

木榄醇手性光谱的密度泛函研究*

莽朝永^{1)†} 苟高章¹⁾ 刘彩萍²⁾ 吴克琛²⁾

1) (大理学院生命科学与化学学院东喜马拉雅资源与环境研究所,大理 671000)

2) (中国科学院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室,福州 350002)

(2010年5月26日收到;2010年7月13日收到修改稿)

手性光学理论研究有助于解释手性分子的旋光机理和设计新的手性药物. 采用 B3LYP 方法, 计算了木榄醇 A—C 的旋光度和圆二色谱. 从分子结构、正则振动和电子结构方面, 探索了分子手性微观起源, 分析了旋光度和电子圆二色谱的溶剂效应. 表明 OH 的引入可调节分子的手性, 甲基和苯环加强了分子的手性. 发生在手性骨架上的振动和电子跃迁, 加强了分子的手性. 溶剂效应减小旋光度、削弱电子圆二色谱.

关键词: 木榄醇, 光学活性, 密度泛函理论, 圆二色谱

PACS: 31.15. ee, 31.70. Dk, 33.55.+ b

1. 引言

手性光学理论研究在手性药物和手性纳米分子器件的设计中, 具有指导作用. 一对手性旋光异构体具有不同的手性光学性质, 如旋光度 (optical rotation, OR) 和圆二色 (circular dichroism, CD) 谱等. 手性光谱技术不但是确定手性分子空间构象的有力工具, 而且是追踪不对称反应的必要手段. 由于 CD 谱对分子基团的空间取向非常敏感, 能够提供手性分子的三维结构信息, 已逐渐成为探索手性分子空间绝对构型的有力工具.

2005 年, 从厦门岸边木榄树中分离出三种具有新颖骨架结构的化合物木榄醇 A—C (bruguierols A—C) (图 1), 并发现木榄醇 C 具有抗革兰氏菌活性^[1], 激发了实验合成的兴趣^[2-5]. 如图 1 所示, 木榄醇 A—C 的分子结构由两个骨架组成, 一个是苯环非手性骨架, 另一个是含有氧桥的手性骨架.

采用梯度校正的密度泛函方法, 计算了 OR, 振动圆二色谱 (vibrational circular dichroism, VCD), 电子圆二色谱 (electronic circular dichroism, ECD) 谱, 以及 OR, ECD 谱在甲醇、氯仿中的溶剂效应.

2. 计算方法

由于计算机技术的快速发展, 量子理论工作者能够采用密度泛函理论 (DFT) 方法^[6] 来计算分子 VCD 谱^[7-9]、采用含时密度泛函理论 (TD-DFT) 方法^[10-12] 来计算分子的 ECD 谱^[13-15]. 在本工作中, 采用梯度校正的 DFT 方法和杂化的 B3LYP 函数^[16,17], 结合全电子 6-311 ++ G ** 扩展基组^[18-21], 优化了木榄醇 A—C 的分子结构, 计算了 OR, IR 谱和 VCD 谱. 在 TD-B3LYP/6-311 ++ G ** 理论水平上, 计算了 UV 和 ECD 谱. 采用 SCRF (self-consistent reaction field) 方法^[22,23], 结合 PCM (polarized continuum model) 模型^[22,23], 在 B3LYP/6-311 ++ G ** 理论水平上, 计算了木榄醇在甲醇和氯仿中的 OR 和 ECD 谱. 所有计算工作采用 Gaussian 03 程序^[24] 完成. 计算中, 采用了紧缩的 SCF (self-consistent field) 收敛标准和 GIAO (gauge-invariant atomic orbitals) 算法^[25,26].

根据计算的振动吸收频率、红外强度和振动旋转强度 (vibrational rotatory strength, R_v), 拟合了具有罗伦兹 (Lorentzian) 线形谱带特征的 IR 和 VCD 谱. 采用计算的电子跃迁吸收波长、跃迁偶极强度和电子旋转强度 (electronic rotatory strength, R_e), 拟

* 云南省教育厅基金 (批准号: 07Z11621) 大理学院引进人才科研启动基金 (批准号: KY421040) 资助的课题.

† E-mail: cymang@gmail.com

合了 UV 和 ECD 谱.

根据电磁场理论^[27], 当一束平面偏振光通过手性物质时, 手性物质分子对平面偏振光的左旋圆偏振光和右旋圆偏振光的吸收不同, 产生圆二色性. 在 VCD 谱中, 纵坐标摩尔吸光系数差 $\Delta\varepsilon(\nu)$ 为

$$\Delta\varepsilon(\nu) = 4.35 \times 10^{38} \nu \sum R_j f_j(\nu_j), \quad (1)$$

其中 $f_j(\nu_j)$ 是归一化的罗伦兹峰型函数, ν 表示入射光频率. R_j 表示在频率为 ν_j 时, 电子从振动能级 g 跃迁到振动能级 j 时的旋转强度, 数值上等于振动电偶极矩 $\langle g | \mu_{el} | j \rangle$ 和振动磁偶极矩 $\langle j | \mu_{mag} | g \rangle$ 点积的虚部,

$$R_j = \text{Im}[\langle g | \mu_{el} | j \rangle \langle j | \mu_{mag} | g \rangle], \quad (2)$$

其中 μ_{el} 和 μ_{mag} 分别为振动电偶极和振动磁偶极矩算符. 在定核波函数近似下, 通过计算原子位移引起的分子的线性电子振荡和有角度的磁振荡, 得到 R_j . 采用 R_j 对振动频率作图得 VCD 谱(振动基频已采用 0.962 因子校正). 在 VCD 谱中, 正的 R_j 表示正 Cotton 效应, 负的 R_j 表明负 Cotton 效应.

在 ECD 谱中, 纵坐标为摩尔吸光系数差 $\Delta A = A_L - A_R$, 或 $\Delta\varepsilon = \varepsilon_L - \varepsilon_R$. 采用 R_e 表示电子从基态跃迁到激发态的旋转强度, 数值上等于电偶极矩矢量 (μ_{ge}) 和磁偶极矩矢量 (m_{ge}) 点积的虚部^[28],

$$R_e = \text{Im}[\langle g | \mu_{ge} | e \rangle \langle e | m_{ge} | g \rangle], \quad (3)$$

采用旋转强度 R_e 对吸收波长 λ 作图, 得到分子的 ECD 谱. 正的吸收是正 Cotton 效应, 负的吸收是负 Cotton 效应.

电子旋光张量 β 是电子旋光强度 R_e , 入射光频率 (ω), 电子跃迁频率 (ω_e) 的函数^[29,30]. 实验上不

容易测定 β 的数值, 需要换算成易于测定的比旋度 ($[\alpha]_\omega$).

$$\beta(\omega) = \frac{2c}{3} \sum \frac{R_e}{\omega_e^2 - \omega^2}, \quad (4)$$

$$[\alpha]_\omega = 7200 \frac{\omega^3 N_A}{c^2 M} \beta(\omega). \quad (5)$$

上述方程中各符号的意义, 可参考文献[31, 32]. 表 1—3 中列出了计算结果, 拟合的圆二色谱表示在图 2, 3 和 5 中, 图 4 描绘了木榄醇 A 的前线分子轨道.

3. 结果与讨论

3.1. 旋光度

如图 1, 根据文献[5]的原子标记法, 木榄醇 A 的苯环 C6 上带有一个 OH, 木榄醇 B 的苯环 C6 和 C7 位上各有一个 OH, 木榄醇 C 的苯环 C6 和 C8 位上各有一个 OH. 其中, 木榄醇 B 的两个 OH 形成分子内氢键, 木榄醇 C 苯环 C8 上的 OH 与手性骨架 C1 上的 CH₃ 取代基形成分子内氢键. 根据实验, 天然木榄醇 A—C 的 $[\alpha]_D$ 是正值, 分别为 +14.4°, +8.9° 和 +4.0°^[1]. 此外, 合成的木榄醇 A 的旋光度为 +14.5°^[5], 合成的木榄醇 C 的旋光度是 +4.2°^[3], 合成的木榄醇 A 的对映体, 旋光度为 -19.8°.

在表 1 中, 计算的 $[\alpha]_D$ 数值均大于实验值. 从定性的角度看, 计算的 1S, 3R-木榄醇的旋光度, 符号与实验一致. 溶剂效应(solvent effect)大幅度地导致旋光度的减小.

表 1 旋光度的计算值和实验值

		计算值		MeOH		CHCl ₃			
		$[\alpha]_0$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_0$	$[\alpha]_D$	实验值	$[\alpha]_0$	$[\alpha]_D$	实验值
A	1S,3R	+72	+83	+44	+63	+14.4 ^[1]	+50	+65	+14.5 ^[5]
	1R,3S	-72	-83	-44	-63		-50	-65	-19.8 ^[2]
B	1S,3R	+54	+67	+31	+52	+8.9 ^[1]	+34	+52	
C	1S,3R	+37	+40	+33	+24	+4.0 ^[1] ; +4.2 ^[4]	+29	+28	
D	1S,3R	+62	+71						
E	1S,3R	+4	+8						
F	1S,3R	+4	+6						

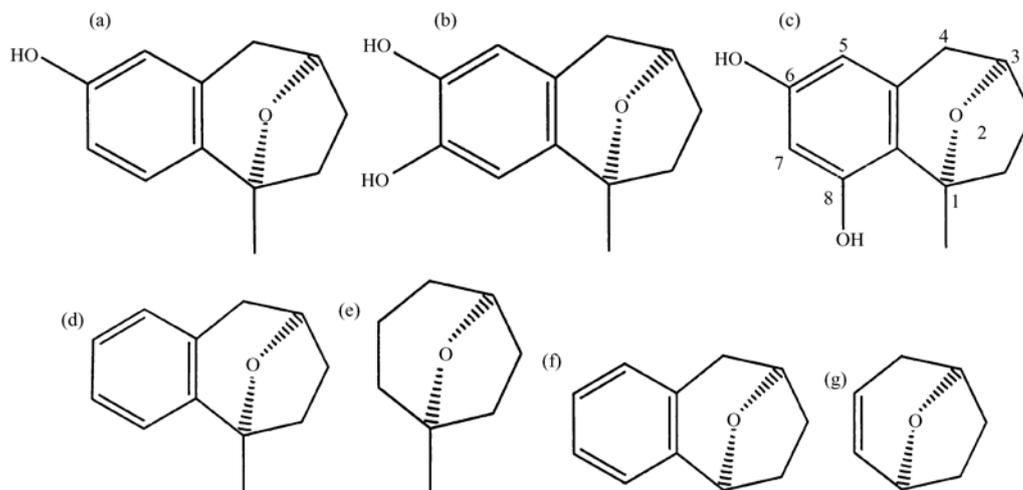


图1 天然木榄醇 A—C 的分子结构(+)木榄醇(a)A;(b)B;(c)C;和模型分子(d)D;(e)E;(f)F

根据图 1 和表 1,从分子结构分析,与分子 D 比较,由于木榄醇 A 引入了一个 OH,旋光度大了约 10° . 在木榄醇 B 和 C 中,第二个 OH 的引入大幅度地降低了旋光度. 旋光度数值可通过 OH 取代来调控.

由于手性环上甲基的引入,能够容纳更多的电荷,加强了分子的手性特征,增大了旋光度. 分子 D 的旋光度比分子 F 的旋光度大了约 10 倍. 此外,由于苯环的引入,降低了跃迁能,有利于增大旋光度,分子 D 的旋光度也大约是分子 E 的旋光度的 10 倍.

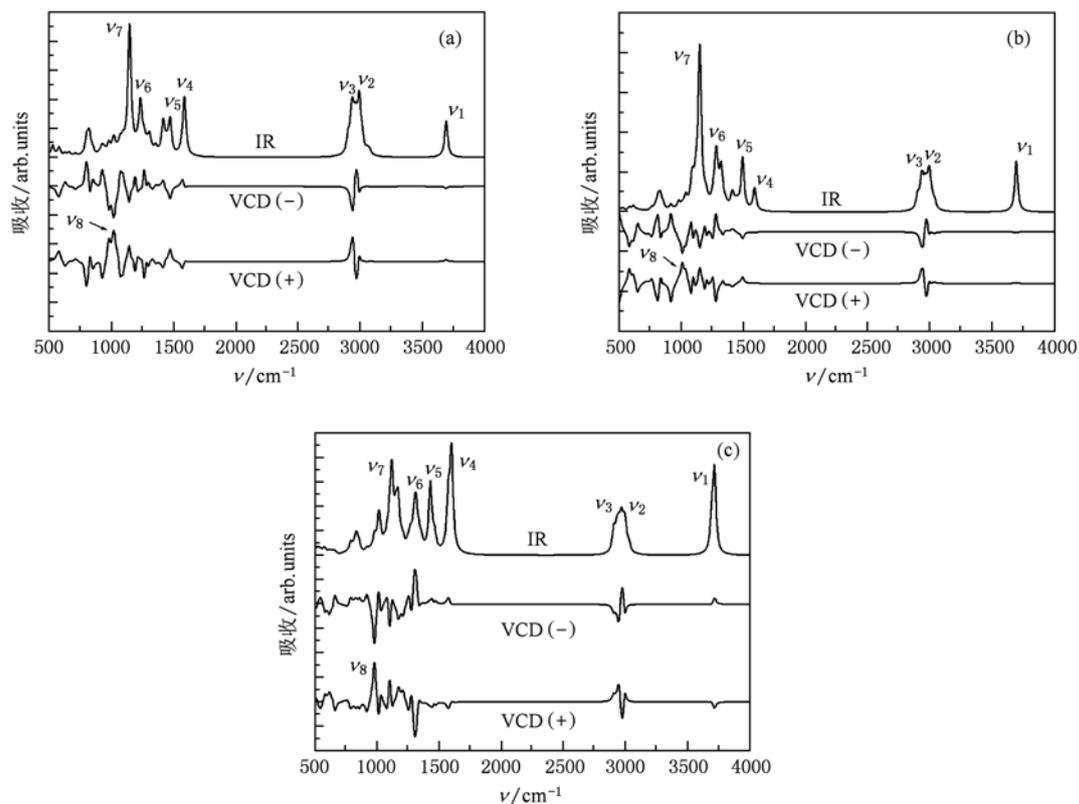


图2 计算的木榄醇的 IR 光谱和 VCD 光谱(木榄醇(a)A;(b)B;(c)C)

3.2. VCD 谱

VCD 谱的计算结果见表 2 和图 2. 采用符号来标识(+)木榄醇 A 的 IR 谱的 7 个强峰. ν_1 峰源于 OH 伸缩振动, 由于 OH 远离分子手性骨架, 红外强度 I 较大, 旋转强度 R_j 很小, 因此, 在 IR 谱中有一个中强的吸收峰, 在 VCD 谱中吸收峰很弱. ν_2 和 ν_3 峰源于相距很近的一组振动吸收的贡献, 归属到手性骨架上的 CH 伸缩, 分别呈现较强的负和正 Cotton 效应. ν_4 是苯骨架伸缩, 具有较大的 IR 活性, 由于不是手性骨架的振动, VCD 活性很小.

ν_{5-6} 也是苯骨架的伸缩, IR 谱的吸收峰较强, 而 VCD 谱的吸收峰很弱. ν_7 源于苯环上的 OH 弯曲振动, 在 IR 谱中, 是最强吸收峰. 由于 OH 远离手性骨架, 在 VCD 谱中, 只出现一个中强的吸收峰. 在 VCD 谱中, 最强的 ν_8 峰具有正 Cotton 效应, 主要源于手性骨架的伸缩振动, 在 IR 谱中吸收峰较弱. 因此, 可得出这样的结论: 发生在手性骨架上的振动, 可能在 VCD 谱中出现强吸收峰, 但在 IR 谱中可能吸收峰很弱或没有吸收峰; 远离手性中心的振动, 在 IR 谱可能出现强吸收峰, 但在 VCD 谱可能没有重要的吸收峰.

表 2 红外振动谱和振动圆二色谱

木榄醇	模式	ν/cm^{-1}	$I/(\text{km}/\text{mol})$	$R_j/10^{-44}(\text{esu}^2 \cdot \text{cm}^2)$	归属	模式	ν/cm^{-1}	$I/(\text{km}/\text{mol})$	$R_j/10^{-44}(\text{esu}^2 \cdot \text{cm}^2)$	归属
A	ν_1	3690	63	+3	$\sigma(\text{OH})$	ν_5	1470	58	+22	$\sigma_s(\text{C}=\text{C})$
	ν_2	2995	29	-17	$\sigma_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	ν_6	1230	80	+2	$\delta(\text{C}=\text{CH})$
	ν_3	2942	37	+45	$\sigma_s(\text{CH}_2)$	ν_7	1143	144	+51	$\delta(\text{COH})$
	ν_4	1585	98	+7	$\sigma_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$	ν_8	1019	22	+39	$\sigma(\text{CO})$
B	ν_1	3693	96	+3	$\sigma(\text{OH})$	ν_5	1489	132	+16	$\sigma_s(\text{C}=\text{C})$
	ν_2	2996	30	-15	$\sigma_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	ν_6	1275	105	-63	$\delta(\text{C}=\text{CH})$
	ν_3	2943	35	+40	$\sigma_s(\text{CH}_2)$	ν_7	1146	173	+69	$\sigma(\text{COH})$
	ν_4	1586	34	-3	$\sigma_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$	ν_8	1005	6	+54	$\sigma(\text{CO})$
C	ν_1	3713	163	-14	$\sigma(\text{OH})$	ν_5	1424	131	-2	$\sigma_s(\text{C}=\text{C})$
	ν_2	2975	9	-42	$\sigma_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	ν_6	1310	79	-45	$\delta(\text{C}=\text{CH})$
	ν_3	2944	34	+41	$\sigma_s(\text{CH}_2)$	ν_7	1115	146	-35	$\delta(\text{COH})$
	ν_4	1594	200	+3	$\sigma_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$	ν_8	1098	49	+69	$\sigma(\text{CO})$

注: 计算值在 B3LYP/6-311 + + G * * 水平上获得. 符号 σ 表示伸缩模式, σ_{as} 是不对称伸缩, σ_s 是对称伸缩, δ 是弯曲模式.

(+)木榄醇 B 的光谱如图 2(b) 和表 2 所示, 光谱归属与 (+)木榄醇 A 相似. ν_1 峰包含了两个 OH 的伸缩, 由于远离手性中心, 在 VCD 谱吸收峰很弱. ν_2 和 ν_3 峰源于手性骨架上的 CH 伸缩, 呈现负和正 Cotton 效应. ν_7 是苯环 C6 上 OH 弯曲, IR 谱的吸收峰

最强, 但 VCD 谱的吸收峰很弱. ν_8 源于手性骨架伸缩, IR 峰很弱, 但 VCD 峰具有最强的正 Cotton 效应.

在图 2(c) 中和表 2 中, (+)木榄醇 C 的 ν_1 峰主要由 3712 和 3691 cm^{-1} 的两个 OH 伸缩振动跃迁组成, 实验值^[1] 是 3735 和 3633 cm^{-1} . ν_{2-3} 峰处于 2975

表 3 紫外吸收谱和电子圆二色谱的计算值

	能带 I				能带 II				能带 III			
	λ/nm	f	R_e	归属	λ/nm	f	R_e	归属	λ/nm	f	R_e	归属
A	257	0.04	+0.8	$S_0 \rightarrow S_1$	208	0.02	+11	$S_0 \rightarrow S_9$	186	0.12	+25	$S_0 \rightarrow S_{21}$
				$H(\pi_\sigma)$				$H(\pi_\sigma)$				$H(\pi_\sigma)$
				$\rightarrow L(\pi^*)$				$\rightarrow L + 6(\pi_\sigma^*)$				$\rightarrow L + 10(\sigma^*)$
B	269	0.05	+4	$S_0 \rightarrow S_1$	227	0.01	+6	$S_0 \rightarrow S_6$	192	0.18	+33	$S_0 \rightarrow S_{23}$
				$H(\pi_\sigma)$				$H(\pi_\sigma)$				$H - 1(\pi)$
				$\rightarrow L(\pi^*)$				$\rightarrow L + 5(\sigma^*)$				$\rightarrow L + 4(\pi_\sigma^*)$
C	256	0.02	+0.3	$S_0 \rightarrow S_1$	228	0.002	-4	$S_0 \rightarrow S_6$	191	0.08	-10	$S_0 \rightarrow S_{18}$
				$H(\pi_\sigma)$				$H(\pi_\sigma) \rightarrow$				$H(\pi_\sigma)$
				$\rightarrow L(\pi_\sigma^*)$				$L + 4(\sigma^*)$				$\rightarrow L + 10(\sigma^*)$

注: 计算值在 TD- B3LYP/6-311 + + G * * 水平上获得, 波长 λ 的单位是 nm, 电子旋转强度 R_e 采用长向元, 单位是 $10^{-40} \text{G} (1 \text{G} = 10^{-4} \text{T})$.

和 2944 cm^{-1} (实验值 2923 和 2854 cm^{-1}), 源于手性骨架上的 CH 伸缩, 呈现负和正 Cotton 效应. ν_4 是苯环伸缩, 处于 1594 cm^{-1} 处 (实验值 1608 cm^{-1}), IR 活性最大, 由于振动远离手性中心, R_j 很小. ν_8 峰是手性骨架伸缩, 位于 1098 cm^{-1} 附近 (实验值 1028 cm^{-1}), 在 IR 谱中吸收峰较弱, 在 VCD 谱中, 具有最强的正 Cotton 效应. 总之, 发生在手性骨架上的振动,

在 VCD 谱会呈现强吸收峰.

3.3. ECD 谱

计算的 UV 谱和 ECD 谱见表 3 和图 3, 木榄醇 HOMO 和 LUMO 分子轨道见图 4. 把 ECD 谱分成 3 个吸收带, 第 I 能带很弱, 第 II 能带比第一能带强, 但比第 III 能带弱.

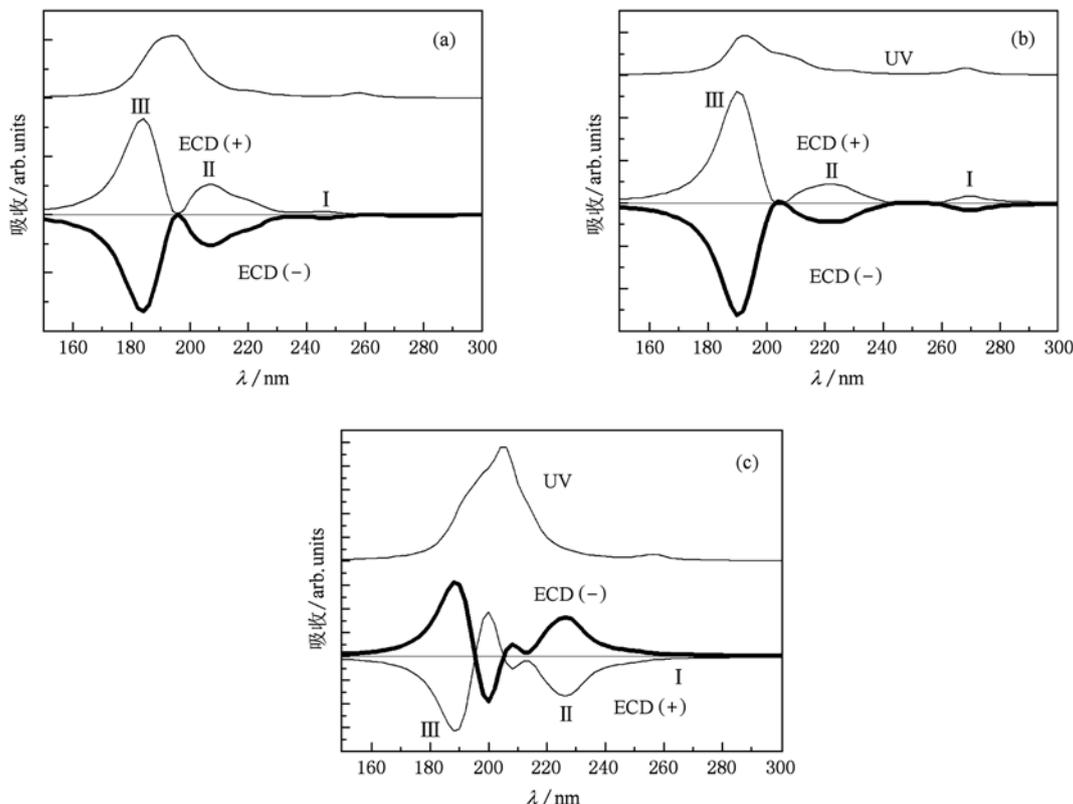


图 3 计算的木榄醇的 UV 光谱和 ECD 谱(木榄醇(a)A;(b)B;(c)C)

第 I 能带: 在 UV 谱中呈现清晰的吸收峰, 起源于 $S_0 \rightarrow S_1$ 的电子跃迁, 归属到 HOMO \rightarrow LUMO 电子跃迁. 在图 4 中, 由于 HOMO 的电荷密度遍布整个分子骨架, 而 LUMO 的电荷密度主要集中在苯环上 (π^*). 因此, 电子跃迁导致了电子从手性骨架到非手性骨架转移 ($\pi_\sigma \rightarrow \pi^*$). 这个能带 ECD 谱中, 除了木榄醇 B 吸收峰较强外, 木榄醇 A 和木榄醇 C 的吸收峰非常弱.

在 (+) - 木榄醇 A 的 ECD 谱中 (图 3(a)), 第 II 和第 III 能带呈现两个强的正 Cotton 效应. 第 II 能带源于 $S_0 \rightarrow S_9$ 的电子跃迁, 由 HOMO (π_σ) \rightarrow LUMO + 6 (π^*) 电子跃迁所致. 第 III 能带主要源于 $S_0 \rightarrow S_{21}$ 电子跃迁, 是 HOMO (π_σ) \rightarrow LUMO + 10 (σ^*) 电子跃迁所致, 电子跃迁发生在整个分子骨架上, 是最强的吸收峰. 在 UV 谱中, 最强的吸收峰位于 198 nm 处, 但

在 ECD 谱中, 相应位置的没有吸收峰. 电子跃迁主要发生在苯骨架上 ($\pi \rightarrow \pi^*$), 缺乏非对称性.

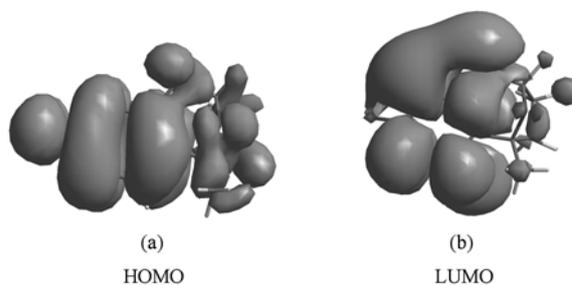


图 4 木榄醇 A 的前线分子轨道

在 (+) - 木榄醇 B 的 ECD 谱中 (图 3(b)), 第 II 和 III 能带也是正 Cotton 效应. 第 II 能带由 $S_0 \rightarrow S_9$ 的电子跃迁所致, 即 HOMO (π_σ) \rightarrow LUMO + 5 (σ^*), 电子

从苯骨架转移到手性骨架上. 第 III 能归属到 $S_0 \rightarrow S_{23}$ 电子跃迁, 即 $\text{HOMO} - 1 (\pi) \rightarrow \text{LUMO} + 6 (\pi^*)$, 电子跃迁引起电子从苯骨架到手性骨架的转移.

与 (+) 木榄醇 A 和 B 不同, 在 (+) 木榄醇 C 的 ECD 谱中 (图 3(c)), 第 II 和第 III 能带是负 Cotton 效应. 第 II 能带源于 $S_0 \rightarrow S_6$ 电子跃迁, 即 $\text{HOMO} (\pi_\sigma) \rightarrow \text{LUMO} + 6 (\sigma^*)$, 是手性骨架到苯环的电子转移跃迁所致. 第 III 能带由 $S_0 \rightarrow S_{18}$ 的电子跃迁产生, 即 $\text{HOMO} (\pi_\sigma) \rightarrow \text{LUMO} + 10 (\sigma^*)$. 在 UV 谱中, 在 205 nm 处具有最强的吸收峰, 电子跃迁主要发生在苯环上 ($\pi \rightarrow \pi^*$). 在 ECD 谱中, 出现一个弱的负 Cotton 效应. 在 200 nm 附近, 出现一个较强的正

Cotton 效应.

总之, 如果电子跃迁主要发生在非手性的苯环上, UV 谱会有较强的吸收峰, 而 ECD 谱的吸收峰可能会很小. 如果电子跃迁主要发生在手性骨架上, ECD 谱会有较强的吸收峰.

图 5 表明了 (+) 木榄醇 A—C 的 ECD 谱的溶剂效应. 一方面, 溶剂效应导致了较低能吸收峰的蓝移, 增加了跃迁能 (ω_e), 从而增大了 $(\omega_e^2 - \omega^2)$ 数值 (由于 $\omega_e > \omega$). 另一方面, 溶剂效应总体上降低了吸收峰的强度, 即旋转强度 R_e (实际上, $\sum R_e$ 在溶剂中的数值总是小于在气相中的数值). 根据方程 (4) 和 (5), 正如表 1 所示, 溶剂效应会减小旋光度.

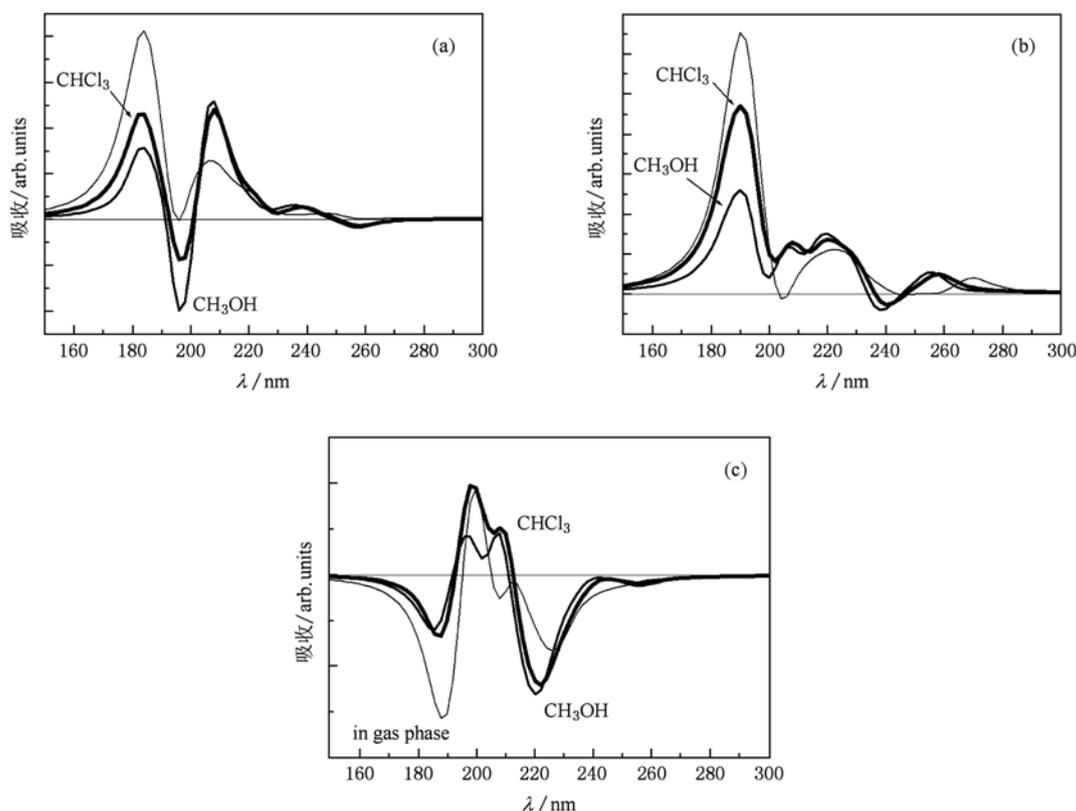


图 5 计算的木榄醇的 ECD 光谱((+)木榄醇(a)A;(b)B;(c)C)

4. 结 论

近年来, CD 谱已成为研究不对称分子的结构与光谱关系的有力工具^[33,34], 在追踪不对称催化反应、标识手性药物的合成、分析手性药物的成分等方面, 具有重要应用.

分子结构分析表明, 苯环和甲基加强了分子的手性, OH 的引入可调制分子的手性. 正则振动模式

分析表明发生在手性骨架上的振动, 在 IR 谱中可能吸收峰较弱, 在 VCD 谱可能产生强吸收峰. 木榄醇的手性, 与分子中原子振动的非对称性相关. 分子轨道分析表明, 发生在手性骨架上的电子跃迁, 会在 ECD 谱产生强吸收峰, 发生在非手性的苯骨架上的电子跃迁, 会在 UV 谱中产生强吸收峰. 木榄醇的手性, 起源于电子跃迁的非对称性. 溶剂效应降低了旋光度. 总体上, 也减小了 ECD 谱的吸收峰强度.

- [1] Han L, Huang X, Sattler I, Moellmann U, Lin W, Grabley S 2005 *Planta Med.* **71** 160
- [2] Ramana C V, Salian S R, Gonnade R G 2007 *Eur. J. Org. Chem.* 5483
- [3] Solorio D M, Jennings M P 2007 *J. Org. Chem.* **72** 6621
- [4] Wu J Z, Zhen Z B, Zhang Y H, Wu Y K 2008 *Acta Chim. Sin.* **66** 2138 (in Chinese). [吴建忠、甄志彬、张奕华、伍贻康 2008 化学学报 **66** 2138]
- [5] Francisco J F, Amadeo F, Deniz C, Felix R 2009 *J. Org. Chem.* **74** 932
- [6] Parr R G, Yang W 1989 *Density-functional theory of atoms and molecules* (Oxford Univ. Press, Oxford)
- [7] Freedman T B, Cao X, Oliveira R V, Cass Q B, Nafie L A 2003 *Chirality* **15** 196
- [8] Aamouche A, Devlin F J, Stephens P J, Drabowicz J, Bujnicki B, Mikolajczyk M 2000 *Chem. Eur. J.* **6** 4479
- [9] Stephens P J, Devlin E J, Schurch S, Hulliger J 2008 *Theor. Chem. Account* **119** 19
- [10] Bauernschmitt R, Ahlrichs R 1996 *Chem. Phys. Lett.* **256** 454
- [11] Casida M E, Jamorski C, Casida K C, Salahub D R 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 4439
- [12] Stratmann R E, Scuseria G E, Frisch M J 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 8218
- [13] Helgaker T, Jørgensen P 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 2595
- [14] Bak K L, Jørgensen P, Helgaker T, Ruud K, Jensen H J A 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 8873
- [15] Autschbach J, Ziegler T, van Gisbergen S J A, Baerends E J 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 6930
- [16] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098
- [17] Lee B, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [18] Ditchfield R, Hehre W J, Pople J A 1971 *J. Chem. Phys.* **54** 724
- [19] Hehre W J, Ditchfield R, Pople J A 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 2257
- [20] McLean A D, Chandler G S 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 5639
- [21] Krishnan R, Binkley J S, Seeger R, Pople J A 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 650
- [22] Miertus S, Scrocco E, Tomasi J 1981 *Chem. Phys.* **55** 117
- [23] Mennucci B, Tomasi J 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 5151
- [24] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Montgomery J A, Vreven Jr T, Kudin K N, Burant J C, Millam J M, Iyengar S S, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson G A, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox J E, Hratchian H P, Cross J B, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Ayala P Y, Morokuma K, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Zakrzewski V G, Dapprich S, Daniels A D, Strain M C, Farkas O, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Ortiz J V, Cui Q, Baboul A G, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Gonzalez C, Pople J A 2003 *Gaussian 03* (Revision B.05) Gaussian Inc., Pittsburgh P A
- [25] McWeeny R 1962 *Phys. Rev.* **126** 1028
- [26] Wolinski K, Hilton J F, Pulay P 1990 *J. Am. Chem. Soc.* **112** 8251
- [27] Stephens P J, Lowe M A 1985 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **36** 213
- [28] Moscovitz A 1962 *Adv. Chem. Phys.* **4** 67
- [29] SImonato J P, Pecaat J, Marchon J C 1998 *J. Am. Chem. Soc.* **120** 7363
- [30] Toronto D, Aarrazin F, Pecaat J, Marchon J C, Shang M, Scheidt W R 1998 *Inorg. Chem.* **37** 526
- [31] Mang C Y, Zhao X, Liu C P, Wu K C 2008 *Acta Chim. Sin.* **66** 195 (in Chinese) [莽朝永、赵霞、刘彩萍、吴克琛 2008 化学学报 **66** 195]
- [32] Mang C Y, Li Z G, Wu K C 2010 *Chin. Phys. B* **19** 043601
- [33] Yang G C, Wang L, Yang G Z 2003 *Chin. Phys.* **12** 1096
- [34] Chen L J, Yao B L, Han J H, Gao P, Chen Y, Wang Y L, Lei M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5571 (in Chinese) [陈利菊、姚保利、韩俊鹤、郜鹏、陈懿、王英利、雷铭 2008 物理学报 **57** 5571]

Density functional study on chirospectra of bruguierols *

Mang Chao-Yong^{1)†} Gou Gao-Zhang¹⁾ Liu Cai-Ping²⁾ Wu Ke-Chen²⁾

1) (*Institute of Eastern-Himalaya Biodiversity Research, College of Life Science and Chemistry, Dali University, Dali 671000, China*)

2) (*State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China*)

(Received 26 May 2010; revised manuscript received 13 July 2010)

Abstract

The theoretical investigation of the chiral optics is induive to the elucidation of the optically rotational mechanism and the design of the novel chiral drugs. The optical rotation (OR), the vibrational circular dichroism (VCD), and the electronic circular dichroism (ECD) spectra of a series of newly-found bio-active molecules, bruguierols A—C, are calculated with the gradient-corrected density functional theory method. On the basis of molecular structure, normally vibrational modes and electronic structure, we explore the microscopic origin of molecular chirality and discuss the solvent effects of OR and ECD spectra. The results show that the introduction of OH modulates the molecular chirality. The methyl group and the phenyl group enhance the molecular chirality. The normal vibrations and the electronic transitions on the chiral skeleton play critical roles in producing the chiral spectra. The solvent effect decreases OR and weakens the ECD spectra.

Keywords: bruguierol, optical activity, density functional theory, circular dichroism

PACS: 31.15. ee, 31.70. Dk, 33.55.+ b

* Project supported by the Scientific Foundation of Education Department of Yunan Province, China (Grant No. 07z11621), the Innovation Foundation for New Researchers in Dali University (Grant No. KY421040).

† E-mail: cymang@gmail.com