



УДК 539.194; 539.196.3

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА СТРУКТУРУ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР 2,3-ДИ-О-НИТРО-МЕТИЛ-β-D-ГЛЮКОПИРАНОЗИДА



Л. М. Бабков, И. В. Ивлиева, М. В. Королевич¹

Саратовский государственный университет

E-mail: babkov@sgu.ru

¹Институт физики НАН Беларуси, Минск

Исследовано влияние водородной связи на строение и ИК спектр 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозид. Методом функционала плотности (B3LYP) в базисе 6-31G(d) минимизированы энергии, оптимизированы структуры, вычислены дипольные моменты, механические и электрооптические параметры молекулы и ее простейших Н-комплексов – с этиловым спиртом и димеров. Рассчитаны частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и распределение интенсивности в ИК спектрах Н-комплексов с этиловым спиртом. На основе результатов расчетов сделаны выводы о строении образца 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозид, формировании его ИК спектра. Дана интерпретация ИК спектра образца, измеренного в диапазоне 600–3700 см⁻¹ при комнатной температуре.

Ключевые слова: 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозид, водородная связь, Н-комплекс, молекулярное моделирование, квантовая химия, функционал плотности, нормальные колебания, ИК спектр, частота, интенсивность.

Influence of the H-bonding to the Structure and Vibrational Spectrum of 2,3-di-O-nitro-methyl-β-D-glucopyranoside

L. M. Babkov, I. V. Ivlieva, M. V. Korolevich

Structural-dynamic models of 2,3-di-O-nitro-methyl-β-D-glucopyranoside and its H-complexes were constructed by density functional method using the functional B3LYP in the basis 6-31G (d). Energies, structures, dipole moments, polarizabilities, frequencies of normal modes in harmonic approximation and IR intensities have been calculated. Interpretation of IR spectrum of the 2,3-di-O-nitro-methyl-β-D-glucopyranoside and ethanol complexes is presented in range 600–3700 cm⁻¹. The conclusions about the structure of the matter, the forming of its IR spectrum and the facilities of the density functional method, applying to the monosaccharides were made using the results of the interpretation of the IR spectrum that was measured by the room temperature.

Key words: 2,3-di-O-nitro-methyl-β-D-glucopyranoside, H-bonding, H-complex, molecular modeling, quantum chemistry, density functional, normal oscillations, IR spectrum, frequencies, intensity.

Введение

В нашей предыдущей статье [1] на основе квантово-механического моделирования структуры и ИК спектра молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозид в рамках гармонического приближения дана интерпретация спектра ИК

поглощения этого соединения. Интерпретация носила предварительный характер. Результаты моделирования не воспроизводили измеренный спектр в области 3150–3600 см⁻¹. Было отмечено, что в этой области ИК спектра имеется широкая полоса сложной формы с аномально большой интенсивностью, с явно выраженным пиком (3500 см⁻¹) и менее явным «плечом» (3150 см⁻¹), центр тяжести которой смещен в низкочастотную сторону приблизительно на 200 см⁻¹, что указывает на наличие в образце водородных связей. Построенная структурно-динамическая модель изолированной молекулы наличия водородных связей не учитывает. Их учет и его результаты стали целью проведенных исследований. Они позволили полнее интерпретировать измеренный ИК спектр 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозид и определили содержание данной статьи. Для достижения поставленной цели было необходимо решить ряд задач, связанных с моделированием Н-комплексов 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозид. Как и в случае изолированной молекулы [1], моделирование предполагалось провести методом теории функционала плотности (ТФП), реализованным в комплексе программ GAUSSIAN 03 для Windows [2] с использованием функционала B3LYP в базисе 6-31G(d) [3, 4]. Этот подход был апробирован авторами при аналогичных исследованиях структуры и колебательного ИК спектра метил-β-D-глюкопиранозид, проведенных на основе моделирования его молекулы и ее Н-комплексов [5–8]. Подход в целом оказался удачным: на его основе были сделаны выводы о строении метил-β-D-глюкопиранозид и дана интерпретация ИК спектра этого вещества.

Моделирование

Проведено моделирование для простейших Н-комплексов, представляющих собой димеры. Образование димеров в образце 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозид с помощью водо-

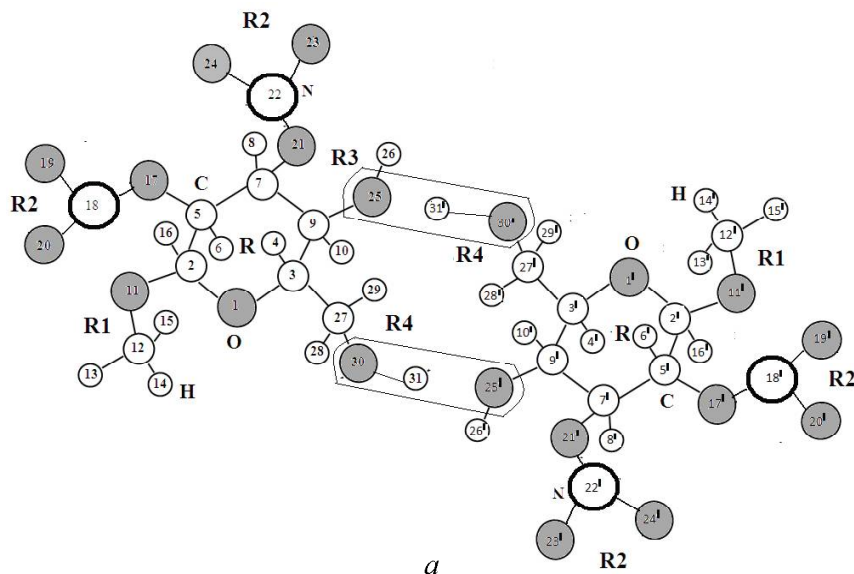


родных связей является вполне вероятным. Число димеров, различающихся по строению, на наш взгляд, невелико из-за стерических затруднений. Возможно, но менее вероятно, образование и более сложных Н-комплексов. Моделирование для таких систем с учетом сказанного, а также из-за ограничений, заложенных в сам метод и программный комплекс не представляется целесообразным.

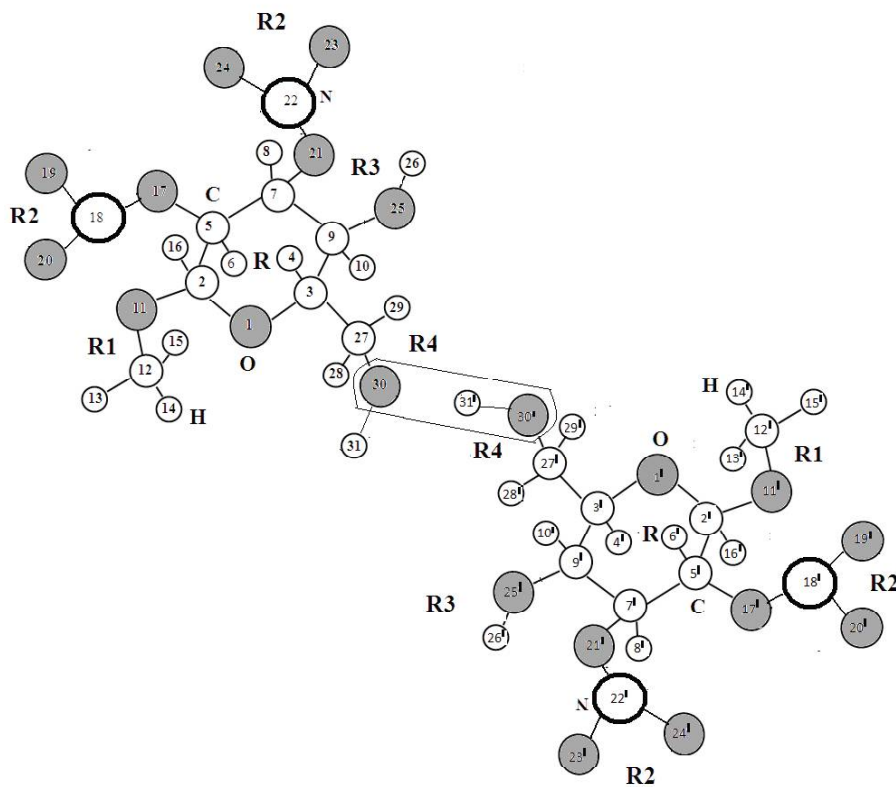
Проведено моделирование для димера, образованного за счет обобществления атомов

водорода 31' и 31 между атомами кислорода 25, 30' и 25' (циклический димер, или комплекс I, рис. 1, а); димера, образованного за счет обобществления атома водорода 31' между атомами кислорода 30, 30' (комплекс II, рис. 1, б), димера, образованного за счет обобществления атома водорода 26' между атомами кислорода 30, 25' (комплекс III, рис. 1, в)¹.

¹ В тексте, на рис. 1 и в табл. 1 для удобства атомы одной из двух молекул димера помечены штрихом (').



а



б

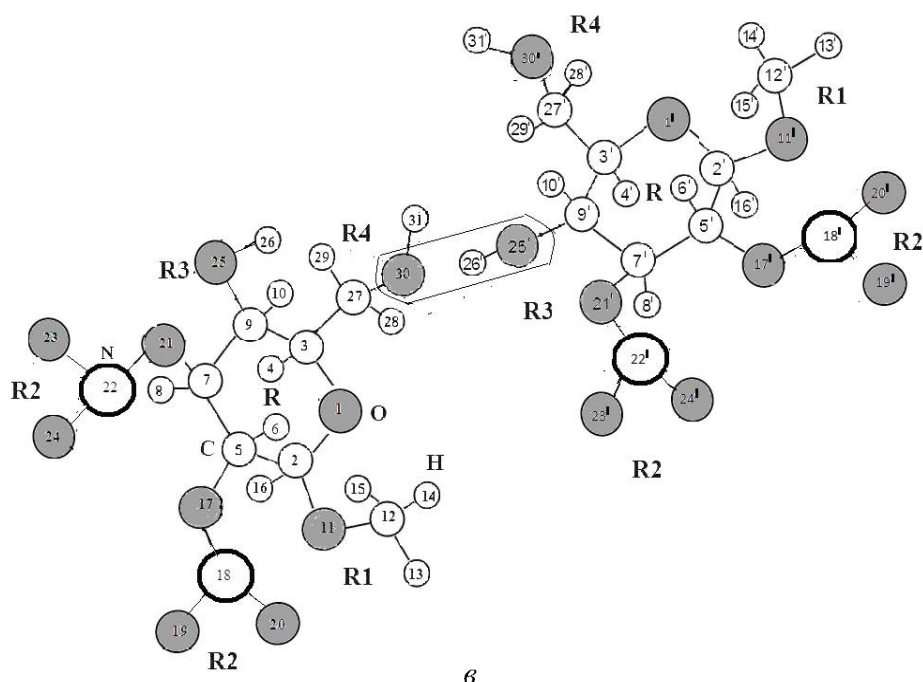


Рис. 1. Н-комплексы молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида: I (а), II (б), III (в)

Перечисленные Н-комплексы являются простейшими, но, тем не менее, громоздкими молекулярными системами, не обладающими симметрией, с числом колебательных степеней, равным 180. Возможности программного комплекса GAUSSIAN 03 при расчете колебательного спектра молекулярной системы ограничены числом колебательных степеней свободы, не превышающим 160. Возникшие в связи с этим трудности, связанные с выяснением влияния водородной связи на ИК спектр молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида, можно обойти, используя в качестве моделей Н-комплексы с меньшим числом колебательных степеней свободы, но с близкими по строению ядрами. ИК спектры таких Н-комплексов в области проявления валентных колебаний связей О–Н должны быть близки к спектрам димеров. В качестве таких Н-комплексов использованы следующие два: комплекс с водородной связью Па, образованный молекулами 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида и этилового спирта (рис. 2, а), в котором протон 31' обобществлен между атомом кислорода 30' молекулы и атомом кислорода этилового спирта и комплекс с водородной связью Ша (рис. 2, б), в котором протон 26' обобществлен между атомом кислорода 25' молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида и атомом кислорода этилового спирта. Сходство ядер димеров и Н-комплексов

Па и Ша, установленное в ходе моделирования, заключающееся в близости и совпадении их геометрических параметров, позволило на основании расчетов ИК спектров Н-комплексов Па и Ша достоверно установить влияние водородной связи на спектр молекулы. Целесообразность использования такого подхода, названного авторами данной статьи фрагментарным, уже была продемонстрирована ими в работах [9, 10], в которых исследованы структура и колебательные спектры 2-бифенилметанола.

Обсуждение результатов

В результате проведенных квантово-химических расчетов получены значения минимальной энергии, геометрических параметров, механических (силовые постоянные) и электрооптических (дипольные моменты, поляризуемости) параметров Н-комплексов. Для удобства анализа их структуры и спектров введены такие же обозначения функциональных групп, что и в свободной молекуле.

Строение простейших Н-комплексов молекул 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида можно считать установленным. Длины связей ядер Н-комплексов и молекулы даны в табл. 1. Их величины иллюстрируют влияние водородной связи на структуру соединения. На геометрические параметры пиранозного кольца водородная связь не оказывает влияния.

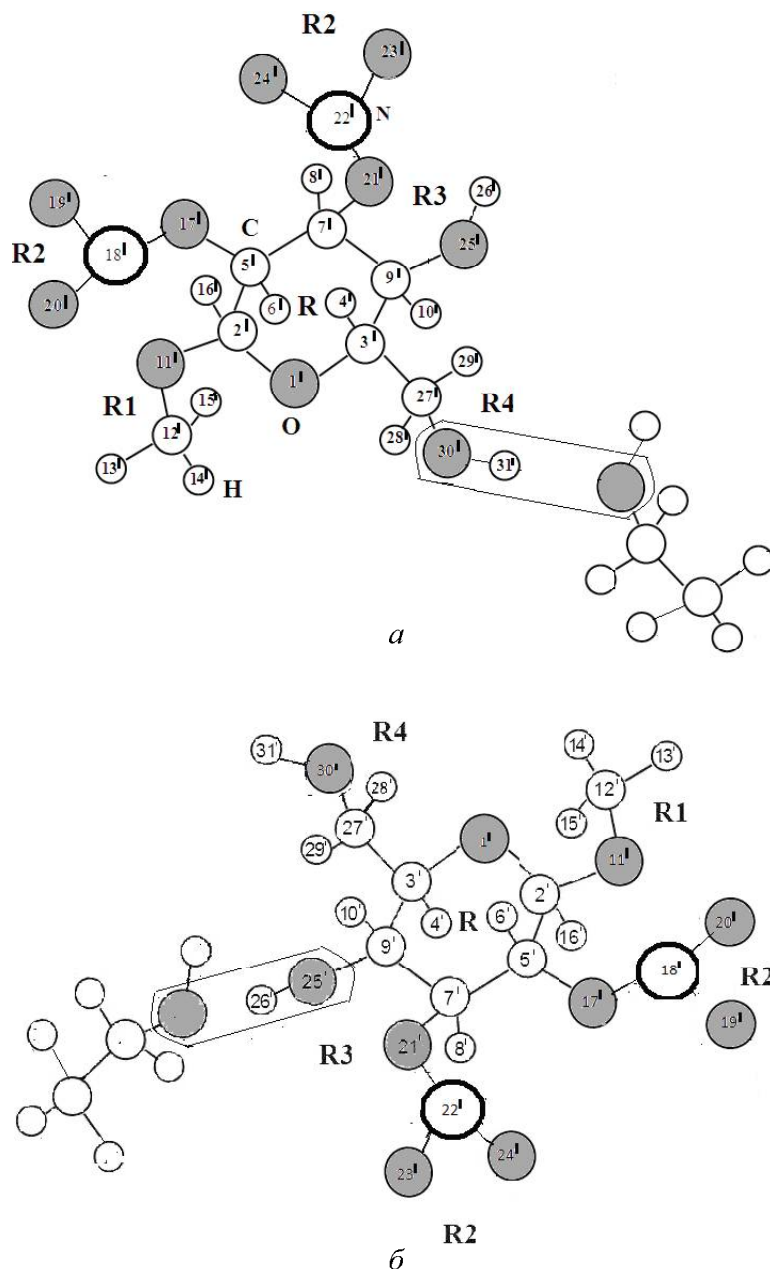


Рис. 2. Н-комплексы молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида с этиловым спиртом: IIa (а), IIIa (б)

В табл. 2 приведены параметры, анализ которых позволяет классифицировать водородные связи Н-комплексов по энергии и установить их влияние на структуру и спектр образца. По энергиям молекул и Н-комплексов (см. табл. 2, столбец 2) оценены энергии самих водородных связей в Н-комплексах (столбец 9). Исходя из этих оценок можно сделать заключение, что в образце 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида реализуется водородная связь средней силы (2–12 ккал/моль). Длина водородного мостика O---H—O коррелирует с энергией Н-связей (см.

данные по комплексам II и III). Значение энергии водородной связи в циклическом димере I занимает промежуточное положение между значениями энергии в комплексах II и III: оно больше, чем в комплексе II, и меньше, чем в комплексе III.

Влияние водородной связи на ИК спектр молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозида, которое оценено по результатам моделирования ИК спектров Н-комплексов IIa и IIIa, проявляется в изменении динамики молекулы и, как следствие этого, в трансформации отдельных областей спектра. В табл. 3, 4 приведены



Таблица 1

Длины связей ядер Н-комплексов 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозид

Длины связей, Å						
Связь	Комплекс I	Комплекс II	Комплекс IIa	Комплекс III	Комплекс IIIa	Молекула
O ₂₅ -H' ₃₁	1.94					
O' ₂₅ -H ₃₁	1.85					
O ₃₀ -H' ₃₁		1.83	1.86			
O ₃₀ -H' ₂₆				1.85	1.82	
O ₃₀ -H ₃₁	0.98					0.97
O' ₃₀ -H' ₃₁	0.98	0.98	0.98			
O' ₂₅ -H' ₂₆				0.98	0.98	0.97
C ₂₇ -O ₃₀	1.41	1.41				1.42
C' ₂₇ -O' ₃₀	1.41	1.43	1.41	1.43		
C ₉ -O ₂₅	1.43					1.42
C' ₉ -O' ₂₅				1.41	1.41	

Таблица 2

Рассчитанные параметры молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозид и её комплексов с водородной связью

Объект	E, Хартри	R _{ОН} , Å	R _{ОН-О} , Å	μ, D	ν _{ОН} , см ⁻¹	I _{IR} , Км/моль	Δν, см ⁻¹	ΔH, Ккал/моль
Свободная молекула	-1135,374277	0.97 0.97	-	3.70	3538 3540	40.1 25.7	-	-
Молекула этанола	-155,035224	0.97	-	1.76	3551	7.7	-	-
Комплекс I	-2270,762427	0.98 0.98	2.91 2.83	2.81	-	-	-	-8.7
Комплекс II	-2270,760333	0.98	2.81	3.77	-	-	-	-7.4
Комплекс IIa	-1290,418563	0.98	2.84	2.83	3432 3538	477.2	108	-5.7
Комплекс III	-2270,764421	0.98	2.80	5.64	-	-	-	-10
Комплекс IIIa	-1290,425821	0.98	2.83	5.36	3322 3508	631.9	216	-10.2

частоты, интенсивности измеренного ИК спектра образца и рассчитанных спектров Н-комплексов IIa и IIIa и дано их отнесение по формам колебаний.

Нормальные колебания в молекуле 2,3-ди-О-нитро-метил-β-D-глюкопиранозид и в Н-комплексах сильно делокализованы. В Н-комплексах во многие из них водородная связь вносит заметный вклад.

Комплексообразование незначительно влияет на колебания в средней области (1500–500 см⁻¹). Анализ коэффициентов форм нормальных колебаний в указанной области говорит о заметном вкладе в них неплоских колебаний связей О–Н. Частоты неплоских колебаний нитрогруппы 759 и 755 см⁻¹ при комплексообразовании практически не претерпевают изменений. Их интенсивности изменяются более существенно, оставаясь не-

большими. В области 840–900 см⁻¹ частоты всех колебаний повышаются незначительно. Интенсивным полосам измеренного спектра с пиками 840 и 850 см⁻¹ соответствуют нормальные колебания ν₃₆=846 и ν₃₇=853 см⁻¹ свободной молекулы также с большими интенсивностями и нормальные колебания комплекса IIa с частотами 852 и 865 см⁻¹ и комплекса IIIa с частотами 851, 860 и 873 см⁻¹ и большими интенсивностями, которые перераспределяются при переходе от свободной молекулы к Н-комплексам. В области 1050–900 см⁻¹, в которой проявляются неплоские колебания связи О–Н, изменения частот и интенсивностей незначительны.

Частоты ν₇₄=1766 и ν₇₅=1775 см⁻¹ колебаний нитрогрупп уменьшаются соответственно на 2 и 5 см⁻¹ при образовании комплекса IIa, практически не изменяясь по интенсивности.



Таблица 3

Измеренный ИК спектр и спектр Н-комплекса Па

№	$\nu_{\text{эксп}} \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{теор}} \text{ см}^{-1}$	$I, \text{ КМ/МОЛЬ}$	Форма колебания
35		588	7.8	$\chi_{R R4}(\text{CCOH}), \chi_{R4}(\text{HCOH})$
36	622(сл.)	624	4.6	$\gamma_{R R1}(\text{OCO}), \chi_R(\text{CCOC}), \chi_R(\text{CCCO}), Q_{R2}(\text{O-N}), \chi_R(\text{HCCO}), \gamma_{R2}(\text{O-N=O}), \chi_{R R1}(\text{COCH}), \chi_R(\text{COCH}), \gamma_{R R1}(\text{COC}), \chi_{R R1}(\text{COCO}), Q_{R R1}(\text{CO}), Q_R(\text{CC}), \chi_{R R4}(\text{COCC}), \chi_{R1 R R2}(\text{OCCO}), \gamma_R(\text{OCC}), \gamma_R(\text{CCC}), \chi_{R R4}(\text{CCOH}), \chi_R(\text{CCCC})$
37	–	636	10.9	$\chi_{R R4}(\text{CCOH}), \chi_{R4}(\text{HCOH}), Q_{R2}(\text{O-N})$
38	–	642	162.5	$\chi_{R4}(\text{HCOH}), \chi_{R R4}(\text{CCOH}), Q_{R2}(\text{O-N}), \chi_{R R2}(\text{CCCO}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_R(\text{CCCH}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O})$
39	666(сл.)	656	20.1	$\chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), Q_{R2}(\text{O-N})$
	711			
40	737(сл.)	729	13.5	$\chi_{R R2}(\text{CONO}), \beta_{R3 R5}(\text{OH- -O}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R3}(\text{CCOH}), \chi_{R R3}(\text{HCOH})$
41	752	756	22.9	$\chi_{R R2}(\text{CONO})$
42	–	759	4.5	$\beta_{R3 R5}(\text{OH- -O}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R3}(\text{CCOH}), \chi_{R R3}(\text{HCOH}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O})$
43	–	777	26.9	$\beta_{R3 R5}(\text{OH- -O}), \chi_{R R3}(\text{CCOH}), \chi_{R R3}(\text{HCOH})$
44	–	805	2.4	$Q_{R R4}(\text{CC}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \gamma_R(\text{CCC}), \chi_{R R2}(\text{CCCO}), \chi_{R R1}(\text{CCCO}), \chi_{R R2}(\text{CCON}), \chi_{R R4}(\text{CCOH}), Q_R(\text{CC})$
45	–	813	13	$\chi_{R5}(\text{HCOH}), \chi_{R5 R3}(\text{HCO- -H}), \chi_{R5}(\text{HCCH}), \beta_{R5}(\text{CCH})$
46	840(о.с.)	852	415.6	$\chi_{R4}(\text{HCOH}), \chi_{R R4}(\text{CCCH}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), Q_R(\text{CO}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \beta_{R R4}(\text{CCH}), \chi_{R R4}(\text{HCCH})$
47	850(о.с.)	865	108.1	$Q_{R2}(\text{O-N}), \gamma_{R2}(\text{O=N=O})$
48	–	873	18.8	$Q_{R2}(\text{O-N}), \gamma_{R2}(\text{O=N=O}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH})$
49	–	883	27.8	$\beta_{R5}(\text{CCH}), Q_{R5}(\text{CO}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), Q_{R5}(\text{CC}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R5}(\text{HCCH}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \beta_{R3 R5}(\text{OH- -O})$
50	892(сл.)	898	17.8	$\chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \chi_{R R4}(\text{OCCH})$
51	930	940	22.8	$Q_{R R1}(\text{CO}), Q_R(\text{CC}), Q_{R1}(\text{CO}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \gamma_R(\text{CCO})$
52	962(сп)	983	12.1	$Q_{R R2}(\text{CO}), \chi_R(\text{CCCH}), Q_{R R1}(\text{CO}), \chi_R(\text{HCCH})$
53	998	997	68.1	$Q_{R R2}(\text{CO}), Q_{R4}(\text{CO}), Q_{R R4}(\text{CC}), \chi_R(\text{COCH}), \chi_R(\text{HCCH})$
54	1048(с.)	1023	110.6	$Q_{R R2}(\text{CO}), Q_{R4}(\text{CO}), Q_R(\text{CO})$
55	–	1040	25.8	$\chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \chi_R(\text{CCCC}), \chi_R(\text{OCCC}), Q_{R R2}(\text{CO}), Q_R(\text{CC}), \chi_{R R4}(\text{HCCH})$
56	–	1059	46.1	$\chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O})$
57	1072(с.)	1071	17.5	$Q_{R5}(\text{CC}), Q_{R5}(\text{CO}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O}), \chi_{R5 R3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R3 R5}(\text{OH- -OC})$
58	–	1083	5.5	$\chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R5 R3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R3 R5}(\text{COH- -O})$
59	1087(с.)	1092	263.7	$\chi_{R3 R5}(\text{OH- -OH}), Q_R(\text{CO}), Q_{R1}(\text{CO}), \beta_{R5}(\text{COH}), \beta_{R3 R5}(\text{H- -OH}), Q_{R5}(\text{CO}), \beta_{R5}(\text{HCC}), \chi_{R5}(\text{HCCH}), \chi_R(\text{HCCH}), \chi_{R R2}(\text{HCON}), \beta_R(\text{HCC}), Q_R(\text{CC}), \chi_{R5}(\text{HCCO}), \chi_{R R2}(\text{HCCO}), Q_{R R1}(\text{CO}), \beta_{R5}(\text{HCO}), \chi_{R R1}(\text{HCOC})$



Продолжение табл. 3

№	$\nu_{\text{эксп}} \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{теор}} \text{ см}^{-1}$	$I, \text{ км/моль}$	Форма колебания
60	1105	1101	97.1	$\chi_{R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}), \chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO})$
61	–	1132	165.3	$\chi_{R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}),$ $Q_{R_1}(\text{CO}), Q_R(\text{CC}), Q_{R_1}(\text{CC})$
62	1125(сл.)	1142	33	$\chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_5 R_3}(\text{CO- -HO}),$ $Q_{R_3}(\text{CO}), Q_{R_4}(\text{CO})$
63	–	1144	46.6	$\chi_{R_5}(\text{HCCH}), \beta_{R_5}(\text{HCC}), \chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R_5}(\text{HCCO}),$ $\beta_{R_5}(\text{HCO})$
64	1155(сл.)	1162	36.5	$\chi_{R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC})$
65	–	1173	87.5	$\chi_{R_3 R_5}(\text{COH- -O}), Q_R(\text{CC}), \chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}),$ $\chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}), Q_R(\text{CO}), Q_{R_3}(\text{CO}), Q_{R_4}(\text{CC})$
66	–	1188	0.9	$\beta_{R_1}(\text{OCH})$
67	1197(сл.)	1224	19.7	$\beta_{R_1}(\text{OCH}), \chi_{R_1}(\text{COCH})$
68	1238(сл.)	1243	7.7	$\chi_{R_4}(\text{HCCH}), \beta_{R_4}(\text{CCH}), \beta_{R_4}(\text{COH}), \beta_{R_4}(\text{HCO}),$ $\chi_{R_2}(\text{HCON}), \chi_R(\text{HCCH}), \chi_{R_4}(\text{HCCO}), \beta_R(\text{HCC}),$ $\chi_R(\text{HCOC}), \chi_{R_4}(\text{HCOH}), \chi_{R_2}(\text{HCCO}), \chi_R(\text{HCCC}),$ $\chi_{R_3}(\text{HCOH})$
69	1270(о.с.)	1281	35.8	$\chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_R(\text{HCCH}),$ $\chi_{R_5 R_3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R_2}(\text{HCON}), \beta_R(\text{HCC}),$ $\chi_{R_2}(\text{HCCO}), \beta_{R_4}(\text{CCH}), \chi_R(\text{HCCC})$
70	1283(сл.)	1288	25.8	$\chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_5 R_3}(\text{CO- -HO})$
71	–	1298	14.3	$\chi_{R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}), \chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO})$
72	1310	1322	5.3	$\chi_{R_2}(\text{HCCO}), \chi_R(\text{HCCC}), \beta_R(\text{CCH}), \beta_{R_2}(\text{HCO}),$ $\chi_{R_2}(\text{HCON})$
73	–	1330	194	$\chi_R(\text{HCCH}), \chi_R(\text{HCCC}), \chi_{R_3}(\text{HCCO}), \beta_R(\text{HCC}),$ $\beta_{R_2}(\text{HCO}), \chi_{R_2}(\text{HCON}), \chi_R(\text{COCH})$
74	–	1337	47.9	$\chi_R(\text{HCCH}), \chi_{R_1}(\text{HCCO}), \chi_R(\text{HCCO}), \beta_R(\text{CCH}),$ $\chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}),$ $\beta_{R_2}(\text{HCO}), \chi_{R_2}(\text{HCON}), \chi_R(\text{HCCC})$
75	–	1353	51.2	$\chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}),$ $\chi_R(\text{HCCH})$
76	1365(сл.)	1364	48.	$\chi_{R_1}(\text{HCCO}), \beta_{R_2}(\text{HCO}), \chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}),$ $\chi_R(\text{OCCH}), \chi_{R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}),$ $\chi_R(\text{CCCH}), \chi_{R_2}(\text{HCCO}), \chi_R(\text{HCCH}), \chi_{R_3}(\text{HCCO}),$ $\chi_R(\text{COCH}), \beta_R(\text{CCH}), \chi_{R_1}(\text{HCOC}), Q_{R_2}(\text{O=N}),$ $\beta_{R_1}(\text{HCO}), Q_{R_2}(\text{O=N})$
77	–	1371	145.3	$\chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}), \beta_{R_5}(\text{HCO}), \chi_{R_5}(\text{HCCH}),$ $\chi_{R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \beta_{R_5}(\text{HCO}), \beta_{R_5}(\text{COH}),$ $\chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}), \chi_R(\text{CCCH})$
78	1387(сл.)	1387	13.7	$\chi_{R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}),$ $\chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}), \chi_R(\text{CCCH}), \chi_R(\text{HCCH})$
79	–	1388	3.3	$\chi_{R_2}(\text{HCCO}), \chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}),$ $\chi_{R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \chi_{R_1}(\text{HCOC}), \chi_R(\text{CCCH}),$ $\beta_R(\text{CCH}), \beta_{R_2}(\text{HCO}), \chi_R(\text{HCCH}), \chi_{R_3}(\text{HCCO}),$ $\beta_R(\text{OCH}), \chi_R(\text{HCOC})$
80	–	1404	28.7	$\chi_{R_2}(\text{HCCO}), \chi_{R_3}(\text{HCCO}), \chi_R(\text{HCCC}),$ $\chi_{R_5 R_3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R_3 R_5}(\text{OH- -OC}), \beta_{R_4}(\text{HCC}),$ $\beta_R(\text{HCO}), \chi_{R_3 R_5}(\text{COH- -O}), \beta_{R_1}(\text{HCO}), \chi_R(\text{HCOC}), \chi_R(\text{HCCO}), \chi_R(\text{HCCH}),$ $\chi_{R_1}(\text{HCOC}), \beta_R(\text{CCH}),$ $\chi_{R_4}(\text{HCCC})$



Окончание табл. 3

№	$\nu_{\text{эксп}} \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{теор}} \text{ см}^{-1}$	$I, \text{ км/моль}$	Форма колебания
81	–	1420	6.1	χ_R (HCCH), $\chi_{R R_3 R_5}$ (COH- -O), $\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC), $\beta_{R R_4}$ (CCH), $\beta_{R R_1}$ (HCO), $\chi_{R R_2}$ (HCCO), β_{R_4} (HCO), χ_R (HCCC), χ_R (HCOC)
82	1410(сл.)	1426	6.6	$\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), $\chi_{R R_3 R_5}$ (COH- -O), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC), χ_R (HCCH), $\chi_{R R_1}$ (HCOC), β_R (HCC), $\chi_{R R_1}$ (HCCO), β_R (HCO), χ_R (HCCO), $\chi_{R R_3}$ (HCCO), $\beta_{R R_2}$ (HCO), χ_R (HCCC), $\beta_{R R_4}$ (HCC), β_{R_4} (HCO)
83	–	1430	6.3	$\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), β_{R_5} (HCO), α_{R_5} (HCH), β_{R_5} (HCC), χ_{R_5} (HCCH), β_{R_5} (COH), $\chi_{R R_3 R_5}$ (COH- -O)
84	1445(сл.)	1446	3.9	$\chi_{R R_4}$ (HCCH), χ_R (HCOC), $\chi_{R R_3 R_5}$ (COH- -O), β_{R_4} (COH), β_R (HCC), $\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -CO), β_{R_4} (HCO), $\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), $\beta_{R R_4}$ (HCC), $\chi_{R R_3}$ (HCOH), χ_R (HCCC)
85	–	1447	26.1	$\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), $\chi_{R R_3 R_5}$ (COH- -O), α_{R_5} (HCH), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC), β_{R_5} (HCO), β_{R_5} (HCC), χ_{R_5} (HCCH)
86	–	1448	46.1	β_{R_4} (COH), β_{R_4} (HCO), $\beta_{R R_4}$ (CCH), $\chi_{R R_4}$ (OCCH)
87	1466(сл.)	1473	39.7	$\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), $\chi_{R R_3 R_5}$ (COH- -O), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC)
88	–	1498	2.1	α_{R_1} (HCH), β_{R_1} (HCO)
89	–	1513	1.5	α_{R_1} (HCH), $\chi_{R R_1}$ (COCH)
90	–	1515	6	α_{R_5} (HCH), χ_{R_5} (HCCH), χ_{R_5} (HCCO)
91	–	1519	1.2	α_{R_5} (HCH), χ_{R_5} (HCCH), χ_{R_5} (HCCO)
92	–	1524	6.8	α_{R_4} (HCH), $\chi_{R R_4}$ (OCCH), $\chi_{R R_4}$ (CCCH), $\chi_{R R_4}$ (HCCH)
93	–	1539.6	6.1	α_{R_1} (HCH), $\chi_{R R_1}$ (COCH)
94	–	1540	2	α_{R_5} (HCH), χ_{R_5} (HCCH)
95	1643(о.с.)	1764	412.4	Q_{R_2} (O=N)
96	1658(о.с.)	1770	352.8	Q_{R_2} (O=N)
97	2838(ср.)	2857	7.2	q_{R_4} (CH)
98	–	2871	67.3	q_{R_1} (CH)
99	2862(ср.)	2873	49.6	q_{R_5} (CH)
100	–	2875	77.3	q_R (CH), q_{R_5} (CH)
101	2885(ср.)	2887	45.4	q_R (CH), q_{R_5} (CH)
102	–	2894	20.1	q_R (CH)
103	2900(ср.)	2935	45.5	q_{R_1} (CH)
104	2928 (ср.)	2946	32.6	q_{R_5} (CH)
105	–	2951	20.1	q_{R_4} (CH)
106	2938 (ср.)	2978	2.7	q_{R_5} (CH)
107	–	2981	19.9	q_R (CH)
108	2985(сл.)	2985	0.2	q_R (CH)
109	–	2993	30.5	q_R (CH)
110	2993(сл.)	3000	21.9	q_{R_1} (CH)
111	3005(сл.)	3020	2.3	q_{R_5} (CH)
112	~3150- 3550 (о.с.)	3432	477.2	q_{R_3} (OH), $q_{R_5 R_3}$ (OH)
113		3538	31	q_{R_4} (OH)
114		3565	23.7	q_{R_5} (OH)

*Использованы общепринятые обозначения координат: валентные колебания связей – q, Q , плоские деформационные колебания – γ, β – с участием одного атома Н, $\alpha = \alpha(\text{HCH})$, неплоские деформационные колебания – χ .



Таблица 4

Измеренный ИК спектр и спектр Н-комплекса Ша

№	$\nu_{\text{эксп}} \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{теор}} \text{ см}^{-1}$	$I, \text{ КМ/МОЛЬ}$	Форма колебания
35	622(сл.)	601	83.8	$\chi_{R R 4}(\text{CCOH}), \chi_{R 4}(\text{HCOH})$
36	–	627	14.6	$\gamma_{R R 1}(\text{OCO}), \chi_R(\text{CCOC}), \chi_R(\text{CCCO}), Q_{R 2}(\text{O—N}), \chi_R(\text{HCCO}), \gamma_{R 2}(\text{O—N=O}), \chi_{R R 1}(\text{COCH}), \chi_R(\text{COCH}), \gamma_{R R 1}(\text{COC}), \chi_{R R 1}(\text{COCO}), Q_{R R 1}(\text{CO}), Q_R(\text{CC}), \chi_{R R 4}(\text{COCC}), \chi_{R 1 R 2}(\text{OCCO}), \gamma_R(\text{OCC}), \gamma_R(\text{CCC}), \chi_{R R 4}(\text{CCOH}), \chi_R(\text{CCCC})$
37	666(сл.)	643	35.4	$\chi_{R R 4}(\text{CCOH}), \chi_{R 4}(\text{HCOH}), Q_{R 2}(\text{O—N})$
38	–	648	27.6	$\chi_{R 4}(\text{HCOH}), \chi_{R R 4}(\text{CCOH}), Q_{R 2}(\text{O—N}), \chi_{R R 2}(\text{CCCO}), \chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}), \chi_R(\text{CCCH}), \chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O})$
39	711	730	18.8	$\chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R 5 R 3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O}), Q_{R 2}(\text{O—N})$
40	737(сл.)	758	20.8	$\chi_{R R 2}(\text{CONO}), \beta_{R 3 R 5}(\text{OH- -O}), \chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R 5 R 3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R 3}(\text{CCOH}), \chi_{R R 3}(\text{HCOH})$
41	752	759	6.9	$\chi_{R R 2}(\text{CONO})$
42	–	768	162.1	$\beta_{R 3 R 5}(\text{OH- -O}), \chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R 5 R 3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R 3}(\text{CCOH}), \chi_{R R 3}(\text{HCOH}), \chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O})$
43	–	778	40.8	$\beta_{R 3 R 5}(\text{OH- -O}), \chi_{R R 3}(\text{CCOH}), \chi_{R R 3}(\text{HCOH})$
44	–	795	9.2	$Q_{R R 4}(\text{CC}), \chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O}), \chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R 5 R 3}(\text{CO- -HO}), \gamma_R(\text{CCC}), \chi_{R R 2}(\text{CCCO}), \chi_{R R 1}(\text{CCCO}), \chi_{R R 2}(\text{CCON}), \chi_{R R 4}(\text{CCOH}), Q_R(\text{CC})$
45	–	818	10.5	$\chi_{R 5}(\text{HCOH}), \chi_{R 5 R 3}(\text{HCO- -H}), \chi_{R 5}(\text{HCCH}), \beta_{R 5}(\text{CCH})$
46	840(о.с.)	851	50.4	$\chi_{R 4}(\text{HCOH}), \chi_{R R 4}(\text{CCCH}), \chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}), Q_R(\text{CO}), \chi_{R 5 R 3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O}), \beta_{R R 4}(\text{CCH}), \chi_{R R 4}(\text{HCCH})$
47	850(о.с.)	860	276.1	$Q_{R 2}(\text{O—N}), \gamma_{R 2}(\text{O=N=O})$
48	–	873	143.1	$Q_{R 2}(\text{O—N}), \gamma_{R 2}(\text{O=N=O}), \chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH})$
49	892(сл.)	894	24.4	$\beta_{R 5}(\text{CCH}), Q_{R 5}(\text{CO}), \chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}), Q_{R 5}(\text{CC}), \chi_{R 5 R 3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R 5}(\text{HCCH}), \chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O}), \beta_{R 3 R 5}(\text{OH- -O})$
50	–	907	41.2	$\chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R 5 R 3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O}), \chi_{R R 4}(\text{OCCH})$
51	930	939	28.1	$Q_{R R 1}(\text{CO}), Q_R(\text{CC}), Q_{R 1}(\text{CO}), \chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O}), \chi_{R 5 R 3}(\text{CO- -HO}), \gamma_R(\text{CCO})$
52	962(сп)	988	18.2	$Q_{R R 2}(\text{CO}), \chi_R(\text{CCCH}), Q_{R R 1}(\text{CO}), \chi_R(\text{HCCH})$
53	998	1003	66.9	$Q_{R R 2}(\text{CO}), Q_{R 4}(\text{CO}), Q_{R R 4}(\text{CC}), \chi_R(\text{COCH}), \chi_R(\text{HCCH})$
54	–	1025	153.1	$Q_{R R 2}(\text{CO}), Q_{R 4}(\text{CO}), Q_R(\text{CO})$
55	1048(с.)	1041	16.9	$\chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O}), \chi_{R 5 R 3}(\text{CO- -HO}), \chi_R(\text{CCCC}), \chi_R(\text{OCCC}), Q_{R R 2}(\text{CO}), Q_R(\text{CC}), \chi_{R R 4}(\text{HCCH})$
56	–	1064	55.7	$\chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R 5 R 3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O})$
57	–	1066	18.9	$Q_{R 5}(\text{CC}), Q_{R 5}(\text{CO}), \chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O}), \chi_{R 5 R 3}(\text{HO- -HO}), \chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OC})$
58	1072(с.)	1077	153.6	$\chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}), \chi_{R 5 R 3}(\text{CO- -HO}), \chi_{R R 3 R 5}(\text{COH- -O})$
59	1087(с.)	1088	99.7	$\chi_{R 3 R 5}(\text{OH- -OH}), Q_R(\text{CO}), Q_{R 1}(\text{CO}), \beta_{R 5}(\text{COH}), \beta_{R 3 R 5}(\text{H- -OH}), Q_{R 5}(\text{CO}), \beta_{R 5}(\text{HCC}), \chi_{R 5}(\text{HCCH}), \chi_R(\text{HCCH}), \chi_{R R 2}(\text{HCON}), \beta_R(\text{HCC}), Q_R(\text{CC}), \chi_{R 5}(\text{HCCO}), \chi_{R R 2}(\text{HCCO}), Q_{R R 1}(\text{CO}), \beta_{R 5}(\text{HCO}), \chi_{R R 1}(\text{HCOC})$



№	$\nu_{\text{эксп}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{теор}}, \text{см}^{-1}$	$I,$ КМ/МОЛЬ	Форма колебания
60	1105	1113	44.8	$\chi_{R_3 R_3 R_5}$ (COH- -O), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC), $\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO)
61	1125(сл.)	1133	115.4	$\chi_{R_3 R_3 R_5}$ (COH- -O), $\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC), Q_{R_1} (CO), Q_R (CC), $Q_{R R_1}$ (CC)
62	–	1140	117.3	$\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OH), $\chi_{R_3 R_3 R_5}$ (COH- -O), $\chi_{R_5 R_3}$ (CO- -HO), $Q_{R R_3}$ (CO), Q_{R_4} (CO)
63	–	1147	2.3	χ_{R_5} (HCCH), β_{R_5} (HCC), $\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), χ_{R_5} (HCCO), β_{R_5} (HCO)
64	1155(сл.)	1157	99.3	$\chi_{R_3 R_3 R_5}$ (COH- -O), $\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC)
65	1197(сл.)	1170	56.4	$\chi_{R_3 R_3 R_5}$ (COH- -O), Q_R (CC), $\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC), Q_R (CO), $Q_{R R_3}$ (CO), $Q_{R R_4}$ (CC)
66	–	1188	1.6	β_{R_1} (OCH)
67	1238(сл.)	1223	17.5	β_{R_1} (OCH), $\chi_{R R_1}$ (COCH)
68	–	1239	4.8	$\chi_{R R_4}$ (HCCH), $\beta_{R R_4}$ (CCH), β_{R_4} (COH), β_{R_4} (HCO), $\chi_{R R_2}$ (HCON), χ_R (HCCH), $\chi_{R R_4}$ (HCCO), β_R (HCC), χ_R (HCOC), χ_{R_4} (HCOH), $\chi_{R R_2}$ (HCCO), χ_R (HCCC), $\chi_{R R_3}$ (HCOH)
69	1270(о.с.)	1276	21.6	$\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OH), $\chi_{R_3 R_3 R_5}$ (COH- -O), χ_R (HCCH), $\chi_{R_5 R_3}$ (CO- -HO), $\chi_{R R_2}$ (HCON), β_R (HCC), $\chi_{R R_2}$ (HCCO), $\beta_{R R_4}$ (CCH), χ_R (HCCC)
70	1283(сл.)	1294	5.9	$\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OH), $\chi_{R_3 R_3 R_5}$ (COH- -O), $\chi_{R_5 R_3}$ (CO- -HO)
71	–	1301	7.5	$\chi_{R_3 R_3 R_5}$ (COH- -O), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC), $\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO)
72	1310	1329	136.9	$\chi_{R R_2}$ (HCCO), χ_R (HCCC), β_R (CCH), $\beta_{R R_2}$ (HCO), $\chi_{R R_2}$ (HCON)
73	–	1338	116.8	χ_R (HCCH), χ_R (HCCC), $\chi_{R R_3}$ (HCCO), β_R (HCC), $\beta_{R R_2}$ (HCO), $\chi_{R R_2}$ (HCON), χ_R (COCH)
74	–	1347	35.8	χ_R (HCCH), $\chi_{R R_1}$ (HCCO), χ_R (HCCO), β_R (CCH), $\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), $\chi_{R_3 R_3 R_5}$ (COH- -O), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC), $\beta_{R R_2}$ (HCO), $\chi_{R R_2}$ (HCON), χ_R (HCCC)
75	–	1358	32.6	$\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), $\chi_{R_3 R_3 R_5}$ (COH- -O), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC), χ_R (HCCH)
76	1365(сл.)	1367	164.1	$\chi_{R R_1}$ (HCCO), $\beta_{R R_2}$ (HCO), $\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), χ_R (OCCH), $\chi_{R_3 R_3 R_5}$ (COH- -O), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC), χ_R (CCCH), $\chi_{R R_2}$ (HCCO), χ_R (HCCH), $\chi_{R R_3}$ (HCCO), χ_R (COCH), β_R (CCH), $\chi_{R R_1}$ (HCOC), Q_{R_2} (O=N), $\beta_{R R_1}$ (HCO), Q_{R_2} (O—N)
77	1387(сл.)	1385	7.1	$\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), β_{R_5} (HCO), χ_{R_5} (HCCH), $\chi_{R_3 R_3 R_5}$ (COH- -O), β_{R_5} (HCO), β_{R_5} (COH), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC), χ_R (CCCH)
78	–	1391	27.9	$\chi_{R_3 R_3 R_5}$ (COH- -O), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC), $\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), χ_R (CCCH), χ_R (HCCH)
79	–	1393	18.7	$\chi_{R R_2}$ (HCCO), $\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC), $\chi_{R_3 R_3 R_5}$ (COH- -O), $\chi_{R R_1}$ (HCOC), χ_R (CCCH), β_R (CCH), $\beta_{R R_2}$ (HCO), χ_R (HCCH), $\chi_{R R_3}$ (HCCO), β_R (OCH), χ_R (HCOC)
80	–	1403	9.5	$\chi_{R R_2}$ (HCCO), $\chi_{R R_3}$ (HCCO), χ_R (HCCC), $\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC), $\beta_{R R_4}$ (HCC), β_R (HCO), $\chi_{R_3 R_3 R_5}$ (COH- -O), $\beta_{R R_1}$ (HCO), χ_R (HCOC), χ_R (HCCO), χ_R (HCCH), $\chi_{R R_1}$ (HCOC), β_R (CCH), $\chi_{R R_4}$ (HCCC)



Окончание табл. 4

№	$\nu_{\text{эксп}} \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{теор}} \text{ см}^{-1}$	I , КМ/МОЛЬ	Форма колебания
81	1410(сл.)	1414	3.8	χ_R (HCCH), $\chi_{R R_3 R_5}$ (COH- -O), $\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC), $\beta_{R R_4}$ (CCH), $\beta_{R R_1}$ (HCO), $\chi_{R R_2}$ (HCCO), β_{R_4} (HCO), χ_R (HCCC), χ_R (HCOC)
82	–	1427	7.1	$\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), $\chi_{R R_3 R_5}$ (COH- -O), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC), χ_R (HCCH), $\chi_{R R_1}$ (HCOC), β_R (HCC), $\chi_{R R_1}$ (HCCO), β_R (HCO), χ_R (HCCO), $\chi_{R R_3}$ (HCCO), $\beta_{R R_2}$ (HCO), χ_R (HCCC), $\beta_{R R_4}$ (HCC), β_{R_4} (HCO)
83	–	1430	17	$\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), β_{R_5} (HCO), α_{R_5} (HCH), β_{R_5} (HCC), χ_{R_5} (HCCH), β_{R_5} (COH), $\chi_{R R_3 R_5}$ (COH- -O)
84	–	1435	8.4	$\chi_{R R_4}$ (HCCH), χ_R (HCOC), $\chi_{R R_3 R_5}$ (COH- -O), β_{R_4} (COH), β_R (HCC), $\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -CO), β_{R_4} (HCO), $\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), $\beta_{R R_4}$ (HCC), $\chi_{R R_3}$ (HCOH), χ_R (HCCC)
85	1445(сл.)	1448	60.7	$\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), $\chi_{R R_3 R_5}$ (COH- -O), α_{R_5} (HCH), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC), β_{R_5} (HCO), β_{R_5} (HCC), χ_{R_5} (HCCH)
86	–	1453	39.7	β_{R_4} (COH), β_{R_4} (HCO), $\beta_{R R_4}$ (CCH), $\chi_{R R_4}$ (OCCH)
87	1466(сл.)	1491	37.4	$\chi_{R_5 R_3}$ (HO- -HO), $\chi_{R R_3 R_5}$ (COH- -O), $\chi_{R_3 R_5}$ (OH- -OC)
88	–	1498	2	α_{R_1} (HCH), β_{R_1} (HCO)
89	–	1513	3.4	α_{R_1} (HCH), $\chi_{R R_1}$ (COCH)
90	–	1520	6.4	α_{R_5} (HCH), χ_{R_5} (HCCH), χ_{R_5} (HCCO)
91	–	1521	12.8	α_{R_5} (HCH), χ_{R_5} (HCCH), χ_{R_5} (HCCO)
92	–	1522	1.7	α_{R_4} (HCH), $\chi_{R R_4}$ (OCCH), $\chi_{R R_4}$ (CCCH), $\chi_{R R_4}$ (HCCH)
93	–	1539	6.4	α_{R_1} (HCH), $\chi_{R R_1}$ (COCH)
94	–	1547	2.4	α_{R_5} (HCH), χ_{R_5} (HCCH)
95	1643(о.с.)	1753	349.9	Q_{R_2} (O=N)
96	1658(о.с.)	1763	448.3	Q_{R_2} (O=N)
97	2838(сп.)	2867	35.5	q_{R_4} (CH)
98	2862(сп.)	2873	50.2	q_{R_1} (CH)
99	–	2888	60.7	q_{R_5} (CH)
100	2885(сп.)	2895	64	q_R (CH), q_{R_5} (CH)
101	–	2895	7.8	q_R (CH), q_{R_5} (CH)
102	2900(сп.)	2898	25.7	q_R (CH)
103	2928 (сп.)	2945	32.8	q_{R_1} (CH)
104	–	2955	18.3	q_{R_5} (CH)
105	2938 (сп.)	2961	24.7	q_{R_4} (CH)
106	–	2980	26.1	q_{R_5} (CH)
107	2985(сл.)	2982	1.2	q_R (CH)
108	–	2984	0.3	q_R (CH)
109	2993(сл.)	2993	6.9	q_R (CH)
110	3005(сл.)	2999	21.6	q_{R_1} (CH)
111	–	3001	17.3	q_{R_5} (CH)
112	~3220(о.с.)	3322	631.9	q_{R_3} (OH), $q_{R_5 R_3}$ (OH)
113	~3400(о.с.)	3508	41.8	q_{R_4} (OH)
114	–	3550	22.7	q_{R_5} (OH)

Примечание. Условные обозначения см. стр. 3.



При переходе к комплексу Ша частоты этих колебаний уменьшаются соответственно на 13 и 12 см^{-1} , а интенсивности перераспределяются. Полосы измеренного ИК спектра, соответствующие этим колебаниям, являются спектрально-структурными признаками молекулы 2,3-ди-О-нитрометил- β -D- глюкопиранозид. Таким образом, можно заключить, что образование водородной связи значительного влияния на полосы, являющиеся спектрально-структурными признаками 2,3-ди-О-нитрометил- β -D-глюкопиранозид, не оказывает.

При комплексообразовании частоты $\nu_{87}=3540$ и $\nu_{86}=3538\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным ко-

лебаниям О–Н свободной молекулы, сдвигаются в низкочастотную сторону, а интенсивности этих колебаний возрастают на порядок. На рис. 3 приведены измеренный ИК спектр в этой области, под ним – рассчитанные спектры комплексов Па (сплошная кривая), Ша (пунктирная кривая) и пики малой интенсивности в высокочастотной области, соответствующие колебаниям свободной молекулы (штриховые кривые). Частота ν_{87} сдвигается на 108 см^{-1} (Н-комплекс Па). При этом интенсивность этого колебания возрастает в 18 раз. Частота ν_{86} сдвигается на 216 см^{-1} , а интенсивность колебания возрастает в 16 раз (Н-комплекс Ша).

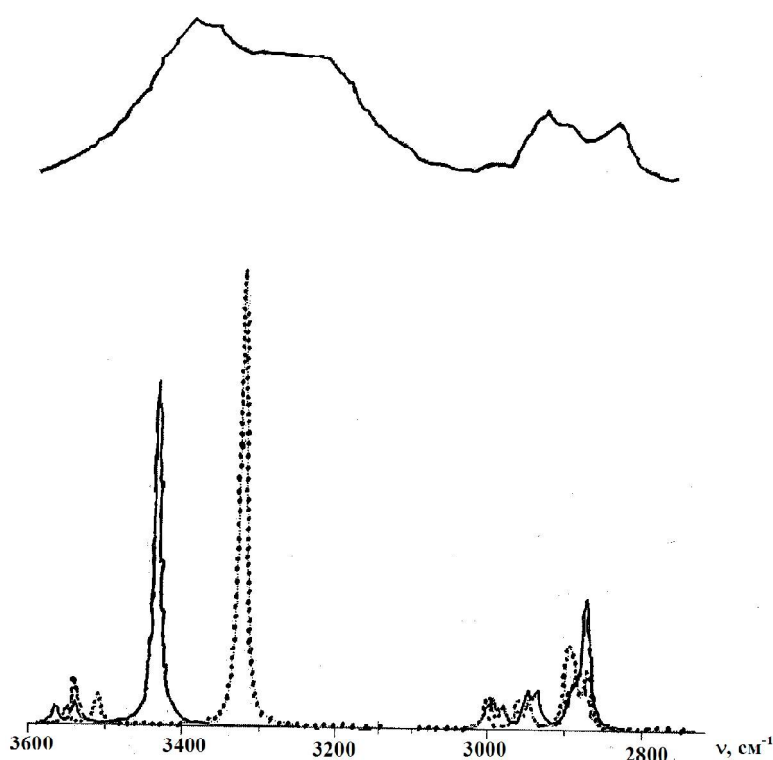


Рис. 3. Измеренный и рассчитанные спектры Н-комплексов молекулы 2,3-ди-О-нитрометил- β -D-глюкопиранозид с этиловым спиртом: Па (сплошная кривая), Ша (пунктирная кривая) и молекулы (штриховая кривая)

Анализ рассчитанных ИК спектров комплексов Па и Ша в области $3700\text{--}3150\text{ см}^{-1}$ позволяет сделать выводы о том, что образование водородной связи, обусловленное наличием в образце Н-комплексов различного строения, в частности димеров I, II и III, приводит к тому, что помимо двух полос слабой интенсивности, соответствующих колебаниям связей О–Н свободной молекулы $\nu_{87}=3540$ и $\nu_{86}=3538\text{ см}^{-1}$, в спектре образца возникают дополнительно четыре полосы с аномально большой интенсивностью,

сдвинутые в низкочастотную сторону. Эти сдвиги, как следует из табл. 2, лежат в пределах от 108 до 216 см^{-1} . Величины сдвигов коррелируют с энергией водородной связи и длиной водородного мостика О---Н–О. Вполне вероятно, что в ИК спектре смеси димеров I, II и III возможны полосы, сдвинутые на величину, превосходящую 216 см^{-1} . Эти четыре полосы участвуют в формировании общего контура. Если предположить, что в образце помимо димеров с какой-то вероятностью реализуются Н-комплексы более



сложного строения, то возможно возникновение других дополнительных интенсивных полос в области 3700–3150 см^{-1} ИК спектра 2,3-ди-О-нитро-метил- β -D-глюкопиранозиды, влияющих на формирование общего контура в рассматриваемой области. Указанный механизм формирования контура полосы в данной области, конечно, не является единственным.

Заключение

Анализ результатов моделирования структуры и ИК спектров молекулы 2,3-ди-О-нитро-метил- β -D-глюкопиранозиды и её Н-комплексов с этиловым спиртом и димеров позволяет сделать выводы о строении образца и влиянии на его ИК спектр водородной связи.

Образовавшиеся в образце водородные связи могут быть классифицированы как связи средней силы.

Их образование проявляется в наличии в образце Н-комплексов различного строения: в частности, димеров I, II и III и, возможно, более сложных. Структура молекулы при этом изменяется незначительно, в основном в окрестности ядра Н-комплекса. На геометрические параметры пиранозного кольца водородная связь не оказывает влияния: его конформация сохраняется в форме «кресло».

Комплексообразование незначительно влияет на колебания в средней области (1500–500 см^{-1}): частоты изменяются незначительно, интенсивности изменяются в большей степени, в ряде случаев имеет место их перераспределение.

Комплексообразование не влияет на полосы, являющиеся спектрально-структурными признаками 2,3-ди-О-нитро-метил- β -D-колебания нитрогрупп с частотами $\nu_{74}=1766$ и $\nu_{75}=1775$ см^{-1} .

Из-за образования Н-комплексов различного строения в области 3700–3150 см^{-1} помимо двух полос малой интенсивности, соответствующих колебаниям связей О–Н свободной молекулы, в ИК спектре возникают дополнительные полосы, соответствующие колебаниям связей О–Н в комплексе. Их число не меньше числа комплексов, различающихся строением. Эти полосы, сдви-

нутые на 100–250 см^{-1} , имеют аномально высокую интенсивность, на порядок превосходящую интенсивность соответствующих колебаний в свободной молекуле, формируют контур полосы. Авторы отдают себе отчет в том, что описанный механизм формирования контура широкой полосы в указанной области не является единственным.

Список литературы

1. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.
2. Попл Дж. Квантово-химические модели // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 349–356.
3. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03 // Revision B.03, Gaussian Inc. Pittsburgh, 2003. 302 p.
4. Королевич М. В., Жбанков Р. Г. Расчет и анализ частот нормальных колебаний 2,3-ди-О-нитро-метил- β -D-глюкопиранозиды // Журн. прикл. спектр. 1997. Т. 64, № 6. С. 724–728.
5. Королевич М. В., Жбанков Р. Г., Сивчик В. В., Марченко Г. Н., Забелин Л. В. Анализ межмолекулярных воздействий нитратных групп в кристалле тетранитрата метил- β -D-глюкопиранозиды на основе полного расчета частот и интенсивностей полос в ИК спектре // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294, № 3. С. 629–633.
6. Королевич М. В., Жбанков Р. Г. Квантовохимический расчет интенсивностей полос поглощения и интерпретация ИК спектра тетранитрата метил- β -D-глюкопиранозиды // Журн. прикл. спектр. 1989. Т. 50, № 6. С. 945–951.
7. Korolevich M. V., Zhbakov R. G., Sivchik V. V. Calculation of absorption band frequencies and intensities in the IR spectrum of α -D-glucose in a cluster // J. Mol. Structure. 1990. Vol. 220. P. 301–313.
8. Королевич М. В., Жбанков Р. Г., Сивчик В. В., Марченко Г. Н., Забелин Л. В. Интерпретация ИК спектров α -D-галактозы на основе согласованного расчета колебательных частот и интенсивностей полос поглощения // Журн. прикл. спектр. 1992. Т. 56, № 3. С. 373–380.
9. Бабков Л. М., Баран Я., Давыдова Н. А., Петрашко А., Успенский К. Е. Теоретическое и экспериментальные исследования структуры и межмолекулярных взаимодействий в 2-бифенилметаноле // Журн. структ. химии. 2006. Т. 47, № 4. С. 759–766.
10. Бабков Л. М., Давыдова Н. А., Успенский К. Е. Водородная связь и структуры 2-, 3- и 4-бифенилметанолов // Журн. структ. химии. 2008. Т. 49, № 3. С. 421–429.