



УДК 539.193/194.535/33.34

## ВЛИЯНИЕ МОНОГАЛОИДОЗАМЕЩЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ДИНАМИКУ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

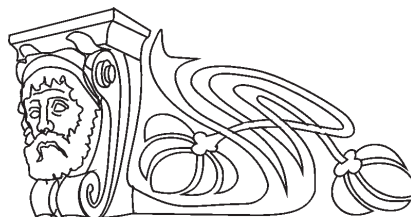
П. М. Элькин<sup>1</sup>, М. Д. Элькин<sup>1</sup>, В. Ф. Пулин<sup>2</sup>, Л. М. Бабков<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.

<sup>2</sup>Саратовский государственный аграрный университет имени Н. И. Вавилова

<sup>3</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

E-mail: babkov@sgu.ru



Методом функционала плотности DFT/b3LYP 6-311G\*\* и 6-311+\*\* проведено моделирование структуры и колебательных состояний монозамещённых циклических соединений (моногоалоидозамещённые бензола, бензохинона, гамма-пирона и тиопирона). Дана интерпретация колебательных состояний.

**Ключевые слова:** структурно-динамическая модель, метод функционала плотности, моделирование, адиабатический потенциал, структура, колебательные состояния.

### The Influence of Monogaloidosubstitution on the Structure and Dynamics of Sixmember Cyclic Compounds

P. M. El'kin, M. D. El'kin, V. F. Pulin, L. M. Babkov

The structure and vibrational states of monosubstituted cyclic compounds (monogaloidosubstituted of benzene, benzoquinone, gamma-pyrone and thiopyron) by density functional DFT / b3LYP 6-311G \*\* and 6-311+\*\* are simulated. Vibrational states are interpreted.

**Key words:** structural-dynamic model, method of density functional, modeling, adiabatic potential, structure, vibrational states.

DOI: 10.18500/1817-3020-2016-16-1-10-17

### Введение

Согласно современным научным воззрениям основные физико-химические и медико-биологические свойства молекулярного объекта определяются формой его адиабатического потенциала (АП). Одним из подходов к оценке его параметров является решение прямых (квантовых) и обратных (классических) задач теории молекулярных колебаний. Под АП в квантовой механике молекул принято понимать результат решения квантового уравнения для электронной подсистемы исследуемого соединения [1–3]. Построение структурно-динамических моделей молекулярных соединений, в ходе которого вычисляются параметры АП, является одной из задач современного научного направления, названного молекулярным моделированием.

Ранее оценка параметров АП молекулярных соединений производилась на основании резуль-

татов решения обратных спектральных задач. Методика, к примеру, изложена в известной монографии [4]. В настоящее время основой современного молекулярного моделирования стали активное развитие неэмпирических и гибридных квантовых методов для исследования формы АП молекул и компьютерная реализация указанных методов в виде сервисных информационных технологий. Квантовые методы стали использовать для устранения неоднозначности в интерпретации колебательных спектров ряда соединений, данной на основе результатов, полученных при решении механической и электрооптической задач в рамках классической схемы. Многие из таких соединений производятся в больших объёмах химической промышленностью и находят применение в различных областях. Для примера сошлёмся на карбоновые кислоты, последняя интерпретация колебательных спектров которых дана в [5].

Квантовые методы моделирования АП позволили приступить к теоретической интерпретации колебательных спектров молекулярных объектов, для которых классический подход не может быть применен из-за отсутствия данных эксперимента по спектрам ИК поглощения и КР изотопозамещённых аналогов или надёжной интерпретации спектров исследуемого соединения. В качестве примера сошлёмся на такие известные природные соединения, как гидроксизамещённые флавоны – флавоноиды [6]. Возможность построения структурно-динамических моделей наиболее значимых представителей указанного класса соединений продемонстрирована в публикациях [7, 8]. Достоверность получаемых при этом результатов требует обоснования. Обоснованием являются рассчитанные геометрические параметры, если они не выходят за рамки принятых в структурной химии. Но основным аргументом в пользу достоверности является хорошее совпадение



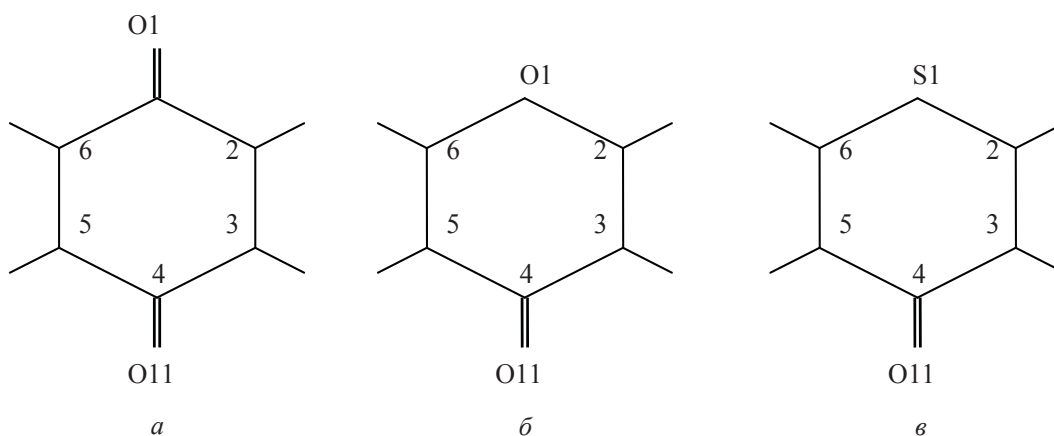
результатов теоретической интерпретации колебательных спектров исследуемого объекта с экспериментальными данными по спектрам ИК поглощения и КР. Дополнительным можно считать воспроизводство низкочастотных колебаний (колебаний внутреннего вращения [4]) и поведения параметров полос в различных спектральных диапазонах. Их анализ позволяет сделать выводы о конформационных изменениях в молекуле и взаимном влиянии силовых полей отдельных её фрагментов.

В данной публикации на основе молекулярного моделирования обосновывается возможность использования информационной технологии «Gaussian» в предсказательных расчетах структуры и спектров замещенных шестичленных циклических соединений, использующих параметры их АП. В рамках метода функционала плотности проведены модельные квантовые расчеты геометрической структуры и колебательных спектров моногалогидозамещенных бензола, бензохинона, гамма-пирона тиопирона с целью выяснения влияния галогидозамещения на ди-

намику исходных (базовых) молекул, на основе полученных результатов предложена интерпретация спектров фундаментальных колебаний. Эти результаты могут иметь практическое значение для обоснования предсказательных расчетов монозамещенных шестичленных циклических соединений.

### Моделирование и обсуждение результатов

Модельные квантовые расчеты параметров АП моногалогидозамещенных бензола, бензохинона, гамма-пирона и тиопирона и исходных молекул (рисунок) осуществлялись в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP с использованием базисных наборов 6-311G\*\* и 6-311+\*\* [9]. Анализ результатов расчётов позволяет констатировать, что для построения структурно-динамических моделей исследуемых монозамещённых шестичленных циклических соединений выбор базиса не имеет принципиального значения: смещение положения полос не превышает величины  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ , качественная оценка интенсивностей сохраняется.



Нумерация атомов в бензохиноне (а), 4-гамма-пироне (б), 4-тиопироне (в)

Диапазоны изменения расчетных значений геометрических параметров шестичленного фрагмента в монозамещенных (в том числе и галогидозамещенных) бензола, бензохинона, гамма-пирона и тиопирона представлены в табл. 1.

Данные, приведенные в табл. 1, дают основание констатировать, что изменение геометрических параметров (длин валентных связей и валентных углов) носит локальный характер, т.е. затрагивает лишь ближайший к заместителю фрагмент молекулы.

Теоретическая оценка положения полос в колебательном спектре соединения осуществлялась с помощью известного соотношения ангармонической теории молекулярных колебаний:

$$E_v = \nu_s \left( n_s + \frac{1}{2} \right) + \chi_{sr} \left( n_s + \frac{1}{2} \right) \left( n_r + \frac{1}{2} \right). \quad (1)$$

Первое слагаемое в соотношении (1) определяет фундаментальные состояния молекулярной системы в гармоническом приближении теории молекулярных колебаний, второе слагаемое – ангармоническое смещение полос.



Таблица 1

Расчетные значения геометрических параметров (ГП) монозамещенных бензола (МЗБ), бензохинона (МЗБХ), гамма-пирона (МЗГП) и тиопирона (МЗТП)

ГП	МЗБ	МЗБХ	МЗГП	МЗТП	ГП	МЗБ	МЗБХ	МЗГП	МЗТП
R(1,2)	1.39	1.50	1.34–1.36	1.72–1.75	A(2,3,8)	118	121–122	115–120	118–119
R(1,6)	1.40	1.49	1.35–1.37	1.74	A(4,3,8)	122	116	119–126	115–124
R(2,3)	1.39	1.34	1.34–1.35	1.35–1.36	A(3,4,5)	121	117	112–113	116–117
R(3,4)	1.40	1.49	1.47–1.49	1.47–1.49	A(3,4,11)	120	121	123–126	121–124
R(4,5)	1.40	1.48	1.47	1.46–1.48	A(5,4,11)	120	122	122–124	119–122
R(5,6)	1.39	1.34	1.34	1.34–1.35	A(4,5,6)	122	121	121–122	125–125
A(2,1,6)	120	117	118	100–101	A(4,5,9)	118	116	118–119	114–116
A(1,2,3)	120	120	123–125	125–127	A(6,5,9)	120	123	120	119
A(1,2,7)	118	119–123	111–115	112–117	A(1,6,5)	119	122–123	123–124	125–127
A(3,2,7)	122	117–121	122–126	119–123	A(1,6,10)	121	115	111	112–113
A(2,3,4)	120	122–123	120–121	123–126	A(5,6,10)	120	123	125	121–122

Примечание. Длины валентных связей R(i,i) даны в Å, значения валентных углов в A(i,j,k) – в град.

Выражения для ангармонических констант  $\chi_{ss}$  и  $\chi_{sr}$  предложены в работе [10]:

$$\chi_{ss} = \frac{1}{16} F_{ssss} - \frac{5}{48} \frac{(F_{sss})^2}{\nu_s} + \frac{1}{32} (F_{ssr})^2 (\Omega(s; s; -r) - \Omega(s; s; r) - 12\Omega(r; r; r)) (1 - \delta_{sr}), \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \chi_{sr} = & \frac{1}{16} F_{ssrr} - \frac{1}{8} (F_{ssr})^2 (\Omega(s; s; -r) + \Omega(s; s; r) (1 - \delta_{sr})) + \frac{3}{8} (F_{srt})^2 (\Omega(s; r; t) - \Omega(s; r; -t) + \\ & + \Omega(s; -r; t) - \Omega(s; -r; -t)) (1 - \delta_{sr}) (1 - \delta_{st}) (1 - \delta_{rt}) + \frac{2L(\alpha; sr)^2}{\Omega(s; r; 0) + \Omega(s; -r; 0)}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $F_{srt}$  и  $F_{srtu}$  – кубические и квартичные силовые постоянные (параметры адиабатического потенциала молекулы);  $\Omega(s; \pm r; \pm t) = (\nu_s \pm \nu_r \pm \nu_t)^{-1}$  – резонансные функции;  $L(\alpha; sr)$  – постоянные Кориолиса;  $\nu_s$  – частоты гармонических колебаний,  $\text{см}^{-1}$ . Величина ангармонического сдвига отдельной полосы фундаментального колебания определяется величиной ангармонических поправок  $X_{ss} = 2\chi_{ss}$  и  $X_s = \chi_{sr}/2$ .

Отметим, что ангармоническое смещение полос, полученное с использованием приведенных соотношений, хорошо согласуется с результатами применения процедуры масштабирования [11] типа

$$\nu_{\text{анг}} = (0.98 - 4.4E - 06\nu_z)\nu_z. \quad (4)$$

Максимальное расхождение  $\Delta\nu$  не превышает величины  $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ .

В табл. 2–5 предложена интерпретация спектра фундаментальных колебаний бензола,

бензохинона, гамма-пирона и тиопирона и их моногалоидозамещенных на основании квантовых оценок параметров АП.

Для моногалоидозамещенных бензола (табл. 2) предложенная интерпретация спектра фундаментальных колебаний хорошо согласуется с результатами реального эксперимента, описанного в монографии [4]. Сравнение с интерпретацией колебаний для монодейтеробензола ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$ ) дает основание сделать вывод, что влияние галоидозамещения на силовое поле шестичленного цикла носит локальный характер, что проявляется в характеристичности положения полос в диапазоне выше  $1000 \text{ см}^{-1}$ . Существенное различие в значениях частот колебаний в диапазоне ниже  $1000 \text{ см}^{-1}$  есть результат влияния кинематических параметров заместителя (массы атома и длины связи СХ). Это относится в первую очередь к плоским деформационным колебаниям валентных углов шестичленного цикла ( $\gamma$ ) и углов ССХ ( $\beta_{\text{СХ}}$ ).



Таблица 2

**Интерпретация спектра фундаментальных колебаний галогидозамещенных бензола**

Форма колеб.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> D		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F				C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl				C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br			
	$\nu_{\text{экс}}$	$\nu_{\text{выч}}$	$\nu_{\text{экс}}$	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{экс}}$	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{экс}}$	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР
Q,β,γ	1591	1591	1603	1602	10	9	1583	1586	3	7	1585	1582	2	7
Q,β,γ	1574	1574	1595	1598	46	8	1580	1582	25	15	1577	1577	26	15
β,Q	1480	1480	1496	1487	80	1	1479	1471	47	0	1475	1467	42	0
β,Q	1450	1450	1460	1450	2	0	1443	1440	7	1	1441	1437	8	1
β,Q	–	1321	1326	1311	0	0	1322	1310	0	1	1319	1309	1	1
β,Q	1292	1292	–	1290	0	1	1263	1286	0	0	1263	1284	0	1
ρ <sub>СХ</sub>	2269	2263	2220	2221	93	9	2068	2071	41	12	2071	2057	20	7
β	1176	1176	1156	1151	0	2	1174	1169	0	2	1176	1171	0	3
β	1158	1158	1156	1147	13	7	1157	1154	0	4	1158	1155	0	4
β,Q	1076	1076	1065	1064	8	2	1083	1072	6	1	1068	1071	4	0
Q,β,γ	1031	1031	1021	1015	4	8	1024	1019	20	20	1020	1014	24	28
γ	1007	1007	1009	995	0	24	1002	992	6	24	1001	990	12	25
γ	980	980	806	805	26	13	702	692	29	5	673	666	22	4
γ	601	606	613	615	0	5	615	615	0	4	614	614	0	4
γ	603	601	519	514	5	4	418	405	5	8	315	307	2	7
β <sub>СХ</sub>	858	858	407	396	2	0	279	292	0	1	254	245	0	1
ρ,χ	995	995	997	968	0	0	987	980	0	0	990	979	0	0
ρ,χ	970	970	970	949	0	0	965	956	0	0	964	955	0	0
ρ,χ	922	922	896	886	8	1	903	896	2	0	905	897	2	0
ρ	849	849	818	813	0	1	830	822	0	1	832	824	0	1
ρ,χ	775	775	754	751	75	0	740	737	58	1	737	733	62	1
χ,ρ	698	698	687	682	17	0	682	688	25	0	681	686	19	0
ρ <sub>СХ</sub> -χ	608	608	519	501	10	0	470	470	11	0	460	459	9	0
χ	405	405	407	416	0	0	418	409	0	0	409	406	0	0
χ	380	380	242	235	0	4	196	184	0	2	181	164	0	3

Примечание. Частоты колебаний  $\nu$  даны в см<sup>-1</sup>, интенсивности в спектрах ИК – в км/моль, интенсивности в спектрах КР – в Å<sup>4</sup>/а.е. Курсивом отмечены фундаментальные колебания, являющиеся признаками спектроскопической идентификации соединения.

Отметим характеристичность по частоте и интенсивности полос, отнесенных к неплоским деформационным колебаниям (ρ,χ) связей бензольного цикла. Смещение полосы (ρ<sub>СХ</sub>), отнесенной к выходу связи С-Х (D, F, Cl, Br), определяется в основном кинематическими параметрами заместителя Х. Следует обратить внимание на низкую интенсивность полос неплоских колебаний в спектрах КР. В спектре ИК в диапазоне 800–770 см<sup>-1</sup> значительной интенсивностью обладает полоса, отнесенная к неплоскому колебанию типа ρ,χ.

Для галогидозамещенных бензохинона не располагаем экспериментальными данными, поэтому интерпретация спектра фундаментальных

колебаний моногалогидозамещенных аналогов бензохинона (табл. 3) носит предсказательный характер. Обоснованием достоверности представленных результатов могут служить закономерности в поведении полос при монозамещении. Для монодейтеробензохинона (1,4-БХ (d1)) имеем хорошее совпадение квантовых модельных расчетов спектра фундаментальных колебаний с данными из реального эксперимента [12, 13]. Характер смещения полос при монозамещении по отношению к спектру базовой молекулы (1,4-БХ) может служить обоснованием достоверности предлагаемой интерпретации спектра фундаментальных колебаний моногалогидобензохинонов.



Таблица 3

## Интерпретация спектра фундаментальных колебаний галондозамещенных 1,4-бензохинона (БХ)

Форма колеб..	1,4-БХ		1,4-БХ (d1)		F-1,4-БХ			Cl-1,4-БХ			Br-1,4-БХ		
	$\nu_{\text{экс}}$	$\nu_{\text{выч}}$	$\nu_{\text{экс}}$	$\nu_{\text{выч}}$	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР
Qc=о,γ	1686	1705	1679	1702	1711	225	100	1711	218	57	1707	219	43
Qc=о,γ	1686	1686	1664	1685	1691	178	151	1690	162	164	1688	159	168
Q,β,γ	1635	1630	–	1624	1659	55	20	1636	2	24	1635	1	20
Q,β,γ	1614	1600	1588	1589	1612	55	0	1591	92	20	1585	98	26
β,Q	1394	1359	1363	1356	1349	6	16	1347	6	14	1345	7	13
β,Q	1354	1354	1323	1307	1324	48	3	1286	19	6	1282	19	7
Q,β,γ	1299	1259	1284	1250	1261	59	12	1251	102	12	1245	115	14
q <sub>CX</sub>	3092	3094		2361	1178	77	1	972	133	1	951	109	1
β,Q	1211	1190	1201	1171	1150	30	20	1171	3	21	1170	4	22
β,Q	1147	1128	1100	1088	1071	94	9	1080	29	11	1075	41	12
γ,Q	942	933	962	956	874	13	3	828	19	3	804	13	2
γ,Q	770	752	765	746	770	1	1	763	1	2	760	1	3
γ	728	726	–	700	669	7	8	626	10	6	614	7	5
β <sub>C=O</sub> ,γ	599	588	595	581	584	4	3	547	11	4	525	10	3
γ,β <sub>C=O</sub>	447	448	–	447	471	3	6	457	5	10	453	4	11
γ,β <sub>C=O</sub>	447	443	445	435	428	8	4	422	20	2	419	25	1
γ,β <sub>C=O</sub>	409	405	407	404	385	13	1	335	2	2	260	1	3
β <sub>CX</sub>	1051	1057	875	859	301	0	1	227	0	3	183	0	3
ρ	996	1007	988	1002	996	0	0	999	0	0	999	0	0
ρ,χ	969	1000	933	949	888	75	0	907	53	0	909	52	0
ρ,χ	882	893	850	856	832	5	4	831	19	2	827	18	3
χ,ρ <sub>C=O</sub>	793	785	792	783	761	0	6	772	0	5	770	0	5
χ,ρ	747	748	670	678	613	3	1	591	0	3	583	0	2
ρ <sub>CX</sub> ,χ	505	508	474	478	404	0	0	386	2	0	375	1	0
χ	310	335	300	325	270	0	2	259	0	2	255	0	2
χ	244	228	238	224	170	2	1	149	3	1	139	3	1
χ	89	93	108	92	90	9	0	83	9	0	80	8	1

Примечание. Курсивом отмечены фундаментальные колебания, являющиеся признаками спектроскопической идентификации соединения.

Проявление свойства характеристичности полос по частоте в диапазоне выше  $1000 \text{ см}^{-1}$  дает основание сделать вывод о локальном влиянии заместителей на силовое поле шестичленного циклического фрагмента. Смещение полос в диапазоне ниже  $1000 \text{ см}^{-1}$  обусловлено влиянием кинематических параметров заместителя. В первую очередь это касается колебаний, отнесенных по форме к типу  $\gamma$ ,  $\beta_{\text{CX}}$ , полосы которых характеризуются сравнительно малой интенсивностью в спектрах ИК и КР. Имеет место факт слабой интенсивности для

большинства полос, отнесенных к неплоским деформационным колебаниям шестичленного циклического фрагмента моногалондозамещенных бензохинона.

Предлагаемая интерпретация спектра фундаментальных колебаний моногалондозамещенных гамма-пирона (Г-П), представленная в табл. 4, является предсказательной. Располагаем только экспериментальными данными [14] для базового соединения – Г-П.

Обоснованием достоверности предлагаемого отнесения спектра фундаментальных



Таблица 4

**Интерпретация спектра фундаментальных колебаний галоидозамещенных гамма-пирона (Г-П)**

Форма колеб.	Г-П	Г-П-d2	2F- Г-П			2Cl- Г-П			Г-П-d3	3F- Г-П			3Cl- Г-П		
	$\nu_{\text{экс}}$	$\nu_{\text{выч}}$	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР
QC=O	1700	1695	1701	499	47	1699	454	52	1691	1702	388	54	1706	338	38
Q, $\beta$ , $\gamma$	1637	1617	1664	141	15	1628	85	20	1624	1645	18	25	1628	35	41
Q, $\beta$	1593	1561	1591	20	6	1566	46	9	1573	1584	21	10	1565	0	6
$\beta$	1417	1386	1374	11	2	1375	20	2	1385	1388	15	0	1377	13	2
$\beta$ ,Q, $\gamma$	1398	1355	1357	320	0	1321	297	0	1369	1361	13	4	1335	25	5
$\beta$	1216	1236	1230	1	3	1223	27	6	1304	1292	48	2	1298	101	2
$\rho_{\text{CX}}$	3089	2318	1205	114	5	1047	136	4	2297	1227	164	5	1035	120	5
$\beta$	1197	1198	1177	18	0	1189	1	1	1185	1161	99	4	1190	8	6
$\beta$ ,Q, $\gamma$	1029	1067	1026	6	8	1013	10	11	1099	1094	6	2	1081	4	2
$\gamma$ ,Q	1004	987	928	73	4	918	74	7	1002	968	34	12	951	82	8
$\gamma$ ,Q	922	951	912	1	3	856	6	2	917	862	38	4	836	9	12
$\gamma$ ,Q	790	841	743	7	16	699	12	11	760	722	8	11	666	11	6
$\gamma$	474	491	532	6	4	501	2	4	488	577	4	7	538	9	7
$\gamma$ , $\beta$ ,C=O	638	623	513	3	3	472	9	0	627	538	7	3	517	5	3
$\gamma$ , $\beta$ ,C=O	453	444	481	6	1	405	8	8	436	440	1	1	373	0	3
$\beta_{\text{CX}}$	1319	880	360	8	1	258	2	3	851	290	1	1	225	1	2
$\rho$	969	947	944	0	0	951	0	1	947	946	0	0	948	0	0
$\rho$ , $\chi$	922	900	847	76	1	867	51	1	911	861	40	1	881	20	1
$\rho$	857	775	811	3	2	818	17	2	846	831	35	2	835	49	1
$\rho_{\text{C=O}}$ , $\chi$	790	734	707	1	3	709	1	3	765	737	0	3	740	0	3
$\rho_{\text{CX}}$ , $\chi$	724	709	648	5	2	586	0	2	628	503	10	1	481	7	3
$\chi$	430	423	404	6	1	403	7	1	429	401	3	1	401	5	0
$\chi$	–	364	202	0	1	160	2	0	388	296	1	1	253	0	0
$\chi$	–	155	155	6	0	151	5	0	152	132	3	1	119	3	1

Примечание. Курсивом отмечены фундаментальные колебания, являющиеся признаками спектроскопической идентификации соединения.

колебаний для позиционных таутомеров (2-X и 3-X, X=F,Cl) моногалогидозамещенных Г-П может служить характер корреляции частот колебаний по отношению к соответствующим позиционным таутомерам дейтерозамещенных Г-П. Характеристичность по частоте имеет место для диапазона выше 1000 см<sup>-1</sup>, кинематические параметры заместителей определяют смещение полос в диапазоне ниже 1000 см<sup>-1</sup>. Проявляется и такая закономерность, как низкая интенсивность

полос, отнесенных к неплоским колебаниям моногалогидозамещенных Г-П.

Для тиопирона и его моногалогидозамещенных таутомеров не располагаем экспериментальными данными. Достоверность предсказательной интерпретации спектров, предложенной в табл. 5, может быть обоснована теми же аргументами, которые были выдвинуты выше для моногалогидозамещенных бензола, бензохинона, гамма-пирона.

Таблица 5

**Интерпретация спектра фундаментальных колебаний галоидозамещенных тиопирона (ТП)**

Форма колеб.	ТП d2	2F- ТП			2Cl- ТП			ТП- d3	3F- ТП			3Cl- ТП		
	$\nu_{\text{выч}}$	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР
QC=O, $\gamma$	1687	1685	425	66	1682	412	68	1683	1689	389	73	1691	316	52



Окончание табл. 5

Форма колеб.	ТП d2	2F- ТП			2СI- ТП			ТП- d3	3F- ТП				3СI- ТП		
	$\nu_{\text{выч}}$	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	
Q,β,γ	1590	1626	116	18	1595	64	24	1592	1608	21	32	1586	21	42	
Q,β	1548	1573	5	3	1554	36	3	1548	1564	17	4	1546	5	8	
β,Q	1350	1353	31	1	1354	41	1	1349	1370	16	0	1353	10	0	
Q,β,γ	1295	1287	60	1	1271	50	3	1333	1337	28	4	1316	15	6	
β,Q	1233	1213	15	1	1230	2	2	1215	1199	10	12	1207	10	10	
β,Q	1148	1149	30	12	1146	35	12	1127	1110	55	1	1124	12	3	
q <sub>СХ</sub>	2345	1138	146	1	928	72	4	2352	1164	119	3	966	63	2	
γ,Q	949	892	2	3	839	36	0	973	885	27	0	828	44	1	
γ,Qes	738	757	3	3	755	1	4	742	786	8	13	764	22	19	
Qes,γ	674	703	20	1	698	23	3	705	738	6	2	730	20	2	
γ,Q	665	640	16	16	609	11	12	670	637	22	9	593	10	6	
γ,β <sub>C=O</sub>	552	478	2	8	449	12	3	553	538	8	4	517	14	2	
γ,β <sub>C=O</sub>	425	456	6	1	429	0	9	420	440	2	8	418	4	10	
γ	406	390	9	6	343	7	7	407	390	3	4	337	1	5	
β <sub>СХ</sub>	848	324	7	0	230	3	2	858	306	1	0	236	1	2	
ρ	965	956	0	0	958	0	0	965	954	0	0	958	0	0	
ρ,χ	920	857	58	1	879	38	0	892	834	82	0	848	64	0	
ρ <sub>C=O,ρ</sub>	812	788	12	3	787	21	2	828	803	2	3	807	9	1	
ρ,χ	719	644	19	2	637	16	3	697	679	11	3	677	9	3	
ρ <sub>СХ,χ</sub>	592	513	1	2	482	5	1	546	426	0	0	406	2	1	
χ	365	358	0	0	358	0	0	363	355	0	1	361	1	0	
χ	332	191	1	1	159	1	1	353	247	1	1	209	0	0	
χ	112	109	4	1	105	4	1	111	101	3	1	91	3	1	

Примечание. Курсивом отмечены фундаментальные колебания, являющиеся признаками спектроскопической идентификации соединения.

### Заключение

Сопоставление результатов теоретической интерпретации спектра фундаментальных колебаний рассмотренных моногалогензамещенных шестичленных циклических соединений с имеющимися экспериментальными данными по спектрам ИК и КР дает основание для следующих выводов.

Метод функционала плотности DFT/B3LYP позволяет осуществлять доверительные предсказательные расчеты колебательных состояний монозамещенных циклических соединений при замещении атома углерода карбонового цикла на атомы кислорода и серы (аналогичный вывод был сделан в периодической литературе для ряда азациклических шестичленных соединений).

Монозамещения оказывают локальное влияние на силовое поле шестичленного цикла соединений, что проявляется в свойствах ха-

рактеристичности по частоте фундаментальных колебаний в диапазоне выше  $1000 \text{ см}^{-1}$ , а также для ряда неплоских деформационных колебаний рассмотренных молекулярных объектов. Кинематические свойства заместителей определяют смещение полос в диапазоне ниже  $1000 \text{ см}^{-1}$ , отнесенных к плоским деформационным колебаниям валентных углов шестичленного цикла. Интенсивность указанных колебаний в спектрах ИК и КР незначительна. В этот же диапазон попадают и полосы неплоских деформационных колебаний связей СН, С=О, СХ. Для большинства из них интенсивность мала. Особенно это касается спектров КР.

Полученные результаты имеют практическое значение для обоснования предсказательных расчетов монозамещенных шестичленных циклических соединений и выделения признаков их спектроскопической идентификации.

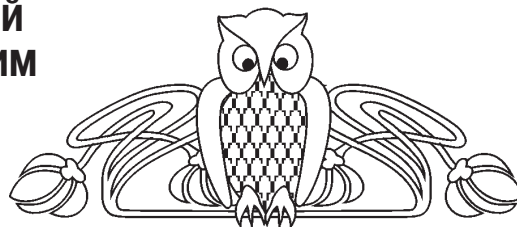


## Список литературы

1. Минкин В. И., Симкин Б. Я., Мендяев Р. М. Теория строения молекул. Ростов н/Д : Феникс, 1997. 560 с.
2. Браун П. А., Киселёв А. А. Введение в теорию молекулярных спектров. Л. : ЛГУ, 1983. 232 с.
3. Цирельсон В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твёрдые тела. М. : Бином, 2010. 422 с.
4. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М. : Наука, 1970. 550 с.
5. Элькин М. Д., Нуралиева Д. М., Лихтер А. М., Алыкова О. М. Математическое моделирование колебательных спектров димеров карбоновых кислот в конденсированном состоянии // Естественные науки. 2011. № 2 (55). С. 210–215.
6. Тараховский Ю. С., Ким Ю. А., Абдраимов Б. С., Музафаров Е. Н. Флавоноиды : биохимия, биофизика, медицина. Пушино : Synchronbook, 2013. 310 с.
7. Элькин М. Д., Шигаутдинова И. Т., Смирнов В. В., Нуралиева Д. М., Лихтер А. М., Гайсина А. Р. Структурно-динамические модели флавоноидов // Естественные науки. 2012. № 37 (3). С. 161–167.
8. Элькин М. Д., Панкратов А. Н., Гайсина А. Р. Структурно-динамические модели и спектроскопическая идентификация моногидроксиизофлавонов // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 2. С. 21–27.
9. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03. Revision B.03 / Gaussian Inc. Pittsburg, 2003. 302 p.
10. Эрман Е. А., Элькин М. Д., Стефанова Г. П., Равчева Н. А. Программно-аналитическая поддержка задач молекулярного моделирования // Изв. Волгоград. гос. техн. ун-та. Актуальные проблемы управления, вычислительной техники и информатики. 2014. № 10 (97), вып. 14. С. 63–67.
11. 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.
12. Girlando A., Pecile C. Vibrational analysis of chlorinated p-benzoquinone // J. Mol. Spectroscopy. 1979. Vol. 77. P. 347–384.
13. Lanelli B., Pecile C. The vibrational spectra of quinines. Infrared spectra of single crystals of 1,4-benzoquinone and 1,4-benzoquinone-d4 // Spectrochim. Acta. 1973. Vol. 29A. P. 1989–1999.
14. Fausto R., Quinteiro G., Breda S. Vibrational spectroscopy and ab initio MO study of molecular structure and vibrational spectra of  $\alpha$ - and  $\gamma$ - pyrones // J. Mol. Structure. 2001. Vol. 598. P. 287–303.

УДК 534.015

## РЕКОНСТРУКЦИИ МОДЕЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ СИСТЕМ С ЗАПАЗДЫВАНИЕМ ПО КОРОТКИМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ РЕАЛИЗАЦИЯМ



А. С. Караваев<sup>1,2</sup>, Ю. М. Ишбулатов<sup>1</sup>, Е. И. Боровкова<sup>1</sup>,  
Д. Д. Кульминский<sup>1,2</sup>, В. С. Хорев<sup>1</sup>, А. Р. Киселев<sup>1,3,4</sup>,  
В. И. Пономаренко<sup>1,2</sup>, М. Д. Прохоров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

<sup>2</sup>Саратовский филиал Института радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН

<sup>3</sup>Саратовский государственный медицинский университет имени В. И. Разумовского

<sup>4</sup>Научный центр сердечно-сосудистой хирургии имени А. Н. Бакулева, Москва

E-mail: karavaevas@gmail.com

Методика реконструкции моделей систем с запаздыванием, основанная на синхронном отклике ведомой системы, имеющей структуру, аналогичную структуре модели исследуемого объекта, используется для реконструкции параметров систем с запаздывающей обратной связью по коротким зашумленным реализациям. Работоспособность и возможности подхода демонстрируются при реконструкции параметров радиофизического хаотического генератора и модели системы биологической природы.

**Ключевые слова:** системы с запаздыванием, реконструкция, хаос, радиофизический эксперимент.

### Recovery of Models of Time-delay Systems from Short Experimental Time Series

A. S. Karavaev, Yu. M. Ishbulatov, E. I. Borovkova,  
D. D. Kulminskiy, V. S. Khorev, A. R. Kiselev,  
V. I. Ponomarenko, M. D. Prokhorov

Time-delay systems reconstructed from short and noisy time series is conducted by the specialized method based on utilizing of driven system with the structure similar to the structure of the studied object. To show the efficiency of this approach, parameters