

## 红外和拉曼光谱结合量子力学计算确定甘油分子的室温构象

谢东, 田孝诚, 周霞, 高红, 吴莉, 张莉, 周盼盼\*

兰州大学化学化工学院, 兰州 730000

**摘要:** 对本科课程中的甘油分子展开实验和理论计算研究, 拟通过此研究使本科生掌握红外和拉曼光谱的使用测定以及理论光谱的计算模拟。通过实验测定了甘油的红外和拉曼光谱。理论计算筛选出甘油分子的稳定构象, 然后计算了各个构象的理论光谱。通过比较实验光谱和理论光谱的数据信息, 从而确定了甘油在室温下的稳定构象。

**关键词:** 甘油; 理论计算; 红外光谱; 拉曼光谱

**中图分类号:** G64; O6

## Determining the Room-Temperature Conformation of Glycerol Molecules Using Infrared and Raman Spectroscopy Combined with Quantum Mechanical Calculations

Dong Xie, Xiaocheng Tian, Xia Zhou, Hong Gao, Li Wu, Li Zhang, Panpan Zhou \*

College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China.

**Abstract:** This study integrates experimental measurements and theoretical calculations of glycerol, typically conducted in undergraduate courses. The objective is to help students master the utilization of infrared and Raman spectroscopy along with the computational simulation of theoretical spectra. Infrared and Raman spectra of glycerol were experimentally obtained. Theoretical calculations identified the stable conformations of glycerol molecules, and the spectra for each conformation were subsequently computed. By comparing the experimental spectra with the theoretical predictions, the stable conformation of glycerol at room temperature was determined.

**Key Words:** Glycerol; Theoretical calculation; Infrared spectroscopy; Raman spectroscopy

有机分子中由于C—C单键的转动引起原子或基团在空间中形成不同的排列结构称为分子构象<sup>[1]</sup>。同一个分子的不同构象可以相互转变, 所有构象中能量最低、稳定存在的构象称为优势构象。构象分析由来已久, Weinhold等<sup>[2]</sup>对乙烷分子交叉式和重叠式的能垒进行研究, 并用超共轭作用进行了合理解释。分子构象是化学分子结构的研究基础, 它对有机化合物分子的物理、化学性质都有重要影响。通过对化学反应过程中的活化分子的空间结构进行分析, 可以找出其活化位点以及影响活性的官能团构象, 进而指导合成化学的路线, 同时也能找出反应的优势构象, 判断一类反应的速度快慢, 因此对各种不同化合物的构象研究具有重要意义。例如, 对于蛋白质等生物分子, 其氨基酸的空间构象决定着分子的功能、性质, 研究人员通过对目标功能与结构的研究, 构建对应的生物分子, 利用分子动力学等手段进行药物分子设计<sup>[3]</sup>, 也能优化已有药物分子的活性结构<sup>[4]</sup>, 因此在分子材料、药物分子和分析化学等领域, 有机化合物的构象研究具有重要地位。

收稿: 2024-04-11; 录用: 2024-05-20; 网络发表: 2024-06-20

\*通讯作者, Email: zhoup@lzu.edu.cn

基金资助: 兰州大学教育教学改革研究项目(JYXM (一般项目-化学)-2022-01); 甘肃省自然科学基金面上项目(20JR5RA289)

分子构象在柔性分子中大量存在，且由于其较高的构象自由度，从实验上难以对其所有构象进行探测，而计算化学可以为实验提供理论依据。如利用分子动力学软件可以对蛋白质等生物大分子进行模拟计算，而对小分子的研究可以为大分子的研究提供指导<sup>[5]</sup>。乙醇是常见的有机化合物，也是含有构象异构的最简单、最小的醇类分子，其基态以两种稳定的构象存在，即*trans*-构象和*gauche*-构象<sup>[6-8]</sup>，这两种构象的能垒极小，因此在室温下转变迅速，难以分离。分子动力学表明298 K下液相乙醇中*gauche*-构象占比50%<sup>[9]</sup>。Senent等<sup>[6]</sup>在MP4(SDTQ)水平上详细研究了与羟基和甲基的内旋转相关的构象能量，Kahn和Bruice<sup>[10]</sup>利用焦点分析(FPA)的原理，对乙醇势能面上主要驻点之间的能量差进行了深入的研究，Ning等<sup>[11]</sup>利用高分辨率电子动量谱仪探测了乙醇的价电子结构和动量空间电子密度分布。

在分子结构的研究中，氢键的存在与否对分子能量和稳定性有较大影响，这种影响在醇类分子中尤为明显<sup>[12]</sup>。甘油又名丙三醇，相比于正一元醇，是一类含有多羟基的醇分子，结构如图1所示。甘油分子拥有3个C—O键和2个C—C键，不仅有类似乙烷分子的交叉-重叠式构象互变，还有可能形成多种分子内氢键，最多可含有3个分子内氢键，这使其拥有丰富的构象异构体。对甘油的优势构象计算可以为生物大分子及药物分子中的醇类分子结构设计提供参考与指导<sup>[13]</sup>。

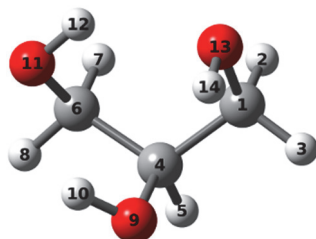


图1 甘油分子的优化结构

电子版为彩图，下同

本工作利用密度泛函理论(DFT)在分子构象计算方面的优势<sup>[14-17]</sup>，利用计算软件对甘油分子进行构象扫描获取势能面上的极小值点作为分子的稳定构象，然后计算各个构象的红外和拉曼光谱，将其与实验测得的红外和拉曼光谱进行对比分析，从而确定甘油在室温下的稳定构象。

## 1 理论计算方法和实验

### 1.1 理论计算方法

本实验的理论计算部分均在Gaussian 09<sup>[18]</sup>量子化学计算软件中完成。将甘油分子在Molclus<sup>[19]</sup>软件中，以120°的步长将C—C、C—O键分别旋转，共得到243种构象，在Gaussian 09软件中，采用M06-2X<sup>[20,21]</sup>方法和6-31G(*d,p*)以及def2-TZVP<sup>[22-24]</sup>基组结合色散校正<sup>[25]</sup>进行结构优化，频率和单点能计算，经过筛选得到27种稳定的构象，且无虚频，优化后的结构用GaussView显示<sup>[26]</sup>。红外和拉曼光谱分析中观察到的峰的红移验证了最低能量构象的存在。同时在最低能量构象的基础上，采用M062X-D3方法6-31G(*d,p*)基组，以10°的步长沿二面角 $\Phi_1$ (H12-O11-C6-C4)和 $\Phi_2$ (H14-O13-C1-C4)(原子标号见图1)在-180°—180°范围内进行势能面扫描。

采用相互作用区域指示函数(IRI)<sup>[27]</sup>进行氢键的分析，同时为了分析不同构象化合物分子的能量差异的来源，利用约化密度梯度(RDG)<sup>[28]</sup>进行非共价相互作用(NCI)的分析。使用Multiwfn<sup>[29]</sup>软件分析了在M06-2X/def2-TZVP理论水平下得到的三种具有代表性的构象分子的波函数。

### 1.2 红外光谱测定

使用液膜法，在FT-IR光谱仪(Nicolet IS50)中完成红外光谱测试，将一滴丙三醇(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>)滴加到空白的KBr片上制备了液膜。化合物C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>购自成都市科隆化学品有限公司(分析纯)。

### 1.3 拉曼光谱测定

将甘油液体滴入凹面载玻片并盖上盖玻片置于样品台，用ZolixFinder Vista-HiR (激光功率0.4 mW，入射激光：532 nm，物镜：100×(数值孔径NA=0.90)，采集时间：1 s，累计次数：1次)拉曼系统在室温下进行了拉曼光谱的测定。

## 2 结果和讨论

氢键的形成可以有效降低分子能量，提高稳定性。利用Molclus和Gaussian 09软件计算筛选后得到的27种稳定构象，如图2所示，其中最低能量构象为构象Conf1，其分子内氢键数为3个，且氢键数在所有构象中最多。能量最高构象为Conf27，其分子内氢键只有1个。以能量最高的构象Conf27为参考，M06-2X/def2-TZVP计算水平下各构象的相对能量如表1所示。

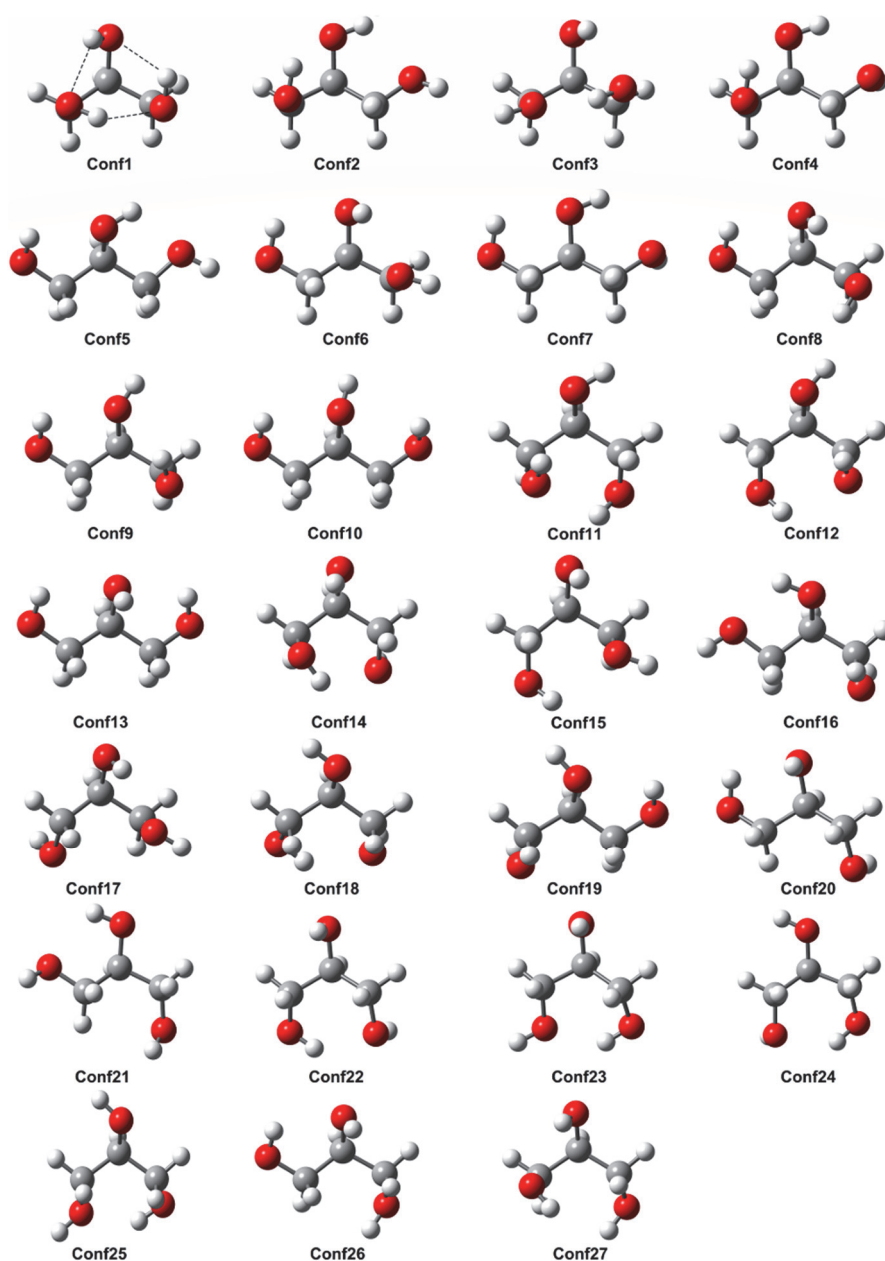


图2 在M06-2X/def2-TZVP计算水平下筛选得到的甘油分子的27种构象Conf1–Conf27

表1 甘油分子27种构象(Conf1–Conf27)的相对能量

Conf.	相对能量/(kcal·mol <sup>-1</sup> )	Conf.	相对能量/(kcal·mol <sup>-1</sup> )	Conf.	相对能量/(kcal·mol <sup>-1</sup> )
1	-5.24	10	-2.49	19	-1.03
2	-4.57	11	-2.41	20	-0.76
3	-4.18	12	-2.38	21	-0.69
4	-4.16	13	-2.31	22	-0.67
5	-3.61	14	-2.07	23	-0.554
6	-3.47	15	-2.02	24	-0.44
7	-3.32	16	-1.76	25	-0.43
8	-3.07	17	-1.69	26	-0.10
9	-3.06	18	-1.13	27	0.00

$$1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = 4.19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

以构象Conf1的二面角 $\phi_1$ (H12-O11-C6-C4)和 $\phi_2$ (H14-O13-C1-C4)为自变量,以 $10^\circ$ 的步长进行能量扫描,结果如图3所示。随着二面角的变化,甘油分子中氢键数量发生变化,当二面角的转动形成氢键时,分子能量显著降低出现势能阱,在形成分子内三氢键模式时能量最低。

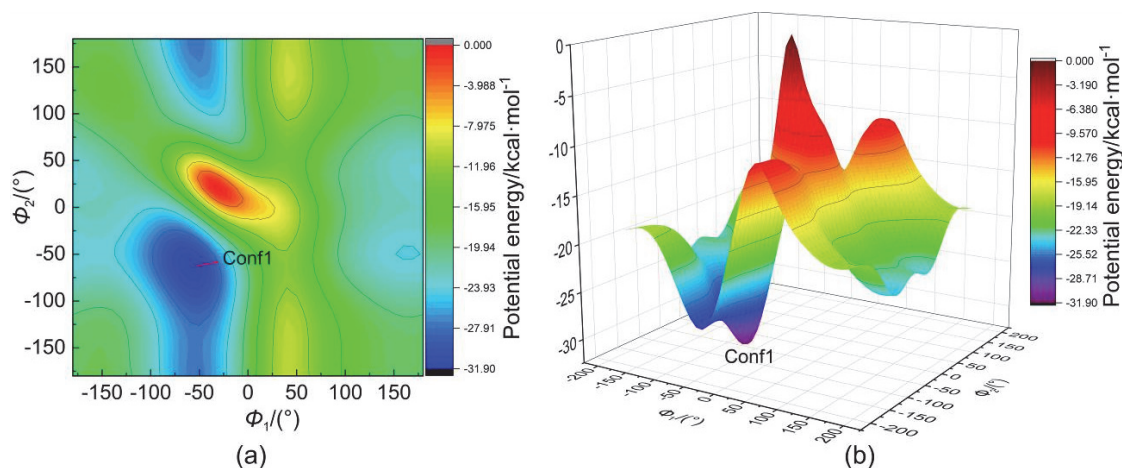


图3 在M06-2X/6-31G(d,p)计算水平下对甘油两个二面角 $\phi_1$ 和 $\phi_2$ 扫描的得到的二维(a)和三维(b)势能面

通常,氢键的形成在红外、拉曼光谱中会使基团的振动频率降低,吸收强度增加<sup>[30]</sup>。根据构象能量排序,选择构象Conf1、Conf5、Conf27,其分子内氢键数量分别为3、2、1。在M06-2X/def2-TZVP理论水平上进行频率计算,相应的红外振动频率如表2所示。

与实际所测得甘油红外吸收光谱对比,如图4所示,发现实验所测得红外光谱在3300–3500  $\text{cm}^{-1}$ 之间有较强吸收峰。在最低能量构象Conf1中,其红外光谱分析显示在3303.72、3432.85、3560.75  $\text{cm}^{-1}$ 处有强吸收峰,为—OH伸缩振动。在构象Conf5中,三个—OH基的伸缩振动频率为3837.84、3849.49、3903.52  $\text{cm}^{-1}$ ,在构象Conf27中,三个—OH基的伸缩振动频率为3820.27、3879.43、3903.04  $\text{cm}^{-1}$ ,且峰强呈逐步降低趋势。构象Conf1中分子内氢键数量最多,证明了氢键的形成会使—OH基的振动频率下降。理论测得甘油的一OH吸收峰在3350  $\text{cm}^{-1}$ 附近<sup>[31]</sup>,与实验所测数据和构象Conf1的理论红外光谱一致,且其余吸收峰也较为吻合。说明液态下甘油中分子大多以最低能量构象Conf1的形式存在。

对构象Conf1、Conf5、Conf27的理论模拟拉曼光谱和实验所测拉曼光谱进行对比,如图5所示,甘油分子的强特征峰为2900–3000  $\text{cm}^{-1}$ 处的一CH<sub>2</sub>的伸缩振动峰<sup>[32]</sup>,这与理论计算的构象Conf1的拉

曼光谱峰一致。实验上和理论上的红外和拉曼光谱分析都表明，最稳定的构象Conf1为液体甘油在室温下的稳定构象。

**表2 甘油分子三种构象Conf1、Conf5、Conf27的红外振动频率与吸收强度**

Model	Frequency/cm <sup>-1</sup>			Infrared density/(L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> )		
	Conf1	Conf5	Conf27	Conf1	Conf5	Conf27
v1	193.75	118.03	94.58	166.24	157.79	209.13
v2	242.79	155.68	179.90	97.52	82.58	345.89
v3	321.75	196.07	232.97	7.90	124.75	1707.19
v4	339.16	312.57	251.43	51.37	363.41	675.81
v5	425.52	328.95	268.25	4.08	1094.73	705.64
v6	520.78	417.96	292.83	66.03	93.44	66.18
v7	655.83	456.66	407.60	1484.67	1181.69	22.72
v8	778.43	468.92	452.21	78.40	746.10	1585.68
v9	793.63	492.97	492.18	203.84	240.53	29.73
v10	810.07	572.06	658.96	103.56	237.10	51.70
v11	917.41	895.38	838.17	218.42	145.78	13.56
v12	955.36	936.91	922.20	480.18	13.22	130.95
v13	990.99	1044.40	995.37	62.47	148.96	219.10
v14	1007.64	1104.21	1083.68	113.63	145.37	222.21
v15	1081.52	1110.11	1104.94	335.25	521.00	423.39
v16	1095.67	1129.31	1119.09	4.62	87.54	25.93
v17	1142.12	1169.83	1149.05	209.54	238.60	144.42
v18	1240.14	1207.07	1165.94	164.61	31.07	255.73
v19	1258.08	1232.61	1239.64	68.20	74.64	108.28
v20	1305.85	1274.87	1274.61	69.85	20.29	26.30
v21	1375.25	1287.38	1356.93	2.03	137.83	13.60
v22	1391.66	1352.70	1373.20	2.55	119.31	23.41
v23	1412.55	1382.49	1380.99	15.97	89.75	107.87
v24	1433.05	1420.98	1404.30	56.09	65.52	56.84
v25	1452.34	1449.12	1430.28	204.35	45.77	71.98
v26	1506.89	1471.73	1439.63	22.38	26.13	63.94
v27	1516.42	1506.66	1504.77	192.67	6.15	21.29
v28	1522.37	1517.32	1516.65	27.27	9.41	10.29
v29	2926.70	3030.12	3029.29	26.24	18.57	54.63
v30	2979.19	3038.01	3053.27	41.08	29.52	39.91
v31	2984.67	3047.84	3102.24	59.98	78.48	36.14
v32	3030.56	3088.16	3137.61	27.76	44.14	17.42
v33	3037.66	3119.65	3142.78	35.56	40.17	19.72
v34	3303.72	3837.84	3820.27	237.08	61.26	65.51
v35	3432.85	3849.49	3879.43	86.06	78.74	36.55
v36	3560.75	3903.52	3903.04	61.23	63.63	31.88

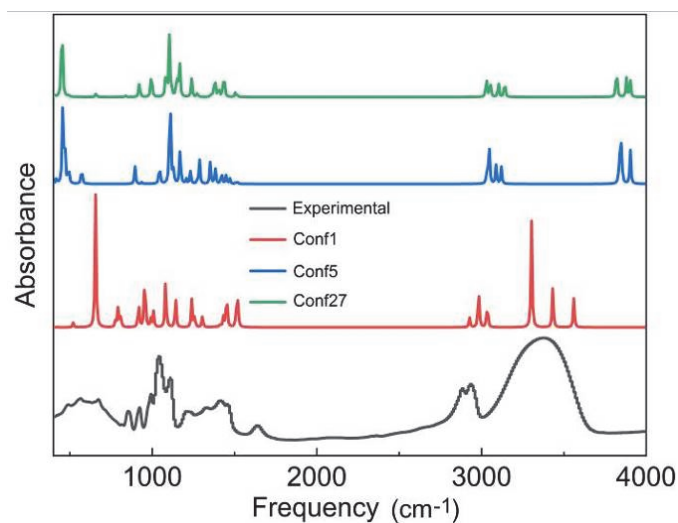


图4 甘油分子三种构象(Conf1、Conf5、Conf27)的理论模拟红外光谱和室温下实验测得的红外光谱

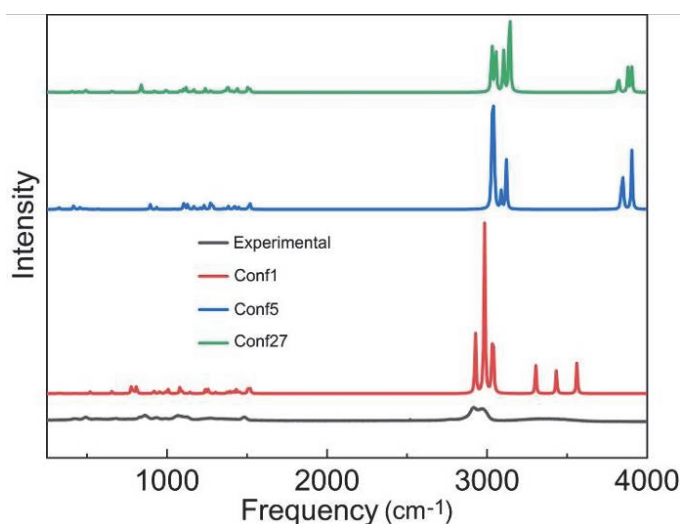


图5 甘油分子三种构象(Conf1、Conf5、Conf27)的理论模拟拉曼光谱和室温下实验测得的拉曼光谱

IRI分析如图6所示。蓝色等值面代表较强的相互作用，如氢键、卤键等，绿色区域为范德华作用或者极弱的氢键(一般为色散作用占主导)，偏红则说明存在一定的位阻作用。三种构象中蓝色等值面个数依次下降，且每个等值面都有吸引和排斥作用共存。

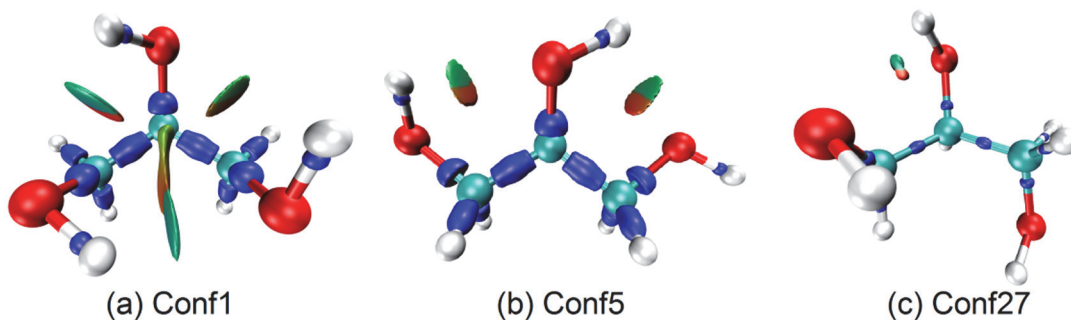


图6 甘油分子三种构象(Conf1、Conf5、Conf27)的IRI分析图

对构象Conf1、Conf5、Conf27进行RDG分析的散点图和NCI图如图7所示。从散点图中可以看出，三种构象在横坐标零点两端都有尖峰，左侧小于零的尖峰代表存在吸引的弱相互作用力，右侧大于零的尖峰代表存在排斥的弱相互作用力，且尖峰越接近零点其相互作用力越弱。构象Conf1的最大尖峰主要在 $-0.02$  a.u.和 $0.02$  a.u.附近，分别表明存在较强的吸引作用(两端羟基形成的 $O-H\cdots O$ 氢键)和排斥作用(氧原子间的库仑斥力)，NCI图中构象Conf1三个羟基间都有吸引作用的等值面，且出现的是代表较强吸引作用的蓝色。而构象Conf5在 $-0.015$  a.u.附近有一个尖峰，构象Conf27则位于 $-0.01$  a.u.和 $-0.018$  a.u.附近，NCI图中构象Conf5邻位羟基间存在淡蓝色的等值面，说明存在两个弱氢键，构象Conf27只有一个邻位淡蓝色等值面，对应一个 $O-H\cdots O$ 氢键相互作用。

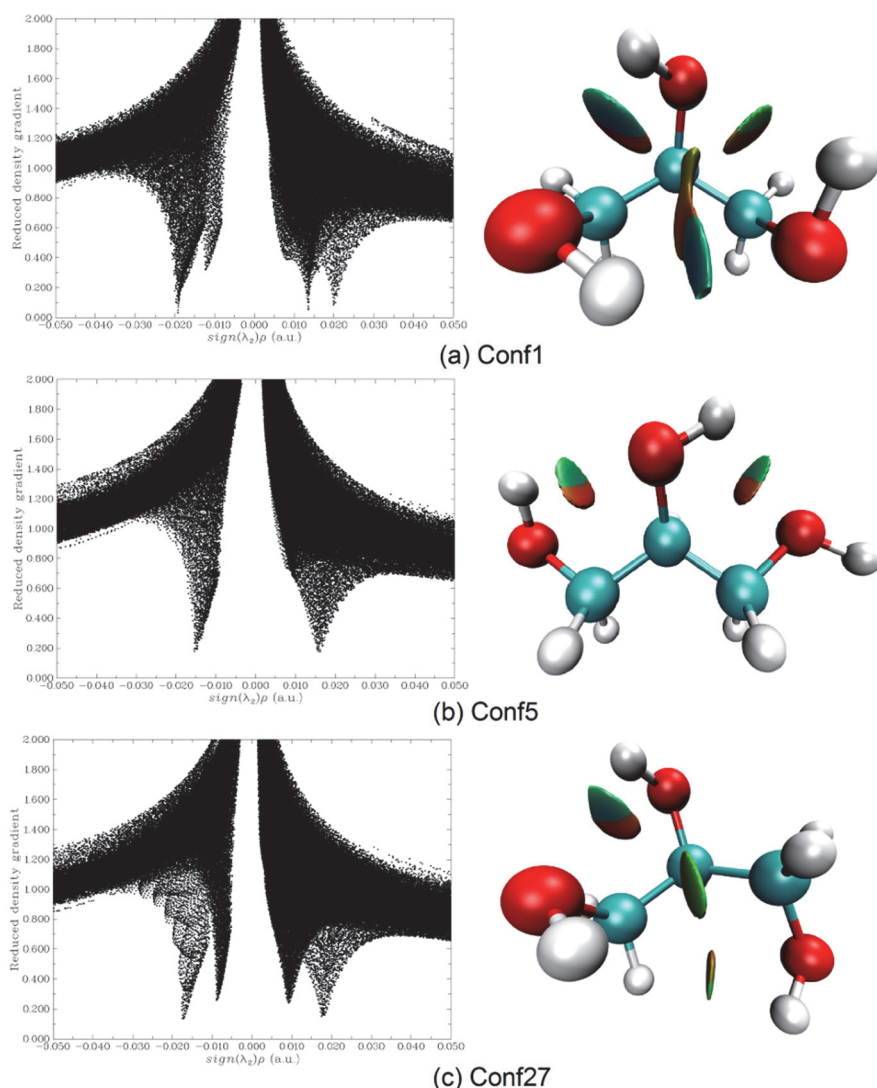


图7 甘油分子三种构象(Conf1、Conf5、Conf27)的RDG散点图和NCI图

### 3 结语

本实验在M06-2X/def2-TZVP理论水平上对甘油分子的构象进行优化筛选，结合势能面扫描，比较其构象结构与能量的差异。选择具有代表性的3个构象分子(Conf1、Conf5、Conf27)，计算其理论模拟的红外和拉曼光谱，与实验测得红外和拉曼光谱进行对比，发现甘油分子最稳定的构象为形成分子内三氢键的构象Conf1，红外和拉曼光谱中 $-OH$ 谱峰的红移证明了氢键的形成。利用IRI、NCI

对比分析了各个构象中的弱相互作用,发现甘油的分子内的两端羟基形成的氢键的强度大于邻位羟基形成的氢键强度,揭示了甘油分子构象与能量的关系,确定了甘油在室温下的稳定构象为形成分子内三氢键的构象。通过本实验锻炼了本科生的实验动手能力和理论计算结合解决问题的能力,进一步加深了学生对利用实验和理论计算方法确定甘油分子室温构象的理解。

## 参 考 文 献

- [1] Birshtein, T. M. *Polym. Sci. Ser. A* **2019**, 61 (6), 789.
- [2] Weinhold, F. *Nature* **2001**, 411 (6837), 539.
- [3] Böhm, H.-J. *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **1996**, 10 (4), 265.
- [4] Böhm, H.-J. *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **1994**, 8 (3), 243.
- [5] Morgan, K. M.; Baraban, J. H. *J. Org. Chem.* **2024**, 89 (3), 1769.
- [6] Senent, M. L.; Smeyers, Y. G.; Domínguez-Gómez, R.; Villa, M. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112 (13), 5809.
- [7] Scheiner, S.; Seybold, P. G. *Struct. Chem.* **2009**, 20 (1), 43.
- [8] Gardner, E. A.; Nevarez, A.; Garbalena, M.; Herndon, W. C. *J. Mol. Struct.* **2006**, 784 (1), 249.
- [9] Benmore, C. J.; Loh, Y. L. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112 (13), 5877.
- [10] Kahn, K.; Bruice, T. C. *ChemPhysChem* **2005**, 6 (3), 487.
- [11] Ning, C. G.; Luo, Z. H.; Huang, Y. R.; Hajgató, B.; Morini, F.; Liu, K.; Zhang, S. F.; Deng, J. K.; Deleuze, M. S. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2008**, 41 (17), 175103.
- [12] Guvench, O.; MacKerell, A. D. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110 (32), 9934.
- [13] Callam, C. S.; Singer, S. J.; Lowary, T. L.; Hadad, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123 (47), 11743.
- [14] Grimme, S. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, 1 (2), 211.
- [15] Grimme, S.; Hansen, A.; Brandenburg, J. G.; Bannwarth, C. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (9), 5105.
- [16] Nazarski, R. B.; Wałejko, P.; Witkowski, S. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14 (11), 3142.
- [17] Ganesan, M.; Vedamanickam, N.; Paranthaman, S. *J. Theor. Comput. Chem.* **2018**, 17 (1), 1850009.
- [18] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. *Gaussian 09*, Revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2013.
- [19] Lu, T. Molclus program Version 1.12. [2024-06-07]. <http://www.keinsci.com/research/molclus.html>
- [20] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41 (2), 157.
- [21] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 120 (1), 215.
- [22] Armstrong, A.; Boto, R. A.; Dingwall, P.; Contreras-García, J.; Harvey, M. J.; Mason, N. J.; Rzepa, H. S. *Chem. Sci.* **2014**, 5 (5), 2057.
- [23] Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7 (18), 3297.
- [24] Zheng, J.; Xu, X.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2011**, 128 (3), 295.
- [25] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
- [26] Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. *GaussView*, Version 5; Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS, USA, 2009.
- [27] Lu, T.; Chen, Q. *Chem. Methods* **2021**, 1 (5), 231.
- [28] Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sánchez, P.; Contreras-García, J.; Cohen, A. J.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (18), 6498.
- [29] Lu, T.; Chen, F. *J. Comput. Chem.* **2012**, 33 (5), 580.
- [30] Bala, A. M.; Killian, W. G.; Plascencia, C.; Storer, J. A.; Norfleet, A. T.; Peereboom, L.; Jackson, J. E.; Lira, C. T. *J. Phys. Chem. A* **2020**, 124 (16), 3077.
- [31] Katsu, S.; Ito, S.; Yoshimura, N.; Takayanagi, M. *J. Solution Chem.* **2019**, 48 (11), 1564.
- [32] Mendelovici, E.; Frost, R. L.; Klopogge, T. *J. Raman Spectrosc.* **2000**, 31 (12), 1121.