Isochronous annealing (Figure 2, b) leads to a sharp decrease in microhardness at temperatures starting from 170 °C. Zinc dissolves in the matrix phase, with a decrease in its volume, while the proportion of the softening phase of tin increases, which leads to a decrease in microhardness during heat treatment.

Thus, ultra-high cooling rates *u* lead to an increase in the degree of alloy supercooling ΔT_{sup}, necessary for the onset of the crystallization process. The supercooling value of the studied alloy is about 100 °C. The rapidly solidified $Sn_{55,18}Zn_{44,50}Si_{0,23}Al_{0,09}$ alloy has a dispersed structure consisting, after production and holding at room temperature, of solid solutions of tin and zinc, and dispersed particles of alloying elements. The grinding of phase precipitates is due to the high degree of liquid supercooling. It was revealed that during isothermal annealing at 150 °C, the average size of zinc precipitates decreases by 3 times, and the volume fraction of Zn zinc decreases.

The work was carried out with the financial support of the BRFFR within the framework of grant No. F24MP-054.

References

1. German, G. Ultrafast hardening of liquid alloys / G. German. – M. : Metallurgy, 1986. – 375 p.

2. Vasiliev, V.A. High-speed solidification of the melt (theory, technology and materials) / V.A. Vasiliev, B.S. Mitin, I.N. Pashkov. – Moscow : Intermet Engineering, 1998. – 400 p.

3. Suzuki, K. Amorphous metals / K. Suzuki, H. Dujimori, K. Hashimoto. – M. : Metallurgy, 1987. – 328 p.

4. Zernitsa, D.A. Study of the Structure and Properties of Rapidly Solidified Tin–Zinc Eutectic Alloys Doped with Antimony / D.A. Zernitsa, V.G. Shepelevich // Inorganic Materials : Applied Research. – 2023. – Vol. 14, № 1. – P. 86–95.

5. Shepelevich, V.G. Effect of decomposition of supersaturated liquid solutions on the structure and microhardness of rapidly solidifying alloys of the Pb–Sn system / V.G. Shepelevich, O.N. Belaya, E.Yu. Neumerzhitskaya // Bulletin of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of physical and technical sciences. – 2019. – No. 4. – P. 391–397.

УДК 547.455:535.33/34:539.194

В.М. Андрианов, М.В. Королевич

Белорусский государственный аграрный технический университет

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ КЛАССА ФИТОГОРМОНАЛЬНЫХ СТЕРОИДОВ

Для установления спектро-структурных корреляций практически важных биологически активных стероидных фитогормонов – молекул (22S,23S)-24-эпикастастерона и (22S,23S)-28-гомокастастерона – проведен сравнительный анализ экспериментальных ИК спектров и теоретических спектральных кривых поглощения этих близких по химическому строению

молекул. Это позволило оценить влияние структурных особенностей в пределах боковой цепи исследуемых молекул на формирование инфракрасных спектров.

Ключевые слова: инфракрасная спектроскопия, характеристические частоты, фитогормональные стероиды

Введение. Биологически активные гормоны класса фитогормональных стероидов (ФС) рассматриваются как потенциально антиканцерогенные фармакологические средства. Известно [1], что высокая биологическая активность этих соединений связана с 22R, 23R-диольной структурой в стероидной боковой цепи. В то же время соединения с 24S-метил- или этилгруппой показывают большую биоактивность, чем соответствующие гормоны с 24R-алкил функцией [2].

Цель данной работы заключалась в получении структурных параметров, проведении полного расчета колебательных спектров и моделировании спектральных кривых оптической плотности близких по строению представителей стероидных гормонов, обладающих биологической активностью – молекул (22S,23S)-24-эпикастастерона и (22S,23S)-28-гомокастастерона для детальной интерпретации и сопоставительного анализа их экспериментальных ИК спектров**.**

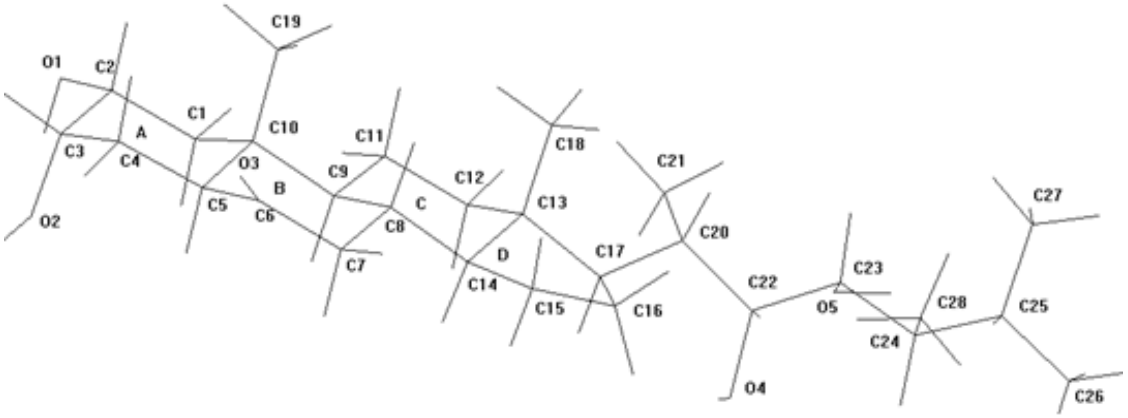
Основная часть. Для решения поставленной задачи применен оригинальный комбинированный подход к анализу ИК спектров сложных органических соединений, реализованный в виде комплекса программ при исследовании спектров углеводов [3]. Он сочетает классический анализ частот нормальных колебаний многоатомных молекул с квантово-химической оценкой абсолютных интенсивностей, соответствующих интегральным интенсивностям ИК полос поглощения.

Для получения структурных параметров и декартовых координат атомов исследуемых молекул использован современный пакет программ для молекулярного моделирования “HyperChem 7.5”, оптимизация геометрии проведена квантово-химическим методом PM3. Исходя из этих данных, нами построены молекулярные структуры исследуемых соединений, представленные на рисунке 1.

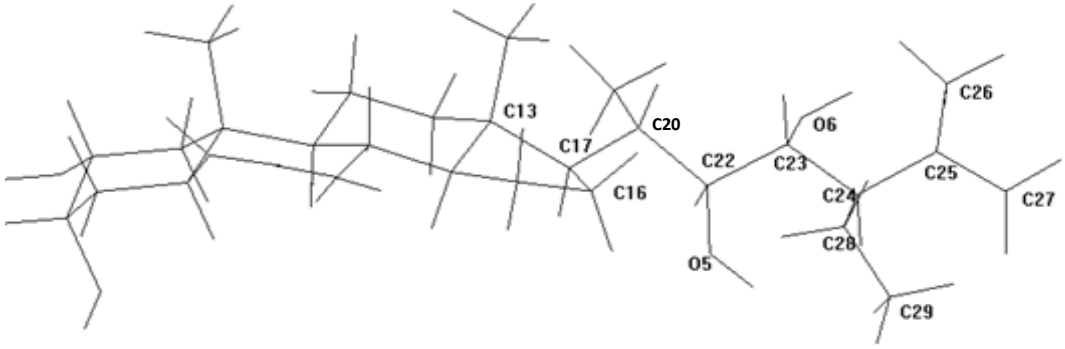
Молекулы (22S,23S)-эпикастастерона (I) и (22S,23S)-28-гомокастастерона (II) образуют остов и объемную боковую цепь (рисунок 1). Их структурные различия локализованы в пределах боковой цепи: природа заместителя в положении 24 (метильный (I), этильный (II)) и его конфигурация (24R (I), 24S (II)) (рисунок 1).

По результатам решения колебательной задачи смоделированы спектральные кривые оптической плотности исследуемых молекул. Теоретические спектры удовлетворительно описывают основные, наиболее интенсивные характеристические полосы поглощения экспериментальных спектров (22S,23S)-24-эпикастастерона, что демонстрирует рисунок 2, и (22S,23S)-28-гомокастастерона в спектральном диапазоне 1500–900 $см^{-1}$. Так, для молекулы (22S,23S)-24-эпикастастерона, как следует из рисунка 2, четырем наиболее интенсивным полосам поглощения 1465, 1445, 1438 и 1383 $см^{-1}$ экспериментального спектра в интервале 1500–1200 $см^{-1}$ можно поставить в соответствие полосы с частотами их максимумов 1459, 1429, 1394 $см^{-1}$ теоретического спектра, соответственно. В то же время три наиболее интенсивных полосы поглощения 1082, 1045 и 1014 $см^{-1}$ экспериментального спектра в интервале 1200–950 $см^{-1}$ можно соотнести с полосами теоретического спектра с частотами их максимумов 1104, 1048,

1009 см$^{-1}$. При этом максимальный частотный сдвиг соответствующих полос $\nu_{расч.}$ и $\nu_{эксп}$ для этой молекулы составляет от 11 см$^{-1}$ (диапазон 1500–1200 см$^{-1}$) до 22 см$^{-1}$ (1200–950 см$^{-1}$).



а



б

Рисунок 1 – Молекулярные структуры (22S,23S)-24-эпикастастерона (а) и (22S,23S)-28-гомокастастерона (б)

В таблице 1 дана интерпретация наиболее интенсивных характеристических полос поглощения ИК спектра исследуемых молекул в области 1500–900 см$^{-1}$.

Таблица 1 – Экспериментальные (наиболее интенсивные) характеристические ($\nu_{экс}$) и рассчитанные ($\nu_{рас}$) частоты (см$^{-1}$) ИК полос поглощения, абсолютные интенсивности A (10^{16}·см^2·моль$^{-1}$·сек$^{-1}$) и РПЭ нормальных колебаний молекулы (22S,23S)-24-эпикастастерона (I) и (22S,23S)-28-гомокастастерона (II) в спектральной области 1500–900 см$^{-1}$. В скобках указаны частоты $\nu_{рас}$ максимумов полос поглощения теоретического спектра молекулы (I)

$\nu_{экс}$	$\nu_{рас}$ (I)	$\nu_{рас}$ (II)	A (I)	A (II)	РПЭ(%)(I)	РПЭ(%)(II)
1465	1497	1498	170	1	23 HC19H, 19 HC18H, 17 CC19H, 15 CC18H, 9 HC4H	26 HC19H, 19 CC19H, 18 HC18H, 14 CC18H, 7 HC4H, 7 HC11H
(1459)	1495	1496	81	9	20 HC18H, 17 HC19H, 20 CC18H, 13CC19H, 11HC4H	26 HC18H, 21 CC18H, 18 HC19H, 14 CC19H, 8 HC4H, 6HC11H
	1486	1485	31	92	55 HC4H, 20 HC19H	60 HC4H, 17 HC19H, 11 CC4H, 6 C10C19H
	1475	1476	37	2	56 HC12H, 12 HC1H, 10 CC12H, 8 HC11H	54 HC12H, 12 HC1H, 10 CC12H, 9 HC11H
	1473	1473	16	15	67 HC1H	65 HC1H, 8 HC12H, 6 CC1H2, 5 HC11H

1383	1393	1392	74	51	27 CC1H, 18 C2O1H	18CC1H, 6 C2O1H, 6 C20C17H, 6 C24C25H, 5 HC21H2
(1394)	1390	1392	77	57	31 C20C17H, 22 C13C17H	17 CC1H, 9 C24C25H, 6 C2O1H, 5 C28C24H
	1384	1389	96	72	27 CC8H, 26 CC9H	27 C20C17H, 19 C13C17H, 5 C17C20
	1376	1384	120	69	36 CC5H, 28CC4H	29 CC8H, 23 CC9H
	1364	1376	239	1	28 CC22H, 14 CC25H	35 CC5H, 26 CC4H, 6 C4C5
	1363	1376	85	16	28 CC8H, 28 CC9H	44 C29C28H, 8 HC29H, 5 HC28H
		1363		96		27 CC8H, 23 CC9H
		1362		19		25 CC22H, 6 CC25H, 5 C23O5H, 5 C10C9H
1082	1109	1108	78	17	16 C7C8, 13CC7H, 11C8C9	14 CC7H, 12 C7C8, 11 C8C9, 5 C11C12H
	1101	1102	35	3	11 CC16H, 6 C17C20, 5 C8C14, 5 C20C21	6 C15C16H, 5 C17C20
(1104)		1098		7		39 C3C4H, 5 C1C2, 5 C10C19, 6 C2C1H
	1098	1094	39	6	39 CC4H, 7 C1C2, 5 C10C19	14 C14C15H, 8 C11C12, 8 C16C17, 5 C15C16
	1094		39		12 C11C12, 10 CC15H, 8 C16C17, 8 C7C8	
1045	1077	1078	77	12	16 CC16H, 12CC15H, 8C20C21, 6 C14C15, 6 C15C16	19 CC16H, 18 C20C21, 8 C15C16, 7 CC15H, 6 C14C15, 5 C7C8
(1048)	1069	1071	48	16	47 CC15H, 7 C20C21, 5 C14C15	31 CC15H, 9 C20C21, 9 C22O, 7 O5C23H, 6 C23O
	1060	1066	129	36	27 CC15H, 14 CC21H, 8 C20C21	21 CC15H, 11 C25C27H, 11 C25C26H, 6 C29C28H, 5 C28C29
	1057		66		17 C11C12, 9CC21H, 9 CC18H, 7 C16C17, 5 C14C15	
		1063		18		14 C25C27H, 13 C28C29, 12 C25C26H, 11 CC15H, 5 O5C23H
		1058		11		20 CC15H, 14 C11C12, , 7 C14C15
1014	1028	1028	10	33	29 CC28H, 19 CC27H, 18 C24C28	29 C28C29, 29 C28C29H, 11 C25C27H, 6 C24CC29, 6 C25C26H
	1027		72		9 C7C8, 7 CC7H, 7 C10C19H, 7 CC11H, 6 C8C9	
(1009)		1026		2		10 C10C19H, 8 C7C8, 7 C6C7H, 7 C12C11H, 6 C8C9
	1011		39		23 CC21H, 20 CC28H, 8 C15C16	
		1015		25		51 C28C29H, 14 C24C28H, 12 C20C21H
		1009		77		28 C15C16, 18 C16C17, 11 CC15H

Сопоставительный анализ результатов расчета колебательных спектров молекул (22S,23S)-24-эпикастастерона и (22S,23S)-28-гомокастастерона (наиболее интенсивных характеристических полос поглощения ИК спектров этих молекул в области 1500–900 $см^{-1}$) показал, что небольшие различия их молекулярной структуры приводят к изменениям формы колебания в ряде нормальных колебаний с близкими или совпадающими частотами, следствием чего является изменение интенсивностей соответствующих полос поглощения. Поскольку каждая полоса экспериментального спектра имеет сложное происхождение и состоит из ряда полос разной интенсивности (в теоретическом спектре – сумма полос гауссовой формы по теоретически рассчитанным абсолютным интенсивностям и заданным полуширинам – от 8 до 25 $см^{-1}$), то перераспределение интенсивностей составляющих полос при переходе к другому соединению приводит к изменению интенсивности суммарной полосы поглощения.

Так, например, из представленных в таблице результатов следует, что интенсивная полоса с максимумом 1465 $см^{-1}$ в экспериментальном спектре состоит из пяти составляющих полос, основной вклад в которые вносят деформационные колебания метильных (HC18H, HC19H, CC18H, CC19H) и метиленовых (HC4H, HC12H, HC1H) групп, входящих в состав шестичленных циклов A и C остова молекулы. Вторая интенсивная полоса этого спектрального диапазона с максимумом 1383 $см^{-1}$ в экспериментальном спектре, согласно расчету, состоит из шести (I) и восьми (II) составляющих полос, обусловленных главным образом деформационными колебаниями CCH метинных групп, а также деформационными колебаниями COH гидроксилов O1H и O5H. Что же касается интенсивных характеристических полос с максимумами 1082, 1045 и 1014 $см^{-1}$ в экспериментальном спектре, то по данным расчета (полосы в теоретическом спектре, представленном на рисунке 2, с максимумами 1104, 1048 и 1009 $см^{-1}$) основной вклад в формирование этих полос вносят деформационные колебания

ССН метиленовых и метильных групп, а также валентные колебания связей С–С как остова, так и боковой цепи исследуемых молекул.

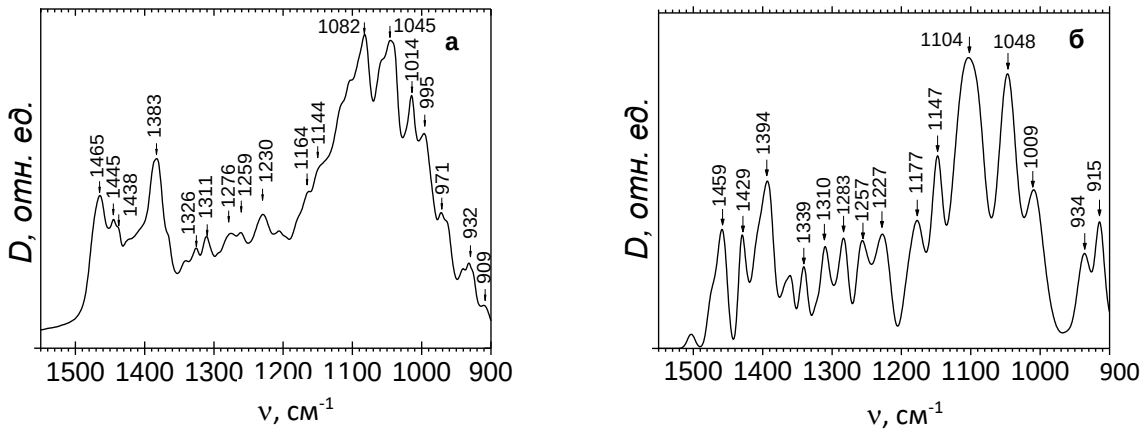


Рисунок 2 – Экспериментальный (а) и теоретический (б) ИК спектры поглощения (22S, 23S)-24-эпикастастерона в диапазоне частот 1550–900 см$^{-1}$

Важно отметить, что наличие дополнительной группы $C28H_2$ в (22S,23S)-28-гомокастастероне непосредственно проявляется в виде основного вклада в РПЭ ряда нормальных колебаний (среди других нормальных колебаний), формирующих, в частности, такие интенсивные характеристические полосы поглощения ИК спектра, как полосы с максимумами 1383 и 1014 см$^{-1}$.

Заключение. Компьютерное моделирование молекулярной структуры и колебательных инфракрасных спектров исследуемых соединений показало, что наличие дополнительной группы $C28H_2$ в (22S,23S)-28-гомокастастероне сказывается на интенсивности полос поглощения ИК спектра с максимумами 1383 и 1014 см$^{-1}$.

Список использованных источников

1. Drosihn S., Porzel A, Brandt W. Determination of preferred conformations of brassinosteroids by means of NMR investigations and Boltzmann statistical analysis of simulated annealing calculations // J. Mol. Model. – 2001. – Vol. 7. – P. 34–42.

2. Yokota T., Mori K. Molecular structure and biological activity of brassinolide and related brassinosteroids / T.Yokota // In: Molecular Structure and Biological Activity of Steroids. CRC Press, Boca Raton, FL, 1992. – P. 317–340.

3. Королевич, М.В. Аналитическая инфракрасная спектроскопия сахаридов М.В. Королевич : дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – Минск, 2009. – 333 л.