ₁ -C ₄ -C ₈	106.3	O ₉ -C ₁₃ -H ₂₅	105.5	–	–
C ₃ -C ₄ -H ₁₆	108.7	O ₆ -C ₁₃ -H ₂₆	112.3	–	–

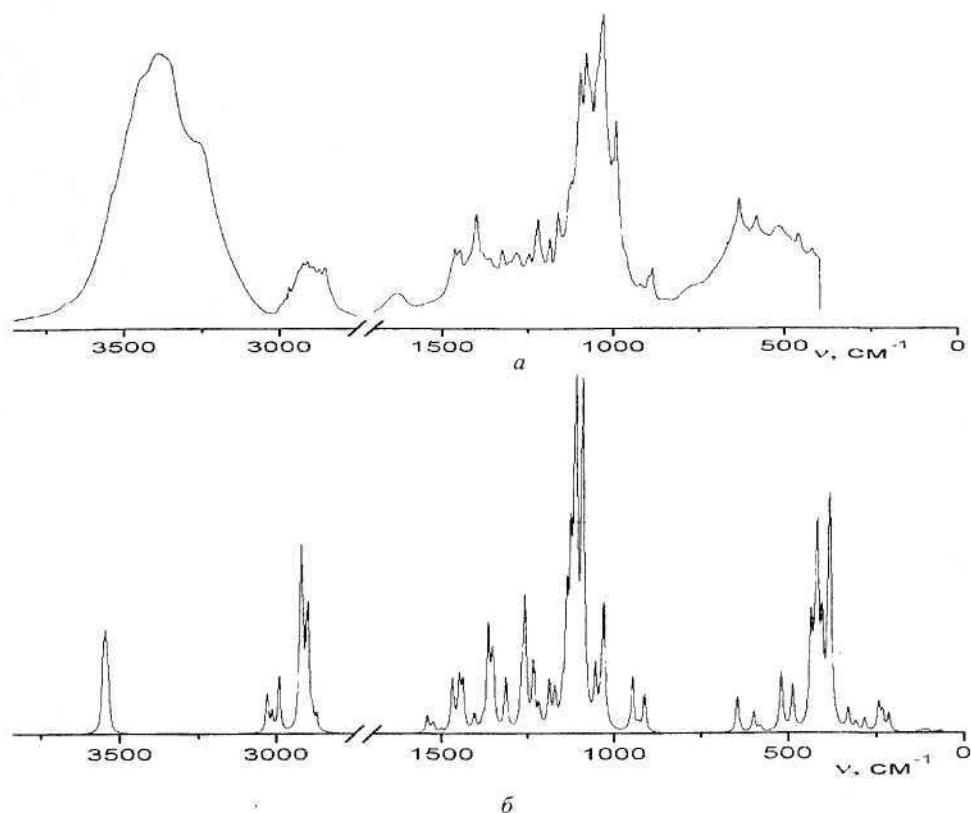


Рис. 2. ИК спектр метил-β-D-глюкопиранозида: а – эксперимент, б – теория

Таблица 2

Измеренные и рассчитанные частоты и интенсивности фундаментальных колебаний ИК спектра метил-β-D-глюкопиранозида

№	$\nu_{\text{эксп}}(\text{I}), \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{теор}}, \text{cm}^{-1}$	I, км/моль	Форма колебания
1	–	67	1,7	$\chi_{\text{R}}(\text{HCCH}), \chi_{\text{R}}(\text{CCCH}), \chi_{\text{RR2}}(\text{HCCC}), \chi_{\text{RR2}}(\text{CCCC})$
2	–	78	0,7	$\chi_{\text{RR3}}(\text{OCOC}), \chi_{\text{RR3}}(\text{CCOC}), \chi_{\text{RR3}}(\text{HCOC}), \chi_{\text{RR3}}(\text{COCH})$
3	–	103	2,5	$\chi_{\text{RR3}}(\text{OCOC}), \chi_{\text{RR3}}(\text{CCOC}), \chi_{\text{RR3}}(\text{HCOC}), \chi_{\text{RR3}}(\text{COCH})$
4	–	116	2,5	$\chi_{\text{RR1}}(\text{HCCO}), \chi_{\text{R}}(\text{HCCH}), \chi_{\text{R1R}}(\text{OCCH}), \chi_{\text{R}}(\text{CCCH})$
5	–	132	0,9	$\chi_{\text{RR2}}(\text{CCCO}), \chi_{\text{RR2}}(\text{CCCH}), \chi_{\text{RR2}}(\text{HCCO}), \chi_{\text{RR2}}(\text{HCCH})$
6	–	170	0,4	$\chi_{\text{RR3}}(\text{COCH})$
7	–	214	12,2	$\chi_{\text{R1R}}(\text{HOCC}), \chi_{\text{R1R}}(\text{HOCH}), \chi_{\text{R1R}}(\text{OCCO}), \chi_{\text{RR1}}(\text{CCOH})$
8	–	232	13,0	$\chi_{\text{R1R}}(\text{HOCC}), \chi_{\text{R1R}}(\text{HOCH}), \chi_{\text{RR3}}(\text{COCH}), \chi_{\text{RR2}}(\text{OCCH})$
9	–	243	19,2	$\chi_{\text{RR1}}(\text{CCOH}), \chi_{\text{RR3}}(\text{COCH}), \chi_{\text{RR1}}(\text{HCOH}), \chi_{\text{R1R}}(\text{HOCC})$
10	–	257	0,5	$\chi_{\text{RR2}}(\text{CCCH}), \chi_{\text{RR2}}(\text{COCC}), \chi_{\text{RR2}}(\text{CCCC}), \chi_{\text{R}}(\text{COCC})$
11	–	283	8,9	$\chi_{\text{RR3}}(\text{COCH}), \chi_{\text{RR2}}(\text{OCCH}), \chi_{\text{RR3}}(\text{COCO}), \chi_{\text{RR3}}(\text{CCOC})$
12	–	309	6,2	$\chi_{\text{R1R}}(\text{HOCC}), \chi_{\text{R1R}}(\text{HOCH}), \chi_{\text{RR3}}(\text{OCOC}), \chi_{\text{RR3}}(\text{HCOC})$
13	–	330	14,3	$\chi_{\text{RR1}}(\text{CCOH}), \chi_{\text{RR1}}(\text{HCOH}), \chi_{\text{RR3}}(\text{COCH}), \chi_{\text{RR3}}(\text{OCOC})$
14	–	382	135,4	$\chi_{\text{R1R}}(\text{HOCC}), \chi_{\text{R1R}}(\text{HOCH}), \chi_{\text{RR1}}(\text{CCOH}), \chi_{\text{RR1}}(\text{HCOH})$
15	–	387	50,2	$\chi_{\text{R1R}}(\text{HOCC}), \chi_{\text{R1R}}(\text{HOCH}), \chi_{\text{RR1}}(\text{CCOH}), \chi_{\text{RR1}}(\text{HCOH})$
16	–	405	60,6	$\chi_{\text{R1R}}(\text{HOCC}), \chi_{\text{R1R}}(\text{HOCH}), \chi_{\text{RR1}}(\text{CCOH}), \chi_{\text{RR1}}(\text{HCOH})$
17	–	418	122,9	$\chi_{\text{RR1}}(\text{CCOH}), \chi_{\text{RR1}}(\text{HCOH}), \chi_{\text{RR2}}(\text{CCOH}), \chi_{\text{R2}}(\text{HCOH})$
18	–	426	33,7	$\chi_{\text{R1R}}(\text{HOCH}), \chi_{\text{R1R}}(\text{HOCC}), \chi_{\text{R2}}(\text{HCOH}), \chi_{\text{RR2}}(\text{CCOH})$
19	–	436	67,8	$\chi_{\text{P P2}}(\text{XXOH}), \chi_{\text{P2}}(\text{HXOH}), \chi_{\text{P P1}}(\text{XXOH}), \chi_{\text{P P1}}(\text{HXOH})$
20	–	488	30,6	$\chi_{\text{P2}}(\text{HXOH}), \chi_{\text{P P2}}(\text{XXOH}), \chi_{\text{P P1}}(\text{XXOH}), \chi_{\text{P P1}}(\text{HXOH})$
21	518(ср)	520	40,1	$\chi_{\text{P1 P}}(\text{HOXX}), \chi_{\text{P1 P}}(\text{OXXO}), \chi_{\text{P1 P}}(\text{HOXH}), \chi_{\text{P1 P}}(\text{HXXO})$



№	$\nu_{\text{эксп}}(\text{I}), \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$	I, км/моль	Форма колебания
22	583(ср)	580	3,9	χ_{R2} (HCOH), χ_{RR2} (CCOH), χ_{RR2} (OCCH), γ_{R1R} (OCC)
23		598	13,8	χ_R (COCC), χ_{RR1} (HCCO), χ_{RR3} (OCOC), γ_R (OCC)
24	635(ср)	645	25,3	χ_{R2} (HCOH), χ_{RR2} (CCOH), γ_{RR3} (COC), χ_{R1R} (OCCO)
25	—	728	0,4	γ_{RR2} (CCO), χ_R (CCCC), γ_{RR2} (OCC), χ_{RR1} (OCCO)
26	890(сл)	913	25,7	χ_R (CCCH), β_{R2R} (CCH), χ_R (COCH), χ_R (CCCC)
27	—	930	3,5	χ_{R2} (HCOH), β_{RR2} (CCH), χ_{RR2} (OCCH), χ_{RR2} (CCCH)
28	—	947	37,6	Q_{R3} (OC), Q_{R1R} (OC), χ_{R1R} (HOCH), χ_R (COCC)
29	1030(о.с)	1030	80,7	Q_{R1R} (OC), β_{RR1} (COH), Q_{R2} (CO), χ_R (HCCH), Q_{R3} (OC)
30		1038	19,2	β_{RR1} (COH), Q_{R3} (OC), χ_{RR2} (HCCC), χ_R (HCCH)
31	1053(с)	1055	38,4	Q_{R2} (CO), Q_R (CC), χ_{RR2} (OCCH), χ_{R1R2} (OCCC)
32	1081(с)	1079	5,6	χ_R (CCCC), χ_R (OCCC), χ_R (COCH), χ_{R3R1} (OCCO)
33		1092	226,1	Q_R (CC), β_{R2} (COH)
34	1098(о.с)	1110	180,0	β_{R2} (COH), β_{R2} (OCH), χ_{RR2} (CCCH), Q_{R1R} (OC)
35		1116	80,2	Q_{R2} (CO), Q_R (CC), χ_R (CCCC), χ_R (CCCH), χ_R (CCCC)
36	1124(ср)	1126	100,9	Q_R (CC), β_{RR1} (COH), γ_R (CCC)
37		1137	76,5	Q_{R1R} (OC), β_{RR1} (COH), Q_{R2} (CO), γ_{R3R} (OCC), Q_{R3} (OC)
38		1151	19,2	Q_{RR1} (CO), Q_{R1R} (OC), Q_R (CC), γ_R (CCC)
39	1163(ср)	1172	23,8	β_{R3} (OCH), Q_{R3} (OC), χ_{RR3} (COCH), χ_R (HCCC)
40	1187(ср)	1189	31,0	β_{R3} (OCH), χ_{RR3} (COCH), χ_{R1R} (HOCH), β_R (CCH)
41	1222(ср)	1218	14,1	χ_{RR2} (HCCH), β_R (CCH), χ_{R1R} (HOCH), χ_{RR1} (HCOH)
42		1235	44,3	β_{R3} (OCH), χ_{RR3} (COCH), Q_{RR3} (CO)
43	1240(ср)	1259	22,9	χ_R (HCCH), β_R (CCH), β_{RR2} (CCH), χ_{R1R} (HOCH)
44		1259	63,9	χ_R (OCCH), β_R (CCH), χ_R (HCCH)
45	1249(ср)	1269	30,5	χ_R (HCCH), β_R (CCH), χ_R (HCCC), χ_{RR1} (HCOH)
46	1305(ср)	1314	35,7	χ_R (HCCH), χ_{RR3} (HCOC), χ_R (HCCC), β_R (OCH)
47	1325(сл)	1350	22,7	χ_{R1R} (OCCH), χ_R (HCCH), β_{R2R} (CCH), χ_R (CCCH)
48	1352(сл)	1353	29,7	χ_{RR2} (HCCH), β_R (CCH), χ_{RR2} (HCCO), β_R (OCH)
49	1362(ср)	1364	69,7	χ_R (HCCH), β_{RR1} (COH), χ_R (CCCH), χ_{R1R} (OCCH)
50		1381	5,6	χ_R (HCCH), χ_R (HCCO), χ_{RR2} (HCCC)
51	1401(ср)	1403	10,5	β_{R2} (OCH), β_{RR2} (CCH), β_R (OCH)
52	—	1410	1,6	χ_R (CCCH), χ_{R1R} (OCCH), χ_{RR2} (HCCC), χ_R (HCCO)
53	1448(сл)	1437	13,6	χ_R (HCCH), χ_R (COCH), χ_{RR1} (HCCO), β_{R3R} (OCH)
54		1438	17,3	β_{R3R} (OCH), χ_{RR1} (HCCO), χ_R (COCH), χ_R (HCCC)
55		1448	33,6	β_{R2} (COH), β_{R2} (OCH), β_{RR2} (CCH), χ_{RR2} (OCCH)
56	1464(сл)	1465	4,1	χ_{R1R} (OCCH), β_{R1R} (OCH), χ_R (HCCH), χ_R (CCCH)
57		1467	31,6	χ_{RR1} (HCCO), χ_R (HCCC), β_R (CCH), β_{RR1} (COH)
58	—	1499	2,1	α_{R3} (HCH), β_{R3} (OCH)
59	—	1520	3,5	α_{R3} (HCH), χ_{RR3} (COCH)
60	—	1525	4,6	α_{R2} (HCH), χ_{RR2} (CCCH), χ_{RR2} (HCCH), χ_{RR2} (OCCH)
61	—	1540	11,3	α_{R3} (HCH), χ_{RR3} (COCH)
62	—	2871	9,3	q_R (CH)
63	—	2885	10,2	q_{R2} (CH)
64	2893(ср)	2890	0,1	q_R (CH)
65		2899	65,0	q_{R2} (CH)
66		2904	34,7	q_R (CH)



№	$\nu_{\text{эксп}}(\text{I}), \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$	$I, \text{км/моль}$	Форма колебания
67	2911(ср)	2916	56,0	q_{R3} (СН)
68		2922	103,7	q_{R3} (СН)
69	–	2991	38,5	q_{R3} (СН)
70	–	3013	13,0	q_{R2} (СН)
71	–	3030	26,0	q_{R3} (СН)
72	3375(о.с.)	3537	31,5	q_{R1} (ОН)
73		3544	39,6	q_{R1} (ОН)
74		3547	17,4	q_{R2} (ОН)
75		3552	40,7	q_{R1} (ОН)

В области $800\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$, где проявляются валентные и деформационные колебания шестичленного кольца и связей С–О, достигнуто лучшее согласие рассчитанных и измеренных частот: среднее абсолютное отклонение между ними составляет 8 см^{-1} (в работе [12] – 7 см^{-1}), и полученные в данной области результаты практически не нуждаются в корректировке.

Из-за отсутствия экспериментальных данных по ИК спектру в области ниже 400 см^{-1} предметно обсудить результаты расчета частот в этой области не представляется возможным.

Из рис. 2 видно, что рассчитанные частоты фундаментальных колебаний и их интенсивности находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными. Результаты по интенсивностям превосходят полученные в работе [12]. Исключением стали частоты и интенсивности валентных колебаний связей О–Н (область $3200\text{--}3750 \text{ см}^{-1}$).

Анализ области $3200\text{--}3750 \text{ см}^{-1}$ измеренного спектра указывает на сильное расхождение в значениях экспериментальных и теоретических частот и интенсивностей валентных колебаний связей О–Н. В рассчитанном спектре эти колебания оказываются в узком интервале $3552\text{--}3537 \text{ см}^{-1}$ (см. табл. 2, рис. 2). Центр тяжести полосы измеренного спектра соответствует 3310 см^{-1} . Таким образом, можно констатировать наличие сдвига частотных положений полос экспериментального спектра, соответствующих этим колебаниям, порядка 240 см^{-1} . Этот сдвиг является одним из главных признаков образования в образце водородных связей. Аномаль-

но большие интенсивность, ширина, сложная форма полосы, соответствующей указанным колебаниям, в измеренном спектре также указывают на образование в образце комплексов с водородной связью. Теоретический же спектр отражает динамику свободной молекулы, поэтому сильно отличается в данной области от экспериментального.

Вопрос о влиянии водородной связи на структуру и спектр метил- β -D-глюкопиранозиды представляется чрезвычайно важным с точки зрения теории строения и межмолекулярных взаимодействий в приложении к данному соединению и заслуживает отдельного рассмотрения.

Выводы

В результате построения структурно-динамической модели свободной молекулы метил- β -D-глюкопиранозиды определены ее геометрические параметры. Молекула не обладает симметрией, ее неплоское кольцо имеет конформацию «кресло».

Сдвиг рассчитанного ИК спектра в области валентных колебаний связей С–Н и О–Н относительно экспериментального в высокочастотную сторону, составляющий 4–5%, обусловлен ограниченностью гармонического приближения и может быть устранен масштабированием частот.

Большие расхождения по частотам и интенсивностям валентных колебаний связей О–Н в рассчитанном и измеренном ИК спектрах обусловлены влиянием водородной связи, которое при построении структурно-динамической модели свободной молекулы не учитывалось.



Добавление *p*-функций в базис 6–31G(d) не привело к улучшению точности расчетов для молекулы метил-β-D-глюкопиранозида.

Сравнение результатов проведенного моделирования для молекулы метил-β-D-глюкопиранозида с результатами работы [12] показало преимущество использованного подхода, основанного на методе теории функционала плотности, реализованного в программном комплексе GAUSSIAN⁰³, перед традиционным подходом, использующим метод валентно-силового поля и валентно-оптической теории. На данном этапе исследования это преимущество проявилось в оценке распределения интенсивности в ИК спектре. Есть надежда, что в дальнейших исследованиях структуры метил-β-D-глюкопиранозида и его ИК спектра потенциальные возможности использованного метода проявятся в большей степени.

Список литературы

1. Волькенштейн М.А., Грибов Л.А., Еляшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 700 с.
2. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.
3. Грибов Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука, 1976. 400 с.
4. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ. М.: Наука, 1989. 160 с.
5. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G., Boggs J.E., Vargha A. Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (QM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde, and ethylene // J. Amer. Chem. Soc. 1983. Vol.105. P.7037–7047.
6. Yashida H., Takeda K., Okamura J., Ehara A., Matsui H. A New Approach to Vibrational Analysis of Large Molecules by Density Functional Theory: Wavenumber-Linear Scaling Method // J. Phys. Chem. A. 2002. Vol.106, №14. P.3580–3586.
7. Березин К.В., Кривохижина Т.В., Нечаев В.В. Применение метода линейного масштабирования частот в расчетах нормальных колебаний многоатомных молекул // Оптика и спектроскопия. 2003. Т.94, №3. С.398–401.
8. Willets A., Handy N.C. Anharmonic constants for benzene // Spectrochim. Acta. 1997. Vol.53, №8. P.1169–1177.
9. Березин К.В., Нечаев В.В., Элькин П.М. Ангармонический анализ колебательных состояний пиримидина методом функционала плотности // Оптика и спектроскопия. 2004. Т.97, №2. С.224–234.
10. Березин К.В., Нечаев В.В., Элькин П.М. Ангармонические резонансы в колебательных спектрах пиридазина // Журн. физ. химии. 2005. Т.79, №3. С.1–10.
11. Frisch J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003. 302 p.
12. Королевич М.В., Жбанкова Р.В. Теоретическая интерпретация спектральных признаков оксиметильной группы в ИК спектре метил-β-D-глюкопиранозида // Журн. прикл. спектроскопии. 2006. Т.73, №6. С.721–727.
13. Попл Дж.А. Квантово-химические модели // Успехи физ. наук. 2002. Т.172. С.349–356.

УДК 539.194

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ 2-БИФЕНИЛМЕТАНОЛА И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЫ МЕТОДОМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ С УЧЕТОМ МЕХАНИЧЕСКОГО АНГАРМОНИЗМА



Л.М. Бабков, К.Е. Успенский, Н.А. Давыдова*

Саратовский государственный университет

E-mail: babkov@sgu.ru

* Институт физики НАН Украины, Киев

E-mail: davydova@iop.kiev.ua

В приближении гибридного функционала плотности B3LYP/6–31G(d) произведен расчет геометрии, электрооптических параметров, квартичного силового поля и колебательных спектров молекулы 2-бифенилметанола. Проведен колебательный анализ и дана полная интерпретация его спектров ИК поглощения (400–3800 см⁻¹) и комбинационного рассеяния (50–3600 см⁻¹).

Ключевые слова: 2-бифенилметанол, ИК спектр, спектр КР, метод функционала плотности, молекулярное моделирование, механический ангармонизм, квартичное силовое поле, фундаментальная частота, составная частота, обертоны.