



СБАНС и тропеолина 000, не содержащего такой сульфогруппы, показана её определяющая роль в реализации смещения таутомерного равновесия от хинонгидразонного таутомера в воде в сторону азотаутомера [4]. Этот факт, по нашему мнению, связан с возможностью образования водородной связи между гидроксид- и сульфогруппами, которая стабилизирует азотаутомер.

Список литературы

1. Берштейн И. Я., Гинзбург О. Ф. Таутомерия в ряду ароматических азосоединений // Успехи химии. 1972. Т. 41, № 2. С. 177–202.
2. Reeves R. L., Kaiser R. S. Selective solvation of hydrophobic ions in structured solvents. Azo-hydrazone tautomerism of azo dyes in aqueous organic solvents // J. Org. Chem. 1970. Vol. 35, № 11. P. 3670–3675.
3. Ball P., Nicholls C. H. Azo-hydrazone tautomerism of hydroxylazo compounds – A review // Dyes Pigm. 1982. Vol. 3. P. 5–26.
4. Штыков С. Н., Окунев А. В., Сафарова М. И. Таутомерное равновесие сульфопроизводных 4-фенилазо-1-нафтола в мицеллярных растворах Бридж-35 и Тритона X-100 // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58, № 11. С. 1154–1160.
5. Подкосов К. В., Окунев А. В., Штыков С. Н. Влияние мицелл неионных ПАВ на таутомерное равновесие в растворах 4-(4-сульфопенилазо)-2-карбоксо-1-нафтола // Органические реагенты в организованных средах : межвуз. сб. науч. статей. Саратов : Науч. кн., 2003. С. 128–135.
6. Аль-Сауди М. З. Т., Штыков С. Н. Синтез и спектроскопическое изучение некоторых фенилазо-нафтолов // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2015. Т. 15, вып. 1. С. 9–14.
7. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л. : Гидрометеоиздат, 1975. 280 с.
8. Штыков С. Н. Организованные среды – мир жидких наносистем // Природа. 2009. № 7. С. 12–20.
9. Штыков С. Н., Паришина Е. В. Микроокружение и свойства органических реагентов в растворах ПАВ // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50, № 7. С. 740–746.

УДК 539.193/194;535/33.34

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ АДИАБАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА МОНОЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛОВ, ПИРИДИНОВ, ПИРОНОВ И ТИОПИРОНОВ

М. Д. Элькин¹, А. Н. Панкратов², А. Р. Гайсина³

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

²Саратовский государственный университет
E-mail: PankratovAN@info.sgu.ru

³Астраханский государственный университет
E-mail: gaisinaalfiya@mail.ru

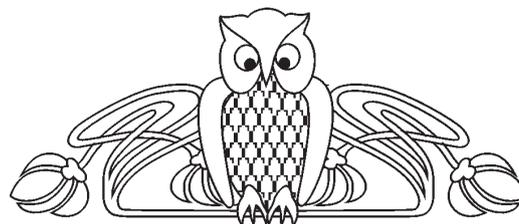
Методом теории функционала плотности DFT (B3LYP) осуществлены квантовохимические расчеты спектров фундаментальных колебаний монозамещенных бензолов, пиридинов, пиронов и тиопиринов. Обоснована возможность использования названного метода для предсказания колебательных спектров исследуемых рядов соединений.

Ключевые слова: монозамещенные бензолы, пиридины, 2- и 4-пироны, колебательные спектры, предсказание фундаментальных колебаний.

Modeling of Adiabatic Potential Parameters for Monosubstituted Benzenes, Pyridines, Pyrones and Thiopyrones

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

By means of the Density Functional Theory DFT (B3LYP) method, quantum chemical computations of fundamental vibrations spectra of



monosubstituted benzenes, pyridines, pyrones and thiopyrones have been carried out. The possibility of the aforesaid method application for the studied series of compounds vibrational spectra prediction have been substantiated.

Key words: monosubstituted benzenes, pyridines, 2- and 4-pyrones, vibrational spectra, spectroscopic identification, prediction of fundamental vibrations.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-9-16

Основные физико-химические и медико-биологические свойства молекулярного объекта во многом определяются формой его адиабатического потенциала.

Первоначальным подходом к оценке параметров адиабатического потенциала являлось решение обратных задач теории молекулярных колебаний классической механики. Оно было



связано с выбором исходного приближения для гармонических параметров адиабатического потенциала (гармонического силового поля) и наличием полного набора экспериментальных данных по спектрам ИК и КР как исследуемого соединения, так и ряда его изотопзамещенных. Возникающие здесь теоретические и практические проблемы общеизвестны. Достаточно обратиться к известной монографии [1], в которой приведены факты расхождения в оценках гармонических силовых констант для ряда важных соединений, в том числе для ряда метил- и галогенозамещенных бензолов. Следует отметить, что указанная монография была признана в числе лучших работ своего времени и была переиздана известными зарубежными научными издательствами.

В настоящее время для оценки параметров адиабатического потенциала используются квантовохимические методы. Здесь сошлемся на известную книгу [2]. В качестве примера для построения структурно-динамических моделей соединений различных классов отметим монографию [3], а также статьи [4–7] и др.

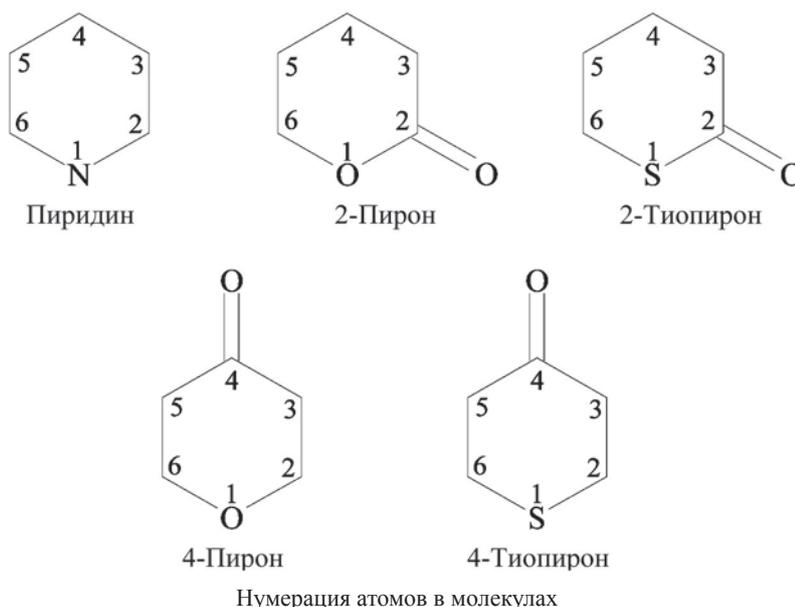
При квантовохимическом моделировании адиабатического потенциала необходимо обоснование достоверности получаемых результатов. Здесь основным аргументом принято считать согласие теоретической и экспериментальной интерпретации спектров фундаментальных колебаний. В качестве дополнительного довода рассматривают выполнение физически обоснованных предположений. Таким предположением является характер поведения параметров спектра фундаментальных колебаний при переходе от базовых молекул к их изотопзамещенным,

а также к гомологам и аналогам, полученным замещением атомов водорода родоначальной молекулы различными атомными группами. Этот аргумент используется в основном в том случае, когда экспериментальные данные имеются лишь для отдельных спектральных диапазонов. Такая ситуация имеет место, к примеру, при построении структурно-динамических моделей ряда флавоноидов [4–7]. Научный интерес к этим соединениям природного происхождения связан с необходимостью изучения влияния их биохимического и фармакологического воздействия на клеточные структуры живого организма [8].

Целью настоящей публикации является обоснование достоверности параметров адиабатического потенциала (силовых полей) замещенных бензолов, пиридинов, пирионов и тиопирионов, являющихся составными фрагментами сложных биологически активных молекул, в том числе флавоноидов.

Результаты и их обсуждение

Построение структурно-динамических моделей для исследуемых соединений осуществлялось в рамках метода функционала плотности DFT (B3LIP) с использованием базисных наборов 6-311G(*d,p*), 6-311+G(*d,p*), 6-311++G(*d,p*) и программного пакета Gaussian 03W [9]. Выбор базиса принципиального значения не имеет. Изменение длины валентных связей шестичленных циклов (рисунок) не превышает величины $\sim 0.01 \text{ \AA}$, валентных углов $\sim 0.5^\circ$. Для бензола и пиридина их оптимизированные значения хорошо совпадают с экспериментальными значениями, представленными в монографии [1].





Для 2-пирона (α -пирон) получены следующие оценки длины связей и валентных углов: $R(1,2) \sim 1.42 \text{ \AA}$, $R(2,3) \sim 1.45 \text{ \AA}$, $R(1,5) \sim 1.43 \text{ \AA}$; $A(1,2,3) \sim 114^\circ$. Для 2-тиопирона: $R(1,2) \sim 1.85 \text{ \AA}$, $R(1,6) \sim 1.73 \text{ \AA}$, $R(4,5) \sim 1.43 \text{ \AA}$; $A(2,1,6) \sim 105^\circ$, $A(1,2,3) \sim 116^\circ$, $A(3,4,5) \sim 126^\circ$, $A(1,6,5) \sim 125^\circ$. Для 4-пирона (γ -пирон) длины валентных связей кольца $R(1,2)$, $R(2,3)$, $R(3,4)$ оценены значениями ~ 1.35 , 1.35 , 1.48 \AA . Для 4-тиопирона (γ -тиопирон) длина связи $R(1,2) \sim 1.74 \text{ \AA}$. Для валентных связей $R(2,3)$ и $R(3,4)$ значения сохраняются практически такими же, как в молекуле 4-пирона ($\Delta R \sim 0.01 \text{ \AA}$). Что касается валентных углов шестичленного цикла 4-пирона и 4-тиопирона, то существенно различаются значения $A(2,1,6)$: 118° и 101° для кислородного и сернистого гетероаналогов соответственно. Значения углов $A(2,3,4)$, $A(3,4,5)$, $A(4,5,6)$ для 4-пирона и 4-тиопирона оцениваются соответственно величинами 121° и 125° , 113° и 117° , 121° и 126° .

Теоретическая оценка положения полос в колебательном спектре соединения с помощью

известного соотношения ангармонической теории молекулярных колебаний [9]

$$v_v = v_s(n_s + 0.5) + \chi_{sr}(n_s + 0.5)(n_r + 0.5) \quad (1)$$

хорошо согласуется с результатами применения процедуры масштабирования типа [10–12]:

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

В соотношениях (1) и (2) v_s – частоты гармонических колебаний (в см^{-1}), χ_{sr} константы ангармоничности (в см^{-1}), n_s и n_r – квантовые числа рассматриваемых колебательных состояний. Для величин χ_{sr} использованы выражения из публикации [12].

Максимальное расхождение в оценке значений частот колебаний по соотношениям (1) и (2) не превышает величины $\Delta v \sim 20 \text{ см}^{-1}$.

Сравнительное обсуждение классического и квантового подходов к оценке параметров адиабатического потенциала исследуемых молекулярных объектов имеет смысл начать с интерпретации спектров фундаментальных колебаний монозамещенных бензолов (табл. 1).

Таблица 1

Интерпретация фундаментальных колебаний циклического фрагмента молекул монозамещенных бензолов

Форма колебания	$\nu_{\text{экср}} (\text{C}_6\text{H}_5\text{X}) [2]$				$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$			$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$			$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$		
	X=D	X=F	X=Cl	X=Br	$\nu_{\text{экср}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{экср}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{экср}}$	ИК	КР
Q, γ, β	1591 ^a	1603	1583	1585	1612	50	0	1605	17	62	1614	28	100
Q, γ, β	1574 ^a	1595	1580	1577	1608 ^c	3	55	1585	5	4	1603	13	13
β, Q	1480	1496	1479	1475	1482 ^b	11	0	1500 ^b	1	1	1492 ^b	1	1
β, Q	1450	1460	1443	1441	1460 ^a	1	0	1455 ^b	17	1	1460	14	2
β, Q	(1323)	1326 ^a	1322 ^a	1319	1316	12	1	1325 ^a	6	1	1314	5	1
β, Q	1292	(1290)	1263 ^b	1263 ^b	1308 ^a	1	0	1291	3	0	1276 ^b	17	1
β	1176 ^b	1156	1174	1176	1174	2	4	1187 ^b	135	15	1169 ^a	23	1
β	1158	1156	1157	1158	1152	0	5	1130 ^b	1	6	1158	5	7
β	1076	1065	1083	1068	1069	10	0	(1063)	83	0	1074	5	1
γ, β, Q	1031 ^a	1021	1024	1020	1020	5	12	1026	15	9	1026	2	10
γ	1007 ^b	1009 ^a	1002	1001	1002	0	25	1000	0	31	1000	1	41
γ	980 ^a	806	702	673	693 ^a	9	2	(757)	10	14	649	24	3
γ	601	613	615	614	613	0	6	615	0	6	612	0	6
γ	603	519	418 ^a	315	397	1	3	384	5	4	437	0	6
$\beta_{\text{СХ}}$	858 ^b	407	279 ^a	254	265 ^a	1	1	(212)	1	0	226	8	1
ρ	775	754	740	737	791 ^a	20	1	810	0	0	744	46	0
χ	698	687	682	681	675	13	0	664 ^c	8	0	686	33	0
$\chi_{\rho\text{СХ}}$	608	519 ^b	470	460	425	1	0	425	10	1	449	7	0

Примечание. В табл. 1–4 частоты приведены в см^{-1} . В графах «ИК» и «КР» табл. 2–4 представлены интенсивности полос ИК спектров в км/моль , интенсивности линий спектров КР в $\text{\AA}^4/\text{а.е.м.}$

В классическом подходе, основанном на решении обратных задач, исходное силовое поле было заимствовано из базовой молекулы – бензо-

ла. При этом использовалось разумное физическое предположение о сохранении гармонических силовых констант при переходе к дейтерозаме-



ценным аналогам. Экспериментальные данные по спектрам ИК и КР считаются полными. За подробностями отсылаем к монографии [1].

В указанной книге предложена экспериментальная интерпретация спектра фундаментальных колебаний для метилбензола (толуол) и моногалогенобензолов. По спектрам КР приведены данные для жидкого состояния веществ. Спектры ИК рассмотрены для жидкого и газообразного состояний. Расхождение в экспериментальной оценке положения полос для разных агрегатных состояний достигает величины $\sim 10 \text{ см}^{-1}$. Теоретическая интерпретация спектров фундаментальных колебаний проводилась для свободных молекул. В качестве исходного силового поля использованы данные для бензола. Для достижения хорошего согласия с данными эксперимента осуществлялась вариация силовых констант. В предлагаемых схемах вариации учитывалось наличие эксперимента по изотопозамещенным аналогам. Одна из таких схем, доведенная до компьютерной технологии, представлена в монографии [3]. В этой схеме учитывается возможность выбора набора варьированных силовых констант исходя из вводимых физических приближений.

Для монозамещенных шестичленных ароматических и азаетероароматических со-

единений таковым являлась теория локального влияния заместителя на силовое поле цикла. Достоверность результатов квантовохимических расчетов спектров фундаментальных монозамещенных колебаний методом функционала плотности [3] можно обосновать сопоставлением с экспериментальным отнесением для монодейтеробензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$, которое принято считать устоявшимся [1]. В табл. 1–4 приведены данные по частотам экспериментальной интерпретации спектров фундаментальных колебаний циклических фрагментов молекул изученных монозамещенных соединений. Верхние индексы a , b , c обозначают расхождения $\Delta\nu \sim 10, 15, 20 \text{ см}^{-1}$ соответственно с величинами, полученными квантовохимическими расчетами. Отсутствие индекса соответствует значениям $\Delta\nu$ менее 10 см^{-1} . В скобках в табл. 1, 2 и 4 дано предполагаемое отнесение по результатам теоретического обоснования на уровне теории B3LYP/6-311G(d,p). Учет диффузных функций (+ и ++) приводит к смещению положения полосы, отнесенной к валентному колебанию связей $\text{C}=\text{O}$, в высокочастотную область на $\sim 30 \text{ см}^{-1}$. Для остальных колебаний положение фундаментальных полос приводит к аналогичному сдвигу полос на $\sim 10 \text{ см}^{-1}$. Качественная оценка интенсивностей полос сохраняется.

Таблица 2

Интерпретация колебаний циклического фрагмента молекул нитропиридинов

Форма колебания	$\text{C}_5\text{H}_4\text{ND}$	$\text{C}_5\text{H}_4\text{NCl}$	2- NO_2			3- NO_2			4- NO_2		
	$\nu_{\text{экс}}$	$\nu_{\text{экс}}$	$\nu_{\text{экс}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{экс}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{экс}}$	ИК	КР
Q, β, γ	1580	1575	1606 ^b	200	11	1580	28	39	1585 ^a	22	27
Q, β, γ	1565	1566	1575	8	41	1533 ^b	86	13	1539 ^b	216	8
β, Q	1468	1460	1475 ^b	10	0	1472	5	1	1485 ^a	5	2
β, Q	1418	1420	1438	43	1	1426	20	0	1405	20	0
β, Q	1281 ^a	1302 ^a	(1307)	8	3	(1311)	1	0	1319	1	1
Q, β	1215	1230	1250 ^b	9	4	1246 ^b	11	3	1232 ^b	11	6
β, Q	1165 ^b	1168 ^a	1132	0	24	1167 ^c	8	12	1123 ^a	21	30
β, Q	1115	1106 ^a	1082	9	8	1100	21	12	(1068)	0	1
β, Q	1048 ^b	1044	1042	7	15	1036	0	30	1055	13	1
γ	986	1003 ^a	996	8	20	1021	13	3	992	8	22
γ	(878 ^a)	725	702	15	2	705	6	2	692	27	1
γ	640	618	(614)	5	5	(613)	4	5	679 ^a	1	8
γ	388 ^a	416 ^a	(382)	1	3	(389)	1	3	(379)	0	4
β_{CX}	363 ^a	302 ^a	(248)	1	1	(247)	3	1	(246)	3	0
ρ, χ	834	795	805	23	0	819	16	1	844	28	1
ρ, χ	743	701	733	22	1	722	19	2	737	7	0

Примечание. Приведены данные для 4-изомеров $\text{C}_5\text{H}_4\text{ND}$ и $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCl}$. Расхождения между частотами колебаний циклического фрагмента 2-, 3- и 4-изомерных дейтеро- и хлорпиридинов не превышают 20 см^{-1} , поэтому нет смысла представлять данные для всех позиционных изомеров.



Таблица 3

**Интерпретация колебаний циклического фрагмента изомеров
и конформеров пиридинальдегидов и карбоксипиридинов**

Форма колебания	Х-пиридины (ν [3])			CHO	2a-CHO		2b-CHO		3a-CHO		3b-CHO		4-CHO	
	2-F	3-F	4-F	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
Q, β , γ	1594	1587	1590	1585	13	44	18	72	67	63	79	70	1	47
Q, β , γ	1584	1583	1582	1570	12	37	8	18	43	21	19	7	23	4
β ,Q	1468	1469	1486	1470	0	4	3	1	4	1	2	3	2	4
β ,Q	1429	1423	1405	1420	12	3	6	10	7	1	23	2	21	0
β	1292	1308	1313	1305 ^a	18	5	9	4	10	1	18	2	17	3
Q, β	1278	1254	1251	1257	9	0	0	2	6	3	7	5	11	8
β	–	1186	1198	1200	–	–	–	–	30	5	8	13	22	6
β	1137	–	–	1146	3	4	1	5	–	–	–	–	–	–
β ,Q	1091	1096	1064	1090 ^a	8	3	5	2	9	1	11	4	0	1
Q, γ	1037	1033	1042	1045	6	14	5	13	2	26	2	27	5	1
γ	986	1011	987	1001 ^a	9	23	8	21	11	8	12	6	5	27
γ , β ССО	832	816	820	670	30	2	26	4	28	4	19	1	1	8
γ	621	615	661	633 ^a	4	6	13	3	2	4	3	7	39	1
γ	549	530	507	435	1	4	1	6	0	6	1	5	2	5
β СС	425	388	398	216	4	1	9	0	6	0	13	1	9	1
ρ , χ	778	802	823	782 ^b	49	0	49	1	21	0	20	1	39	0
ρ , χ	731	705	729 ^a	725 ^b	6	0	2	0	32	0	31	0	1	0
Форма колебания	2-Cl	3-Cl	4-Cl	COOH	2a-COOH		2b-COOH		3a-COOH		3b-COOH		4-COOH	
Q, β	1574	1569	1565	1581	6	54	10	53	55	52	62	55	4	35
Q, β	1570	1563	1562	1562	26	5	15	10	10	4	16	7	24	2
β ,Q	1448	1456	1470	1470 ^a	1	2	6	2	4	2	4	1	2	3
β ,Q	1414	1412	1400	1412 ^a	16	3	17	9	38	3	20	2	34	1
β	1285	1316	1313	1305 ^b	6	2	1	2	13	1	4	0	6	1
Q, β	1262	1242	1238	1256 ^a	7	1	1	1	2	5	6	3	5	8
β	1145	1191	1212	1156 ^b	3	4	1	4	130	18	219	19	244	27
β	1079	1110	1076	1080	91	1	31	1	163	1	132	1	13	1
β	1039	1034	1060	1045 ^b	6	13	14	13	3	28	3	29	24	1
γ	981	1003	985	1000 ^b	7	23	8	24	14	5	40	5	5	27
γ	719	721	698	769	6	12	11	11	12	15	14	13	3	11
γ	615	613	662	617	10	6	21	3	11	6	6	3	72	1
γ	408	412	402	378	4	4	5	3	6	4	6	4	3	4
β ССС	305	287	293	212	1	0	5	0	3	0	0	0	1	0
χ , ρ	765	794	807	742	47	1	32	1	91	0	92	1	49	0
χ , ρ СС	735	706	727	714	106	0	107	1	13	0	13	0	76	0

Экспериментальные данные по частотам фундаментальных колебаний для нитробензола ($C_6H_5NO_2$) и бензойной кислоты (C_6H_5COOH) заимствованы из публикаций [11, 12], бензальдегида (C_6H_5CHO) – из работы [13]. Расхождения экспериментов с результатами теоретической интерпретации оцениваются величиной $\sim 20 \text{ см}^{-1}$, что можно считать обоснованием достоверности квантовохимических расчетов.

Анализ приведенных в табл. 1 данных позволяет фиксировать свойство характеристичности полос фундаментальных колебаний по частоте

в диапазоне выше 1000 см^{-1} , общий характер отнесения по форме колебаний. Направляется вывод о локальном влиянии монозамещения на силовое поле фенильного цикла. К этому же заключению приводит и характер параметров ряда полос в диапазоне ниже 1000 см^{-1} , отнесенных к плоским деформационным колебаниям валентных углов (типа γ) шестичленного цикла. Можно полагать, что имеющее место смещение полос определяется кинематическими параметрами заместителя (его масса и длина связи С-Х в молекуле C_6H_5X).



Из рассмотрения исключены полосы низкой интенсивности, отнесенные к неплоским деформационным колебаниям связей С-Н (типа ρ) и крутильные колебания связей $C\cdots C$ фенильного цикла (типа χ). Кинематические параметры заместителя проявляются в положении полос колебания типа ρ_{CX} [1].

Для трех позиционных изомеров нитро- и хлорпиридинов экспериментальная и теоретическая интерпретация спектров фундаментальных колебаний циклического фрагмента сопоставлены в табл. 2. Данные экспериментов по спектрам ИК и КР заимствованы из работ [11] и [14]. Оценить смещение полос при монозамещении атома водорода на заместитель X (то, что в колебательной спектроскопии принято называть корреляционной зависимостью) позволяет сопоставление теоретических оценок с экспериментальным отнесением для дейтерозамещенных пиридинов, предложенным в монографии [1]. Представленные в табл. 2 данные позволяют сделать вывод о локальном влиянии замещения на силовое поле шестичленного азагетероциклического фрагмента и достоверности полной предсказательной интерпретации спектров нитропиридинов и хлорпиридинов на основе квантовохимических расчетов.

динов на основе квантовохимических расчетов.

В табл. 3 предложена интерпретация спектров фундаментальных колебаний пиридинового цикла для планарных конформеров трех изомерных пиридинальдегидов и карбоксипиридинов (к ротамерам типа a отнесены таковые с наименьшим расстоянием атома кислорода связи $C=O$ альдегидной СНО и карбоксильной $COOH$ групп по отношению к атому азота молекулы. Сопоставление с приведенной интерпретацией спектров фундаментальных колебаний изомеров подтверждает достоверность полученных оценок параметров адиабатического потенциала. Приведены также данные по фтор- и хлорпиридинам, что дает возможность говорить о достоверности предсказательных квантовохимических расчетов фундаментальных колебаний циклического фрагмента.

Интерпретация спектров фундаментальных колебаний 2-пирона (α -пирон), 4-пирона (γ -пирон), 2-тиопирона (α -тиопирон) и 4-тиопирона (γ -тиопирон), представленная в табл. 4, свидетельствует о том, что характеристики полос, отнесенных к колебаниям циклов, определяются положением связи $C=O$ относительно гетероатомов кислорода и серы.

Таблица 4

Интерпретация фундаментальных колебаний молекул пиринов и тиопиринов

Форма колебания	2-пирон			4-пирон			Форма колебания	2-тиопирон			4-тиопирон		
	$\nu_{\text{эксп}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{эксп}}$	ИК	КР		$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР
$Q_{C=O}, \gamma$	1788	557	42	1700	438	47	$Q_{C=O}, \gamma$	1720	480	31	1680	396	67
Q, β, γ	1627	34	2	1621 ^a	12	19	Q, β, γ	1604	8	3	1593	12	22
Q, β, γ	1548	91	74	1593	1	5	Q, β, γ	1518	88	66	1554	0	0
β, Q	1432	3	8	1395	1	2	β, Q	1406	1	13	1364	37	0
β, Q	1370	9	2	(1381)	60	1	β	1350	5	0	1355	0	1
β, Q	1245	51	8	1307	121	1	β	1197	2	14	1241	0	2
β	1171	1	16	1207 ^a	1	0	β	1173	4	11	1170	27	20
$\beta, \gamma, \beta_{C=O}$	1090	16	5	1193	11	11	$Q, \gamma, \beta_{C=O}$	1075	25	13	1123	16	0
β, γ, Q	1064	42	9	1018 ^a	6	3	$Q, \gamma, \beta_{C=O}$	968	15	3	898	0	3
γ, Q	970	2	3	1002	4	11	γ, Q	853	7	3	750	1	0
γ, Q	938 ^a	12	2	924	89	6	Q	735	12	2	741	0	13
$Q, \gamma, \beta_{C=O}$	720	46	22	790	0	14	$\beta_{C=O}$	590	17	22	684	43	9
γ	602	5	6	638	0	5	$\gamma, \beta_{C=O}$	492	17	10	558	0	5
γ	540	2	6	500	0	3	γ	403	2	11	428	10	0
$\beta_{C=O}, \gamma$	465	1	1	453	10	0	$\gamma, \beta_{C=O}$	364	6	3	408	5	8
ρ, χ	993	0	1	960	0	0	ρ, χ	992	0	1	964	0	0
ρ, χ	(930)	0	1	(952)	0	1	ρ, χ	927	0	0	962	0	0
ρ	836	12	1	852	78	0	ρ, χ	829	9	2	844	73	0
$\rho, \chi, \rho_{C=O}$	765	69	1	(809)	0	4	ρ, χ	711	76	1	737	0	4
$\chi, \rho_{C=O}$	(718)	1	1	724	1	3	$\chi, \rho_{C=O}$	627	7	1	621	29	3
χ, ρ	495	13	0	(435)	16	2	$\chi, \rho_{C=O}$	469	2	0	363	0	0
χ	(359)	7	2	(394)	0	0	χ	310	1	1	362	1	0
χ	145	1	1	155	6	0	χ	116	1	1	113	6	1



Достоверность квантовых оценок параметров адиабатического потенциала изомерных пиринов можно обосновать хорошим совпадением теоретической и экспериментальной [15] интерпретации спектров фундаментальных колебаний. Для изомерных тиопиринов экспериментальными данными по спектрам ИК и КР мы не располагаем. Аргументом в пользу достоверности предлагаемой интерпретации колебательных спектров можно считать согласованность с аналогичными данными для пиринов.

Заключение

Сопоставление результатов теоретической и экспериментальной интерпретации спектров фундаментальных колебаний монозамещенных бензолов и пиридинов дает основание для следующих выводов.

Метод теории функционала плотности DFT в варианте B3LYP позволяет провести достоверные предсказательные квантовохимические расчеты колебательных состояний для монозамещенных бензолов, пиридинов, пиринов и дать оценку параметров адиабатического потенциала названных соединений. Утверждать этот факт позволяет совпадение результатов расчетов с имеющимися экспериментальными данными.

Для монозамещенных тиопиринов такое утверждение можно будет сделать при наличии экспериментальных данных по ИК и КР спектрам даже для базовых соединений – 2- и 4-тиопиринов.

Монозамещение оказывает локальное влияние на силовое поле шестичленного цикла. Это позволяет разделить полный спектр фундаментальных колебаний на две группы. К первой группе можно отнести фундаментальные колебания циклических фрагментов, ко второй – колебания атомов заместителя. Проявляется выявленная закономерность в положении полос первой группы в высокочастотном диапазоне (выше 1000 см^{-1}). В области ниже 1000 см^{-1} положение ряда полос определяется кинематическими параметрами заместителя (его массой и длиной связи C-X). Это наглядно проявляется при теоретическом рассмотрении спектров дейтеро- и галогенозамещенных соединений. В этом случае отсутствуют трудности, связанные с делокализацией формы полос, отнесенных к атомам заместителя.

В случае отсутствия экспериментальных данных по спектрам ИК и КР шестичленных циклических соединений подтверждением достоверности квантовохимических оценок параметров адиабатического потенциала могут служить закономерности в корреляции колебаний

циклического фрагмента для ряда замещенных молекул. Для монозамещенных 2- и 4-тиопиринов такие закономерности как раз имеют место, как, впрочем, и в случае монозамещенных бензолов, пиридинов, 2- и 4-пиринов.

Список литературы

1. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1970. 560 с. (Сер. Физика и техника спектрального анализа).
2. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М. Теория строения молекул. Ростов н/Д: Феникс, 1997. 560 с.
3. Пулин В. Ф., Элькин М. Д., Березин В. И. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов. Саратов: Изд-во Сарат. гос. техн. ун-та, 2002. 530 с.
4. Элькин М. Д., Гайсина А. Р., Джалмухамбетова Е. А., Смирнов В. В., Степанович Е. Ю., Шагаутдинова И. Т. Структурно-динамические модели кризина // Естественные науки. 2013. № 1 (42). С. 105–111.
5. Элькин М. Д., Шагаутдинова И. Т., Лихтер А. М., Гречухина О. Н. Моделирование структуры и колебательных спектров лютеалина // Естественные науки. 2014. № 2 (47). С. 36–43.
6. Элькин М. Д., Панкратов А. Н., Гайсина А. Р. Структурно-динамические модели и спектроскопическая идентификация флавоноидов // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 2. С. 18–26.
7. Элькин М. Д., Панкратов А. Н., Голиков А. П., Гайсина А. Р. Структурно-динамические модели и спектроскопическая идентификация моногидроксиизофлавонов // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 4. С. 21–27.
8. Тараховский Ю. С., Ким Ю. А., Абдраимов Б. С., Музафаров Е. Н. Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. Пущино: Synchronobook, 2013. 310 с.
9. 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. Pittsburg, PA: Gaussian Inc., 2003.
10. Элькин П. М., Пулин В. Ф., Костерина Э. К. Структурно-динамические модели и колебательные спектры нитробензола и нитропиридинов // Журн. прикл. спектроскопии. 2005. Т. 72, № 4. С. 459–453.



11. Эрман Е. А., Элькин М. Д., Стефанова Г. П., Равчеева Н. А. Программно-аналитическая поддержка задач молекулярного моделирования // Изв. Волгоград. гос. техн. ун-та. Актуальные проблемы управления, вычислит. техники и информатики. 2012. № 10 (97), вып. 14. С. 63–67.
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. Элькин М. Д., Шальнова Т. А., Гордеев И. И. Структурно-динамические модели моногалоидозамещенных бензальдегида // Прикасп. журн. : управление и высокие технологии. 2010. № 1 (9). С. 56–62.
14. Boopalachandran P., Sheu Hong-Li, Laane J. Vibrational spectra, structure, and theoretical calculation of 2-chloro- and 3-chloropyridine and 2-bromo- and 3-bromopyridine // J. Mol. Struct. 2012. Vol. 1023. P. 61–67.
15. Fausto R., Quinteiro G., Breda S. Vibrational spectroscopy and *ab initio* MO study of molecular structure and vibrational spectra of α - and γ -pyrones // J. Mol. Struct. 2001. Vol. 598, № 2–3. P. 287–303.

УДК (543.544.3+543.51+539.193/194+541.6):(747.722+547.812.5)+582.284

КАНАЛЫ ФРАГМЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ ГХ-МС-РЕГИСТРИРУЕМЫХ КОМПОНЕНТОВ СРЕД ГЛУБИННОГО КУЛЬТИВИРОВАНИЯ БАЗИДИОМИЦЕТА ШИИТАКЕ В ПРИСУТСТВИИ ДИАЦЕТОФЕНОНИЛСЕЛЕНИДА. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ДИГИДРОФУРАНОВ И ИХ КАТИОН-РАДИКАЛОВ



А. Н. Панкратов¹, О. М. Цивилева², О. А. Цымбал¹, Н. А. Юрасов¹

¹Саратовский государственный университет

E-mail: PankratovAN@info.sgu.ru

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов

E-mail: tsivileva@ibppm.sgu.ru

Обоснованы каналы фрагментации молекулярных ионов веществ, регистрируемых методом ГХ-МС в средах глубинного культивирования базидиомицета *Lentinula edodes* (шиитаке) в присутствии диацетофенонилселенида. На уровне В3LYP/6-311++G(3df,3pd) и UB3LYP/6-311++G(3df,3pd) с привлечением NBO-анализа и квантовой теории Р. Ф. У. Бейдера «Атомы в молекулах» (QTAIM) рассмотрены изомерные превращения дигидрофуранов.

Ключевые слова: замещённые фураны и дигидропираны, дигидрофураны, фрагментация молекулярных ионов, масс-спектрометрия, квантовохимическое исследование, NBO-анализ, QTAIM.

Fragmentation Canals of Molecular Ions of GC-MS-Registered Components of Media of Shiitake Basidiomycete Submerged Cultivation in the Presence of Diacetophenonylselenide. Isomerization of Dihydrofurans and Their Cation Radicals

A. N. Pankratov, O. M. Tsivileva,
O. A. Tsybmal, N. A. Yurasov

The molecular ions fragmentation canals of substances registered by means of the GC-MS method in the media of *Lentinula edodes* (shiitake) basidiomycete submerged cultivation in the presence of diacetophenonylselenide have been substantiated. At the B3LYP/6-311++G(3df,3pd) and UB3LYP/6-311++G(3df,3pd) level, involving the NBO analysis and the R. F. W. Bader's «Atoms in Molecules» quantum theory (QTAIM), isomeric transformations of dihydrofurans have been considered.

Key words: substituted furans and dihydropyrans, dihydrofurans,

molecular ions fragmentation, mass-spectrometry, quantum chemical investigation, NBO analysis, QTAIM.

DOI: 10.18500/1816-9775-2015-15-3-16-25

Базидиомицет *Lentinula edodes* (шиитаке) – доминирующий съедобный гриб среди искусственно культивируемых на древесине (то есть ксилотрофных) [1]. Направленно выращиваемый с 1000–1100 гг., в настоящее время он остаётся одним из самых популярных культивируемых грибов в мире и занимает по объёму производства второе место после *Agaricus bisporus* (шампиньона двуспорового) [2]. Шиитаке имеет высокую питательную ценность, играет исключительно важную роль в продовольственном обеспечении населения обширных регионов Земли и перспективен для получения медицинских препаратов [3]. Изучение биохимических свойств, в том числе для повышения продуктивности гриба шиитаке, является актуальной научной задачей.

Экспериментальная часть

Для осуществления хромато-масс-спектрометрических экспериментов (ГХ-МС), упоминаемых, но подробно не обсуждаемых в настоящей