



- models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model // *J. Amer. Chem. Soc.* 1985. Vol. 107(13). P. 3902–3909.
23. Rocha G., Freire R., Simas A., Stewart J. RM1: A reparameterization of AM1 for H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br, and I // *J. Comp. Chem.* 2006. Vol. 27, iss. 10. P. 1101–1111.
24. Binkley J., Pople J., Hehre W. Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements // *J. Amer. Chem. Soc.* 1980. Vol. 102. P. 939–947
25. Gordon M., Binkley J., Pople J., Pietro W., Hehre W. Self-consistent molecular-orbital methods. 22. Small split-valence basis sets for second-row elements // *J. Amer. Chem. Soc.* 1982. Vol. 104. P. 2797–2803
26. Ditchfield R., Hehre W., Pople J. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 54, iss. 2. P. 724–729.
27. Hehre W., Ditchfield R., Pople J. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules // *J. Chem. Phys.* 1972. Vol. 56, iss. 5. P. 2257–2262.
28. Francl M., Pietro W., Hehre W., Binkley J., Gordon M., DeFrees D., Pople J. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements // *J. Chem. Phys.* 1982. Vol. 77. P. 3654–3666.
29. Handy N., Cohen A. Left-right correlation energy // *J. Mol. Phys.* 2001. Vol. 99. P. 403–412.
30. Lee C., Yang W., Parr R. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.* 1988. Vol. 37, iss. 2. P. 785–790.
31. Becke A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 98, iss. 7. P. 5648–5653.
32. Alex A. Granovsky, Firefly version 8.0. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (дата обращения: 20.02.14).
33. Schmidt M., Baldridge K., Boatz J., Elbert S., Gordon M., Jensen J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K., Su S., Windus T., Dupuis M., Montgomery J. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* 1993. Vol. 14. P. 1347–1363.
34. Mock W., Morsch L. Low barrier hydrogen bonds within salicylate mono-anions // *Tetrahedron.* 2001. Vol. 57. P. 2957–2964.
35. Баранова Т. А. Синтез и физико химическое исследование соединений редкоземельных элементов с ароматическими кислотами, содержащими amino и сульфогруппы : дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1989.
36. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Lide D. R. (ed.). 88<sup>th</sup> ed. CRC Press; Taylor and Francis, 2007. 2640 p.
37. Allgayer H., Sonnenbichler J., Kruis W., Paumgartner G. Determination of the pK values of 5-aminosalicylic acid and N-acetylaminosalicylic acid and comparison of the pH dependent lipid-water partition coefficients of sulphasalazine and its metabolites // *Arzneimittelforschung.* 1985. Vol. 35(9). P. 1457–1459.

УДК 539.193/194:535/33.34

## СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФЛАВОНОИДОВ

М. Д. Элькин<sup>1</sup>, А. Н. Панкратов<sup>2</sup>, А. Р. Гайсина<sup>3</sup>

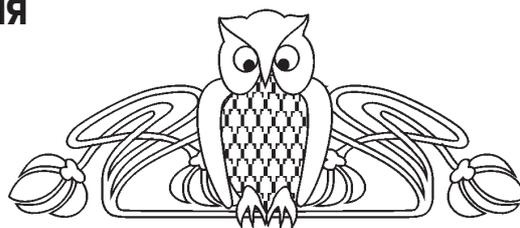
<sup>1</sup>Саратовский государственный технический университет, Энгельсский технологический институт (филиал)  
E-mail: elkinmd@mail.ru

<sup>2</sup>Саратовский государственный университет  
E-mail: PankratovAN@info.sgu.ru

<sup>3</sup>Астраханский государственный университет  
E-mail: gaisinaalfiya@mail.ru

В рамках метода функционала плотности на основании модельных квантовохимических расчетов параметров адиабатического потенциала флавонола, хризина, апигенина и лютеолина предложена интерпретация колебательных спектров возможных конформеров соединений. Выявлены признаки их спектроскопической идентификации.

**Ключевые слова:** адиабатический потенциал, колебательные спектры, флавоноиды.



### Structural Dynamic Models and Spectroscopic Identification of Flavonoids

M. D. Elkin, A. N. Pankratov, A. R. Gaisina

On the base of DFT quantum chemical computations of adiabatic potential parameters for flavonol, chrysin, apigenin, and luteolin, the interpretation of the possible conformers of the above com-



pounds vibrational spectra has been proposed. The indications of the substances' spectroscopic identification have been revealed.

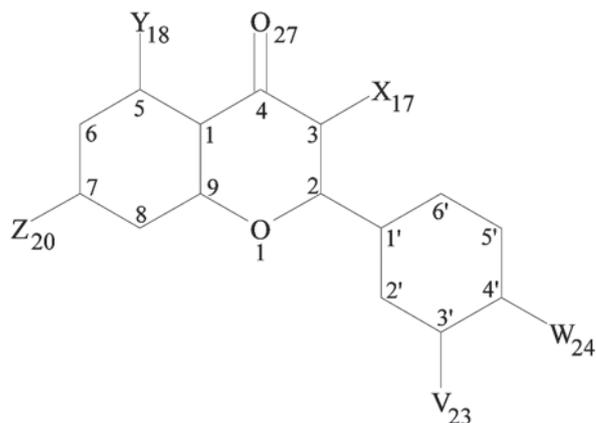
**Key words:** adiabatic potential, vibrational spectra, flavonoids.

Флавоноиды (гидроксизамещенные флавоны) – известный класс биологически активных соединений [1]. Научный и практический интерес к указанным веществам проявляют специалисты в области биофизики, биохимии, молекулярной биологии, медицины, что связано с обсуждением их влияния на сигнальные и регуляторные системы клетки, рассмотрением механизма их биохимического и биофизического действия.

Задачи подобного типа требуют исследования формы адиабатического потенциала соединений, которая, согласно современным научным воззрениям, определяет основные физико-химические свойства вещества. Возможность оценки параметров адиабатического потенциала предоставляют современные неэмпирические и гибридные методы квантовой химии, программно реализованные в виде сервисных информационных технологий. К их числу принадлежит и известный программный продукт Gaussian [2].

Достоверность полученной теоретической оценки параметров адиабатического потенциала обосновывается, как правило, хорошим совпадением квантовохимических расчетов колебательных спектров исследуемых соединений с имеющимся экспериментом по их ИК и КР спектрам. Для ряда биологически активных соединений с конденсированными ненасыщенными циклами методика использования квантовых расчетов для интерпретации колебательных спектров многоатомных молекул и выявления признаков их спектроскопической идентификации продемонстрирована, к примеру, в публикациях [3–5].

В настоящей публикации речь идет о построении структурно-динамических моделей моно-, ди-, три- и тетрагидроксизамещенных флавонов (флавонола, хризина, апигенина, лютеолина), выявлении закономерностей в характере поведения параметров адиабатического потенциала бициклического и бензольного фрагментов (рисунок), интерпретации имеющихся экспериментальных данных. Отметим, что попытка теоретической интерпретации спектра фундаментальных колебаний ряда флавоноидов была предпринята, к примеру, в публикациях [6–8], однако полученные результаты следует рассматривать как предварительные.



Нумерация атомов в молекулах флавоноидов:

Соединение	X	Y	Z	V	W
Флаван	H	H	H	H	H
Флавонол	OH	H	H	H	H
Хризин	H	OH	OH	H	H
Апигенин	H	OH	OH	H	OH
Лютеолин	H	OH	OH	OH	OH

### Результаты квантовохимических расчетов и их обсуждение

Оптимизация геометрии флавоноидов осуществлялась в предположении исходной непланарной структуры соединений (группа симметрии  $C_1$ ). Это позволило воспроизвести низкочастотные крутильные ( $\chi$ ) колебания связей бициклического (с конденсированными кольцами) и бензольного фрагментов, а также оценить влияние их относительного внутреннего вращения. Отметим, что расчеты колебательных спектров флавонола, хризина и апигенина, выполненные в предположении плоской структуры молекул, для ряда конформеров приводят к отрицательным значениям частоты крутильного колебания  $\chi_{C_2C_1}$ . Однако смещение полос, интерпретированных как колебания циклических фрагментов, не превосходит величины  $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ . При этом качественная оценка интенсивности полос сохраняется. Данный факт дает основание использовать известное в теории молекулярных колебаний приближение свободного внутреннего вращения и предположить, что весь набор колебаний можно условно разделить на колебания бензольного и бициклического фрагментов. В этом случае для достоверности отнесения спектра фундаментальных колебаний флавоноидов можно воспользоваться устоявшейся в расчетной практике интерпретации нормальных колебаний дифенила и нафталина.



Согласно результатам оценок пространственной структуры и спектров ряда флавоноидов [6–8], учет диффузных функций базисного набора обычно принципиального значения не имеет. Расхождениями в значениях соответствующих геометрических параметров можно пренебречь. Смещение полос не превышает величины  $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ . Исключением являются положение полос крутильных колебаний гидроксильной группы ( $\chi_{\text{ОН}}$ ). Их смещение в длинноволновый диапазон может достигать величины  $\sim 40 \text{ см}^{-1}$ . На решении задачи спектроскопической идентификации конформеров флавоноидов этот факт не

сказывается, поскольку в диапазоне, где проявляются крутильные колебания ОН-группы (ниже  $900 \text{ см}^{-1}$ ), полосы, отвечающие деформационным колебаниям валентных углов циклических фрагментов ( $\gamma$ ) и неплоских колебаний связей С-Н ( $\rho$ ), имеют интенсивность на порядок меньше.

В настоящей работе квантовохимические расчеты осуществлены на уровне B3LYP/6-311G(d,p) по программам из пакета Gaussian 03W [2].

Результаты анализа нормальных колебаний в сопоставлении с данными экспериментов для флавоноидов и структурно аналогичных соединений [6, 7, 9–14] представлены в табл. 1–4.

Таблица 1

## Интерпретация колебательных спектров флавонола

Форма колебаний	$\nu_{\text{экс}} [6]$	$\nu_{\text{экс}} [9]$	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	Форма колебаний	$\nu_{\text{экс}} [6]$	$\nu_{\text{экс}} [14]$	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР
$Q_{C=O}$	1646	1634	1678	439	211	$Q, \beta$	1210	1210	1207	36	86
$Q, \beta$	1606	1611	1608	150	1187	$\beta$	1181	1158	1180	12	39
$Q, \gamma$	1586	1592	1572	46	233	$\beta, Q$	1129	1145	1119	40	7
$\beta$	1504	1504	1488	17	29	$\beta, Q$	1079	1092	1083	10	11
$\gamma, \beta, Q$	1460	1452	1460	108	20	$Q, \beta$	1029	1031	1031	30	20
$Q, \beta$	1439	–	1443	24	23	$Q, \gamma$	993	1003	999	11	109
$Q, \beta$	1387	1361	1352	354	122	$\gamma$	675	–	672	3	11
$Q, \beta$	1331	1326	1325	21	31	$\gamma_{\text{СС}}, \gamma$	577	–	576	1	11
$Q, \beta$	1278	1280	1298	54	1	$\gamma$	506	–	497	4	15
$\beta, Q$	1267	–	1275	5	59	$\rho, \chi$	769	753	765	101	2
$\beta, Q_{\text{СС}}$	1226	1239	1231	22	253	$\rho, \chi$	687	–	691	33	1

Примечание. В табл. 1–4 частоты приведены в  $\text{см}^{-1}$ . В графах «ИК» и «КР» табл. 1–4 представлены интенсивности полос ИК спектров в  $\text{км/моль}$ , интенсивности линий спектров КР в  $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$  В некоторых графах «ИК» и «КР» табл. 3 и 4 приведены относительные интенсивности (см. последний абзац раздела «Результаты квантовохимических расчетов и их обсуждение»).

Таблица 2

Интерпретация колебательных спектров  $C_1$  и  $C_s$  конформеров флавонола (3-гидроксифлавонола)

Форма колебаний	$\nu_{\text{экс}} [7]$	$\nu_{\text{выч}}$	$C_1$		$C_s$		Форма колебаний	$\nu_{\text{экс}} [7]$	$\nu_{\text{выч}}$	$C_1$		$C_s$	
			ИК	КР	ИК	КР				ИК	КР	ИК	КР
$q_{\text{ОН}}$	–	3618	48	102	–	–	$\beta_{\text{ОН}}, \beta$	1278	1295	135	235	86	191
$q_{\text{ОН}}$	–	3418	–	–	120	169	$\beta$	1218	1224	42	71	18	106
$Q_{C=O}$	1646	1684	364	133	–	–	$\beta$	1181	1185	336	33	128	141
$Q_{C=O}$	–	1646	–	–	142	154	$\beta$	1156	1157	9	11	2	20
$Q, \beta, \gamma$	1606	1611	111	1191	346	2319	$\beta, Q$	1128	1126	26	9	94	21
$Q, \beta, \gamma$	1586	1573	10	287	38	403	$\gamma, \beta$	1101	1105	18	2	12	2
$\beta, Q$	1504	1496	16	18	29	59	$\beta$	1090	1082	13	1	40	0
$\beta$	1460	1470	136	18	136	44	$Q, \beta$	1031	1031	11	28	15	23
$\beta$	1439	1450	14	30	10	70	$\gamma, \beta_{\text{CO}}$	1004	994	0	61	10	175
$\beta, \beta_{\text{ОН}}$	1387	1410	92	41	218	46	$\chi_{\text{ОН}}$	–	641	–	–	52	6
$\beta, \beta_{\text{ОН}}$	1331	1337	16	52	377	461	$\chi_{\text{ОН}}$	–	459	97	17	–	–



Таблица 3

**Интерпретация колебаний в конформерах хризина (5,7-дигидроксифлавона)**

Форма колебаний	$\nu_{\text{эксп}}$ [10]	$\nu_{\text{эксп}}$ [9]	$\nu_{\text{выч}}$	Максим.		7a;9a		7a;9b		7b;9a		7b;9b	
				ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
$\nu_{\text{ОН}}$	–	–	3690	150	369	0.7	0.5	0.5	0.4	1.0	1.0	0.9	0.8
$\nu_{\text{ОН}}$	–	–	3134	409	155	1.0	1.0	1.0	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0
$\nu_{\text{C},\gamma,\beta}$	1582	1592	1578	117	428	0.9	1.0	0.8	0.8	0.6	0.5	1.0	0.3
$\beta,\beta_{\text{ОН}}$	1502	1504	1493	280	135	1.0	0.9	0.8	1.0	0.1	0.3	0.1	0.4
$\beta$	1451	1452	1447	243	80	1.0	1.0	0.8	0.6	1.0	0.5	0.6	0.4
$\beta_{\text{ОН}}$	–	–	1422	138	20	0.2	1.0	1.0	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0
$\nu_{\text{C},\beta}$	1355	1361	1372	172	128	0.7	0.7	0.2	1.0	1.0	0.9	0.4	1.0
$\nu_{\text{CO},\beta}$	–	1326	1333	384	100	0.7	1.0	0.8	1.0	0.7	0.6	1.0	0.7
$\nu_{\text{C},\beta}$	–	1280	1294	195	55	0.8	1.0	1.0	1.0	0.5	0.4	1.0	0.6
$\nu_{\text{C},\beta}$	–	1267	1260	91	28	0.6	0.3	0.4	0.3	0.9	1.0	1.0	0.9
$\nu_{\text{CC},\beta}$	1247	1239	1236	183	512	0.9	1.0	1.0	0.9	0.2	0.5	0.0	0.4
$\beta,\beta_{\text{ОН}}$	1220	1210	1210	153	183	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.6	1.0	1.0
$\beta$	–	1158	1176	171	53	0.3	0.9	0.4	1.0	0.1	0.9	1.0	0.9
$\beta$	–	1145	1154	250	12	1.0	1.0	0.9	0.9	1.0	0.8	0.3	1.0
$\nu_{\text{C},\gamma_{\text{CC}}}$	–	1092	1087	170	24	0.6	0.8	0.4	0.9	1.0	0.9	0.8	1.0
$\nu_{\text{ОН}}$	–	–	860	104	3	1.0	0.3	1.0	0.3	0.2	0.9	0.2	1.0
$\nu_{\text{C},\chi}$	780	753	770	101	2	1.0	0.5	0.9	0.7	0.6	1.0	0.9	0.4
$\nu_{\text{C},\chi}$	–	729	747	52	1	0.1	0.3	0.0	0.4	1.0	1.0	0.0	0.5
$\nu_{\text{ОН}}$	–	–	418	111	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	1.0	1.0
$\nu_{\text{ОН}}$	–	–	398	73	3	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0
$\nu_{\text{ОН}}$	–	–	365	104	3	1.0	1.0	1.0	0.8	0.0	0.0	0.8	0.8
$\nu_{\text{ОН}}$	–	–	332	113	3	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0

Таблица 4

**Интерпретация колебаний в конформерах апигенина (4',5,7-тригидроксифлавона)**

Форма колебаний	$\nu_{\text{эксп}}$ [12]	$\nu_{\text{эксп}}$ [14]	$\nu_{\text{выч}}$	Максим.		ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
				ИК	КР	4'a;7b;5a		4'b;7b;5a		4'a;7a;5a		4'b;7a;5a	
$\nu_{\text{ОН}}$	–	–	3693	206	469	0.8	0.8	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0
$\nu_{\text{ОН}}$	–	–	3123	432	156	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	0.9
$\nu_{\text{C},\beta,\gamma}$	1581	1592	1578	192	923	1.0	0.9	0.1	0.8	1.0	1.0	0.6	0.9
$\beta,\beta_{\text{ОН}}$	1487	1452	1455	171	49	0.7	0.2	0.7	0.2	1.0	1.0	1.0	0.9
$\beta_{\text{ОН}},\nu_{\text{C},\gamma}$	–	–	1428	290	95	0.6	1.0	1.0	0.9	0.2	1.0	0.7	0.9
$\beta,\beta_{\text{ОН}}$	1384	1361	1382	118	164	0.4	0.9	0.3	1.0	1.0	0.7	1.0	0.8
$\beta$	–	1326	1310	37	28	1.0	0.6	0.6	0.9	0.7	0.7	0.4	1.0
$\beta$	–	1280	1283	331	99	1.0	1.0	0.7	0.5	0.7	0.9	0.6	0.4
$\beta$	1238	1267	1256	84	32	0.7	0.3	1.0	0.4	0.8	1.0	1.0	0.9
$\beta,\beta_{\text{ОН}}$	1166	1145	1145	284	11	0.8	0.3	0.8	0.2	1.0	1.0	1.0	0.9
$\beta$	–	–	1112	4	0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0
$\beta$	–	1092	1100	137	36	0.6	1.0	0.4	1.0	1.0	0.9	0.7	0.9
$\nu_{\text{C},\gamma_{\text{CC}}}$	1002	–	1089	77	3	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0



Окончание табл. 4

Форма колебаний	v <sub>эксп</sub> [12]	v <sub>эксп</sub> [14]	v <sub>выч</sub>	Максим.		ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
				ИК	КР	4'a;7b;5a		4'b;7b;5a		4'a;7a;5a		4'b;7a;5a	
γ	–	–	497	34	10	0.8	0.9	1.0	0.9	0.2	1.0	0.3	0.9
γб	–	–	434	25	3	0.0	0.7	0.8	1.0	0.0	0.6	1.0	0.9
χ <sub>ОН</sub>	–	–	862	102	1	1.0	0.8	0.9	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0
ρ,χ	–	–	829	88	5	1.0	0.8	1.0	1.0	0.6	0.2	0.7	0.6
ρ	745	753	765	67	0	0.7	1.0	0.7	1.0	1.0	0.2	1.0	0.2
χ <sub>ОН</sub>	–	–	371	117	4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.8	0.9	0.8
χ <sub>ОН</sub>	–	–	363	107	4	0.9	0.7	0.9	0.7	1.0	0.9	1.0	1.0
			v <sub>выч</sub>	ИК	КР	4'b;7b;5b		4'a;7b;5b		4'a;7a;5b		4'b;7a;5b	
φ <sub>ОН</sub>	–	–	3690	247	627	1.0	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0
Q,β	1581	1592	1582	184	483	0.4	0.4	1.0	0.8	0.7	1.0	0.3	0.8
Q,β,β <sub>ОН</sub>	1500	1504	1500	176	103	0.6	1.0	0.9	0.8	1.0	0.6	0.8	0.8
Q,β,β	1487	1452	1440	300	69	0.7	0.7	0.4	0.8	0.7	1.0	1.0	0.8
β <sub>ОН</sub> ,β	1384	1361	1346	239	108	0.6	0.8	0.1	0.7	0.4	0.6	1.0	1.0
β	–	1326	1329	452	117	0.7	1.0	1.0	1.0	0.8	0.9	0.4	0.8
φ <sub>СО</sub> ,β	–	1280	1283	352	92	0.7	0.5	1.0	1.0	0.8	0.8	0.6	0.4
Q,β,β <sub>ОН</sub>	1238	1267	1251	214	477	1.0	0.7	0.7	0.7	0.6	0.9	1.0	1.0
Q <sub>СС</sub>	–	1210	1218	172	153	0.0	1.0	0.0	0.8	1.0	0.5	0.8	0.5
β <sub>ОН</sub> ,β	1166	1158	1178	510	132	1.0	1.0	0.3	0.2	0.0	0.3	0.0	0.3
β	–	1145	1157	629	131	0.4	0.1	0.9	1.0	0.9	0.9	1.0	0.8
χ	745	753	751	52	1	0.6	0.6	0.6	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0
χ <sub>ОН</sub>	–	–	411	106	3	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
χ	–	–	400	72	3	0.1	0.1	0.1	0.1	1.0	1.0	1.0	1.0
χ <sub>ОН</sub>	–	–	358	130	4	0.8	0.7	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9
χ <sub>ОН</sub>	–	–	350	109	4	0.9	1.0	0.7	0.6	1.0	0.9	1.0	0.9

Следует подчеркнуть и тот факт, что оценки ангармонического смещения ( $\Delta E_v$ ) частот в рамках известного соотношения

$$\Delta E_v = \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2) \quad (1)$$

с использованием выражений для констант ангармоничности  $\chi_{sr}$  из работы [12], и с помощью процедуры масштабирования частот типа

$$v_{анг} = (0.98 - 4.4 \cdot 10^{-6} v_2) v_2 \quad (2)$$

для всех рассмотренных в настоящей работе флавоноидов хорошо согласуются между собой ( $\Delta v \sim 20 \text{ см}^{-1}$ ). Исключение составляют валентные колебания фрагмента 5a-ОН ( $\Delta v \sim 150 \text{ см}^{-1}$ ) и крутильные колебания гидроксильных фрагментов ( $\Delta v \sim 80 \text{ см}^{-1}$ ). Подобное имеет место в спиназаринах [3–5] и гидроксibenзолах [13, 14]. Экспериментальные данные по фенолу и другим гидроксibenзолам совпадают с результатами расчетов крутильных колебаний гидроксигрупп

при использовании масштабирующего соотношения. Впрочем, на решении задачи спектральной идентификации конформеров флавоноидов имеющееся расхождение в оценке положения полос принципиального значения не имеет.

Применительно к конформерам a-типа исходные значения двугранных углов  $D(2,3,O17,H)$  (флавонол, хризин, апигенин, лютеолин),  $D(10,5,O18,H)$  (хризин, апигенин, лютеолин),  $D(2',3',O23,H)$  и  $D(3',4,O23,H)$  (лютеолин) для процедуры оптимизации геометрии полагались равными нулю. В случае ротамеров вида b значения указанных углов принимались равными  $180^\circ$ . После оптимизации для конформеров типа a двугранный угол  $D(2,3,O17,H)$  оценивается величинами  $\sim 15^\circ$  и  $\sim -15^\circ$  (два минимума): оптимизация при условии сохранения планарного строения ( $C_s$ ) приводит к отрицательному значению частоты крутильного колебания. Пла-



нарное расположение атомов, характеризующееся остальными двугранными углами ротамеров  $a$  и  $b$ , сохраняется.

Двугранные (торсионные) углы отсчитывались в соответствии с общепринятой системой (как при построении  $Z$ -матриц при молекулярном моделировании): двугранный угол, составленный четвёркой последовательно связанных атомов ABCD, то есть угол поворота вокруг связи В-С, считается положительным, если при рассмотрении вдоль оси В-С со стороны атома В связь С-Д поворачивается по часовой стрелке.

В выражениях (1) и (2)  $E_v$  – величины энергии колебательных состояний;  $n_s$  и  $n_r$  – квантовые числа состояний;  $\chi_{sr}$  – константы ангармоничности;  $\nu_e$  и  $\nu_{анг}$  – гармонические и ангармонические значения частот фундаментальных колебаний.

Отметим общие закономерности в поведении геометрических параметров циклических фрагментов молекул всех четырех изученных соединений. Значения длин связей бицикла попадают в интервал 1.36–1.38 Å. Исключения составляют связи  $R(3,4)$ ,  $R(4,5)$ ,  $R(5,10)$ . Их длина оценивается величинами 1.45, 1.47, 1.42 Å соответственно. Длина связей бензольного цикла попадает в интервал 1.39–1.40 Å, связей  $R(1',2)$  – в интервал 1.47–1.48 Å. Отклонение на величину более  $2^\circ$  от значения в  $120^\circ$  имеет место для валентных углов  $A(1,2,1')$ ,  $A(3,4,10)$ ,  $A(1,9,8)$ . Соответственно это значения 112, 115,  $117^\circ$ . Длина связи С=О располагается в диапазоне 1.22–1.25 Å, связи С-О – в пределах 1.34–1.36 Å, О-Н – в интервале 0.96–0.99 Å.

Для флавонола (3-гидроксифлавона) возможны два конформера. Непланарность конформера  $3a$  (в двух вариантах, отвечающих двум минимумам) определяется двугранным углом между плоскостями бициклического и бензольного фрагментов  $D(1,2,1',6')$   $\sim \pm 40^\circ$ . Непланарность фрагмента, отражаемого двугранным углом  $D(4,3,O17,H)$ , оценивается величинами  $\sim \pm 15^\circ$ . При этом отклонение от непланарности для связей циклических фрагментов составляет величины  $\sim \pm 2^\circ$ , что лежит в пределах погрешности квантовохимических расчетов.  $3b$  конформер флавонола принадлежит группе симметрии  $C_s$ . Длина внутримолекулярной водородной связи между атомом водорода гидроксильной группы и атомом кислорода связи С=О составляет величину 1.98 Å, что сказывается на положении полос валентного ( $\nu_{OH}$ ) и крутильного ( $\chi_{OH}$ ) колебаний гидроксильной группы (см. табл. 2). Полученные результаты хорошо согласуются

с оценкой длины водородной связи (2.05 Å), частот валентного ( $\sim 3460$  см $^{-1}$ ) и крутильного ( $\sim 610$  см $^{-1}$ ) колебаний связи О-Н в нафтазарине и спиназарине [3–5]. Граничное между ван-дер-ваальсовым и специфическим взаимодействием расстояние Н $\cdots$ О равно 2.15 Å [15]. В свете этого уместно отметить достаточно короткий внутримолекулярный контакт (2.15–2.18 Å), соответствующий пограничной по типу межатомного взаимодействия ситуации, с участием атомом кислорода 3-ОН-группы и ближайшего атома водорода бензольного фрагмента.

В случае хризина (5,7-дигидроксифлавона) возможны четыре конформера. Оптимизация их изначально неплоской геометрии приводит к конформациям с точечной группой симметрии  $C_s$ . В конформерах  $5a;7a$  и  $5a;7b$  проявляется более сильная по сравнению с отмеченной выше внутримолекулярная водородная связь между атомом кислорода связи С=О и атомом водорода 5-ОН-группы ( $R_{OH} \sim 1.7$  Å). Это подтверждается тем, что расстояния Н $\cdots$ О существенно меньше 2.15 Å [15], и, кроме того, имеет место смещение полосы валентного колебания связи О-Н в длинноволновый диапазон на величину  $\sim 600$  см $^{-1}$ , а крутильного колебания гидроксильной группы в коротковолновый диапазон на величину  $\sim 450$  см $^{-1}$  (см. табл. 3). В конформерах  $5b;7a$  и  $5b;7b$  хризина в низкочастотной области сильный по интенсивности в ИК спектре дублет со щелью  $\sim 50$  см $^{-1}$  отнесен к крутильным колебаниям гидроксильных групп. Отмечаем хорошее согласие полученных результатов с оценками частот валентного ( $\sim 3640$  см $^{-1}$ ) и крутильного ( $\sim 330$ – $350$  см $^{-1}$ ) колебаний ОН-группы для резорцина [13, 14].

Для апигенина (4',5,7-тригидроксифлавона) в рамках проведенных нами расчетов реализуются восемь возможных конформеров. В конформерах с  $5a$  гидроксигруппой, как и в хризине, имеет место внутримолекулярная водородная связь. В колебательном спектре ее проявление такое же (см. табл. 4), как и в хризине. Длина водородной связи С4=O27 $\cdots$ HO17 в молекуле флавонола составляет 1.98 Å. Водородная связь С4=O27 $\cdots$ HO18 в случае хризина, апигенина и лютеолина имеет длину 1.69–1.70 Å. Аналогично хризину, изначально неплоская конформация молекулы апигенина после оптимизации сводится к практически планарной структуре с симметрией  $C_s$  (отклонения от абсолютных значений двугранных углов, отвечающих плоской молекуле, не превышает  $\pm 0.4^\circ$ , что лежит в пределах



погрешности квантовохимических расчетов). Положение и интенсивность полос валентного и крутильного колебаний  $4'$ -ОН-группы хорошо согласуются с соответствующими полосами *para*-замещенных фенолов [13, 14]. Валентные колебания гидроксильных фрагментов ( $\sim 3610$ – $3640$   $\text{см}^{-1}$ ) интенсивны в спектрах ИК и КР, крутильные колебания ( $\sim 340$ – $420$   $\text{см}^{-1}$ ) интенсивны лишь в ИК спектрах.

Как следует из табл. 2–4, спектроскопические характеристики полос, отнесенных к валентным ( $q_{\text{ОН}}$ ) и крутильным ( $\chi_{\text{ОН}}$ ) колебаниям связей О–Н гидроксильной группы, можно использовать в качестве надежных признаков спектроскопической идентификации конформеров флавоноидов. При наличии внутримолекулярного взаимодействия (водородной связи) полоса валентного колебания связи О–Н смещается на величину  $\sim 500$   $\text{см}^{-1}$  в длинноволновый диапазон. Это позволяет сразу идентифицировать  $5a$  конформеры. Для конформеров  $3a$  и  $3b$  в табл. 2 смещение составляет  $\sim 200$   $\text{см}^{-1}$  (слабая водородная связь между атомами O17 и H26 при C6'). Дополнительными признаками могут являться относительные интенсивности полос деформационных колебаний гидроксигрупп ( $\beta_{\text{ОН}}$ ). Полосы располагаются в диапазоне  $1550$ – $1150$   $\text{см}^{-1}$ . Интенсивности полос в ИК и КР спектров для конформеров конкретного флавоноида могут различаться порядком величины (см. табл. 3–4). Отметим, что в указанных таблицах колебания, отделенные щелью менее  $20$   $\text{см}^{-1}$ , представлены одной усредненной полосой с суммарной интенсивностью. Такой подход диктуется тем, что имеющиеся экспериментальные данные по колебательным спектрам флавоноидов носят избирательный характер и касаются отдельных спектральных диапазонов [10, 11]. Для остальных диапазонов предложенное отнесение носит предсказательный характер, для достоверности которого следует учесть влияние базиса на смещение полос ( $\Delta\nu \sim 20$   $\text{см}^{-1}$ ). Об этом говорилось выше.

Отметим также, что для диапазона  $1550$ – $1150$   $\text{см}^{-1}$  деформационные колебания с участием связей О–Н и С–Н ( $\beta$ ) для большинства полос локализованы по форме колебаний. Это касается колебаний как бициклов, так и бензольного фрагмента.

Из представленных таблиц исключены полосы низкой интенсивности, а также полосы, характеристические по частоте и интенсивности, как не представляющие интерес для

задачи спектроскопической идентификации конформеров флавоноидов.

Рамки одной публикации не позволяют представить результаты построения структурно-динамических моделей тетрагидроксифлавонов (к примеру, лютеолина) в формате табл. 1–4. Укажем на закономерности в колебательных спектрах лютеолина. Многие из этих тенденций справедливы для других тетрагидроксифлавонов, анализ колебательных спектров которых является предметом отдельной статьи.

Для лютеолина ( $3'$ ,  $4'$ ,  $5$ ,  $7$ -тетрагидроксифлавона), согласно квантовым расчетам, возможно наличие 12 конформеров. Их можно разбить на две группы, явным признаком спектроскопической идентификации которых является положение полос валентного и крутильного колебаний связи О–Н в положении 5 бициклической системы.

В шести  $5a$ -ОН конформерах проявление внутримолекулярного взаимодействия в колебательных спектрах аналогично таковому в хризине и апигенине (валентное колебание связи О–Н проявляется в диапазоне  $3150$ – $3100$   $\text{см}^{-1}$ , крутильное –  $870$ – $860$   $\text{см}^{-1}$ ). Сильное по интенсивности в ИК спектре крутильное колебание  $7$ -ОН-группы проявляется в интервале  $\sim 380$ – $360$   $\text{см}^{-1}$ . Значения частот крутильных колебаний гидроксигрупп бензольного фрагмента определяются их относительным взаимным расположением. Диапазоны их проявления  $410$ – $330$   $\text{см}^{-1}$  и  $240$ – $210$   $\text{см}^{-1}$ . Полосы интенсивны в ИК спектрах. Их следует считать надежными признаками спектроскопической идентификации конформеров. Валентные колебания  $3'$ -,  $4'$ - и  $7$ -гидроксигрупп попадают в интервал  $3710$ – $3650$   $\text{см}^{-1}$ . Их интенсивности в ИК и КР спектрах практически одного порядка (имеет место характеристичность по всем спектроскопическим параметрам).

Для шести конформеров с  $5b$ -ОН-группой все четыре валентных колебания связей ОН проявляются в диапазоне  $3710$ – $3650$   $\text{см}^{-1}$ . Их также трудно идентифицировать по интенсивности полос. Крутильные колебания этой группы ротамеров проявляются в диапазонах  $450$ – $420$   $\text{см}^{-1}$ ,  $360$ – $320$   $\text{см}^{-1}$ ,  $230$ – $200$   $\text{см}^{-1}$ . Колебания очень интенсивны в ИК спектрах, что можно использовать соответствующие им полосы в качестве признаков спектроскопической идентификации конформеров, учитывая указанный разброс частот по диапазонам ( $\Delta\nu \sim 100$   $\text{см}^{-1}$ ). Для сравнения отметим результаты расчетов



крутильных колебаний в пирокатехине (1,2-дигидроксибензоле). Для конформера симметрии  $C_{2v}$  эти колебания попадают в интервал  $350\text{--}330\text{ см}^{-1}$ , для ротамеров симметрии  $C_s$  они оцениваются величинами  $\sim 420$  и  $\sim 210\text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания связей ОН располагаются в диапазоне  $3580\text{--}3530\text{ см}^{-1}$ .

В качестве дополнительных признаков спектроскопической идентификации конформеров лютеолина можно использовать полосы деформационных колебаний валентных углов гидроксильной группы ( $\beta_{\text{ОН}}$ ). В область названных колебаний попадают и деформационные колебания связей С-Н ( $\beta$ ). Данный факт имеет место также для хризина и апигенина.

Для лютеолина прослеживаются и другие общие закономерности в поведении спектральных параметров полос в колебательных спектрах конформеров гидроксизамещенных флавонов. Это характеристичность по частоте, форме и интенсивности полос, отнесенных к валентным и деформационным колебаниям группы  $\text{C}=\text{O}$ , валентным и крутильным колебаниям связей циклических фрагментов, неплоским колебаниям связей С-Н. Очевидно, что полосы, отнесенные к указанным колебаниям, не представляют интереса для задачи спектроскопической идентификации конформеров флавоноидов.

В табл. 3 и 4 применительно к конформерам даны относительные значения интенсивностей полос по отношению к максимальным величинам для конкретного колебания. Такое представление позволяет выявить: 1) возможность использования полосы в качестве признака спектроскопической идентификации веществ (как правило, это сильные по интенсивности полосы); 2) ротамеры с наибольшей по величине относительной интенсивностью (доминирующие по выявленному признаку); 3) влияние внутримолекулярного вращения на основные спектроскопические характеристики полос соединений.

### Заключение

Расчитаны колебательные состояния молекул флавонола, хризина, апигенина и лютеолина, Результаты расчетов сопоставлены с имеющимися экспериментальными спектрами ИК и КР. Метод теории функционала плотности DFT в варианте B3LYP позволил оценить параметры адиабатического потенциала соединений, выполнить теоретическую интерпретацию их колебательных спектров, выявить признаки спектроскопической идентификации

возможных конформеров. Показано, что влияние гидроксигрупп на пространственную структуру бициклической системы носит локальный характер. Надежными признаками спектроскопической идентификации конформеров являются полосы, интерпретированные как валентные и крутильные колебания ОН-групп. Приемлемыми оказались модель свободного внутреннего вращения и приближение суперпозиции колебаний бициклического и бензольного фрагментов.

### Список литературы

1. Тараховский Ю. С., Ким Ю. А., Абдрашилов Б. С., Музафаров Е. Н. Флавоноиды : биохимия, биофизика, медицина / отв. ред. Е. И. Маевский. Пущино : Synchrobook, 2013. 310 с.
2. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Zakrzewski V. G., Montgomery J. A., Stratmann R. E., Burant J. C., Dapprich S., Millan J. M., Daniels A. D., Kudin K. N., Strain M. C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G. A., Ayala P. Y., Cui Q., Morokuma K., Malich D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Cioslowski J., Ortiz J. V., Baboul A. G., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Gonzales C., Challacombe M., Gill P.M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Andreas J. L., Head-Gordon M., Replogle E. S., Pople J. A. Gaussian 03, Revision B.03. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
3. Пулин В. Ф., Элькин П. М., Эрман Е. А. Компьютерное моделирование динамики и структуры спиназарина // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та. 2010. № 3 (46). С. 98–105.
4. Элькин М. Д., Джалмухамбетова Е. А., Шальнова Т. А. Моделирование внутримолекулярного взаимодействия в спинохромах // Естественные науки. 2011. № 1(34). С. 199–206.
5. Элькин М. Д., Бабков Л. М. Колебательные спектры и структура спинохромов // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2012. Т.12, вып. 2. С. 21–26.
6. Элькин М. Д., Шагаутдинова И. Т., Нуралиева Д. М. Структурно-динамические модели флавоноидов. 1. Флавоны // Естественные науки. 2012. № 3(40). С. 240–244.
7. Элькин М. Д., Гайсина А. Р., Степанович Е. Ю., Шагаутдинова И. Т. Структурно-динамические модели флавоноидов. Моногидроксифлавоны // Естественные науки. 2012. № 4 (41). С. 133–140.
8. Элькин М. Д., Гайсина А. Р., Лихтер А. М., Смирнов В. В. Моделирование структуры и спектров конформеров 3',4' дигидроксифлавонов // Естественные науки. 2013. № 1(42). С. 111–118.
9. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М. : Наука, 1970. 560 с.



10. Sundaraganesun N., Mariappan G., Monoharun S. Molecular structure and vibrational spectroscopic studies of chrysin using HF and density functional theory // Spectrochim. Acta. 2012. Vol. 72A, № 2. P. 67–76.
11. Corredor C., Teslova T., Cañamares M.V., Chen Zh., Zhang J., Lombardi J. R., Leona M. Raman and surface-enhanced Raman spectra of chrysin, apigenin and luteolin // Vibrational Spectroscopy. 2009. Vol. 49, № 2. P. 190–195.
12. Элькин М. Д., Бабков Л. М. Учет ангармонического смещения полос в модельных расчетах колебательных спектров димеров с водородной связью // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2011. Т. 11, вып. 1. С. 20–25.
13. Пулин В. Ф., Элькин П. М., Эрман Е. А. Моделирование адиабатических потенциалов гидроксизамещенных бензола // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та. 2011. № 3 (57), вып. 1. С. 91–98.
14. Элькин М. Д., Гайсина А. Р., Джалмухамбетова Е. А., Гречухина О. Н. Моделирование колебательных состояний гидроксизамещенных фенола // Прикаспийский журнал : управление и высокие технологии. 2011. № 2 (14). С. 55–61.
15. Зефиоров Ю. В., Зоркий П. М. Новые применения вандер-ваальсовых радиусов в химии // Успехи химии. 1995. Т. 64, № 5. С. 446–461.

УДК [544.344.016+536.44]:[544.344.013–16–14+544.344.3]

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ ИОДИД КАЛИЯ – ВОДА – ПИРИДИН

К. К. Ильин, З. В. Чепурина, Д. Г. Черкасов

Саратовский государственный университет  
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru



Визуально-политермическим методом изучены фазовые равновесия и критические явления в тройной системе иодид калия–вода–пиридин в интервале 60–145°C. Определены температура образования критической ноды монотектического состояния (132.8°C) и составы растворов, соответствующие критическим точкам растворимости при различных температурах. Построены изотермические фазовые диаграммы системы и рассчитаны коэффициенты распределения пиридина между водной и органической фазами монотектического состояния при различных температурах. Показано, что эффект высаливания пиридина иодидом калия из водных растворов небольшой и незначительно увеличивается с повышением температуры. Анализ построенных изотерм фазовых состояний системы подтвердил фрагмент варианта схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем *соль – бинарный растворитель с всаливанием – высаливанием*.

**Ключевые слова:** фазовая диаграмма, пиридин, иодид калия, высаливание, критическая нода монотектического состояния, монотектика, визуально-политермический метод.

### Phase Equilibria and Critical Phenomena in the Ternary System Potassium Iodide – Water – Pyridine

К. К. Ilin, Z. V. Chepurina, D. G. Cherkasov

Phase equilibria and critical phenomena in the potassium iodide – water – pyridine ternary system were studied by the visual polythermal method over a temperature range 60–145°C. The formation temperature of critical node of monotectic state (132.8°C) and the solution compositions corresponding to the critical points of solubility at several temperatures were determined. Isothermal phase diagrams of the system were plotted and the distribution coefficients of pyridine between the aqueous and organic phases of the monotectic state

were calculated at various temperatures. It is shown that the effect of pyridine salting-out with potassium iodide from aqueous solutions is small and slightly grows as temperature increases. Analysis of the plotted isotherms of the phase states of the system has confirmed the corresponding fragment of the scheme of a topological transformation variant of the phase diagrams of ternary systems salt – binary solvent with salting-in – salting-out effects.

**Key words:** phase diagram, potassium iodide, pyridine, salting-out, critical monotectic state node, monotectic, visual polythermal method.

Изучение влияния природы соли и температуры на равновесие жидкость – жидкость в тройных системах *соль – бинарный растворитель* имеет большое значение для развития теории всаливания–высаливания и разработки практических рекомендаций при проведении процессов селективной экстракции и ректификации [1–3]. Такие исследования позволяют выяснить топологическую трансформацию фазовой диаграммы системы, установить температуру образования двухжидкофазного состояния и зависимость эффекта всаливания или высаливания от природы соли и температуры [4].

Влияние галогенидов калия (хлорида, бромида, иодида) на растворимость компонентов двойной гомогенной системы *вода – пиридин* изучено в работах [5–7]. Данные о растворимости фторида калия в водно-пиридиновых растворах в литературе отсутствуют. Тиммерманс [5] изучил растворимость большого количества солей, в том числе KCl, KBr и KI, в водном