

(R)-1,3 丁二醇的手性不对称性: 微分键极化率的研究*

沈红霞^{1)†} 吴国祯^{2)‡} 王培杰³⁾

1) (嘉兴学院生物与化学工程学院, 嘉兴 314001)

2) (低维量子物理国家重点实验室, 清华大学物理系, 北京 100084)

3) (北京市纳米光电子学重点实验室, 首都师范大学物理系, 北京 100048)

(2013年3月9日收到; 2013年4月13日收到修改稿)

本文从(R)-(-)-1,3-丁二醇((R)-(-)-1,3-Butanediol)的拉曼峰强和拉曼旋光峰强, 求得其键极化率和微分键极化率, 得出在拉曼过程中, 电荷主要沿H16(或H15)O6C3C2C1O5所形成的(六边)环向外围的OH键和CH键流动. 而此环内外化学键的微分键极化率的符号正好相反, 此意味着这个分子具有相当好的手性不对称性质.

关键词: 旋光拉曼, 键极化率, 微分键极化率, 1,3-丁二醇

PACS: 33.20.Fb, 33.55.+b, 33.70.-w

DOI: 10.7498/aps.62.153301

1 引言

构成生命体的有机分子很多都具有手性. 手性化合物由于其独特的光学活性, 广泛应用于医药、食品、化工、农药等领域, 手性药物成为近年来研究的热点和方向, 而光学纯醇类化合物是手性药物合成的重要中间体. (R)-1,3-Butanediol (BDO) 是其中重要的一种, 在抗生素、信息激素、脑保护等生物医学方面也有重要的作用^[1-3].

手性分子具有光学旋光性(optical activity), 在拉曼散射方面, 体现在手性分子的振动模对于左右圆偏振光散射具有不同的散射截面, 即手性分子对左、右圆偏振光的拉曼散射的强度不同, 这就是所谓的拉曼光活性(Raman optical activity, ROA)^[4,5]. 这个左、右圆偏振光不同的拉曼散射强度, 就称为拉曼旋光谱. 拉曼旋光谱的峰强非常小, 一般只有拉曼散射截面的万分之一而已. ROA谱峰强为左右圆偏振光强度之差, 因此ROA谱的强弱与其所对

应的Raman谱峰的强弱没有关系.

从本质上说, ROA的物理机理牵涉到分子内振动引致的电偶极与磁偶极过程和电四极矩过程的相互作用. 它蕴藏着比普通红外及拉曼光谱更为丰富的结构信息, 也因此, ROA是研究分子立体结构的有效手段, 其应用前景尤其体现在生物化学等领域^[6-8].

为得到ROA的信息, 关键的是分析拉曼和ROA谱峰的强度. 以下, 就介绍如何从拉曼和ROA峰强入手, 来求得键极化率和微分键极化率, 从而探讨手性分子的不对称的性质. 我们选择的分子是(R)-(-)-1,3-丁二醇((R)-1,3-Butanediol).

2 键极化率分析

从拉曼峰强分析得到键极化率是由吴等提出的^[9]. 拉曼峰强与 $\partial\alpha/\partial Q_j$ 相关, 这里 Q_j 是分子简正坐标, α 是分子的电极化率, 它是衡量电子受原子核束缚疏松程度的物理量, 并与电荷数量成正比.

* 国家自然科学基金(批准号: 21153001)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: shxalice@mail.zjxu.edu.cn

‡ 通讯作者. E-mail: wgz-dmp@tsinghua.edu.cn

我们的目标是, 在拉曼过程中, 从蕴含分子整体信息的 $\partial\alpha/\partial Q_j$ 来推导得到键上 (键内坐标为 S_k) 受扰动电荷密度信息的 $\partial\alpha/\partial S_k$. 为方便, 把 $\partial\alpha/\partial S_k$ 叫做键极化率.

Chantry 等提出^[10], 拉曼峰强 I_j 与其波数 ν_j 及 $\partial\alpha/\partial Q_j$ 相关,

$$I_j \propto I_0 \frac{(\nu_0 - \nu_j)^4}{\nu_j} (\partial\alpha/\partial Q_j)^2, \quad (1)$$

这里, I_0 是激光强度, ν_0 是激发光波数. 把 Q_j 变换到键坐标 S_k ,

$$S_k = \sum L_{kj} Q_j. \quad (2)$$

这样, 我们有

$$\pm\sqrt{I_j} \propto \sqrt{I_0} \frac{(\nu_0 - \nu_j)^2}{\sqrt{\nu_j}} \sum L_{kj} (\partial\alpha/\partial S_k), \quad (3)$$

并定义

$$a_{jk} = \frac{(\nu_0 - \nu_j)^2}{\sqrt{\nu_j}} L_{kj}. \quad (4)$$

同时, 只考虑相对的拉曼峰强和相对的键极化率, 这样就得到如下的矩阵方程:

$$\begin{bmatrix} P_1\sqrt{I_1} \\ P_2\sqrt{I_2} \\ \vdots \\ P_{3N-6}\sqrt{I_{3N-6}} \end{bmatrix} = [a_{jk}] \begin{bmatrix} \partial\alpha/\partial S_1 \\ \partial\alpha/\partial S_2 \\ \vdots \\ \partial\alpha/\partial S_{3N-6} \end{bmatrix}, \quad (5)$$

式中, P_j 为 +1 或 -1. 如果这些相符号可以确定的话, 对上面的矩阵方程求逆, 就可以求出键极化率. 为了确定相符号, 可以把不同相组 $\{P_j\}$ 代入, 计算得到 $\partial\alpha/\partial S_k$, 然后从物理思想的角度去排除不合适的 $\{P_j\}$ 组.

3 微分键极化率分析

我们用 I^R, I^L 分别代表右、左圆偏振光散射下的拉曼峰强. 从 ROA 的实验里, 我们有 $I_j^R + I_j^L = I_j$ 和 $I_j^R - I_j^L = \Delta I_j$ (ΔI_j 就是 ROA 峰强), 则

$$I_j^R = (I_j + \Delta I_j)/2, I_j^L = (I_j - \Delta I_j)/2. \quad (6)$$

因此, 我们有

$$\begin{bmatrix} \partial\Delta\alpha/\partial S_1 \\ \partial\Delta\alpha/\partial S_2 \\ \vdots \\ \partial\Delta\alpha/\partial S_t \end{bmatrix}$$

$$= [a_{jk}]^{-1} \begin{bmatrix} P_1(\sqrt{I_1^R} - \sqrt{I_1^L}) \\ P_2(\sqrt{I_2^R} - \sqrt{I_2^L}) \\ \vdots \\ P_t(\sqrt{I_t^R} - \sqrt{I_t^L}) \end{bmatrix}, \quad (7)$$

这里, $\Delta\alpha$ 被定义为 $\alpha^R - \alpha^L$, (在 $\partial\alpha^R/\partial S_k - \partial\alpha^L/\partial S_k$ 的定义下), 又考虑到

$$\sqrt{I_j^R} - \sqrt{I_j^L} \approx \Delta I_j / \sqrt{I_j}, \quad (8)$$

就可得

$$\begin{bmatrix} \partial\Delta\alpha/\partial S_1 \\ \partial\Delta\alpha/\partial S_2 \\ \vdots \\ \partial\Delta\alpha/\partial S_t \end{bmatrix} = [a_{jk}]^{-1} \begin{bmatrix} P_1(\Delta I / \sqrt{I_1}) \\ P_2(\Delta I / \sqrt{I_2}) \\ \vdots \\ P_t(\Delta I_t / \sqrt{I_t}) \end{bmatrix}. \quad (9)$$

因此, 只要能确定 $\{P_j\}$, 并从实验测得了拉曼和 ROA 的谱峰峰强, 则从 (9) 式, 我们就可求得 $\partial\Delta\alpha/\partial S_k$, 称之为微分键极化率, 这个分子参数对我们解释 ROA 光谱的物理机理是重要的.

4 实验和简正振动分析

R(-)-1,3-butanediol (R-1,3-BDO), 是一种无色无味透明液体. 购于 Aldrich Chemical Co. Ltd., 没有作进一步的纯化. Renishaw Invia Raman spectrometer 测量拉曼光谱, 50× 物镜完成背部散射, 半导体激光器, 激发波长 532 nm, 功率为 10.0 mW, 缝宽是 50 μm, 积分时间是 20 s. ROA 光谱测量采用 Biotool chiral RAMAN ROA 光谱仪, 激发波长 532 nm, 聚焦功率是 400 mW. 在 180° 实验设置条件下.

R-1,3-BDO 的结构可以通过 DFT B3LYP (采用 6-31+ 基组) 来优化取得. 分子结构和它的原子编号, 如图 1(a). 所测得的拉曼和 ROA 光谱见图 2, 图 3. 图中带符号 + 的是分析所用的高频谱峰, 带符号 * 的是分析所用的低频的拉曼和 ROA 谱峰. 拉曼强度、ROA 强度和简正分析所得的模式的势能分布, 列在表 1 里 (只列与下面讨论有关者). 由于 ROA 光谱仪只能覆盖在 1800 cm⁻¹ 以下, 对应的是 R-1,3-BDO 骨架部分的伸缩振动和弯曲振动, 因此对于 C-H 伸缩的高频部分则不作 ROA 方面的分析.

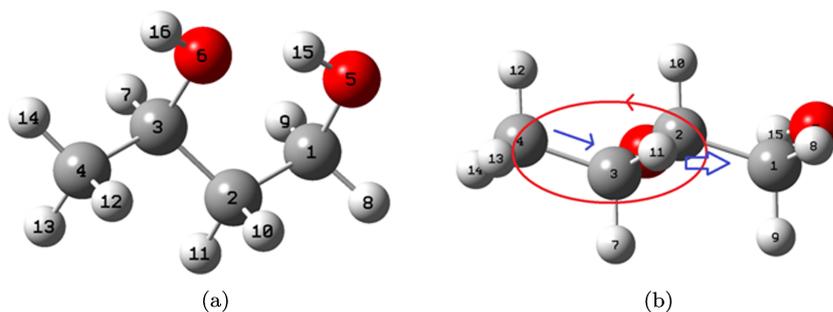


图1 R-1,3-BDO的(a)结构和它的原子编号(1-4为C, 5-6为O, 其余为H). (b)分子的另一取向, 大、小箭头分别示意H16(或H15)O6C3C2C1O5所形成的(六边)环上和C3-C4上的振动引致电偶极矩, 圆弧线为环上引致电偶极矩所诱导的磁场示意. 磁场和环上键的引致电偶极矩接近垂直, 而和C3-C4上的引致电偶极矩则接近于平行, 故它们的相互作用明显, 这导致C3-C4的微分键极化率比环上的都大, 并且反号

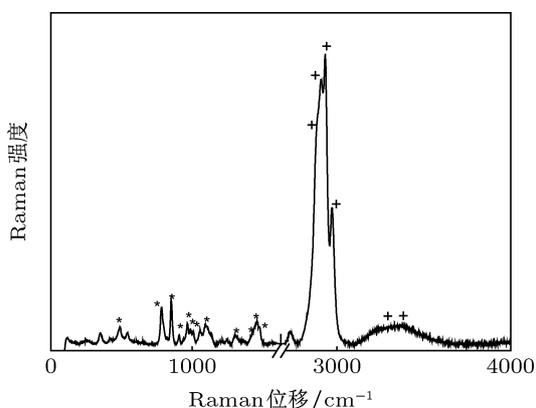


图2 R-1,3-BDO的拉曼光谱图(+和*是分别用来求取键极化率的高频和低频峰位)

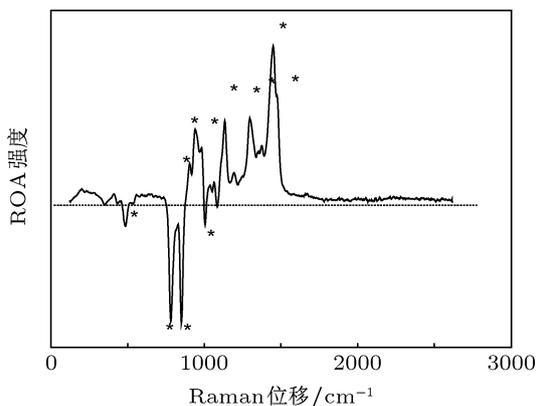


图3 R-1,3-BDO的ROA图. 带*的是用来求取微分键极化率的模式

动坐标(S19, S26, S28, S30, S32, S34, S37)来分析键极化率. 与这些内坐标联系的拉曼峰和ROA谱峰, 如图2和图3中的+, *所示. 所选取的局域对称坐标及内坐标的定义, 见表2.

表1 R-1,3-BDO实验波数、拉曼强度、ROA强度(强度已归一化, 拉曼强度以2933.2 cm⁻¹为1000, ROA强度以784.7 cm⁻¹为-100)和势能分布

实验波数/cm ⁻¹	拉曼强度	ROA强度	势能分布(PED)
3376.5	760.6	—	S2(99)
3240.6	204.7	—	S1(99)
2973.1	447.6	—	S4(63), S5(37)
2933.2	1000.0	—	S13(70), S7(50)
2910.2	896.9	—	S13(74), S7(47)
2893.3	411.3	—	S11(95), S4(1)
1478.4	31.9	29.2	S19(108)
1459.5	81.1	79.9	S32(87)
1424.7	15.9	83.2	S36(40), S17(33)
1308.0	49.6	86.7	S24(43), S26(24)
1137.1	21.3	63.2	S25(25), S37(20)
1007.6	33.5	-26.8	S3(55), S6(24)
989.4	25.8	23.7	S12(40), S10(18)
966.0	99.1	-9.5	S35(20), S3(19)
907.0	36.4	16.2	S34(39), S16(34)
852.4	115.6	-73.9	S10(45), S16(14)
784.7	145.1	-100	S9(28), S10(16)
486.2	60.5	-26.7	S30(66), S28(42)

5 键极化率和微分键极化率的求取

对高频部分, 我们选择6个键伸缩坐标, 其中C1H8, C1H9; C2H10, C2H11; C4H12, C4H13, C4H14视为相同; 对于低频部分, 我们选择了5个键伸缩坐标(对应于骨架上的伸缩键, 即C1C2, C2C3, C3C4, 和C1O5, C3O6键伸缩)和7个弯曲振

由于低频和高频的谱峰相距甚远, 耦合很小, 对应的L矩阵可以认为相互独立, 因此我们分别对高频和低频部分求解. 求解相符号的条件是所有的键伸缩极化率为正(高频部分把C1H8和C1H9的二个CH键, C2H10和C2H11的二个CH键, C4H12和C4H13及C4H14的三个CH键视为相同). 在高

表2 R-1,3-BDO 内坐标及局域对称坐标定义

局域对称坐标	按内坐标定义
S1	r_{O5H15}
S2	r_{O6H16}
S3	r_{C1O5}
S4	$(r_{C1H9} + r_{C1H8})/\sqrt{2}$
S6	r_{C1C2}
S7	$(r_{C2H11} + r_{C2H10})/\sqrt{2}$
S9	r_{C2C3}
S10	r_{C3O6}
S11	r_{C3H7}
S12	r_{C3C4}
S13	$(r_{C4H12} + r_{C4H13} + r_{C4H14})/\sqrt{3}$
S19	C1H8,C1H9 scissoring
S26	C3H7 rocking
S28	C3C4O6 deformation
S30	C2C3O6 deformation
S32	C4H12, C4H13, C4H14 asym deformation
S34	C4H12, C4H13, C4H14 rocking
S37	O6H16 bending

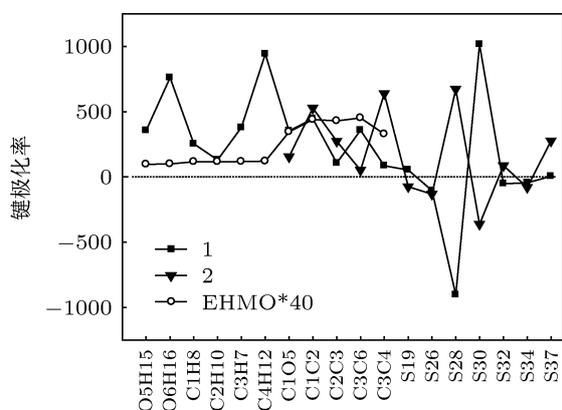


图4 键极化率值. EHMO 求得的键电荷密度作为对比也显示于图中

频模式得到 1 组解, 低频模式得到 2 组解. 由于所有拉曼强度以同一标准作归一化, 因此可将上述 BDO 所有的键极化率综合, 如图 4 所示. 作为对比, 由扩展休克分子轨道理论 (extend Hückel molecule orbital, EHMO) 计算得到的电子基态的键电荷密度也显示在图中. 与密度泛函方法相比, EHMO 计算采用较简单的物理模型, 在计算时非常方便, 并且有非常明确的物理意义. 虽然此模型方法简单, 但其计算的结果用于定性的方面还是合宜的 [11]. 如图 4 所示, 同类键上的电荷密度相差非常小. 对低频模式, 一旦相符号确定, 就可计算得到微分键极

化率, 如图 5 所示, 两组解所对应的微分键极化率差别是非常的小.

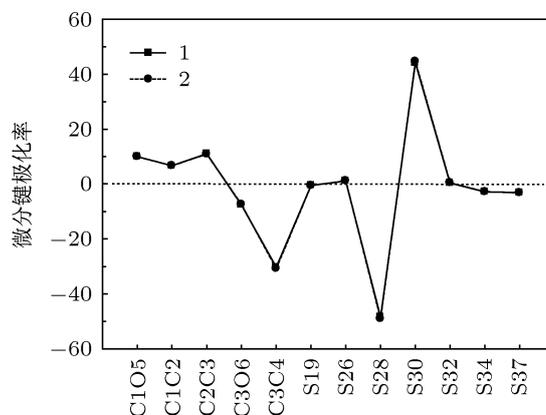


图5 在二个相组下的微分键极化率值. 为方便起见, 以 C1O5 归一为 10. 二个相组下的差别很小

从 EHMO 求得的基态的键电荷密度和键极化率对比看, 对于高频部分, 拉曼激发时, O5H15, O6H16, (考虑到样品中, 可能的含水量的影响, 对于 O-H 的键极化率可不过度解读) C3H7, 甲基 C4H12 电荷增加最明显. 我们也注意到在两个解中, C2C3 的键极化率均小. 总的情况是, C-H, O-H 的键极化率比骨架上的 C-C, C-O 的大, 或相当, 然而对基态的键电荷密度, 却是 C-H, O-H 的小于 C-C, C-O 的. 这就说明在拉曼过程中, 电荷沿 H16(或 H15)O6C3C2C1O5 所形成的 (六边) 环向外围的 OH 键和 CH 键流动. 这与已有文献的报道一致 [12,13].

从键极化率看, 对于低频部分, 不论哪个解, S28 ($\frac{1}{\sqrt{18}}(4\alpha_{16} + \alpha_{17} + \alpha_{18})$, 主要为 C3C4 O6 变形振动) 和 S30 ($\frac{1}{\sqrt{18}}(\alpha_{16} + \alpha_{17} + 4\alpha_{18})$, 主要为 C2 C3O6 变形振动) 均很大, 这意味着 C3O6 键极化率大. 而两个解中, 一个是 $C3O6 < C3C4$, 另一个是 $C3O6 > C3C4$ (此处均指键极化率值), 对比 S28 和 S30 的键极化率的情况, 则要求解是对应着 $C3O6 > C3C4$ 的那组 (即第一组解) 比较合理.

另外, C1C2, C1O5 (第一组解) 的键极化率也相对的大 (对比于 C2C3, C3O6), 此显示有较多的电荷, 集中在与 C1 相连的键上. 这样, 由此电荷流动 (因振动引致的) 所形成的环上的磁矩会较集中于 C1 附近, 其方向则和环外的磁矩方向不同. 环上磁矩和环上键电荷的偶极矩耦合时, 磁矩和电偶极矩的夹角较近于 90° , 因此耦合较弱. 而环外, 如 C3C4

处的磁矩和其电偶极矩耦合时, 方向较近于平行, 如图 1(b) 所示. 这就造成了如图 5 所示所示的 C3C4 的微分键极化率在骨架上的键中为最大, 而 C2C3, C1C2, C1O5 的微分键极化率就小了. 我们也注意到 C3C4 的微分键极化率和骨架上的其他键反号 (除了 C3O6), 即 C3C4 的微分键极化率为负号, 而 C2C3, C1C2, C1O5 的微分键极化率为正号. C3O6 和 C3C4 的微分键极化率同为负号的原因应与磁矩较接近于 C1 附近, 导致 C3O6 处的磁矩和 C3C4 处的方向相接近有关. 我们也看到, S28

(主要为 C3C4O6 变形振动) 属于环外的运动, 所以和 C3C4 的微分键极化率同为负号, 而 S30 (主要为 C2C3O6 变形振动) 属于环上的运动, 其微分键极化率则为正号了.

6 结论

本文分析 1,3-BDO 的拉曼和 ROA 的谱峰强度, 通过对键极化率和微分键极化率分析, 得到这个手性分子物理图像的结构信息, 并建立了该分子的 ROA 机理.

-
- [1] Matsuyama A, Kobayashi Y 1994 *Biosci Biotech Biochem.* **58** 1148
 [2] Rami A, Abdel-Rahem 2012 *Colloid Polym Sci.* **290** 907
 [3] Serge Gueldry, Jean Bralet 1995 *Metabolic Brain Disease.* **10** 293
 [4] Barron L D, Buckingham A D 1971 *Mol. Phys.* **20** 1111
 [5] Barron L D, Bogaard M P, Buckingham A D 1973 *J. Am. Chem. Soc.* **95** 603
 [6] Buckingham A D 1994 *Faraday Discuss* **99** 1
 [7] Nafie L A, Che D 1994 *Adv. Chem. Phys.* **85** 105
 [8] Barron L D, Hecht L, Bell A F, Wilson G 1996 *Appl. Spectrosc.* **50** 619
 [9] Tian B, Wu G, Liu G 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 7300
 [10] Chantry G W 1971 *The Raman Effect* vol.1.1 (New York: Marcel Dekker) p49
 [11] Hoffmann R 1963 *J. Chem. Phys.* **39** 1397
 [12] Shen H, Wu G Z, Wang P J 2012 *Chin. Phys. B* **21** 123301
 [13] Zhao Y M, Wang P J, Fang Y, Wu G Z 2012 *Acta Phys. Sin.* **62** 240201 (in Chinese) [赵彦牧, 王培杰, 方炎, 吴国祯 2012 物理学报 **62** 240201]

The chiral asymmetry of R-(-)-1,3-butanediol as revealed by its Raman differential bond polarizabilities*

Shen Hong-Xia^{1)†} Wu Guo-Zhen^{2)‡} Wang Pei-Jie³⁾

1) (*The College of Biology and Chemical Engineering, Jiaying University, Jiaying 314001, China*)

2) (*State Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Physics, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

3) (*The Beijing Key Laboratory for Nano-Photonics and Nano-Structure, Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China*)

(Received 9 March 2013; revised manuscript received 13 April 2013)

Abstract

The Raman optical activity (ROA) of (R)-(-)-1,3-butanediol was described through the analysis of bond polarizability and differential bond polarizability, which were elucidated by Raman and ROA spectral intensities, respectively. Analysis shows that during the Raman process, the charge flows from the (six) rings formed by H16 (or H15) O6C3C2C1O5 to the peripheral OH and CH bonds. The analysis also shows that the signs of differential bond polarizabilities associated with the rings inside and outside are opposite. This means that the chiral asymmetry of this molecule is fairly distinct.

Keywords: Raman optical activity, bond polarizability, differential bond polarizability, (R)-(-)-1,3-Butanediol

PACS: 33.20.Fb, 33.55.+b, 33.70.-w

DOI: 10.7498/aps.62.153301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21153001).

† Corresponding author. E-mail: shxalice@mail.zjxu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wgz-dmp@tsinghua.edu.cn