



УДК 539.193/194;535/33/34

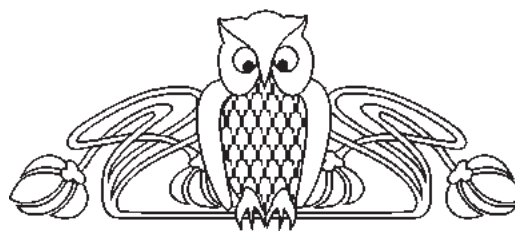
КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА СПИНОХРОМОВ

М. Д. Элькин, Л. М. Бабков¹

Саратовский государственный технический университет

¹Саратовский государственный университет

E-mail: elkinmd@mail.ru



В рамках гибридного метода функционала плотности DFT/b3LYP выполнены модельные расчеты геометрической структуры и колебательных спектров спиназарина, этилспиназарина и эхинохрома.

Ключевые слова: спиназарин, этилспиназарин, эхинохром, колебательные спектры, внутримолекулярное взаимодействие.

Vibrational Spectra and Structure of Spinohromes

M. D. Elkin, L. M. Babkov

Modeling calculations of geometric structure and vibrational spectra for spinazarin, ethylspinazarin, echinochrom is carried.

Key words: spinazarin, ethylspinazarin, echinochrom, vibrational spectra, intramolecular interaction.

Введение

Спинохромы являются природными биологически активными соединениями. Попытка получить информацию о геометрической и электронной структуре этих соединений на основании экспериментальных данных по спектрам ЯМР и масс-спектрометрии предпринята в работе [1]. Однако экспериментальные данные по ИК спектрам спинохромов в публикации [1] ограничены несколькими полосами в диапазоне 3700–1600 см⁻¹, а полная интерпретация колебательных спектров, как это принято в молекулярной динамике [2], не проводилась.

Попытка использовать неэмпирические методы квантовой механики молекул для оценки спектра фундаментальных колебаний отдельных представителей спинохромов были предприняты авторами работы [3]. Результаты модельных расчетов, выполненные в рамках метода DFT/B3LYP/6-31G*, приведены лишь для диапазона 1500–1800 см⁻¹ без учета ангармонического смещения полос и анализа возможного наличия внутримолекулярного взаимодействия гидроксильных групп с фрагментами С=О.

Необходимость учета упомянутых факторов была продемонстрирована в работах [4–6] при моделировании конформационной структуры и колебательных состояний ряда соединений,

содержащих нафтазариновый фрагмент. Исследование носило предварительный характер, а его основная цель – анализ влияния различных базисных наборов на численные оценки геометрии и параметров адиабатического потенциала соединений.

Цель данной статьи – построение структурно-динамических моделей спиназарина (2,3,5,8-пентагидрокси-1,4-нафтохинон), этилспиназарина (2,3,5,8-пентагидрокси-6-этил-1,4-нафтохинон) и эхинохрома (2,3,5,7,8-пентагидрокси-6-этил-1,4-нафтохинон) (рисунок), анализ влияния внутримолекулярного взаимодействия на положение полос в колебательных спектрах, выделение признаков спектральной идентификации соединений.

Ангармоническая модель молекулярных колебаний

Для описания молекулярных колебаний выбрана математическая модель [7]:

$$2H = v_s(P_s^2 + (Q^s)^2)/2 + \mu^{1/4} P_\alpha \mu^{-1/2} P_\beta \mu^{1/4} + 1/3 F_{rst} Q_r Q_s Q_t + 1/12 F_{rstu} Q^r Q^s Q^t Q^u, \quad (1)$$

где v_s – частоты гармонических колебаний, см⁻¹; Q^s – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов; $P_\alpha = L(\alpha; sr) Q_s P_r$; $L(\alpha; sr)$ – постоянные Кориолиса; F_{srt} и F_{srtu} – кубические и квартичные силовые постоянные (параметры разложения адиабатического потенциала молекулы).

Решение уравнения (1) методами теории возмущения приводит к известному выражению для энергий колебательных состояний [8]:

$$E^V = v_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2). \quad (2)$$

Здесь n_s – квантовые числа колебательного состояния.

Сдвиг фундаментальных полос колебаний определяется ангармоническими поправками $X_{ss} = 2 \chi_{ss}$ и $X_s = 1/2 \chi_{sr}$



В программном продукте «Gaussian» [9] используется модель (1), а выражения для ангармонических постоянных χ_{sr} заимствованы из работы [10].

$$\Delta E_V = \langle V | \Delta E | V \rangle + \langle V | \Delta E | V' \rangle \langle V' | \Delta E | V \rangle / (E_V - E_{V'}), \quad (3)$$

где ΔE – второе и третье слагаемые правой части уравнения (1), а также рекуррентным соотношением

$$Q^s | V_s \rangle = ((V_s + 1)/2)^{1/2} | V_s + 1 \rangle + (V_s/2)^{1/2} | V_s - 1 \rangle. \quad (4)$$

В итоге для ангармонических постоянных χ_{sr} в формуле (2) получим

$$\chi_{ss} = 1/16(F_{sss} - 5/48(F_{sss})^2 / v_s + 1/8(F_{ssr}/2)^2(1/(2v_s - v_r) - 1/(2v_s + v_r) - 4/v_r)(1 - \delta_{sr}), \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \chi_{sr} = & 1/4(F_{ssrr}/4) - 1/8(F_{ssr})^2(1/(2v_s - v_r) + 1/(2v_s + v_r))(1 - \delta_{sr}) + \\ & + 3/8(F_{srt})^2(1/(v_s + v_r + v_t) + 1/(v_t - v_r - v_s) + 1/(v_s + v_t - v_r) + \\ & + 1/(v_t + v_r - v_s))(1 - \delta_{sr})(1 - \delta_{st})(1 - \delta_{rt}) + L(\alpha; sr)^2(1/(v_s + v_r) + 1/(v_s - v_r))/2. \end{aligned} \quad (6)$$

При наличии резонанса типа Ферми [10] расхождение взаимодействующих колебательных

Для получения явных выражений для параметров χ_{sr} воспользуемся обычной схемой теории возмущения квантовой механики

ем для волновых функций (функций Эрмита–Гаусса [10]) для гармонической части уравнения (1)

состояний можно оценить с помощью соотношения [8]

$$2E = (v_s + v_r + v_t) \pm ((F_{srt})^2(2 - \delta_{rt})/16 + (v_s - v_r - v_t)^2)^{1/2}. \quad (7)$$

Резонансное взаимодействие между фундаментальными состояниями v_s и v_r снимает квадратичная силовая постоянная F_{ssrr}

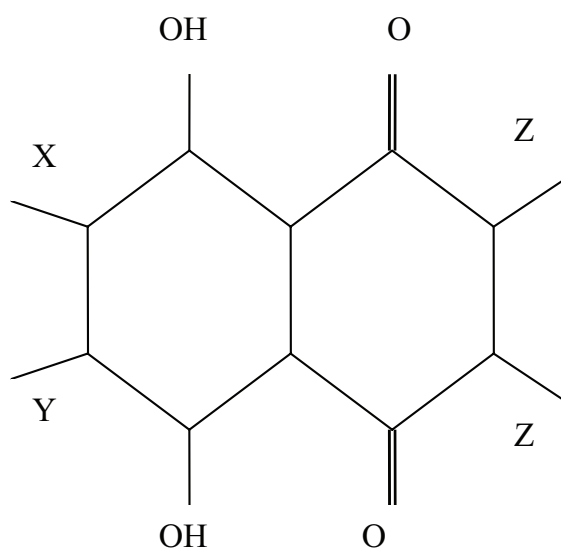
$$2E = (v_s + v_r) \pm ((F_{ssrr}/8)^2 + (v_s - v_r)^2)^{1/2}. \quad (8)$$

Выражение (6) для ангармонических постоянных в отличие от [10] несимметрично по индексам. Это позволяет оценить роль каждого слагаемого в выражениях (5) и (6) в ангармоническом смещении частот в различных диапазонах спектра.

Модельные расчеты геометрии молекул и ангармонических силовых постоянных осуществлялись в предположении, что спиназарин обладает симметрией C_{2v} , этилспиназарин – симметрией C_s , а эхинохром принадлежит группе симметрии C_1 . Модельные расчеты эхинохрома для конфигурации симметрии C_s не воспроизводят частоты крутильных колебаний. Три мнимые частоты по абсолютной величине выходят за пределы ошибок численных методов компьютерной технологии «Gaussian» [9] для низкочастотных колебаний.

Оптимизация геометрии исследуемых соединений приводит к следующим значениям длин связей и валентных углов для сопряженных шестичленных колец: $R_{CC} = 1.36\text{--}1.47 \text{ \AA}$ ($1.34\text{--}1.48 \text{ \AA}$), $A_{CCC} = 118.9\text{--}120.4^\circ$ ($117.7\text{--}121.9^\circ$),

в скобках приведены данные для нафтазарина. При этом влияние заместителей X, Y, Z (см. рисунок) приводит к изменению соответствующих длин связей в пределах 0.01 \AA , а углов $\sim 0.1^\circ$. Наименьшую длину ($1.36\text{--}1.37 \text{ \AA}$) имеют связи CC, параллельные общей связи двух колец. Изменение валентных углов между связями колец и заместителями X, Y, Z отличается от значений в нафтазарине не более чем на 2° .



Молекулярные диаграммы нафтазарина (X, Y, Z = H), спиназарина (X, Y = H; Z = OH), этилспиназарина (X = H; Y = Et; Z = OH) и эхинохрома (X, Z = OH; Y = Et)



Для гидроксильных групп значения геометрических параметров меняются в диапазонах: $R_{CO} = 1.34\text{--}1.35 \text{ \AA}$; $R_{OH} = 0.97\text{--}1.0 \text{ \AA}$; $A_{COH} = 104.8\text{--}106.9^\circ$, для этилового фрагмента: $R_{CO} = 1.44\text{--}1.45 \text{ \AA}$, $R_{CC} = 1.51\text{--}1.52 \text{ \AA}$, $R_{CH} = 1.09\text{--}1.1 \text{ \AA}$, $A_{COC} = 119.4\text{--}120^\circ$. Валентные углы этого фрагмента отличаются от тетраэдрических на величину $\sim 3^\circ$.

Результаты модельных расчетов частот фундаментальных колебаний 1,4-нафтохинона нафтазарина, спиназарина, этилспиназарина представлены в табл. 1. Исключены из рассмотрения полосы низкой интенсивности и валентные колебания связей СН.

Отметим, что для первых двух соединений интерпретация колебаний в диапазоне ниже 1800 см^{-1} , предложенная в работах [11, 12], согласуется с результатами неэмпирических квантовых расчетов [4–6].

В нафтазарине имеет место внутримолекулярное взаимодействие между фрагментом $C=O$ и гидроксильными группами. Оптимизация геометрии приводит к значению длины водородной связи $\sim 1.7 \text{ \AA}$, а экспериментальное значение частот валентных колебаний связи ОН согласно данным из работ [4–6] снижается на величину $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с таковой ($\sim 3600 \text{ см}^{-1}$) для гидроксизамещенных фенола и шестичленных азациклов [13]. Это указывает на наличие внутримолекулярной водородной связи.

Вычисленные в гармоническом приближении частоты валентных колебаний связей ОН в нафтазарине ($\sim 3310 \text{ см}^{-1}$) превышают экспериментальные значения на величину $\sim 250 \text{ см}^{-1}$. При этом энергетическая щель между симметричным (A_1) и антисимметричным (B_2) значениями меньше той, что принята по умолчанию ($\sim 10 \text{ см}^{-1}$) в компьютерной технологии «Gaussian» [9]. Возможность присутствия резонанса типа Дарлинг–Деннисона [10] учитывается при вычислении ангармонических постоянных χ_{sr} в выражении (2). Алгоритм расчета ангармонического смещения частот, заложенный в технологии «Gaussian», приводит к значениям $\sim 2950 \text{ см}^{-1}$. Величина энергетической щели сохраняется.

Если же воспользоваться соотношением (8), то квартичная силовая постоянная $F_{qqq'q'}$ (табл. 2) разводит резонирующие фундаментальные состояния лишь до величины $\sim 100 \text{ см}^{-1}$ (штрихом помечены антисимметричные нормальные координаты).

Оценим ангармоническое смещение частот валентных колебаний связи ОН нафтазарина с помощью соотношений (5) и (6) для ангармонических постоянных χ_{sr} , используя вычисленные в рамках технологии «Gaussian» кубические и квартичные силовые постоянные, наиболее значимые из которых приведены в табл. 2.

Для симметричного валентного колебания основной вклад в ангармоническое смещение вносит второе слагаемое в выражении (5) для диагональной ангармонической постоянной. Вклад такого же знака дает третье слагаемое выражения (5) за счет деформационных колебаний типа симметрии A_1 . Этот вклад нивелирует положительный сдвиг за счет квартичной силовой постоянной $F_{qqqq'}$. В недиагональную ангармоническую постоянную $\chi_{qq'}$ доминирующий вклад вносит квартичная силовая постоянная $F_{qqq'q'}$.

Для антисимметричного валентного колебания связи ОН основной вклад в диагональную ангармоническую постоянную $\chi_{q'q}$ вносит третье слагаемое формулы (5), а в недиагональную ангармоническую постоянную $\chi_{q'q}$ – второе слагаемое формулы (6). Именно это слагаемое обеспечивает расхождение резонирующих в гармоническом приближении валентных колебаний связей ОН до значений, указанных в табл. 1.

Спиназарин можно рассматривать как 2,3-гидроксизамещенные нафтазарина. Имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные данные по ИК спектрам соединения касаются трех полос – 3520 , 3433 и 1601 см^{-1} [1]. Поэтому результаты неэмпирических квантовых расчетов фундаментальных колебаний спиназарина, представленные в табл. 1, следует рассматривать как предсказательные.

Оптимизация геометрии спиназарина для расстояний от атома кислорода фрагмента $C=O$ до атома водорода гидроксильных групп в положениях 5.8 и 2.3 приводит соответственно к значениям 1.75 \AA и 2.05 \AA . Расчетные значения частот валентных колебаний связей ОН гидроксильных групп в положениях 2.3 хорошо согласуются с данными эксперимента [12], но занижены по сравнению с таковой ($\sim 3600 \text{ см}^{-1}$) для гидроксизамещенных фенола и шестичленных азациклов [13]. Есть основания предположить, что имеет место взаимодействие типа «Ван-дер-Ваальса» [14] для фрагментов $C=O$ и гидроксильных групп в положениях 2.3. Механизм взаимодействия между фрагментом



Таблица 1

Интерпретация колебательного спектра гидрозамещенных 1,4-нафтохинона

Форма колебаний	$\nu_{\text{экс}}$	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	Форма колебаний	$\nu_{\text{экс}}$	ν_{Γ}	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
1,4-нафтохинон											
Тип симметрии A1						Тип симметрии B1					
Q _{C=O}	1685	1736	1703	14,1	213	$\rho, \rho_{C=O}$	860	886	876	25,7	1,18
Q, β	1604	1667	1622	29,3	8,74	Тип симметрии B2					
Q, β	1292	1313	1285	259	30,3	Q _{C=O}	1675	1741	1706	336	0,22
Q	1021	1035	1020	38,6	22,3	Q, β	1586	1634	1602	61,1	62,3
$\beta_{C=O}$	372	375	365	14,6	2,22	Q, β	1374	1389	1362	2,76	20,1
Нафтазарин											
Тип симметрии A1						Тип симметрии B1					
ρ_{OH}	3062	3308	3067	147	255	ρ_{OH}	871	883	877	102	1.29
Q, Q _{C=O} , β	1651	1706	1665	5.32	152	$\rho_{CO}, \rho_{C=O}$	622	646	816	23.5	1.52
Q, β	1599	1646	1610	1.32	67.1	Тип симметрии B2					
Q _{C=O} , β_{OH}	1564	1617	1581	174	42.7	ρ_{OH}	3062	3313	2959	39.9	15.5
β_{OH}, Q	1457	1513	1452	0.13	50.0	Q _{C=O}	1617	1668	1634	459	0.28
Q, β, β_{OH}	1409	1438	1408	25.9	224	Q, β_{OH}	1581	1629	1574	16.3	55.7
Q, β_{OH}	1325	1381	1342	171	2.76	β, β_{OH}	1448	1495	1460	276	0.39
Q _{CO}	1262	1316	1287	47.9	26.9	γ, β_{OH}	1396	1421	1384	108	26.6
Q, β	1227	1251	1224	100	144	γ, β_{OH}	1343	1388	1347	107	0.60
Q	948	962	947	0.57	32.7	Q _{CO}	1303	1349	1322	10.9	5.39
Q	622	622	618	13.7	52.4	Q, γ	943	960	949	15.4	0.02
$\beta_{C=O}, \gamma$	465	471	466	1.86	20.6	$\beta_{CO}, \beta_{C=O}$	622	645	642	13.2	0.07
$\gamma, \beta_{C=O}$	456	463	461	41.8	10.7	$\beta_{CO}, \beta_{C=O}$	490	502	501	9,76	2,36
Спиназарин											
Тип симметрии A1						Тип симметрии B2					
ρ_{OH}	3520	3652	3517	1.94	215	ρ_{OH}	3433	3650	3425	245	41.2
ρ_{OH}	–	3391	3185	156	152	ρ_{OH}	–	3394	3109	29.5	42.1
Q, β	–	1735	1693	118	165	Q _{C=O}	1601	1637	1599	478	5.18
Q, β	–	1685	1642	1.89	56.6	Q, γ	–	1629	1576	174	44.4
Q _{C=O}	–	1616	1574	146	182	β_{OH}, γ	–	1458	1413	136	68.0
β_{OH}	–	1505	1443	4.68	89.2	β_{OH}	–	1411	1362	422	12.8
Q, β_{OH}	–	1416	1375	17.4	67.3	$\beta_{OH}, \gamma, \beta$	–	1356	1323	113	6.49
β_{OH}, Q_{CO}	–	1352	1314	724	67.2	Тип симметрии B1					
β_{OH}	–	1321	1296	34.3	7.1	ρ_{OH}	–	811	790	231	0.01
β_{OH}, Q	–	1254	1251	471	37.1	ρ_{OH}	–	608	596	218	1.49
Этилспиназарин											
ρ_{OH}	3520	3662	3482	108	136	β_{OH}, β	–	1356	1315	128	1315
ρ_{OH}	3433	3638	3460	148	140	β_{OH}, β	–	1337	1297	373	1297
ρ_{OH}	–	3347	3190	87.2	64.3	β_{OH}, β_{CO}	–	1325	1286	215	1286
ρ_{OH}	–	3332	3177	128	163	ρ_{OH}	–	796	776	150	0.53
Q, β_{OH}	1601	1618	1556	93.6	16.5	ρ_{OH}	–	780	761	61.8	1.17
β, β_{OH}	–	1479	1433	125	187	ρ_{OH}	–	602	587	56.2	0.86
β, β_{OH}	–	1448	1404	106	265	ρ_{OH}, ρ_{CO}	–	585	571	101	0.91
β_{OH}	–	1395	1352	426	44.0	ρ_{OH}, ρ_{CO}	–	556	543	31.1	2.17

Примечание. Интенсивности в спектрах ИК в км/моль, в спектрах КР – в $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$



Таблица 2

Ангармонические силовые постоянные (в см⁻¹) нафтазарина (NZ) и спиназарина (SZ)

F	NZ	SZ(5,8)	SZ(2,3)	F	NZ	SZ(5,8)	SZ(2,3)
<i>Fqqq</i>	-1979	-1954	1825	<i>Fqqr'p'</i>	-513	-597	-791
<i>Fqpp</i>	878	1030	-1473	<i>Fpppp</i>	647	880	1858
<i>Fqp'p'</i>	737	875	-1221	<i>Fp'p'p'p'</i>	476	641	1262
<i>Fq'pp'</i>	805	949	-1343	<i>Fq'q'qq</i>	830	811	750
<i>Fq'q'q</i>	-1973	-1951	1825	<i>Fq'q'pp</i>	-609	-700	-955
<i>Fqqqq</i>	826	809	750	<i>Fq'q'p'p'</i>	-512	-596	-792
<i>Fqppp</i>	-610	-701	-955	<i>Fq'q'q'q'</i>	830	811	751

C=O и гидроксильными группами в положениях 5.8, как и в нафтазарине, относится к типу водородной связи. На это указывают и значения частот деформационных колебаний связей OH (ρ_{OH}). Для гидроксильных групп в положениях 2.3 они занижены на величину ~ 200 см⁻¹ по сравнению с положениями 5.8.

Как и в нафтазарине, учет ангармонизма колебаний увеличивает щель между частотами симметричного и антисимметричного колебаний связей OH до величины ~ 90 см⁻¹.

Повышение частоты валентного колебания связи OH в спиназарине, участвующей в образовании водородной связи, как и понижение частоты деформационного колебания этой связи (ρ_{OH}), согласуется с увеличением длины этой связи на 0.05 \AA по сравнению с нафтазаринном.

Как следует из табл. 2, заметно отличаются ангармонические силовые постоянные, связанные с нормальными колебаниями, интерпретированными как неплоские деформационные колебания связей OH в положениях 5.8 и 2.3.

Замена атома водорода в спиназарине на этиловый фрагмент существенного влияния на положение полос, интерпретируемых как валентные и деформационные колебания гидроксильных фрагментов, не оказывает. Экспериментальные данные, приведенные в работе [1] для трех полос – 3430, 3354 и 1605 см⁻¹ и интерпретированные как валентные колебания связей OH и C=O, C=C, согласуются с расчетными данными, представленными в табл. 1.

Интерпретация колебательного спектра эхинохрома, основанная на модельных квантовых расчетах в различных атомных базисах в рамках метода функционала плотности, дана в работе [5]. Для валентных колебаний гидроксильного фрагмента имеет место следующая теоретическая оценка: 3215 и 3160, 3490 и 346, 3560 см⁻¹ для положений 5,8, 2,3 и 7 соответственно. Для неплос-

ских деформационных колебаний этих связей – 797 и 781, 602 и 579, 490 см⁻¹. Учет диффузионных составляющих атомного базиса (+) для валентных колебаний приводит к смещению не более 10 см⁻¹, для деформационных колебаний ~ 20 см⁻¹. Есть основание полагать, что механизм внутримолекулярного взаимодействия в ряду рассмотренных замещенных нафтазарина сохраняется.

Заключение

Проведенные модельные расчеты колебательных спектров 1,4-нафтохинона, нафтазарина, спиназарина и эхинохрома, сопоставление с результатами имеющегося эксперимента, указывают на наличие двух типов (водородная и «Ван-дер-Ваальса») внутримолекулярного взаимодействия между фрагментами OH и C=O соединений. Есть основание полагать, что методы функционала плотности позволяют осуществлять достоверные предсказательные расчеты структуры и колебательных состояний соединений, содержащих нафтазиновый фрагмент.

Список литературы

1. Якубовская А. Я., Похилло Н. Д., Мищенко Н. П., Ануфриев В. Ф. Спиназарин и этилспиназарин – пигменты морского ежа *Scaphechinus mirabilis* // Изв. РАН. Сер. Хим. 2007. № 4. С. 788–791.
2. Пулин В. Ф., Элькин М. Д., Березин В. И. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов. Саратов : Изд-во Саратов. гос. техн. ун-та, 2002. 548 с.
3. Бердышев Д. В., Глазунов В. П., Якубовская А. Я., Кочергин Т. Ю., Ануфриев В. Ф. Расчет нормальных колебаний и интерпретация ИК спектров производных 2,3-дигидро-3-о-(1,4-нафтохинон)-2-оксо-1,4-нафтохинона // Журн. прикл. спектр. 2006. Т. 75, № 6. С. 713–720.
4. Эрман Е. А., Элькин П. М. Компьютерное моделирование внутримолекулярного взаимодействия в эхинохроме // Изв. Волгогр. гос. техн. ун-та. 2010. Вып. 8, № 6(66). С. 41–45.



5. Элькин М. Д., Степанович Е. Ю., Костерина Э. К., Березин В. И. Структурно-динамические модели этилспиназарина и эхинохрома // Прикаспийский журнал : Управление и высокие технологии. 2010. № 1. С. 44–52.
6. Элькин П. М., Степанович Е. Ю., Пулин В. Ф., Можжаева Н. А. Компьютерное моделирование динамики и структуры спиназарина // Вестн. Сарат. гос. техн. ун-та. 2010. № 3(46). С. 42–49.
7. Hoy A. R., Mills I. M., Strey G. Anharmonic force constants calculation // J. Mol. Phys. 1972. Vol. 24, №. 6. P. 1265–1290.
8. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М. : Мир, 1969. 772 с.
9. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03, Revision B.03 / Gaussian Inc. Pittsburgh, 2003. 302 p.
10. Nielsen H. H. The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared // Handbook der Phys. 1953. Vol. 37, № 1. P. 173–313.
11. Nonella M. Structures and harmonic force field of 1,4-naphthoquinone and naphthalene : a density functional study // J. Mol. Structure. 1996. Vol. 132. P. 7–21.
12. Tabrizi M. Z., Tayyari S. F., Tayyari F., Behforouz M. Fourier transform infrared and Raman spectra, vibrational assignment and density functional theory calculations of naphthazarin // Spectrochim. Acta. 2004. Vol. 60A, № 1. P. 111–120.
13. Yadav B. S., Ali I., Kumar P., Yadav P. FTIR and Laser Raman spectra of 2-hydroxy-5-methyl-3-nitro pyridine // Indian J. of Pure & Applied Physics. 2007. Vol. 45. P. 979–983
14. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Квантовая механика. М. : ГИФМЛ, 1963. 701 с.

УДК 537.636; 53.06

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЕПОНИРОВАНИЯ МАГНИТНЫХ МИКРОЧАСТИЦ В КОЖЕ ПРИ ПОВЕРХНОСТНОМ НАНЕСЕНИИ

Э. А. Генина¹, А. Н. Башкатов¹, В. В. Тучин^{1, 2, 3}

¹Саратовский государственный университет

²Институт проблем точной механики и управления РАН, Саратов

³Университет Оулу, Финляндия

E-mail: eagenina@yandex.ru

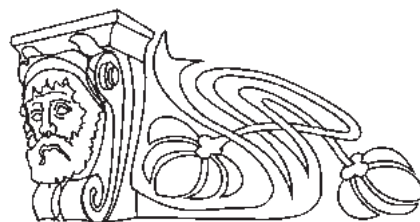
Экспериментально исследована глубина проникновения и локализация магнитных микрочастиц в коже под действием постоянного магнитного поля. В работе использовался магнитный порошок, изготовленный из интерметаллической композиции SmCo_5 , в составе которой находилось 37% самария и 63% кобальта. Размеры частиц варьировались в диапазоне 3–5 мкм. В качестве носителя использовался пропиленгликоль. Эксперименты были выполнены на образцах кожи человека *in vitro*. Показано, что магнитная суспензия на основе магнитных микрочастиц SmCo_5 , нанесенная на поверхность кожи, накапливалась в кожных придатках (потовые и сальные железы, волосные фолликулы) на глубине до 1 мм.

Ключевые слова: магнитные микрочастицы, постоянное магнитное поле, кожа.

The Study of Possibility of Magnetic Microparticle Deposit in Skin at Superficial Application

E. A. Genina, A. N. Bashkatov, V. V. Tuchin

The depth of penetration and localization of magnetic microparticles in skin under action of magnetostatic field was studied experimentally. In the study magnetic powder made from intermetallic composition SmCo_5 consisting of 37% of samarium and 63% of cobalt was used. Sizes of the particles varied in the range 3–5 μm . As a carrier propylene glycol was used. The experiments were carried out with human skin



samples *in vitro*. It was shown that the magnetic suspension on the basis of magnetic microparticles SmCo_5 applied on the skin surface, accumulated in skin appendages (sweat and sebaceous glands, hair follicles) in the depth up to 1 mm.

Key words: magnetic microparticles, magnetostatic field, skin.

Введение

Широкие перспективы использования металлических частиц микро- и нанометрового размера в оптической диагностике и лазерной терапии обусловлены их многообразием и применимостью в различных направлениях. В качестве основных направлений можно отметить: маркирование клеток-мишеней [1, 2]; анализ биомолекул и детектирование их биоспецифических взаимодействий [3, 4]; доставка лекарственных препаратов [5, 6] и их маркирование [7]; УФ фильтрация [8, 9]; гипертермия [10]; фотодинамическая терапия [11] и др.

Магнитные частицы микро- и нанометрового размера также достаточно широко используются в современной медицине, особенно в онкологии. Они применяются в диагностике как контрастные