



Таким образом, перекисная трансформация (диацетил) диэтоксикарбонилзамещённых гидроксиклоргексанонов (1), имеющих в конформации «кресло» аксиальное расположение всех заместителей, кроме гидроксильной группы, до пятичленных лактонов (2) протекает стереонаправленно с сохранением конфигурации оптических центров кольца, что обусловлено особенностями пространственного строения исходных субстратов и интермедиатов.

Список литературы

1. Зинина Е. А., Сорокин В. В. Этиловые эфиры 4-арил-2-карбоксиметил-2-метил-5-оксодигидрофуран-3-карбоновой кислоты и 4-ацетил-5-карбоксиметил-5-метил-2-оксо-3-фенилоксолан // Химия гетероциклических соединений. Современные аспекты / под ред. акад. РАЕН В. Г. Карцева : в 3 т. М. : МБФНП, 2014. Т. 3. С. 78–79.
2. Зинина Е. А., Поплевина Н. В., Сорокин В. В. Первый пример получения 4-арил-2-метил-2-карбоксиметил-3-этоксикарбонилдигидрофуран-5-онов в реакции Байера–Виллигера // Химия гетероциклических соединений. 2012. № 10. С. 1675–1678.
3. Зинина Е. А., Сорокин В. В., Старикова З. А. Синтез и молекулярная структура 4-ацетил-5-карбоксиметил-5-метил-2-оксо-3-фенилоксолана // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 33, № 2. С. 58–59.
4. Finar I. L. The Structure of 1,5-Diketones // J. Chem. Soc. 1961. Vol. 2. P. 674–679.
5. Lopez Aparicio F. J., Mendoza P. G., Benitez F. Z., Gonzalez F. S. Reaccion de aldehidos aromaticos con 2,4-pentanodiona : formation de derivados de 2-hidroxiciclohexa-1,3-dienos y 3-metoxi-2-oxabicyclo[2,2,2]octan-5-onas // An. quim. Publ. Real soc. esp. quim. 1985. Vol. 81C, № 1. P. 5–13.
6. Lopez Aparicio F. J., Benitez F. Z., Mendoza P. G., Gonzalez F. S. Reacciones del 2-metilpropanal, benciltioacetaldеhido y aldehidos derivados del glicolico con 2,4-pentanodiona // An. quim. Publ. Real soc. esp. quim. 1985. Vol. 81C, № 1. P. 30–37.

УДК 539.193/194;535/33.34

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ МОНОГИДРОКСИИЗОФЛАВОНОВ

М. Д. Элькин¹, А. Н. Панкратов², П. А. Голиков³, А. Р. Гайсина⁴

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

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

³Поволжский кооперативный институт (филиал Российского университета кооперации), Энгельс

⁴Астраханский государственный университет

Методом теории функционала плотности DFT (B3LYP) осуществлены квантовохимические расчеты геометрической структуры и колебательных спектров моногидроксиизофлавонов – позиционных изомеров и конформеров. Выявлены признаки спектроскопической идентификации соединений.

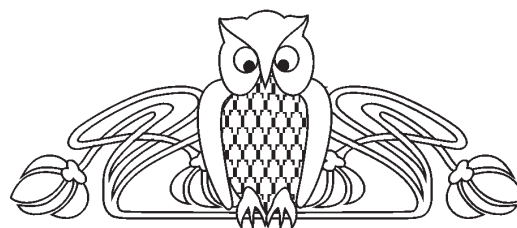
Ключевые слова: изофлавоноиды, колебательные спектры, спектроскопическая идентификация.

Structural Dynamic Models and Spectroscopic Identification of Monohydroxyisoflavones

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

By means of the DFT (B3LYP) method, quantum chemical computations of spatial structure and vibrational spectra of monohydroxyisoflavones – positional isomers and conformers – have been carried out. The indications of the compounds spectroscopic identification have been revealed.

Key words: isoflavones, vibrational spectra, spectroscopic identification.



Моногидроксиизофлавоны – природные соединения, содержащиеся в растениях. Представляют собой фитоэстрогены, обладают метаболическими и антиканцерогенными свойствами, а также благотворно влияют на сердечно-сосудистую систему и кожу. Интерес к моногидроксиизофлавонам связан с изучением их влияния на сигнальные и регуляторные системы клеток, выяснения механизма их биохимического и биофизического действия. За подробностями отсылаем к обзору литературы в монографии [1]. Отметим только, что в названной книге крайне важному для исследования структуры и свойств биомолекул вопросу использования спектроскопических методов применительно к флавоноидам уделено внимания явно недостаточно.

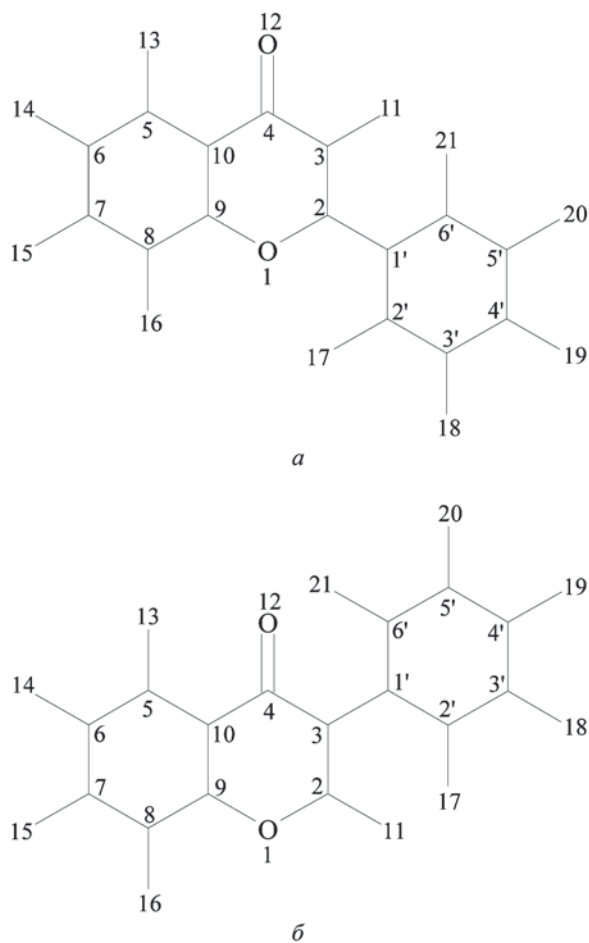


Согласно современным научным воззрениям, основные физико-химические и медико-биологические свойства молекулярных объектов определяются формой их адиабатического потенциала (строением электронной подсистемы). Оценку параметров адиабатического потенциала можно получить из лабораторного эксперимента по колебательным (ИК и КР) спектрам молекул в различных фазовых состояниях или из предсказательных квантовохимических расчетов структуры и спектров соединений. В последнем случае необходимо обосновывать достоверность результатов численного эксперимента.

Имеющиеся в периодической литературе данные по колебательным спектрам ряда флавоноидов – гидроксифлавонов весьма ограничены и касаются, как правило, диапазона $1600\text{--}450\text{ см}^{-1}$. Сошлемся для примера на публикации [2–5].

Попытки интерпретировать имеющиеся спектральные данные, предсказать спектр фундаментальных колебаний, выявить признаки спектроскопической идентификации гидроксифлавонов были предприняты нами в серии публикаций [6–11]. Там же приведено обоснование используемых физических приближений в теории молекулярных колебаний и достоверности полученных результатов расчетов колебательных спектров молекул.

Для моногидроксиизофлавонов ситуация иная. Экспериментальные данные по их колебательным спектрам еще более ограничены. Имеющаяся в нашем распоряжении работа [12] касается исследования конформационных свойств лишь нескольких полигидроксизамещенных изофлавонов. Подобными литературными источниками по моногидроксиизофлавонам мы не располагаем. Поэтому предлагаемые ниже структурно-динамические модели конформеров этих представителей флавоноидов есть результат системного анализа квантовохимических расчетов структуры и колебательных спектров моногидроксиизофлавонов в рамках метода теории функционала плотности DFT на уровне теории B3LYP/6-311G(*d,p*) с использованием программного пакета Gaussian 03W [13] и их сопоставления с подобными результатами для моногидроксифлавонов. В качестве объектов исследования нами рассмотрены незамещенные флавоны и изофлавоны, а также их замещенные с единственной ОН-группой в различных положениях молекул (рисунок).



Нумерация атомов в молекулах: *a* – флавоноидов; *б* – изофлавоноидов

Результаты квантовохимических расчетов и их обсуждение

Одним из критериев достоверности квантовохимических расчетов структуры и спектров подобных молекул является воспроизведение частоты относительного внутреннего вращения бензольного и бициклического фрагментов. Для изофлавонов такой результат достигается для неплоской конформации молекулы (угол между плоскостями указанных фрагментов $\sim \pm 40^\circ$). Для моногидроксиизофлавонов значение указанного угла попадает в интервал $\sim \pm 37\text{--}\pm 41^\circ$ за исключением конформеров 2' (*2' a*) и 2 (*2b*). Здесь абсолютные величины углов выше: $\sim \pm 46^\circ$ и $\sim \pm 52^\circ$. Причиной является отталкивание соседних атомов водорода: 1) связи О-Н в положении 2' бензольного фрагмента и связи C_2 -Н бициклического фрагмента (расстояние между водородными атомами $R \sim 2.48\text{ \AA}$); 2) связи С-Н в бензольном кольце и связи О-Н позиции 2 бицикла ($R \sim 2.58\text{ \AA}$).



К конформерам типа *b* отнесены те, для которых вектор связи О-Н направлен от О к Н в сторону возрастания номеров атомов углерода бициклического и бензольного циклов (см. рисунок); в ротамерах *a*-типа направление вектора связи О-Н противоположное.

Двугранные (торсионные) углы отсчитывались в соответствии с общепринятой системой [9].

Оценки геометрических параметров флавона и изофлавона сопоставлены в табл. 1. Приведены лишь данные для длины валентных связей и валентных углов, отличающихся от

значений в бензоле на величины более 0.01 Å и 1° соответственно. Расхождение значений ~5° имеет место для валентных углов β, примыкающих к связи C₃-C₁', и валентного угла A(1,2,3). Незначительность такого расхождения дает основание предполагать, что параметры адиабатического потенциала флавона и изофлавона сопоставимы, а изменение силовых констант носит локальный характер. Подтверждением тому можно считать сопоставление результатов теоретической интерпретации спектра для фундаментальных колебаний соединений в табл. 2.

Таблица 1

Длина связей (*R*, Å) и валентные углы (*A*, °) в молекулах флавона (Ф) и изофлавона (ИФ)

Пространственный параметр	Ф		Пространственный параметр	ИФ		Пространственный параметр	Ф		Пространственный параметр	ИФ	
	Ф	ИФ		Ф	ИФ		Ф	ИФ			
<i>R</i> (1,2)	1.36	1.35	<i>R</i> (4,12)	1.22	1.22	<i>A</i> (2,3,4)	123	119	<i>A</i> (1,9,10)	122	121
<i>R</i> (1,9)	1.37	1.37	<i>R</i> (7,8)	1.38	1.38	<i>A</i> (4,3,X)	117	122	<i>A</i> (1,9,8)	117	117
<i>R</i> (2,3)	1.36	1.35	<i>R</i> (9,10)	1.38	1.39	<i>A</i> (3,4,5)	114	114	<i>A</i> (8,9,10)	122	122
<i>R</i> (CC)	1.48	1.48	<i>A</i> (1,2,3)	122	126	<i>A</i> (3,4,12)	123	124	<i>A</i> (10,5,Н)	117	117
<i>R</i> (3,4)	1.46	1.48	<i>A</i> (1,2,X)	112	111	<i>A</i> (10,4,12)	123	122	<i>A</i> (6,5,Н)	122	122
<i>R</i> (5,10)	1.48	1.48	<i>A</i> (3,2,X)	126	123	<i>A</i> (4,10,5)	122	121	<i>A</i> (7,8,Н)	122	122

Примечание. X = C1', Н.

Таблица 2

Интерпретация колебаний в молекулах флавона и изофлавона

Форма колебания	V _{эксп}		v _{выч}	ИК	КР	Форма колебания	V _{эксп}		v _{выч}	ИК	КР
	[14]	[15]					[14]	[15]			
Флавоны											
Q _{C=O}	1646	1634	1678	439	211	β,Q	1267	–	1275	5	59
Q,β	1606	1611	1604 ³	151	1188	β,Q	1226	1239	1241	20	159
Q,β,γ	1586	1592	1566	42	224	Q _{CC} ,β	–	–	1223	3	95
β'	1504	1504	1488	17	29	Q,β	1210	1210	1207	36	86
β,Q,γ	1460	1452	1460 ²	108	20	β'	1181	1158	1180	12	39
Q',β'	1439	–	1443	24	23	Q,β	1029	1031	1038	14	20
Q,β	1387	1361	1352	354	122	Q,γ	–	1003	1008	9	34
Q,β	1331	1326	1325 ²	22	31	γ'	993	–	991	2	75
Q',β	1278	1280	1298	54	1	χ',ρ'	769	–	770	59	2
Изофлавоны											
Q _{C=O}	1646	1634	1672	231	93	Q,β	1267	–	1284 ²	67	71
Q,β,γ	1606	1611	1606 ³	104	689	Q _{CC} ,β	1226	1239	1219	94	75
Q,β,γ	1586	1592	1570 ²	33	59	Q,β	1210	1210	1197	12	38
β	1504	1504	1490	17	21	β	–	1003	1009	15	42
β,Q	1460	1452	1463 ²	130	9	γ	993	–	993	0	73
β,Q	1439	–	1440	8	6	γ	–	–	874 ²	26	14
β,Q	1387	1361	1357	51	11	ρ,χ	769	–	763	89	1
β,Q	1331	1326	1341	92	2	γ	–	731	738	8	32
β,Q	–	–	1323 ²	95	114	ρ,χ	687	–	695	36	1

Примечание. В табл. 2–4 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 Å⁴/а.е.м. Надстрочным индексом помечены дублеты (²) и триплеты (³) полос.



Внутримолекулярная водородная связь для моногидроксиизофлавонов имеет место в конформерах $2a$ ($R(O\cdots H) \sim 2.14 \text{ \AA}$), $6'b$ ($R(O\cdots H) \sim 1.69 \text{ \AA}$), $5a$ ($R(O\cdots H) \sim 1.70 \text{ \AA}$). В двух последних системах она прочная, что проявляется в её длине [14] и в смещении полос валентных колебаний связей O-H (ν_{OH}) в длинноволновый диапазон колебательного спектра ($\Delta \sim 500 \text{ см}^{-1}$). Крутильные колебания гидроксильной группы (χ_{OH}) смещаются в коротковолновый диапазон на величину $\sim 400 \text{ см}^{-1}$. Этот факт следует использовать в задаче спектроскопической идентификации конформеров моногидроксиизофлавонов. Приведенные в табл. 3 данные по валентным и крутильным колебаниям OH-групп наглядно

это доказывают. Достоверность сказанного подтверждаются также подобным характером проявления внутримолекулярного взаимодействия между гидроксильным атомом водорода и связью C=O [18] в колебательных спектрах этилспиназарина [19] и эхинохрома [20]. Использование для задач спектроскопической идентификации факта смещения полос валентных колебаний связей C=O ($\Delta \sim 40 \text{ см}^{-1}$), на наш взгляд, затруднительно. Укажем на низкую интенсивность в спектрах КР полос, интерпретированных как крутильные колебания гидроксильных групп, что имеет место также в феноле, полигидроксибензолах, нафтолах [17, 19–21]. Это общее свойство крутильных колебаний гидроксильных групп.

Таблица 3

Интерпретация валентных (ν_{OH}) и крутильных (χ_{OH}) колебаний гидроксильных фрагментов в конформерах моногидроксифлавонов и моногидроксиизофлавонов

*	$\nu_{\text{эксп}}$ [16, 17]	Конформер <i>a</i>			Конформер <i>b</i>			*	Конформер <i>a</i>			Конформер <i>b</i>		
		$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР		$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР
Валентные колебания (моногидроксифлавоны)														
2'	3615	3626	295	146	3694	67	125	3	3654	70	99	3427	152	183
3'	3656	3698	76	177	3696	51	88	5	3170	390	119	3679	67	202
4'	3656	3690	99	252	3692	101	262	6	3694	79	151	3698	82	210
5'	3656	3698	80	179	3695	55	98	7	3658	67	198	3656	48	129
6'	3656	3693	77	153	3629	122	107	8	3696	76	138	3668	81	48
Крутильные колебания (моногидроксифлавоны)														
2'	–	514	71	3	340	75	2	3	432	52	13	641	52	6
3'	310	338	108	2	340	108	4	5	851	93	1	413	91	3
4'	360	362	111	4	359	111	4	6	353	114	3	306	108	4
5'	310	332	110	4	338	108	3	7	374	125	4	387	126	7
6'	360	390	100	3	462	68	3	8	330	52	2	393	99	1
Валентные колебания (моногидроксиизофлавоны)														
2'	3656	3655	90	89	3696	60	140	2	3664	132	137	3597	187	99
3'	3656	3697	47	98	3697	68	175	5	3188	413	79	3677	62	172
4'	3656	3695	76	201	3695	78	192	6	3694	69	117	3700	86	204
5'	3656	3697	67	170	3692	52	91	7	3694	99	198	3692	85	173
6'	3656	3696	60	140	3296	806	338	8	3696	85	179	3668	76	61
Крутильные колебания (моногидроксиизофлавоны)														
2'	–	429	41	3	335	85	3	2	346	83	3	496	86	2
3'	310	333	103	3	333	105	4	5	839	88	1	410	65	7
4'	360	340	120	4	348	106	3	6	360	115	3	306	107	3
5'	310	327	100	3	356	105	2	7	362	109	3	375	116	4
6'	310	335	84	3	750	47	12	8	332	90	3	392	111	5

*Положение молекулы, в котором находится группа OH.

В табл. 4 сопоставлены результаты квантовохимических расчетов деформационных колебаний валентных углов C-OH (β_{OH}) и C-SH

(β) в моногидроксиизофлавонов (спектральный диапазон $1500\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$) с данными экспериментов по подобным колебаниям для моно-



гидроксифлавонов и дизамещенных бензолов. При этом ограничились полосами высокой интенсивности, позволяющими использовать

их в качестве признаков спектроскопической идентификации конформеров для каждого из позиционных изомеров.

Таблица 4

Интерпретация деформационных колебаний валентных углов СОН ($\beta_{ОН}$) и ССН (β) в моногидроксиизофлавонах

Форма колебания	*	$\nu_{\text{эксп}}$		Конформер <i>a</i>			Конформер <i>b</i>		
		[5–11]	[21]	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{выч}}$	ИК	КР
$\beta_{ОН}$	2	1278	–	1275	119	64	1308	99	139
	5	–	1474	1477	112	11	–	–	–
		1210	1215	–	–	–	1207	142	8
	6	1176	–	1174	152	2	1185	46	23
	7	1176	–	1167	240	1	1161	83	15
	8	1176	–	1185	59	13	–	–	–
		–	–	–	–	–	1225	81	109
	2'	1181	–	1173	82	4	1172	55	6
	3'	1171	1210	1175	120	9	1171	96	5
	4'	–	–	1167	246	28	1169	202	27
	5'	1171	1181	1193	56	4	1179	133	5
	6'	–	–	–	–	–	1383	67	43
1159		1181	1172	55	6	–	–	–	
β	2	–	–	1376	538	90	1409	341	12
		–	–	1283	175 ³	117	1283 ²	77	24
		–	–	1220	27	25	1215 ²	198	43
	5	1460	–	1455	137	33	1446	139	4
		1387	1404	1392	117	37	1352 ²	173	11
		1280	–	1280	117	149	1282	147	88
		1239	–	1237	213	39	1268	35	156
	6	1504	1490	1478	155	2	1478	239	4
		1460	–	1451	219	6	1451	29	2
		1256	–	–	–	–	1277	133	5
		1185	–	1219	139	52	–	–	–
	7	1290	1286	1284 ²	98	121	1322 ²	167	64
		1185	1193	1197	8	43	1191	256	25
	8	1280	1262	1282	144	55	1262	261	24
		–	1226	1218	182	94	1192	90	34
	2'	1223	1226	1219	100	14	1219	63	60
	3'	1323	1331	1309 ²	62	52	1295	191	6
		1267	1278	1285	173	64	1285	121	68
	4'	1182	1210	1159	36	5	1158	118	13
	5'	1458	1460	1454	20	3	1438	121	3
		1316	1331	1292 ²	314	54	1289 ²	155	57
	6'	1500	1504	1460 ²	142	12	1458 ²	31	9
		1380	1387	1343	142	2	1345	64	5
		1223	1226	1199	9	40	1206	71	122

*Положение молекулы, в котором находится группа ОН.



Следует отметить, что разделение указанных деформационных колебаний на две группы весьма условно. Факт делокализации по форме для них общеизвестен, как и спектральный диапазон, в котором располагаются соответствующие полосы. Тем не менее приведенные в первой половине табл. 4 характеристики полос отнесены к деформационным колебаниям фрагментов СОН по доминирующей форме колебаний. Прослеживаемая здесь закономерность, связанная со смещением полос в коротковолновый диапазон при наличии внутримолекулярного взаимодействия – водородной связи, также является подтверждением достоверности результатов представленных квантовых расчетов спектра фундаментальных колебаний моногидроксиизофлавонов. Аналогичная тенденция имеет место в случае флавоноидов [5–11] и спиназаринов [14, 15].

Характеристичность деформационных колебаний валентного угла ССН по частоте наглядно проявляется в нижней половине табл. 4. Это касается как смещения полос в конформерах, так и наличия малых энергетических щелей между ними, что помечено индексами как дублеты и триплеты.

Из рассмотрения исключены валентные и деформационные колебания всех шестичленных циклических фрагментов молекул. Шесть полос валентных колебаний углерод-углеродных связей проявляются в диапазоне 1660–1560 см⁻¹. Энергетические щели между ними не превышают величины ~20 см⁻¹. Полосы интенсивны как в ИК-, так и КР-спектрах. Их использование в задачах спектроскопической идентификации моногидроксиизофлавонов затруднительно.

Общей закономерностью для флавоноидов и изофлавоноидов является низкая интенсивность полос в ИК- и КР-спектрах, отнесенных к неплоским колебаниям связей С-Н (диапазон 1000–700 см⁻¹), крутильным колебаниям углерод-углеродных связей шестичленных циклических фрагментов (ниже 600 см⁻¹) и колебаниям валентных углов шестичленных циклов (интервал 700–500 см⁻¹). Для задач спектроскопической идентификации флавоноидов и изофлавоноидов указанные полосы интереса не представляют.

Заключение

Представленные результаты квантовохимических расчетов дают основание сделать вывод о возможности привлечения метода теории функционала плотности для предсказания структуры и колебательных спектров флавоноидов и изофлавоноидов, а также для спектроскопической

идентификации позиционных изомеров и конформеров названных веществ. Достоверность оценок подтверждается согласием полученных данных численных экспериментов с имеющимися данными лабораторных экспериментов – спектрами инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния. Отмечены общие закономерности в поведении спектральных полос бензольного и бициклического фрагментов молекул соединений.

Список литературы

1. Тараховский Ю. С., Ким Ю. А., Абдраимов Б. С., Музафаров Е. Н. Флавоноиды : биохимия, биофизика, медицина. Пушино : Synchrobook, 2013. 310 с.
2. Teslova T., Corredor Ch., Livingston R., Spataru T., Birke R. L., Lombardi J. R., Cañamares M.V., Leona M. Raman and surface-enhanced Raman spectra of flavone and several hydroxy derivatives // J. Raman Spectroscopy. 2007. Vol. 38, № 7. P. 802–818.
3. Vavra A., Linder R., Kleinermanns K. Gas phase infrared spectra of flavone and its derivatives // Chem. Phys. Lett. 2008. Vol. 463, № 4–6. P. 349–352.
4. Cañamares M. V., Lombardi J. R., Leon M. Raman and Surface Enhanced Raman Spectra of 7-Hydroxyflavone and 3',4'-Dihydroxyflavone // e-Preservation Science. 2009. Vol. 6. P. 81–88.
5. Heneczowski M., Kopacz M., Nowak D., Kuźniar A. Infrared spectrum analysis of some flavonoids // Acta Poloniae Pharmaceutica – Drug Research. 2001. Vol. 58, № 6. P. 415–420.
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., Джалмухамбетова Е. А., Смирнов В. В., Степанович Е. Ю., Шагаутдинова И. Т. Структурно-динамические модели кризина // Естественные науки. 2013. № 1 (42). С. 105–111.
8. Элькин М. Д., Гайсина А. Р., Джалмухамбетова Е. А., Смирнов В. В., Степанович Е. Ю., Шагаутдинова И. Т. Моделирование структуры и спектров конформеров 3',4'-дигидроксифлавона // Естественные науки. 2013. № 1 (42). С. 111–118.
9. 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.
10. Элькин М. Д., Шагаутдинова И. Т., Лихтер А. М., Гречухина О. Н. Моделирование структуры и колебательных спектров лютеалина (5,7,3',4'-тетрагидроксифлавона) // Естественные науки. 2014. № 2 (47). С. 86–93.
11. Шагаутдинова И. Т., Элькин М. Д., Лихтер А. М., Березин В. И. Интерпретация колебательных спектров морина // Материалы международной научной школы



- по оптике, лазерной физике и биофотонике SFM-2013. Саратов : Новый ветер, 2013. С. 174–178.
12. Machado N. F. L., Batista de Carvalho L. A. E., Otero J. C., Marques M. P. M. A conformational study of hydroxylated isoflavones by vibrational spectroscopy coupled with DFT calculations // *Vibrational Spectroscopy*. 2013. Vol. 68. P. 257–265.
 13. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Zakrzewski V. G., Montgomery J. A., Stratmann R. E., Burant J. C., Dapprich S., Millan J. M., Daniels A. D., Kudin K. N., Strain M. C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G. A., Ayala P. Y., Cui Q., Morokuma K., Malich D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Cioslowski J., Ortiz J. V., Baboul A. G., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Gonzales C., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Andreas J. L., Head-Gordon M., Replogle E. S., Pople J. A. Gaussian 03, Revision B.03 / Gaussian Inc. Pittsburgh PA, 2003.
 14. Erdoğan Y., Ünsalan O., Güllüoğlu M. T. Vibrational Analysis of Flavone // *Turk. J. Phys.* 2009. Vol. 33, № 5. P. 249–260.
 15. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М. : Наука, 1970. 560 с.
 16. Элькин М. Д., Джалмухамбетова Е. А., Гайсина А. Р. Моделирование колебательных состояний гидроксизамещенных фенола // *Прикаспийский журнал : управление и высокие технологии*. 2011. № 2 (14). С. 55–61.
 17. Raja G., Saravanan K., Sivakumar S. Structure and Vibrational Spectroscopic Studies of 1-Naphthol : Density Functional Theory Calculations // *Intern. J. Appl. Bioeng.* 2013. Vol. 7, № 1. P. 45–56.
 18. Зефирюв Ю. В., Зоркий П. М. Новые применения вандер-ваальсовых радиусов в химии // *Успехи химии*. 1995. Т. 64, № 5. С. 446–461.
 19. Элькин М. Д., Джалмухамбетова Е. А., Гордеев И. И. Компьютерное моделирование геометрической структуры и колебательных состояний спиназарина. // *Прикаспийский журнал : высокие технологии и управление*. 2009. № 3 (7). С. 48–54.
 20. Элькин П. М., Пулин В. Ф., Можяева Н. А. Компьютерное моделирование внутримолекулярного взаимодействия в эхинохроме // *Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та*. 2010. № 3 (46). С. 98–105.
 21. Пулин В. Ф., Элькин П. М., Эрман М. А. Моделирование адиабатических потенциалов гидроксизамещенных бензола // *Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та*. 2011. № 3 (37). С. 91–95.

УДК 543.054

МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ МАГНЕТИТА В РАЗДЕЛЕНИИ И КОНЦЕНТРИРОВАНИИ

О. Р. Егунова, Т. А. Константинова, С. Н. Штыков

Саратовский государственный университет
E-mail: shtykovsn@mail.ru

Кратко рассмотрены методы получения и функционализации поверхности магнитных наночастиц на основе магнетита, их свойства и применение для разделения и концентрирования неорганических и органических веществ.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, разделение и концентрирование.

Magnetic Nanoparticles in Separation and Preconcentration

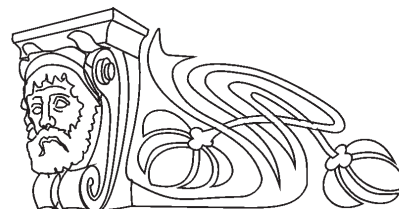
O. R. Egunova, T. A. Konstantinova, S. N. Shtykov

Methods of synthesis and functionalization of magnetite magnetic nanoparticles, their properties and application for separation and preconcentration of inorganic and organic substances were observed.

Key words: magnetic nanoparticles, separation, preconcentration.

Свойства МНЧ

Магнитные наночастицы (МНЧ), наряду с другими видами наночастиц, являются предме-



том активного и всестороннего изучения в физике, химии, биологии и медицине [1]. Как и любые другие виды наночастиц, в наноразмерном состоянии они проявляют ряд необычных свойств, связанных с проявлением квантово-размерных эффектов, например: суперпарамагнетизм, большой магнитокалорический эффект, повышенная намагниченность и магнитная анизотропия, которыми можно управлять с помощью внешнего магнита. Магнитные свойства МНЧ зависят от их химического состава, размера, формы, типа кристаллической решетки, микроструктуры, окружающей матрицы и других факторов. Важно, что эти свойства проявляются только в присутствии магнитного поля, а при его удалении они исчезают. Примерами магнитных наночастиц являются магнетит (Fe_3O_4), маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), гематит