

## ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИК-СПЕКТРА *D*-ЛИМОНЕНА МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

П.Н. Алиев, студент

Астраханский государственный университет им. В.Н. Татищева  
(Россия, г. Астрахань)

DOI:10.24412/2500-1000-2025-3-1-318-324

**Аннотация.** В статье приведены оптимизированные к минимуму полной энергии структурно-динамические модели конформеров молекулы *D*-лимонена. Согласно статистике Больцмана рассчитана наиболее вероятная структура молекулы *D*-лимонена при комнатной температуре в виде трёх существующих в природе конформаций. Методом функционала плотности DFT с гибридным трехпараметрическим функционалом B3LYP по базису 6-31G(d,p) были вычислены фундаментальные частоты колебаний функциональных групп и атомов конформаций *D*-лимонена в форме теоретического инфракрасного спектра. Данный спектр был интерпретирован путём сопоставления частот полос поглощения в экспериментальном инфракрасном спектре *D*-лимонена и фундаментальных частот колебаний частей молекулы *D*-лимонена. Проведён сравнительный анализ теоретического и экспериментального спектров с целью доказательства справедливости используемой модели динамики молекулы.

**Ключевые слова:** *D*-лимонен, ароматизатор, метод функционала плотности, теория функционала плотности, DFT, ИК-спектр, молекулярное моделирование.

Методы колебательной, в том числе инфракрасной, спектроскопии являются мощным физическим инструментом для исследования качественного и количественного состава органических веществ. Так, например, благодаря ИК-спектроскопии возможно исследование относительного содержания того или иного соединения [1], а также определение наличия определённых функциональных групп в составе вещества [2]. В виду возможности исследования органических соединений такими методами объектом исследования в данной работе был выбран *D*-лимонен.

*D*-лимонен обладает широким применением как в медицине и фармакологии, так и в промышленности. *D*-лимонен малотоксичен [3], что делает его применимым в фармакологии. В медицине данное вещество применяется в качестве антисептика [4], а также антиканцерогенного вещества, используемого в периоды проведения химиотерапии и последующей реабилитации [5, 6]. В промышленности наиболее активное применение нашли ароматические свойства *D*-лимонена. В отличие от своего энантиомера *L*-лимонена, который имеет явный хвойный аромат, *D*-лимонен имеет ярко выраженный цитрусово-лимонный аромат, что обуславливает тот факт, что большая часть промышленного *D*-лимонена

получают из цитрусовых [7-9]. Ранее ИК-спектроскопия уже успешно применялась для изучения органических веществ, обладающих выраженным специфичным ароматом [10]. Вышесказанное обуславливает актуальность проводимого в данной работе исследования.

В ранних работах исследовалось квантово-химическое поведение *D*-лимонена методами молекулярного моделирования [11], а также получен и проанализирован его спектр в ближнем ИК-диапазоне [12]. Научная новизна данной работы обусловлена тем, исследования проводятся в среднем ИК-диапазоне, данные для которой существенно отличаются для других диапазонов ИК-излучения.

### Оптимизация модели молекулы

Химическая структура молекулы *D*-лимонена представлена циклогексеном, в положение 1 которого присоединён метиловый радикал, а в положение 4 – пропиленовый. На основе данной структуры с использованием ПО «GaussView 5.0.9» было построено 6 конформеров молекулы *D*-лимонена, которые отличаются диэдральным положением пропиленовой группы, а также двойной связи в цикле.

Геометрия данных конформеров была оптимизирована к состоянию с минимальной полной энергией методом функционала плотности DFT с использованием гибридного

трёхпараметрического функционала Бекке-Ли-Янг-Парра V3LYP по базису атомных орбиталей 6-31(d,p) при помощи пакета прикладных программ «GAUSSIAN 09. Revision D.01» [13].

На рисунке 1 приведён график процесса оптимизации одного из построенных конформеров. Как видно из данного рисунка, процесс оптимизации приводит к экспоненциальному

уменьшению энергии, вплоть до достижения асимптотического значения, который представляет собой локальный минимум энергии. В итерации под номером 6 наблюдается отклонение от общей тенденции оптимизации, что объясняется наличием артефакта в форме чересчур интенсивного смещения атомов углерода.

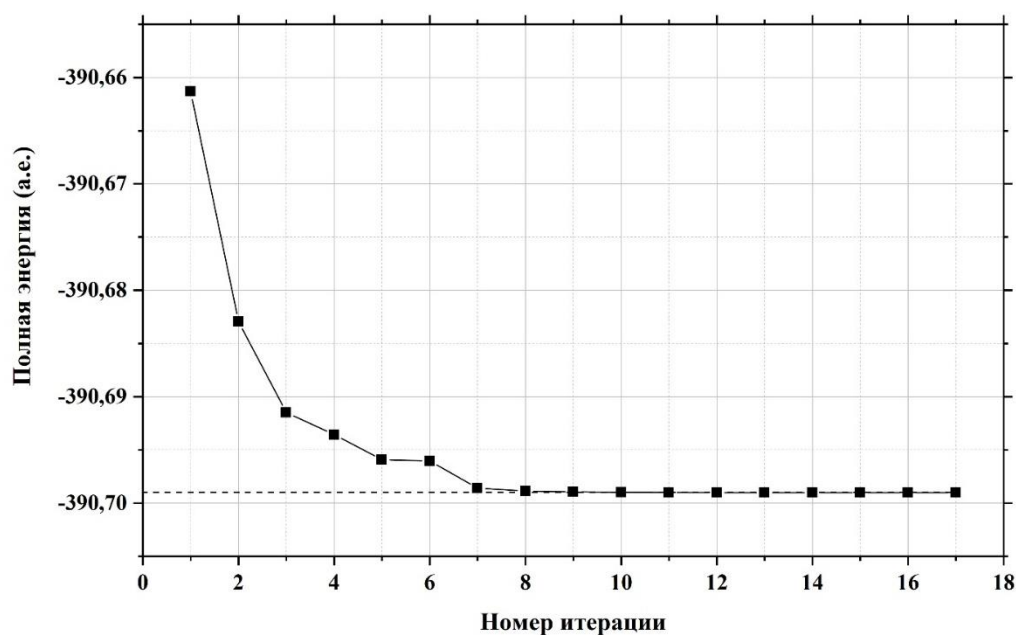


Рис. 1. График оптимизации одного из конформеров D-лимонена

### Населённость конформеров

Согласно статистике Больцмана, была вычислена относительная населённость оптимизированных конформеров при комнатной температуре. В таблице 1 приведены значения

энергий данных конформеров, разности их энергий и минимальной имеющейся, а также соответствующие константы равновесия и населённости.

Таблица 1. Населённость конформеров D-лимонена

№	Энергия $E$ , а.е.	Разница энергий $\Delta E$ , а.е.	Константа равновесия $k$	Населённость $P$ , %
1	-390,69900858	0,00083075	0,41709935	<b>18,55</b>
2	-390,69951078	0,00032855	0,70763620	<b>31,48</b>
3	-390,69983933	0,00000000	1,00000000	<b>44,48</b>
4	-390,69775591	0,00208342	0,11158527	4,96
5	-390,69485035	0,00498898	0,00524070	0,23
6	-390,69504581	0,00479352	0,00643783	0,29

Как видно из таблицы 1, наиболее населёнными являются конформеры под номерами 1, 2 и 3. Они и являются конформациями D-лимонена I, II и III соответственно.

На рисунке 2 приведены изображения структурно-динамических моделей данных конформаций с указанием порядковой нумерации атомов и составляющих их элементов.

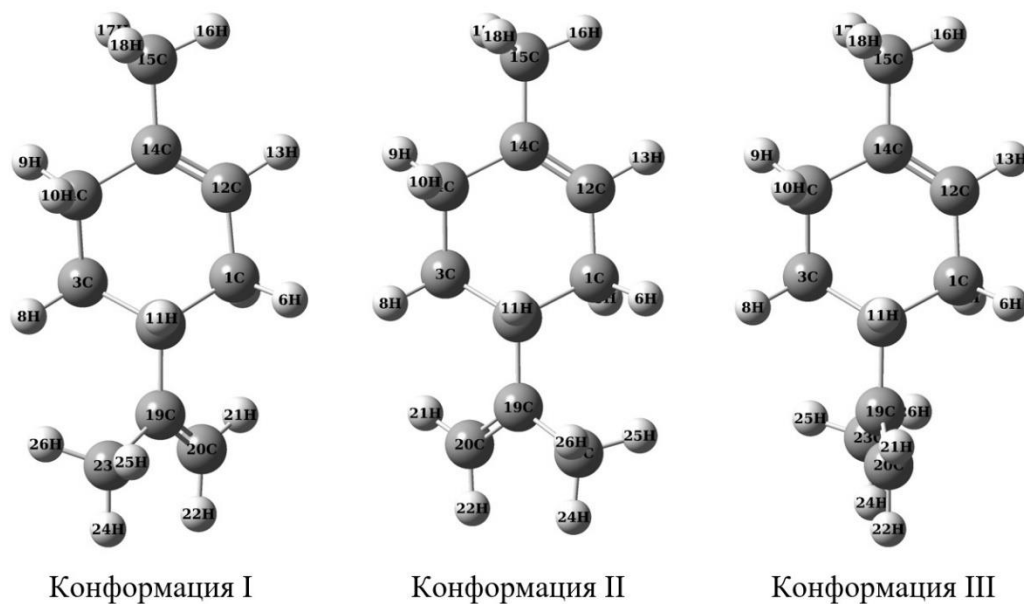


Рис. 2. Конформации молекулы D-лимонена

### Теоретический ИК-спектр

В рамках ранее указанного квантового метода были вычислены фундаментальные частоты колебаний групп атомов конформаций молекулы *D*-лимонена в диапазоне  $600 \dots 1900 \text{ см}^{-1}$ . Полученные теоретические

спектры отдельных конформаций были суммированы с учётом доли населённости каждого из них. Таким образом, был получен теоретический ИК-спектр *D*-лимонена, представленный на рисунке 3.

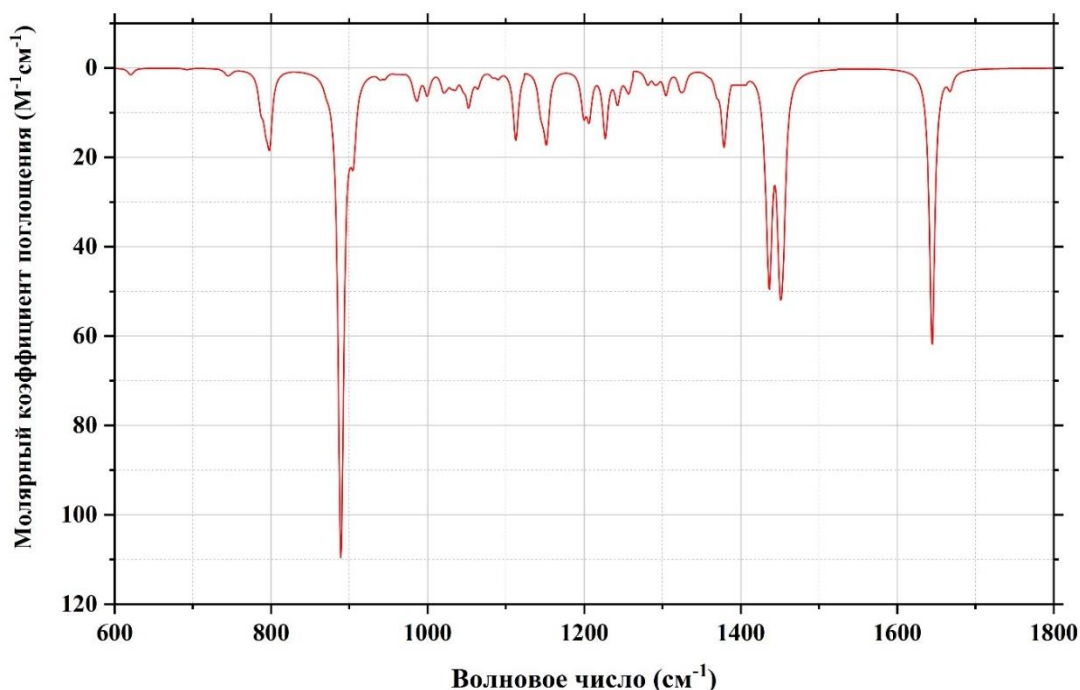


Рис. 3. Теоретический ИК-спектр D-лимонена

### Экспериментальный ИК-спектр и его интерпретация

Для подтверждения справедливости выполненных расчётов был получен экспери-

ментальный ИК-спектр химически чистого *D*-лимонена. Упомянутый спектр был снят на ИК-Фурье-спектрометре «Perkin Elmer. Frontier» на приставке нарушенного полного внут-

ренного отражения в том же диапазоне, в котором был рассчитан теоретический спектр –

600...1900  $\text{cm}^{-1}$ . Экспериментальный спектр представлен на рисунке 4.

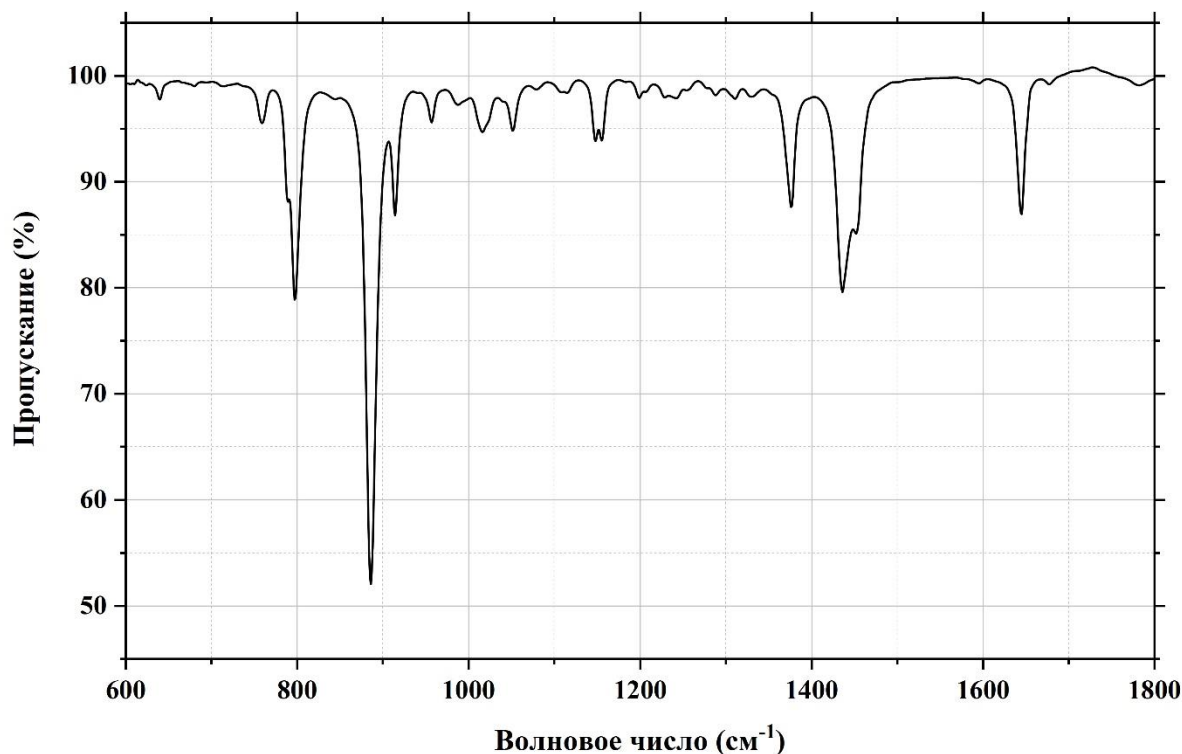


Рис. 4. Экспериментальный ИК-спектр D-лимонена

Объяснение наличия именно таких полос поглощения в данном спектре возможно тем, что для совершения молекулярных колебаний молекуле необходима прибавка энергии в форме излучения ровно той же частоты, на которой происходит само колебание. Таким образом, интерпретация ИК-спектра молекулы заключается в сопоставлении частот полос поглощения экспериментального ИК-спектра и соответствующих частот молекулярных колебаний, которые фактически и являются причиной возникновения полос.

На рисунке 5 – сопоставление теоретического и экспериментального спектров. В таб-

лице 2 дана интерпретация ИК-спектра D-лимонена (деф. – деформационное, сим. – симметричное, асим. – антисимметричное). Для интерпретации было отобрано 15 наиболее интенсивных полос экспериментального спектра, которые указаны на рисунке 5.

Как видно из данной интерпретации, в данном диапазоне основную роль играют деформационные колебания атомов водорода. В единичном случае возникновение полосы обусловлено валентным колебанием атомов углерода.

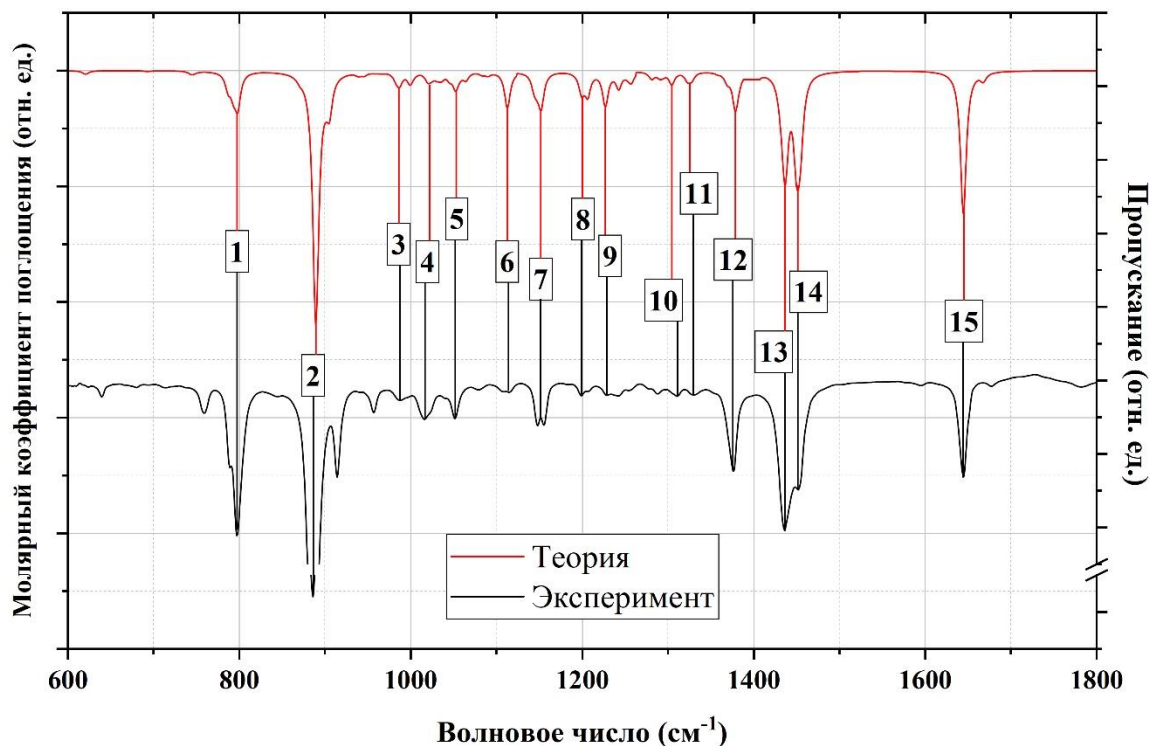


Рис. 5. Сопоставление теоретического и экспериментального ИК-спектров

Таблица 2. Интерпретация ИК-спектра *D*-лимонена (сим. – симметричное)

№	Теория, см <sup>-1</sup>	Эксперимент, см <sup>-1</sup>	Конформация	Локализация	Тип колебаний
1	798	797	I, II, III	13Н	деформационное (деф.)
2	889	886	I, II, III	21Н, 22Н	деф. веерное
3	986	988	I, III	21Н, 22Н	деф. маятниковое
4	1021	1016	I, III	9Н, 10Н	деф. веерное
				16Н, 17Н	деф. крутильное
5	1052	1051	I, III	13Н	деф.
				16Н, 17Н	деф. крутильное
6	1113	1115	I, III	11Н	деф.
7	1152	1148	I, II, III	13Н	деф.
				16Н	деф.
8	1200	1199	I	11Н	деф.
				5Н, 6Н	деф. крутильное
				9Н, 10Н	деф. крутильное
9	1227	1229	I, III	8Н	деф.
				9Н, 10Н	деф. крутильное
10	1304	1311	I, III	13Н	деф.
				9Н, 10Н	деф. веерное
11	1325	1330	II	11Н	деф.
				5Н, 6Н	деф. веерное
12	1379	1376	I, II, III	24Н, 25Н, 26Н	деф. ножничное, сим.
13	1437	1436	I, II, III	16Н, 17Н, 18Н	деф. ножничное, асим.
14	1451	1452	I, II, III	24Н, 25Н, 26Н	деф. ножничное, асим.
15	1645	1645	I, II, III	19С, 20С	валентное
				21Н, 22Н	деф. ножничное

Расщепление полосы №7 в экспериментальном спектре может быть обосновано возможностью совершения атомами 13Н и 16Н ангармонических деформационных колеба-

ний, что не учтено в применяемой в работе модели.

**Заключение.** Построены структурно-динамические модели конформеров молекулы

*D*-лимонена, которые были оптимизированы по методу DFT/B3LYP/6-31G(d,p). Согласно статистике Больцмана обнаружены три конформации молекулы. Вычислены фундаментальные частоты молекулярных колебаний *D*-лимонена в форме теоретического ИК-спектра, который был сопоставлен с соответствующим экспериментальным спектром в

ближнем ИК-диапазоне. Средняя абсолютная погрешность вычислений приблизительно равна  $2,5 \text{ см}^{-1}$ , что явно говорит о достоверности проведённых вычислений. ИК-спектр *D*-лимонена интерпретирован для наиболее сильных полос спектра.

### Библиографический список

1. Гарифуллин М.Ш. и др. Исследование содержания непредельных углеводов в трансформаторных маслах с помощью ИК спектроскопии // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2024. – Т. 25. – № 5. – С. 3-19.
2. Негматов С.С., и др. Применение методов ИК-спектроскопии в исследовании функциональных групп композиционных лакокрасочных материалов // Universum. – 2025. – Т. 4. – № 2 (131). – С. 26-31.
3. Ервандян А.С. и др. Качественный состав зубных паст разных производителей, их сравнение и влияние на организм человека // Наукосфера. – 2021. – № 6-2. – С. 1-7.
4. Коркмазов М.Ю. и др. Рациональный подход медикаментозной терапии острого бактериального синусита у пациентов, перенесших коронавирусную инфекцию // Медицинский совет. – 2022. – Т. 16. – № 23. – С. 126-135.
5. Sun J. D-Limonene: safety and clinical applications // Alternative medicine review. – 2007. – Vol. 12. – № 3. – P. 259.
6. Crowell P.L., Gould M.N. Chemoprevention and therapy of cancer by D-limonene // Critical Reviews<sup>TM</sup> in Oncogenesis. – 1994. – Vol. 5. – № 1.
7. de Souza Sevalho E. et al. Fungal biotransformation of limonene and pinene for aroma production // Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2023. – Vol. 40. – № 1. – P. 1-21.
8. Chigo-Hernandez M. M., Tomasino E. Aroma perception of limonene, linalool and  $\alpha$ -Terpineol combinations in pinot Gris wine // Foods. – 2023. – Vol. 12. – № 12. – P. 2389.
9. Гетко Н.В. и др. Ароматические соединения, выделяемые растениями рода *Citrus L.* в условиях оранжерей // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия биологических наук. – 2021. – Т. 66. – № 3. – С. 312-319.
10. Алиев П.Н. Квантово-химический расчёт комплекса молекул ментола и пропиленгликоля // Общество, образование, наука в современных парадигмах развития: Материалы V Национальной научно-практической конференции, Керчь, 08-09 ноября 2024 года. – Керчь: КГМТУ, 2024. – С. 17-21.
11. Zheng R.H. et al. Theoretical study of sum-frequency vibrational spectroscopy on limonene surface // The Journal of Chemical Physics. – 2014. – Vol. 140. – № 10.
12. Toprakçı İ. et al. Evaluation of mandarin peel as an alternative source of limonene: identification with GC-MS, FTIR and NMR studies // Journal of Food Measurement and Characterization. – 2024. – Vol. 18. – № 2. – P. 1422-1432.
13. Gaussian 09, Revision D.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, et. al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

## INTERPRETATION OF THE IR SPECTRUM OF D-LIMONENE BY MOLECULAR MODELING METHODS

P.N. Aliev, *Student*

Astrakhan State University named after V.N. Tatishchev

(Russia, Astrakhan)

**Abstract.** *The article presents structural and dynamic models of conformers of the (+)-limonene molecule optimized to a minimum of total energy. According to Boltzmann statistics, the most probable structure of the (+)-limonene molecule at room temperature has been calculated in the form of three naturally occurring conformations. The fundamental oscillation frequencies of functional groups and atoms of (+)-limonene conformations in the form of a theoretical infrared spectrum were calculated using the density functional theory DFT with a hybrid three-parameter B3LYP functional based on the 6-31G(d,p) basis. This spectrum was interpreted by comparing the absorption band frequencies in the experimental infrared spectrum of (+)-limonene and the fundamental oscillation frequencies of the parts of the (+)-limonene molecule. A comparative analysis of the theoretical and experimental spectra has been carried out in order to prove the validity of the model of molecular dynamics used.*

**Keywords:** (+)-limonene, flavor, density functional theory, DFT, IR spectrum, molecular modeling.