



6. Kim T.-S., Jeong E.-W., Kim D.-Y., Kim H.-B., Cho Y.-R. Field enhancement factor of carbon nanotube cathode fabricated by hybrid molding technology // 25th International Vacuum Nanoelectronics Conference Proceedings. 2012. №. 6316963. P. 348–349.
7. Zhang H. L., Li J. F., Yao K. F., Chen L. D. Spark plasma sintering and thermal conductivity of carbon nanotube bulk materials // Journal Applied Physics. 2005. Vol. 97. P. 114310–114315.
8. Hojati-Talemi P., Kannan A. G., Simon G. P. Fusion of carbon nanotubes for fabrication of field emission cathodes // Carbon. 2012. Vol. 50. P. 356–361.
9. Arai S., Miyagawa K. Field emission properties of cobalt/multiwalled carbon nanotube composite films fabricated by electrodeposition // Applied Surface Science. 2013. Vol. 280. P. 957–961.
10. Deng J., Zheng R., Yang Y., Zhao Y., Cheng G. Excellent field emission characteristics from few-layer graphene-carbon nanotube hybrids synthesized using radio frequency hydrogen plasma sputtering deposition // Carbon. 2012. Vol. 50. P. 4732–4737.
11. Fransen M. J., van Rooy Th. L., Kruit P. Field emission energy distributions from individual multiwalled carbon nanotubes // Applied Surface Science. 1999. Vol. 146. P. 312–327.
12. Zhou G., Duan W., Gu B. Electronic structure and field-emission characteristics of open-ended single-walled carbon nanotubes // Physics Review Letters. 2001. Vol. 87. P. 095504-1–095504-4.
13. Buldum A., Lu J.P. Electron field emission properties of closed carbon nanotubes // Physics Review Letters. 2003. Vol. 91. P. 236801-1–236801-4.
14. Chun K.Y., Cheol J. L. Potassium Doping in the Double-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112. P. 4492–4497.
15. Kim J. P., Chang H. B., Kim B. J., Park J. S. Enhancement of electron emission and long-term stability of tip-type carbon nanotube field emitters via lithium coating // Thin Solid Films. 2013. Vol. 528. P. 242–246.
16. Ye Y., Guo T. Improvement of the field emission of carbon nanotubes-metal nanocomposite // J. Mater. Sci : Mater. Electron. 2013. Vol. 24. P. 1775–1781.
17. Мусатов А. Л., Израэльянц К. Р., Чиркова Е. Г., Крестинин А. В. Автоэлектронная эмиссия из одностенных углеродных нанотрубок с нанесенными на них атомами цезия // Физика твердого тела. 2011. Т. 53, вып. 7. С. 1428–1432.
18. Zhao G., Zhang Q., Zhang H., Yang G., Zhou O., Qin L. C. Field emission of electrons from a Cs-doped single carbon nanotube of known chiral indices // Applied Physics Letters. 2006. Vol. 89. P. 263113-1–263113-3.
19. Driscoll J. A., Varga K. Time-dependent density-functional study of field emission from tipped carbon nanotubes // Physical Review B. 2009. Vol. 80. P. 245431-1–245431-4.

УДК 539.193/194;535/33/34

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И СПЕКТРАЛЬНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ МОНОГИДРОКСИФЛАВОНОЛОВ

П. М. Элькин, И. Т. Шагаутдинова¹, В. Ф. Пулин

Саратовский государственный технический университет
E-mail: elkinmd@mail.ru

¹Астраханский государственный университет

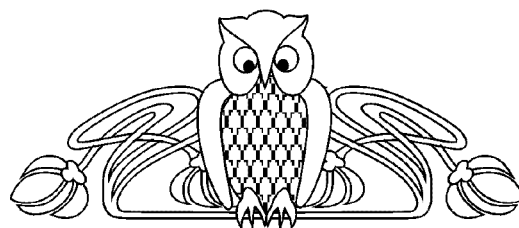
На основании расчетов параметров адиабатического потенциала конформеров моногидроксизамещенных флавонов в рамках метода функционала плотности предложены их структурно-динамические модели, выявлены признаки спектральной идентификации конформеров соединений.

Ключевые слова: моногидроксифлавоны, колебательные спектры, структурно-динамические модели, внутримолекулярное взаимодействие.

Structural-dynamics Models and Spectral Identification of Monohydroxysubstituted Flavone

P. M. Elkin, I. T. Shagautdinova, V. F. Pulin

On based of the calculations for parameters of adiabatic potential by method DFT/b3LYP are proposed the structural-dynamics models



for monohydroxyflavones. The indications of spectral identification are revealed.

Key words: monohydroxyflavones, vibrational spectra, parameters of adiabatic potential, intermolecular intererction.

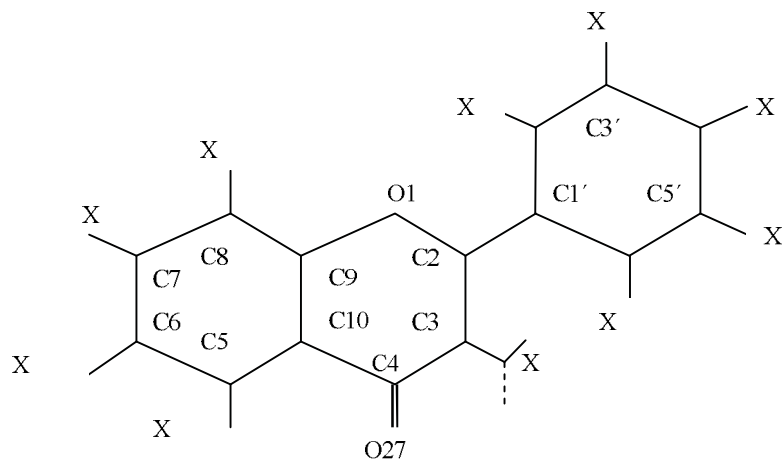
Введение

Моногидроксизамещенные флавоны (рисунки) являются простейшими представителями флавоноидов – обширного класса низкомолекулярных многоатомных фенолов растительного происхождения. Интерес к исследованию их строения, физико-химических свойств, биологической активности по отношению к другим организмам не ослабевает. Соединения обла-



дают антибактериальной и противовирусной активностью, способностью подавлять рост и

развитие раковых клеток. За подробностями отсылаем к работе [1].



Молекулярная диаграмма моногидроксифлаванолов (X=H,OH)

Согласно современным научным взглядам основные физико-химические свойства биомолекул определяет адиабатический потенциал молекулярных объектов, наглядно проявляющийся в их колебательных спектрах. Возможность оценить параметры адиабатического потенциала (гармонические и ангармонические силовые постоянные) предоставляют неэмпирические и гибридные методы квантовой механики молекул, реализованные в виде сервисных информационных технологий. К их числу относится и известный программный продукт «Gaussian» [2]. Его использование для построения структурно-динамических моделей бициклических биомолекулярных соединений наглядно продемонстрировано, к примеру, в публикациях [3–5]. Достоверность полученных оценок параметров адиабатического потенциала обоснована хорошим совпадением данных экспериментальной и теоретической интерпретацией колебательных спектров.

В данной статье представлены результаты теоретической интерпретации колебательных спектров возможных таутомеров моногидроксизамещенных флавонола (МГФ). Оптимизация геометрической структуры и оценка параметров адиабатического потенциала соединений осуществлена в рамках метода функционала плотности DFT/b3LYP/6-311G** [2]. Отметим, что для ряда МГФ (замещение атома водорода бициклического фрагмента на гидроксильную группу) результаты подобного исследования представлены в публикациях [6, 7]. Их следует рассматривать как предварительные.

Результаты модельных расчетов и их обсуждение

Оптимизация геометрии конформеров МГФ осуществлялась в предположении неплоской исходной конфигурации молекул, что позволило воспроизвести спектр низкочастотных крутильных колебаний. Учет диффузных параметров атомного базиса (+, ++ [2]) принципиального значения для оценки геометрии МГФ не имеет. Отличие сказывается на третьем знаке мантиссы для длин связей и на втором знаке для значений валентных углов. Табл. 1 дает представление об изменении геометрии циклических фрагментов по сравнению с бензольным циклом. Расхождение в значениях длин валентных связей $\sim 0.02 \text{ \AA}$ для валентных углов достигает величины $\sim 5.5^\circ$ и связано с положением связи OH относительно циклического фрагмента (конформеры типа А и В). К конформерам типа А отнесли МГФ, для которых вектор OH направлен против часовой стрелки по отношению к циклическому фрагменту (сплошная линия).

Сравнение с результатами модельных расчетов в предположении принадлежности МГФ к типу симметрии C_s дает основание утверждать следующее. За исключением конформеров 8-OHb, 2'-ОНa и 6'-ОНb при интерпретации фундаментальных колебаний можно пользоваться известным приближением свободного вращения бензольного и бициклического фрагмента относительно связи C2-C1'. Для перечисленных конформеров угол между фрагментами оценивается величиной $\sim 45^\circ$.



Таблица 1

Оптимизированные значения геометрических параметров МГФ

R(1,2)	1.36	1.38	A(1,2,3)	119.1	122.5	A(8,7,X)	117.2	122.5
R(1,9)	1.36	1.38	A(1,2,1')	110.8	113.0	A(9,8,7)	117.8	119.4
R(2,3)	1.35	1.37	A(3,2,1')	124.5	128.6	A(9,8,X)	117.4	121.4
R(2,1')	1.47	1.48	A(2,3,4)	121.6	123.4	A(7,8,X)	120.2	124.2
R(3,4)	1.45	1.47	A(2,3,17)	119.8	124.0	A(2,1',2')	119.2	123.0
R(4,10)	1.46	1.49	A(4,3,17)	113.7	117.9	A(2,1,6')	118.9	123.8
R(4,O)	1.22	1.24	A(3,4,10)	113.6	115.8	A(2',1',6')	117.0	119.2
R(9,10)	1.39	1.41	A(3,4,O)	118.6	123.6	A(1',2',3')	119.7	122.5
R(5,10)	1.40	1.42	A(10,4,O)	122.2	125.6	A(1',2',X)	118.1	124.3
R(8,9)	1.39	1.41	A(4,10,9)	118.6	120.5	A(3',2',X)	116.0	121.8
R(5,6)	1.38	1.40	A(4,10,5)	120.9	124.0	A(2',3',4')	119.3	121.1
R(6,7)	1.39	1.41	A(9,10,5)	117.0	119.6	A(2',3',X)	116.9	122.4
R(7,9)	1.38	1.39	A(1,9,10)	120.7	122.9	A(4',3',X)	117.4	122.9
R(1',2')	1.40	1.42	A(1,9,8)	115.0	117.1	A(3',4',5')	119.2	120.4
R(1',6')	1.40	1.41	A(10,9,8)	120.9	123.0	A(3',4',X')	117.6	123.1
R(2',3')	1.39	1.40	A(10,5,6)	119.4	121.3	A(5',4',X')	117.4	122.8
R(3',4')	1.38	1.40	A(10,5,X)	117.4	120.7	A(4',5',6')	119.3	121.1
R(4',5')	1.39	1.40	A(6,5,X)	119.9	122.4	A(4',5',X)	117.2	122.8
R(5',6')	1.38	1.40	A(5,6,7)	119.5	120.9	A(6',5',X)	117.0	122.6
R(CH)	1.08		A(5,6,X)	117.9	123.3	A(1',6',5')	119.8	121.9
R(CO)	1.36		A(7,6,X)	116.8	122.3	A(1',6',X)	118.4	123.9
R(OH)	0.96	0.97	A(6,7,10)	120.3	122.0	A(5',6',X)	116.3	120.0
A(2,1,9)	119.6	122.2	A(6,7,X)	116.9	122.3	A(COH)	103.3	110.2

Модельные расчеты геометрической структуры указывают на наличие внутримолекулярного взаимодействия по типу водородной связи для конформеров 3-ОНb, 5-ОНa, 8-ОНb, 2'-ОНa. Длины соответствующих водородных связей оцениваются величинами 1.96, 1.71, 2.15, 1.86 Å. Полосы валентных колебаний связей ОН (ν_{OH}) указанных конформеров смещаются в длинноволновый диапазон, полосы крутильных колебаний (χ_{OH}) в коротковолновый диапазон что можно использовать в качестве признаков спектральной идентификации указанных конформеров.

Использование в модельных расчетах базисов 311+G** и 311++G**, учитывающих диффузионные эффекты (+, ++), приводит к заметному смещению полос ($\sim 30 \text{ см}^{-1}$), интерпретированных как крутильные колебания гидроксильного фрагмента. Принципиального значения этот факт не имеет, поскольку в диапазоне ниже 400 см^{-1} в ИК спектре интенсивность указанной полосы на порядок выше остальных полос. Отметим, что оценка ангармонического

смещения полос, отнесенных к ОН фрагменту, в рамках методики из публикации [8],

$$\Delta\nu^n = \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2), \quad (1)$$

удовлетворительно согласуется с результатами применения процедуры масштабирования частот, рассчитанных в гармоническом приближении теории молекулярных колебаний. Данный факт подтверждается данными, представленными в табл. 2. Хорошее согласие результатов модельных расчетов с имеющимся экспериментом дает основание полагать, что метод функционала плотности DFT позволяет получить достоверные предсказательные оценки параметров структурно-динамических моделей гидроксисодержащих циклических и полициклических соединений.

В табл. 3, 4 предложена интерпретация МГФ, основанная на результатах модельных расчетов параметров адиабатического потенциала соединений и данных эксперимента в спектрах ИК и КР. Для МГФ, в которых гидроксильный фрагмент замещает атом водорода бензольного фрагмента (см. табл. 3), приведены эксперимен-



Таблица 2

Интерпретация колебаний гидроксильного фрагмента фенила

Форма колебаний	$\nu_{\text{экс}}$ [9]	6-311G**					6-311+G**			
		ν_{T}	ν_{M}	$\nu_{\text{ант}}$	ИК	КР	ν_{T}	ν_{M}	ИК	КР
ν_{OH}	3615-3656	3834	3639	3636	54	106	3838	3643	61	107
β, β_{OH}	1341-1343	1371	1330	1338	35	0.3	1368	1327	27	0.5
ν_{CO}, β	1257-1261	1289	1251	1260	78	8.0	1276	1239	92	13
$\beta_{\text{OH}}, \beta, \nu$	1176-1179	1200	1165	1175	138	5.0	1192	1158	123	4.9
β_{CO}	403-406	406	397	405	10	0.4	405	396	11	0.3
ν_{CO}, χ	502-505	516	504	511	13	0.1	512	500	15	0.3
χ_{OH}	309-310	342	335	281	111	2.8	310	304	111	1.7

Примечание. Частоты колебаний приведены в см^{-1} , интенсивности в спектрах ИК – в км/моль , в спектрах КР – в $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$

тальные данные по характеристическим колебаниям для соответствующих дизамещенных бензола [9]. Для МГФ, связанных с замещением атома водорода бициклического фрагмента на гидроксильный фрагмент (см. табл. 4), приведено отнесение экспериментальных данных для нафталина и дифенила из монографии [10].

Из рассмотрения исключены полосы низкой интенсивности и характеристические по интенсивности. При формировании таблиц колебания, разделенные щелью $\sim 20 \text{ см}^{-1}$, представлены усредненной частотой и суммарной интенсивностью. Тем самым учтен факт смещения полос при модельных расчетах в различных базисах.

Таблица 3

Интерпретация колебаний конформеров моногидроксифлавонолов

Форма колебаний	$\nu_{\text{экс}}$		$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
	[10]	[11–14]		Максимум		А-конфор		В-конфор	
2'-моногидроксифлавонол									
ν_{OH}	–	–	3694	67	125	1.0	1.0	0	0
ν_{OH}	–	–	3626	295	146	0	0	1.0	1.0
ν, β	1583	1586	1572	93	268	1.0	1.0	0.3	0.4
β	1460	1504	1486	50	55	1.0	1.0	0.4	0.4
β, ν	1290	–	1299	33	83	1.0	1.0	0.3	0.0
β	–	1278	1269	56	201	0.2	1.0	1.0	0.4
β	1223	1226	1237	117	173	1.0	1.0	0.3	0.8
$\beta, \nu, \beta_{\text{OH}}$	–	1181	1200	108	83	1.0	1.0	0.4	0.8
β	1159	1129	1153	46	29	0.5	1.0	1.0	0.5
β	1120	–	1100	62	2	0.1	1.0	1.0	0.2
ν, β	1052	1079	1080	1	16	0.6	1.0	1.0	0.6
ν, β	1022	1029	1003	22	20	1.0	0.6	0.4	1.0
ρ	830	–	838	14	17	1.0	1.0	0.1	0.1
χ_{OH}	–	–	514	71	9	1.0	0.3	0.0	1.0
χ_{OH}	–	–	383	75	2	0.0	0.2	1.0	1.0
3'-моногидроксифлавонол									
ν_{OH}	–	–	3697	76	177	1.0	1.0	0.7	0.5
β, ν	1500	1504	1493	71	37	1.0	1.0	0.3	0.8
ν, β	1323	1331	1325	81	82	1.0	1.0	1.0	0.6
β, β_{OH}	1267	1278	1298	201	210	1.0	0.9	0.5	1.0
β	1251	1267	1262	43	89	0.3	1.0	1.0	1.0
β_{OH}, β	1171	1210	1201	65	218	0.9	0.6	1.0	1.0
$\beta, \beta_{\text{COH}}$	1154	1181	1169	207	92	0.6	1.0	1.0	0.2
β	1036	1929	1041	31	6	1.0	0.9	0.6	1.0
χ_{OH}	–	–	339	109	4	1.0	1.0	1.0	0.7



Окончание табл. 3

Форма колебаний	V _{эксп}		V _{выч}	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
	[10]	[11–14]		Максимум		А-конфор		В-конфор	
4'-моногидроксифлавонол									
ν _{ОН}	–	–	3691	101	262	1.0	1.0	1.0	1.0
Q,β	1580	1586	1573	137	649	1.0	1.0	0.4	0.7
β	1485	1504	1507	162	50	1.0	0.5	0.7	1.0
β	1400	1439	1433	109	50	0.1	1.0	1.0	0.8
Q,β	1313	1331	1324	34	22	1.0	0.9	0.3	1.0
β,ν _{СО}	1248	1278	1275	170	113	1.0	1.0	0.7	0.6
β	–	1226	1234	110	474	0.5	0.9	1.0	1.0
Q,β	1182	1210	1208	52	93	0.5	0.8	1.0	1.0
χ _{ОН}	–	–	361	111	4	1.0	1.0	1.0	1.0
5'-моногидроксифлавонол									
ν _{ОН}	–	–	3697	80	179	1.0	1.0	0.7	0.5
β	1510	1504	1488	47	38	1.0	1.0	0.5	0.2
β	1458	1460	1459	299	115	0.5	0.9	1.0	1.0
β,Q,γ	1375	1387	1351	465	117	1.0	1.0	0.5	1.0
Q,β	1316	1331	1328	24	63	0.6	0.5	1.0	1.0
β	1251	1226	1240	21	68	0.6	0.5	1.0	1.0
Q,β	–	1210	1210	48	37	1.0	1.0	0.5	0.8
β _{ОН}	–	–	1196	50	184	1.0	0.6	0.2	1.0
β,β _{ОН}	1171	1181	1175	187	88	0.4	1.0	1.0	0.2
β	1154	1129	1153	41	20	0.5	1.0	1.0	0.7
γ	–	–	944	67	12	1.0	0.6	0.5	1.0
χ _{ОН}	–	–	332	110	4	1.0	1.0	1.0	0.8
6'-моногидроксифлавонол									
ν _{ОН}	–	–	3693	77	153	1.0	1.0	0.0	0.0
ν _{ОН}	–	–	3629	122	107	0.0	0.0	1.0	1.0
Q,β,γ	1609	1606	1606	252	1068	0.8	1.0	1.0	0.6
Q,β,γ	1583	1586	1570	113	599	1.0	1.0	0.9	0.5
β,Q	1500	1504	1487	58	87	0.4	0.9	1.0	1.0
β,γ,Q	1380	1387	1351	308	113	0.9	0.6	1.0	1.0
β,β _{ОН}	1290	1331	1329	96	55	1.0	1.0	0.6	0.6
Q,ν _{СО} ,β	1223	1226	1243	116	297	1.0	1.0	0.5	0.8
β	–	1210	1214	92	250	0.6	1.0	1.0	0.3
β,β _{ОН}	1159	1181	1177	106	12	0.3	0.5	1.0	1.0
β	1120	1129	1150	32	26	0.4	0.9	1.0	1.0
β	1060	1079	1090	41	17	1.0	1.0	0.1	0.7
γ	860	–	857	13	30	1.0	1.0	0.1	0.1
χ _{ОН}	–	–	462	68	3	0.0	0.1	1.0	1.0
χ _{ОН}	–	–	390	100	3	1.0	1.0	0.1	0.3

Как следует из табл. 3 для 2'-ОН и 6'-ОН МГФ, щель между полосами, интерпретированными как валентные колебания связей ОН (ν_{ОН}) конформеров, оценивается величиной ~ 70 см⁻¹. Для крутильных колебаний (χ_{ОН}) гидроксильного фрагмента 2'-ОН МГФ она достигает величины ~ 120 см⁻¹, 6'-ОН МГФ ~ 70 см⁻¹. Данный факт можно объяснить наличием водородной связи между атомом кислорода О1

бициклического фрагмента и атомом водорода гидроксильного фрагмента для конформера 2'-ОНа (R_{О...Н} ~ 1.86 Å). Для конформера 6'-ОНб это водородная связь между атомом кислорода гидроксильного фрагмента и ближайшим атомом водорода бициклического фрагмента (R_{О...Н} ~ 2.03 Å). Для остальных МГФ в этой таблице в качестве признаков спектральной идентификации конформеров следует привле-



каты значения интенсивностей полос в диапазоне 1600–1100 см⁻¹.

Для МГФ, гидроксильные фрагменты которых замещают атомы водорода бициклического фрагмента, полосы, которые предлагаются ис-

пользовать для спектральной идентификации конформеров, представлены в табл. 4. Для 3-ОН и 5-ОН МГФ это, в первую очередь, полосы, интерпретированные как валентные и крутильные колебания гидроксифрагментов.

Таблица 4

Интерпретация колебаний конформеров моногидроксифлавонолов

Форма колебаний	V _{эксп}		V _{выч}	Максимум		3а		3б	
	[10]	[11–14]		ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
3-моногидроксифлавонол									
ϕ _{ОН}	–	–	3654	70	99	0.0	0.0	1.0	1.0
ϕ _{ОН}	–	3386	3427	152	183	1.0	1.0	0.0	0.0
Q _{C=O}	–	–	1683	365	132	0.0	0.0	1.0	1.0
Q _{C=O}	–	–	1645	164	131	1.0	1.0	0.0	0.0
Q,β	1611	1616	1607	328	2377	1.0	1.0	0.3	0.5
Q,β	1592	–	1570	29	376	1.0	1.0	0.3	0.7
β	1504	–	1489	30	65	1.0	1.0	0.5	0.3
β	1452	1474	1465	141	40	1.0	1.0	1.0	0.4
β	1435	–	1443	15	70	0.7	1.0	1.0	0.5
β _{ОН} , Q, β	1387	–	1404	211	77	1.0	1.0	0.4	0.7
β	1326	1334	1332	343	431	1.0	1.0	0.0	0.1
β	1210	–	1221	42	103	0.5	1.0	1.0	0.7
β	1185	–	1181	331	136	0.4	1.0	1.0	0.2
β	1155	1139	1151	8	20	0.3	1.0	1.0	0.5
γ, β	1128	–	1113	105	25	1.0	1.0	0.4	0.4
β	1092	–	1080	39	1	1.0	0.6	0.3	1.0
γ	980	–	988	14	178	0.6	1.0	1.0	0.6
γ	699	–	697	70	5	1.0	1.0	0.6	0.8
χ _{ОН}	–	–	644	51	6	1.0	1.0	0.0	0.0
γ	581	–	555	1	18	0.2	1.0	1.0	0.0
γ	506	–	492	12	13	0.1	1.0	1.0	0.2
χ _{ОН}	–	–	431	52	13	0.0	0.6	1.0	1.0
5-моногидроксифлавонол									
ϕ _{ОН}	–	–	3679	67	202	0.0	0.0	1.0	1.0
ϕ _{ОН}	–	–	3170	390	119	1.0	1.0	0.0	0.0
Q _{C=O}	–	–	1682	478	229	0.0	0.0	1.0	1.0
Q, β	1624	–	1652	438	371	1.0	1.0	0.0	0.0
Q, β	1605	1625	1608	470	1312	1.0	0.8	0.6	1.0
Q, β	1577	–	1575	47	347	1.0	1.0	0.6	0.5
β, β _{ОН}	1460	1474–	1483	236	105	1.0	1.0	0.3	0.3
Q, β _{ОН} , β	1387	1404	1400	213	27	1.0	1.0	0.0	0.0
Q, β, β _{ОН}	1361	–	1364	291	132	0.3	0.9	1.0	1.0
β, Q	1326	–	1319	182	45	0.3	1.0	1.0	0.7
β, Q	1280	–	1281	203	58	0.6	0.7	1.0	1.0
Q _{C-C} , β	1239	–	1242	203	312	1.0	1.0	0.1	0.9
Q, β	1210	1215	1209	56	172	1.0	1.0	0.0	0.5
β	1185	–	1185	57	54	0.3	0.8	1.0	1.0
β	1092	–	1061	88	34	0.5	0.7	1.0	1.0
γ	980	–	989	94	91	0.4	1.0	1.0	1.0
χ _{ОН}	–	–	851	93	1	1.0	1.0	0.0	0.0
χ _Р	780	–	780	54	1	1.0	0.5	0.4	1.0
χ _{ОН}	–	–	413	91	3	0.0	0.0	1.0	1.0



Окончание табл. 4

Форма колебаний	V _{эксп}		V _{выч}	Максимум		3a		3b	
	[10]	[11–14]		ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
6-моногидроксифлавонол									
ν _{ОН}		3650	3696	82	210	1.0	0.7	1.0	1.0
β,Q	1504	1490	1485	217	54	0.6	1.0	1.0	0.7
β _{ОН}		–	1355	373	230	0.2	1.0	1.0	0.7
Q,β	1330	–	1336	215	43	1.0	1.0	0.5	0.8
β,Q,ν _{СО}	1280	–	1293	249	69	0.3	1.0	1.0	1.0
Q _{C-C} ,β	1256	–	1247	58	331	1.0	0.9	0.3	1.0
β,Q	1185	–	1187	159	79	1.0	0.6	0.1	1.0
β _{ОН} ,β	1155	1169	1160	143	17	1.0	1.0	0.9	0.7
β	1125	–	1121	32	6	1.0	0.7	0.5	1.0
ρ	841	–	829	36	2	1.0	1.0	0.2	0.6
ρ	782	–	799	37	1	0.0	0.0	1.0	1.0
χ _{ОН}	–	–	330	114	4	1.0	0.6	1.0	1.0
7-моногидроксифлавонол									
ν _{ОН}		–	3657	67	198	1.0	1.0	0.7	0.7
Q,β	1592	1573	1577	67	254	1.0	1.0	0.6	0.8
β	1504	1507	1496	43	58	0.6	0.7	1.0	1.0
β,β _{ОН}	1460	1455	1452	237	33	1.0	1.0	0.3	0.8
β	1290	1286	1290	154	26	1.0	1.0	0.5	1.0
β,Q _{C-C}	1210	–	1225	14	135	0.4	0.6	1.0	1.0
β _{ОН} ,β	1185	1193	1189	364	71	0.1	1.0	1.0	0.5
β	1155	1174	1161	9	28	0.0	0.3	1.0	1.0
β	1138	–	1130	272	11	1.0	1.0	0.2	0.8
ρ	841	–	832	51	5	0.6	0.8	1.0	1.0
χ _{ОН}	–	360	382	108	3	1.0	1.0	1.0	1.0
8-моногидроксифлавонол									
ν _{ОН}	–	–	3696	76	138	1.0	1.0	0.0	0.0
ν _{ОН}	–	–	3668	81	48	0.0	0.0	1.0	1.0
Q,β	1611	1618	1611	45	1148	1.0	1.0	0.6	0.8
β	1438	1456	1449	85	45	0.6	1.0	1.0	0.8
Q,β,β _{ОН}	1361	1397	1365	229	142	1.0	1.0	0.2	0.4
β,Q	1326	1340	1339	322	81	0.6	0.6	1.0	1.0
β,ν _{СО}	–	1303	1293	129	17	1.0	0.6	0.9	1.0
β,Q	1280	1262	1276	59	64	0.4	1.0	1.0	0.9
β,β _{ОН}	–	1226	1203	208	27	0.3	1.0	1.0	1.0
β,Q	1138	1142	1125	109	2	1.0	0.5	0.2	1.0
χ _ρ	780	775	774	74	2	1.0	0.4	0.6	1.0
χ _{ОН}	–	–	393	99	1	0.0	0.0	1.0	1.0
χ _{ОН}	–	–	330	52	2	1.0	1.0	0.0	0.0

Внутримолекулярное взаимодействие между атомом кислорода связи C=O и атомом водорода фрагмента OH является причиной смещения полосы валентного колебания этой связи (ν_{ОН}) в длинноволновый диапазон, а крутильных колебаний (χ_{ОН}) в коротковолновый диапазон для конформерах 3ОНb и 5ОНa. Для 8-ОН МГФ щель между полосами валентных колебаний

связей OH оценивается величиной ~30 см⁻¹. Её использование в задаче идентификации типа конформера представляется затруднительным в отличие от щели между крутильными колебаниями (~60 см⁻¹).

Дополнительными признаками спектральной идентификации конформеров группы МГФ, представленной в табл. 4, могут служить интен-



сивности полос в диапазоне $1400\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, интерпретированные как плоские деформационные колебания связей СН и ОН.

Заключение

Представленные результаты модельных оценок геометрической структуры и колебательных спектров конформеров МГФ, их сопоставление с имеющимися экспериментом в спектрах ИК и КР дают основание утверждать следующее. Метод функционала плотности DFT/b3LYP можно использовать для построения достоверных структурно-динамических моделей полигидроксифлавонов и выявления признаков спектральной идентификации их возможных конформеров.

К явным признакам спектральной идентификации следует отнести характеристики полос, интерпретированных как валентные и крутильные колебания гидроксильных фрагментов. Дополнительными признаками могут являться полосы, отнесенные к деформационным колебаниям валентных углов ССН и СОН.

Список литературы

1. Тараховский Ю. С., Ким Ю. А., Абдраимов Б. С., Музафаров Е. Н. Флавоноиды : биохимия, биофизика, медицина. Пушино : Synchronbook. 2013. 310 с.
2. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03, Revision B.03 / Gaussian Inc. Pittsburg 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., Гайсина А. Р., Степанович Е. Ю., Шагаутдинова И. Т. Структурно-динамические модели флавоноидов. Моногидроксифлавоны // Естественные науки. 2012. № 4 (41). С. 133–140.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М. : Наука, 1970. 560 с.
11. Teslova T., Corredor C., Livingston R., Spataru T., Birke R. L., Lombardi J. R., Canameres M. V., Leona M. Raman and surface-enhanced Raman spectra of flavone and several hydroxyflavone // J. Raman Spectroscopy. 2007. Vol. 38. P. 802–818.
12. Vavra A., Linder R., Kleinermans K. Gas phase infrared spectra of flavone and its derivatives // Chem. Phys. Letters. 2008. Vol. 463. P. 349–352.
13. Canameres M. V., Lombardi J. R., Leon M. Raman and surface enhanced Raman spectra of 7-hydroxy flavone and 3',4' dihydroxy flavone // Morana. 2009. Vol. 6. P. 81–88.
14. Heneczowski M., Kopacz M., Nowak D., Kuzniaczar A. Infrared spectrum analysis of some flavonoids // Acta Polonial Pharmaceutica. 2001. Vol. 57, № 6. P. 415–420.

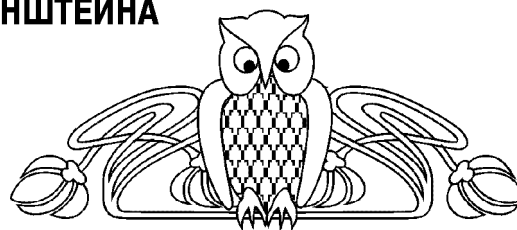
УДК 537.8, 531.51

ИНСТАНТОН УРАВНЕНИЙ МАКСВЕЛЛА – ЭЙНШТЕЙНА

Ю. Н. Зайко

Поволжский институт управления им. П. А. Столыпина
РАНХиГС при Президенте РФ, Саратов
E-mail: zyrnick@rambler.ru

В статье рассматривается инстантонное решение уравнений Максвелла–Эйнштейна. Выведены уравнения для поля инстантона и метрики. Рассмотрена метрика псевдоевклидова пространства, соответствующая переходу между вырожденными классическими вакуумами задачи, соответствующими наличию на пространственной бесконечности сходящейся и расходящейся сферических электромагнитных волн. Получено выражение для



инстантона, найден его размер и определена величина псевдоевклидова действия. Показано, что инстантон нарушает так называемое «слабое энергетическое условие», выполнение которого существенно для доказательства наличия сингулярностей пространства-времени.

Ключевые слова: инстантон, псевдо-евклидово пространство, классический вакуум, псевдо-евклидово действие.