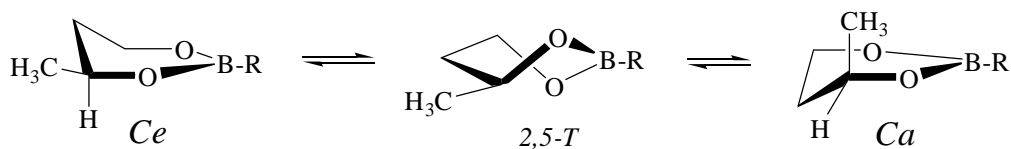


Оптимальный маршрут инверсии включает переходное состояние (ПС), отвечающее форме 2,5-Т.



### Переходное состояние

Величина  $\Delta E^\ddagger$  эфира **1**, рассчитанная различными методами (табл.2), несколько меньше, чем у 2,5-диметиланалога [8]; это, наряду со снижением  $\Delta G^0$  группы  $C^4-CH_3$  по сравнению с аналогичной величиной в 1,3-диоксанах [9], свидетельствует о более высокой конформационной гибкости молекул соединения **1**.

Расчет  $\Delta E^\ddagger$  выполнен с помощью методов AM1 и *ab initio* в рамках алгоритмов собственных значений (СЗ) и реакционных карт (РК) [7], при этом данные AM1 отличаются более низким барьером активации (табл.2). Следует отметить, что для молекул шестичленных циклических борных эфиров характерны

достаточно невысокие – по сравнению с однотипно замещенными 1,3-диоксанами – значения барьеров активации, составляющие в случае алкилзамещенных аналогов 7-8 ккал/моль [5].

Важной характеристикой формы цикла являются параметры складчатости Зефирова-Палюлина-Дашевской [10]. Их расчет для ПС эфира **1** с использованием геометрических данных метода 3-21G показал, что полученные значения ( $s=0.63$ ,  $\Theta=91.0^\circ$ ,  $\Psi=28.5^\circ$ ), близки к характеристикам классической *twist*-формы ( $\Theta=90^\circ$ ,  $\Psi=30^\circ$ ) [10].

**Таблица 2.** Параметры конформационного равновесия (ккал/моль) циклических эфиров 1-3

№	Метод расчета	$\Delta E$	$\Delta E^\ddagger$	$\Delta G^0$	Эксперимент. $\Delta G^0$ в 1,3-диоксанах
1	MM+	0.8	7.0	0.7	2.72-2.92 [9]
	AM1	0.3	3.5		
	STO-3G	0.9	6.8		
	3-21G	0.6	8.1		
2	MM+	1.2	7.1	1.4	-
	AM1	0.2	-	1.4	
3	MM+	1.2	7.1	1.4	-
	AM1	0.2	-	1.4	

Для расчета значений  $\Delta E^\ddagger$  молекул эфиров **2** и **3** методом MM+ в качестве реакционной координаты, определяющей маршрут инверсии, использован торсионный угол 1-6-5-4. Конформационный объем заместителей в этих соединениях заметно превышает размеры метильной группы, что приводит к определенному увеличению величины  $\Delta G^0$  для эфиров **2** и **3**. Однако существенных различий в значениях  $\Delta E^\ddagger$  соединений **1-3** не наблюдается; это также свидетельствует о повышенной конформационной гибкости молекул 4-алкил-1,3,2-диоксаборинанов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Грень А.И., Кузнецов В.В. Химия циклических эфиров борных кислот. Киев: Наукова думка, 1988. – 160 с.
- Кузнецов В.В. Автореф. дисс. докт. хим. наук. Уфа, 2002. – 47 с.
- Rossi K., Pihlaya K. //Acta Chem. Scand. – 1985. – V.В 39, N 8. – P.671.
- Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. //Баш. хим. журн. – 2004. – Т. 11, №1. – С.79.
- Кузнецов В.В., Новиков А.Н. //Химия гетероцикл. соединений. - 2003. - №2. – С.295.
- Валиахметова О.Ю., Бочкор С.А., Кузнецов В.В. //Фундаментальные исследования. – 2005. - № 3. – С.38.

7. HyperChem 7.01. Trial version. [www.hyper.com](http://www.hyper.com).

8. Кузнецов В.В., Новиков А.Н. Рублев И.С. Марколенко П.Ю. //Химия гетероцикл. соединений. – 2003. - №3. – 426.

9. Гиттинс В.М., Уин-Джонс Е., Уайт Р.Ф. //в кн. Внутреннее вращение молекул / под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. – М.: Мир, 1977. – С.352.

10. Zefirov N.S., Palyulin V.A., Dashevskaya E.E. //J. Phys. Org. Chem. – 1990. - V.3, №3. - P.147.

#### ВЕРОЯТНОСТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕДУР ПСЕВДОГРАДИЕНТНОГО ОЦЕНИВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ ИЗОБРАЖЕНИЙ

Кочкадаев А.В., Левчуков Д.А., Ташлинский А.Г.

Ульяновский государственный  
технический университет,  
Ульяновск

При оценивании параметров изображений весьма привлекательным является использование псевдоградиентных процедур, которые сочетают хорошие точностные характеристики с высоким быстродействием, не требуют предварительной оценки параметров исследуемых изображений и применимы к обработке изображений с плавно меняющейся неоднородно-

стью. Кроме того, обработка кадров изображений может вестись в произвольном порядке, например, в порядке развертки изображений, что позволяет разрешить противоречие между скоростью поступления информации и быстродействием вычислительных средств.

Под псевдоградиентным оцениванием вектора  $\mathbf{a}$  неизвестных параметров изображений будем понимать использование для получения оценки  $\hat{\mathbf{a}}$  рекуррентной процедуры вида [1]

$$\hat{\mathbf{a}}_{t+1} = \hat{\mathbf{a}}_t - \Lambda_{t+1} \beta_{t+1} (Q(\mathbf{x}, \hat{\mathbf{a}}_t)),$$

где  $\beta_{t+1}(Q(\mathbf{x}, \hat{\mathbf{a}}_t))$  - псевдоградиент целевой функции  $Q(\mathbf{x}, \hat{\mathbf{a}}_t)$  оценивания -случайное направление в пространстве параметров, зависящее от  $\hat{\mathbf{a}}_t$ , номера итерации  $t$  и составляющее в среднем острый угол с градиентом  $Q(\mathbf{x}, \hat{\mathbf{a}}_t)$ ;  $\mathbf{x}$  -совокупность наблюдаемых изображений, по которым требуется оценить  $\mathbf{a}$ ;  $\Lambda_t$  - положительно определенная матрица, определяющая закон приращения параметров.

Асимптотические вероятностные свойства оценок, сформированных псевдоградиентными процедурами, хорошо изучены. Проблема же анализа вероятностных свойств оценок  $\hat{\mathbf{a}}_t$  при конечном числе итераций исследована недостаточно. Объясняется это тем, что такой анализ осложнен влиянием большого числа факторов: характер плотностей распределения вероятностей и ковариационных функций изображений и мешающих шумов, вид целевой функции  $Q(\mathbf{x}, \hat{\mathbf{a}}_t)$ , псевдоградиента  $\beta_t$  и матрицы  $\Lambda_t$ , начальное приближение  $\hat{\mathbf{a}}_0$  вектора  $\mathbf{a}$ .

При решении поставленной задачи в качестве величин, комплексно характеризующих влияние указанных выше факторов, использованы вероятности улучшения оценок параметров при переходе вектора  $\hat{\mathbf{a}}_t$  из  $t$ -го состояния в  $(t+1)$ -е состояние (вероятности сноса  $\rho$ ) [2]. Использование вероятностей  $\rho$  позволило получить выражения для плотностей распределения вероятностей  $\hat{\mathbf{a}}_t$ . Показано, в частности, что для этого удастся использовать свойство нормализуемости компонент псевдоградиента.

При псевдоградиентном оценивании элементы матрицы вероятностей марковских переходов оценок из состояния  $\hat{\mathbf{a}}_t$  в состояние  $\hat{\mathbf{a}}_k$  легко выражаются через вероятности сноса  $\rho$ . Однако при большой размерности вектора  $\mathbf{a}$  размер матриц обуславливает очень высокие требования к вычислительным ресурсам. При этом, основными факторами, определяющими вычислительные затраты, является число возможных состояний оценки каждого параметра и размерность вектора  $\mathbf{a}$ .

Для уменьшения объема вычислений сделан переход от непрерывной области определения параметров к дискретной. Это позволяет априорно выбрать размеры матрицы одношаговых переходов, обеспечи-

вающие реализуемость вычислений при заданном классе вычислительных средств. Для исключения влияния размерности вектора  $\mathbf{a}$  предложена модифицированная матрица одношаговых переходов, размер которой не зависит от размерности  $\mathbf{a}$ . Это свойство достигнуто ценой потери информации о вероятности нахождения оценки  $\hat{\mathbf{a}}$  в каждой из подобластей дискретизированной области определения параметров.

На основе предложенной методики вероятностного моделирования псевдоградиентного оценивания параметров изображений разработана библиотека прикладных программ, предназначенная для анализа вероятностных характеристик оценок параметров межкадровых пространственных деформаций изображений и оптимизации процедур измерения.

Таким образом, использование вероятностного математического моделирования позволяет решить задачу оценивания вероятностных свойств погрешностей псевдоградиентного измерения параметров изображений при конечном числе итераций.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tashlinskii A.G. Pseudogradient estimation of image sequence spatial deformations / Automation, Control and Information Technology //A Publication of The International Association of Science and Technology for Development – IASTED. – Anaheim-Calgary-Zurich: ACTA Press, 2002. – Pp. 382-385.
2. Tashlinskii Alexandr. Computational Expenditure Reduction in Pseudo-Gradient Image Parameter Estimation / Computational Science – ICCS 2003. Vol. 2658. Proceeding, Part II. - Berlin: Springer, 2003. – Pp. 456-462.

#### ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ 2-МЕТИЛ-1,3-ДИОКСАНА МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Курамшина А.Е., Бочкор С.А., Кузнецов В.В.

*Уфимский государственный  
нефтяной технический университет,  
Уфа*

Интерес к 1,3-диоксанам, связанный с особенностями строения [1], делает актуальным изучение поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекул этих веществ методами компьютерного моделирования [2-7]. Настоящая работа посвящена исследованию характера конформационных превращений 2-метил-1,3-диоксана методом Хартри-Фока с помощью полуэмпирических (AM1 и PM3), а также неэмпирических (STO-3G и 6-31G\*\*) квантово-химических приближений в рамках программного обеспечения HyperChem [8] в условиях, моделирующих поведение молекул этого вещества в газовой фазе.

Известно, что главному минимуму на ППЭ 1,3-диоксанов отвечает конформер *кресла* с преимущественно экваториальной ориентацией алкильного заместителя (*Ke*). Данные спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  однозначно указывают на пребывание молекул 2-метил-