УДК 539.193/.194;535/33.34

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДОФАМИНА И АДРЕНАЛИНА

Евгений Анатольевич Эрман, кандидат технических наук, доцент
Галина Павловна Стефанова, доктор педагогических наук, профессор, первый проректор
Елена Азатуллаевна Джалмухамбетова, кандидат физико-математических наук, доцент
Оксана Николаевна Гречухина, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель
Альфия Рафаилевна Гайсина, ассистент
Ольга Михайловна Алыкова, кандидат педагогических наук, доцент

Астраханский государственный университет
Россия, 414056, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а
тел. 8 (8512) 61-08-84, e-mail: elkinmd@mail.ru, kof@aspu.ru

На основании неэмпирических квантовых расчетов геометрической и электронной структур предложены структурно-динамические модели аспирина. В данной работе определены параметры адиабатического потенциала, предложена интерпретация колебательных состояний исследуемого соединения. Проведен анализ конформационной структуры молекул исследуемого вещества. Предложен метод расчета сдвига колебательных полос 1,2,4-замещенных бензола, основанный на теории возмущения второго порядка. Обоснован выбор метода и базиса расчета частот фундаментальных колебаний и интенсивностей полос в спектрах инфракрасном (ИК) и комбинационного рассеяния (КР). Описана методика оценки ангармонизма колебаний с использованием кубических и квартичных силовых постоянных. В статье представлены результаты численного эксперимента, определены геометрические параметры молекул, такие как длины валентных связей и величины углов между ними. Получены частоты колебательных состояний и величины их интегральных интенсивностей. Приведена интерпретация колебаний конформеров и сравнение с имеющимися экспериментальными данными. Результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями. Предложены частоты, которые можно использовать для идентификации соединения по колебательным спектрам молекул. Расчет проводился квантовым методом функционала плотности DFT/B3LYP. Показано, что данный метод может быть использован для моделирования геометрических параметров молекул и электронной структуры различных замещенных бензола. Он позволяет построить на основе численных расчетов структурно-динамические модели указанного класса соединений.

Ключевые слова: *дофамин, адреналин, 1,2,4-тризамещенные бензола, конформер, колебательные спектры, инфракрасные спектры, адиабатический потенциал, ангармоническое смещение, водородная связь.*

STRUCTURAL-DINAMICS MODELS OF DOPAMINE AND ADRENALINE

Erman Evgeny A., Associate Professor, Ph.D. (Technic)
Stefanova Galina P., Professor, D.Sc. (Pedagogy), First Pro-rector
Dzhalmuhambetova Elena A., Associate Professor, Ph.D. (Physics and Mathematics)
Grechukhina Oksana N., Senior Lecturer, Ph.D. (Physics and Mathematics)
Gaisina Al'fiya R., Assistant
Alykova Olga M., Associate Professor, Ph.D. (Pedagogy)

Astrakhan State University
20a Tatishchev st., Astrakhan, 414056, Russia
phone 8 (8512) 61-08-84, e-mail: elkinmd@mail.ru, kof@aspu.ru

Structural and dynamic models of dopamine and adrenaline are proposed on the basis of ab initio quantum calculations of the geometric and electronic structure. The parameters of the adiabatic potential are determined, a vibrational states interpretation of the test compound is proposed in this work. The analysis of the molecules conformational structure of the substance is made. A method for calculating the shifts of vibrational excitation frequencies in 1,2,4-threesubstituted of benzole is presented. It is based on second order perturbation theory. A choice of method and basis for calculation of a fundamental vibrations frequencies and intensities of the bands in the IR and Raman spectra is justified. The technique for evaluation of anharmonicity with cubic and quartic force constants is described. The paper presents the results of numerical experiments, geometric parameters of molecules, such as the valence bond lengths and angles between them. We obtain the frequency of the vibrational states and values of their integrated intensities. The interpretation of vibration of conformers is given. The results are in good agreement with experimental values. Proposed frequency can be used to identify the compounds of the vibrational spectra of molecules. The calculation was performed quantum density functional method DFT/B3LYP. It is shown that this method can be used to modeling the geometrical parameters molecular and electronic structure of various substituted of benzole. It allows us to construct the structural-dynamic models of this class of compounds by numerical calculations.

Keywords: *Dopamine, Adrenaline, 1,2,4-Threesubstituted of benzole, Conformer, Vibrational spectra, IR spectra, Anharmonic shift, Adiabatic potential, Hydrogen bonds.*

Интерес к изучению структуры и спектра молекул дофамина и адреналина (рис.) понятен. Сошлемся, к примеру, на работы S. Gunasekaran et al. [11], A. Lagutshenkov et al. [13], S. Park et al. [14], где рассмотрен лишь один (A) из возможных конформеров соединений. В работе S. Park et al. [14] такая интерпретация для высокочастотного диапазона расходится с данными из монографии В.Ф. Пулина и др. [2]. В работе S. Gunasekaran et al. [11] использовался классический подход для оценки параметров гармонического силового поля В.Ф. Пулина и др. [2]. В публикации A. Lagutshenkov et al. [13] ограничились исследованием диапазона 570–1880 $см^{-1}$. Модельные расчеты спектров ограничиваются гармоническим приближением теории молекулярных колебаний. Для учета ангармонического смещения полос использована процедура масштабирования [1].

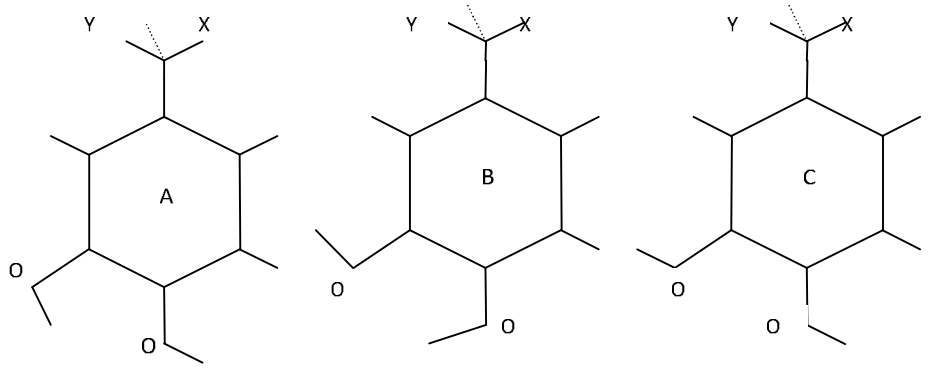

Рис. Молекулярные диаграммы дофимина (Y=H, X= CH_2NH_2) и адреналина (Y=OH, X= CH_2NHCH_3)

Структурно дофамин и адреналин относятся к 1,2,4-замещенным бензола (C_6H_3XYZ). Согласно монографии Л.М. Свердлова и др. [4], набор фундаментальных колебаний тризамещенных бензола можно разделить на группы: характеристичные по частоте, форме и интенсивности, характеристичные по частоте и форме, характеристичные по форме. Теоретическая интерпретация спектра фундаментальных колебаний, предложенная Л.М. Свердловым и др. [4], хорошо согласуются с экспериментальным отнесением спектра фундаментальных колебаний 1,2,4-замещенным бензола (X=F, CH_3), представленным в статье J.H.S. Green et al. [10]. Это дает основание предположить, что данная интерпретация спектра остова 1,2,4-замещенных бензола будет иметь место и для молекул дофамина (X,Y=OH, Z=CH_2–NH_2) и адреналина (X,Y=OH, Z=CHOH–$NHCH_3$). Достоверность такого предположения следует подтвердить квантовыми расчетами.

В данной публикации на основании модельных квантовых расчетов предложены структурно-динамические модели возможных конформеров дофамина и адреналина. Все расчеты осуществлены в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP [9] с использованием базисов 6-311G*, 6-311G**, 6-311+G**.

Результаты модельных расчетов

Оценка положения полос осуществлялась с помощью соотношения [12]

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

Для ангармонических констант χ_{sr} использовались выражения из публикации [7]

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

$$\chi_{sr} = \frac{1}{16}F_{ssrr} - \frac{1}{8}\left(F_{ssr}\right)^2\left(\Omega\left(s;s;-r\right) + \Omega\left(s;s;r\right)\left(1-\delta_{sr}\right)\right)$$

$$+\frac{3}{8}\left(F_{srt}\right)^2\left(\Omega\left(s;r;t\right) - \Omega\left(s;r;-t\right) + \Omega\left(s;-r;t\right) - \Omega\left(s;-r;-t\right)\right)\times$$

$$\times\left(1-\delta_{sr}\right)\left(1-\delta_{st}\right)\left(1-\delta_{rt}\right) + L\left(a;sr\right)^2\frac{\Omega\left(s;r;0\right) + \Omega\left(s;-r;0\right)}{2}. \quad (3)$$

Здесь $P_\alpha = L(\alpha;sr)Q^s \cdot P_r$; $L(\alpha;sr)$ – постоянные Кориолиса, v_s – частоты гармонических колебаний (в $см^{-1}$); Q^s – безразмерные нормальные колебательные координаты; F_{srt} и F_{srtu} – кубические и квартичные силовые постоянные, $\Omega(s; \pm r; \pm t)=(v_s \pm v_r \pm v_t)^{-1}$ – резонансные функции, n_s – набор квантовых чисел колебательного состояния.

При тестировании возможностей метода DFT/B3LYP в предсказательных расчетах геометрической и электронной структуры 1,2,4-тризамещенных бензола использовались соответствующие дифтор- и дигидроксителуол. Такой подход использован в публикациях [3; 5; 6] при построении структурно-динамических моделей ряда тризамещенных бензола.

Согласно расчетам, геометрическая структура углеродного кольца бензола при замещении не претерпевает существенного изменения. Длины валентных связей различаются на величину ~0,008 Å, значения валентных углов ~1,6°.

Результаты модельных расчетов колебательных состояний бензольного остова возможных конформеров указанных тестовых соединений полностью согласуются с экспериментальным отнесением частот фундаментальных колебаний, предложенным в публикациях [4; 10; 11].

В исследованных конформерах 1,2-дигидро-4-метил-бензола представляет интерес положение полос, интерпретированных как валентные (q_{OH}) и неплоские деформационные (χ_{OH}) колебания гидроксильных фрагментов. Это, соответственно, дублеты ~3710 и 3650 $см^{-1}$ в высокочастотном диапазоне колебательного спектра для конформеров A и B. Для третьего конформера полосы неразличимы (~3700 $см^{-1}$). Отметим, что в работах [11; 14] значение частоты, интерпретированной как валентное колебание связей OH (q_{OH}), смещено в длиноволновую область колебательного спектра на величину ~300 $см^{-1}$ по сравнению с приведенными выше данными и предлагаемым отнесением для указанного колебания из работы [8]. Это связано с тем, что эксперимент, представленный в работах [11; 14], соответствует конденсированному состоянию дофамина и адреналина.

Положение полос, интерпретированных как крутильные колебания χ_{OH}, характеризуется следующими дублетами: 410 и 210 $см^{-1}$, 420 и 170 $см^{-1}$, 360 и 310 $см^{-1}$. Согласно модельным расчетам, полосы являются наиболее интенсивными в низкочастотном диапазоне колебательного спектра.

Подчеркнем факт характеристичности колебаний бензольного остова по частоте. При отсутствии смешивания по форме с деформационными колебаниями гидроксильных фрагментов, наблюдается характеристичность по интенсивности для данного типа тризамещенных бензола. Результаты проведенного тестирования подтверждают сделанное предположение. Изменение значений интенсивностей полос связано как с различными

электронными свойствами заместителей, так и со смешиванием форм нормальных колебаний, интерпретированных как деформационные колебания связей CH (H=H, F, O), что проявляется в 1,2-дигидро-4-метилбензоле в диапазоне 1550–1100 $см^{-1}$.

Интерпретация колебательного спектра дофамина представлена в таблице 1. В модельных расчетах предполагалась, что молекула принадлежит группе симметрии C_s (плоскость углеродного кольца есть плоскость симметрии молекулы). Крутильные колебания воспроизвелись для случая, когда фрагменты CH_2C и CH_2NH_2 заместителя находятся в трансположении относительно друг друга.

Таблица 1

Интерпретация фундаментальных колебаний дофамина

Форма колебан.	$\nu_{эксп}$	$\nu_г$	Модель А			Модель В			Модель С		
			$\nu_{анг}$	ИК	КР	$\nu_{анг}$	ИК	КР	$\nu_{анг}$	ИК	КР
Плоские колебания 1,2,4-тризамещенного безольного фрагмента (тип симметрии A')											
Q,γ,β	1621	1663	1621	9,6	37	1622	20	8,7	1618	4,1	32
Q,γ,β	1596	1645	1605	178	6,1	1601	39	8,5	1601	35	12
β,Q	1522	1559	1521	146	2,0	1511	188	1,1	1526	138	1,5
β_{OH},β	1382	1404	1376	38	6,7	1369	6,2	3,7	1364	14	5,1
β_{OH},β	1326	1354	1319	13	1,0	1321	140	1,9	1324	7,6	1,2
Q_{CC},β	1277	1314	1279	114	13	1281	126	13	1286	104	11
Q_{CO},Q	1234	1292	1259	132	1,1	1256	48	0,6	1266	30	2,6
Q_{CO},β_{OH}	–	1284	1247	73	3,7	1255	59	0,3	1257	36	5,3
β_{OH},β	1188	1214	1193	54	8,3	1188	31	5,3	1174	309	1,0
β_{OH},β	1176	1185	1149	75	3,4	1153	102	4,1	1169	67	3,2
β,Q	1144	1166	1135	7,2	2,4	1135	7,2	2,6	1144	5,2	3,4
γ,β_{OH}	1099	1128	1103	107	1,0	1101	92	4,3	1100	82	1,3
γ	922	958	931	2,7	5,8	937	13	5,0	939	12	4,7
γ	771	794	779	39	18	775	48	18	774	22	18
γ	728	758	741	5,8	8,4	741	10	7,3	742	7,2	8,7
β_{CO},γ	571	588	579	19	2,8	578	9,3	5,4	567	10	3,3
β_{CC},$\beta_{CC'}$,	445	467	456	3,4	1,0	456	5,7	0,9	460	4,2	1,5
β_{CC},$\beta_{CC'}$	340	337	330	9,5	0,3	330	1,0	0,3	330	0,6	0,6
β_{CO},γ	312	316	310	3,2	3,6	309	6,3	3,3	310	16	2,2
β_{CO},γ	285	297	291	2,2	4,9	292	3,7	4,3	290	1,8	6,1
Неплоские колебания 1,2,4-тризамещенного безольного фрагмента (тип симметрии. A')											
ρ	932	936	914	1,6	0,2	890	3,5	0,1	887	1,0	0,1
ρ	854	849	818	29	0,6	851	11	0,7	820	24	0,8
ρ	804	807	806	13	0,7	780	29	0,4	783	22	0,7
χ,ρCO	688	706	690	0,1	0,1	689	0,2	0,1	691	0,2	0,1
ρ_{CC},χ	603	600	584	9,9	0,3	588	4,4	0,1	588	7,6	0,2
χ,χ_{OH}	434	456	445	2,9	0,9	448	11	1,3	446	1,6	0,2
ρ_{CO},χ	330	343	350	7,7	2,2	352	4,3	2,5	306	6,7	4,8
χ	237	223	220	2,5	1,2	224	19	0,3	213	4,9	1,4
χ	152	157	155	4,7	1,0	156	0,1	0,5	152	0,1	0,5
Колебания фрагмента CH_2–CH_2NH_2											
q_{OH}	3615	3844	3712	69	103	3714	79	125	3698	42	152
q_{OH}		3803	3658	101	77	3654	102	78	3696	72	75
q_{NH}	3427	3553	3432	0,1	60	3431	0,1	61	3431	0,1	60
q_{NH}	3360	3478	3361	1,1	110	3360	1,0	111	3360	1,1	110
γ_{HNH}	1623	1666	1622	27	5,2	1624	5,0	24	1622	24	5,6
α_{CNH}	1430	1388	1364	10	6,2	1349	8,0	11	1350	52	16
Q_{CN}	1059	1092	1067	8,2	6,6	1067	3,7	5,4	1066	3,9	6,0
$Q_{C\text{-}C}$	1040	1049	1025	34	1,8	1024	74	2,4	1025	44	2,3
β_{CNH}	780	861	840	223	3,8	844	198	3,1	843	217	3,3
χ_{OH}	–	–	415	70	1,2	424	66	1,0	362	63	2,4
χ_{OH}	303	–	199	141	3,0	190	131	4,3	311	137	0,1
x_{CN}	–	293	287	41	1,9	287	42	1,9	287	49	1,8

Примечание: частоты колебаний в $см^{-1}$, интенсивности в спектрах ИК в км/моль, в спектрах КР $Å^4$/аем.

Для спектральной идентификации конформеров можно использовать интенсивность ИК полос в диапазоне 1200–1400 $см^{-1}$ и полосы, интерпретированные как деформационные неплоские колебания связей ОН (χ_{OH}). Использование базиса 6-311G+** [10] приводит к смещению расчетных значений колебаний (Δ~50 $см^{-1}$). Однако существенная интенсивность указанных полос в ИК спектре в диапазоне ниже 400 $см^{-1}$ не создает трудностей в интерпретации низкочастотного диапазона.

Выявленная закономерность в расположении спектральных полос бензольного фрагмента 1,2,4-тризамещенных бензола позволяет интерпретировать фундаментальные колебания фрагмента CH_2–CH_2NH_2. Их хорошее согласие с экспериментальными данными по характеристическим частотам колебаний для нормальных парафинов и метиламина [1] подтверждает правомочность используемой в монографии [1] схемы переноса системы гармонических силовых постоянных из родственных молекулярных фрагментов для решения обратных задач в рамках классической теории молекулярных колебаний.

Предложенная в таблице 2 интерпретация спектра фундаментальных колебаний адреналина подтверждает сделанные выше выводы относительно спектральной идентификации дофамина. Все фундаментальные колебания соединения можно разделить на две группы. Первая связана с колебаниями бензольного остова $C_6H_3X_3$. Понижение симметрии адреналина до группы C_1 не сказывается на положении полос и качественной оценки их интенсивностей. Вторая группа частот интерпретирована как колебания фрагмента CHOH–CH_2NHCH_3. Замена атома водорода на метильную группу в фрагменте NH_2 приводит к тем же закономерностям в поведении частот колебаний, что и при переходе от метиламина к диметиламину [1]. Полосы, интерпретированные как валентное (q_{OH}) и неплоское деформационного колебания связи ОН (χ_{OH}) фрагмента CHOH–CH_2NHCH_3, трудно использовать для спектральной идентификации конформеров соединения.

Таблица 2

Интерпретация фундаментальных колебаний адреналина

Форма колебан.	Модель А			Модель В			Модель С		
	$\nu_{анг}$	ИК	КР	$\nu_{анг}$	ИК	КР	$\nu_{анг}$	ИК	КР
Q,γ,β	1616	16	80	1619	4,4	68	1615	11	62
Q,γ,β	1604	29	7,7	1602	43	7,4	1601	32	29
β	1517	118	9,2	1506	160	3,0	1520	118	6,4
Q,β,β_{OH}	1439	98	3,7	1454	11	15,0	1436	8,7	5,5
β,β_{OH}	1373	28	16	1372	15	8,5	1364	20	27
Q,β	1279	210	21	1286	59	19	1287	142	19
Q,β	1274	23	1,7	1273	132	6,9	1280	3,9	2,5
Q_{CO},γ,β	1252	84	4,2	1253	39	5,5	1261	30	6,1
β,β_{OH}	1188	77	21	1183	31	3,6	1173	278	2,5
β_{OH}	1146	59	12	1147	100	8,5	1156	57	3,3
β,β_{OH}	1139	42	4,9	1139	26	8,2	1148	4,9	11
γ	1092	53	2,6	1090	65	10	1089	44	5,4
γ	933	23	7,5	938	34	5,8	940	27	6,3
ρ	931	6,7	1,1	910	0,9	1,0	909	0,6	1,6
ρ	824	32	7,1	853	6,1	7,7	822	22	4,6
ρ	816	0,3	1,1	790	29	5,0	793	18	3,9
γ	785	11	11	782	7,1	3,6	784	14	5,4
γ	771	40	18	773	42	23	769	20	23
χ,ρ_{CO}	698	1,8	0,9	697	1,7	1,0	698	1,3	0,8
χ,ρ_{CO}	621	9,6	3,1	627	6,1	3,2	627	9,3	3,2
γ,β_{CO}	617	8,7	1,3	616	25	1,5	616	15	1,5
γ	582	13	3,9	581	7,0	6,8	575	8,0	4,4
ρ_{CO},β_{OH},χ	456	4,5	0,4	456	0,1	0,3	457	6,6	0,1
ρ_{CO},β_{OH}	441	17	1,0	441	5,8	0,9	444	4,7	0,7
χ	390	5,8	1,4	390	1,7	1,4	352	101	5,8
β_{CO},β_{OH}	309	14	1,2	308	43	1,1	310	23	1,7

β_{CO}	295	19	1,4	296	11	1,3	307	35	3,1
χ	246	0,7	2,6	247	9,2	1,6	279	12	0,4
β_{CC},β_{OH}	201	24	1,1	199	33	1,6	201	0,7	0,8
χ	170	6,7	1,3	171	7,5	1,1	167	0,3	0,7
Колебания фрагмента $CHOH–CH_2NHCH_3$									
q_{OH}	3714	69	97	3715	86	131	3698	30	173
q_{OH}	3690	25	89	3691	25	89	3697	90	56
q_{OH}	3658	105	78	3655	105	77	3690	25	88
q_{NH}	3408	3,7	71	3407	3,4	72	3408	3,6	71
$\alpha_{HNC},\alpha_{HCH}$	1488	25	10	1488	26	10	1488	24	10
Q_{CN},β_{NCH}	1158	28	1,4	1159	10	2,0	1163	80	10
Q_{NC}	1107	23	7,6	1107	39	8,5	1107	32	7,9
β_{CNH}	740	128	2,7	742	133	2,7	741	131	2,8
Q_{CO}	1037	69	3,2	1035	38	4,1	1037	62	3,3
α_{OCC}	519	15	1,6	518	13	1,5	517	13	1,6
χ_{OH}	419	72	1,3	418	65	0,9	393	20	1,5
χ_{OH}	352	107	6,6	350	89	6,1	325	138	1,4
χ_{OH}	205	110	1,5	207	101	2,2	242	5,8	2,2

Проведенные модельные расчеты колебательных состояний ряда 1,2,4-замещенных бензола, в частности дофамина и адреналина, дают основание утверждать, что метод функционала плотности DFT/B3LYP можно использовать для построения структурно-динамических моделей сложных молекулярных соединений данного типа. При этом весь набор фундаментальных колебаний можно условно разделить на две группы. Первая группа относится к колебаниям бензольного фрагмента $C_6H_3X_3$. Для сравнимых по массе заместителей (X=F, CH_3, OH) колебания можно считать характеристическими по частоте и форме. Вторая группа относится к фундаментальным колебаниям молекулярного фрагмента, полученного заменой атома водорода метильной группы в положении 4 различными молекулярными фрагментами.

Список литературы

1. ***Краснощеков С. В.*** Масштабирующие множители как эффективные параметры для коррекции неэмпирического силового поля / С. В. Краснощеков, Н. Ф. Степанов // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, № 4. – С. 680–689.
2. ***Пулин В. Ф.*** Исследование динамики молекулярных соединений различных классов / В. Ф. Пулин, М. Д. Элькин, В. И. Березин. – Саратов : Саратовский гос. тех. ун-тет, 2002. – 548 с.
3. ***Пулин В. Ф.*** Моделирование адиабатических потенциалов гидроксизамещенных бензола / В. Ф. Пулин, П. М. Элькин, М. А. Эрман // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2011. – № 3 (57). – С. 91–95.
4. ***Свердлов Л. М.*** Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – Москва : Наука, 1970. – 559 с.
5. ***Элькин М. Д.*** Моделирование колебательных спектров галоидофенолов / М. Д. Элькин, Е. А. Джалмухамбетова, И. И. Гордеев, А. Р. Гайсина // Естественные науки. – 2011. – № 1 (34). – С. 193–199.
6. ***Элькин М. Д.*** Системный анализ колебательных состояний полигидроксизамещенных бензола. 1. Тригидроксизамещенные бензола / М. Д. Элькин, Т. А. Шальнова, Е. А. Джалмухамбетова, И. И. Гордеев, А. Р. Гайсина // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2011. – № 2 (14). – С. 61–67.
7. ***Элькин М. Д.*** Учет ангармонического смещения полос в модельных расчетах колебательных спектров димеров с водородной связью / М. Д. Элькин, Л. М. Бабков // Известия Саратовского государственного университета. Физика. – 2011. – Т. 11, вып. 1. – С. 20–25.
8. ***Evans J. C.*** The vibrational spectra phenol and phenol-OD / J. C. Evans // Spectrochim. Acta. – 1960. – Т. 26A, № 16. – P. 1913–1938.
9. ***Frisch M. J.*** Gaussian 03, Revision B.03 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburgh PA : Gaussian Inc., 2003.

10. ***Green J. H. S.*** Vibrational spectra of benzene derivatives-XII. 1,2,4-Trisubstituted compounds / J. H. S. Green, D. J. Harrison, W. Kynaston // Spectrochim. Acta. – 1971. – Vol. 27A, № 6. – P. 807–815.

11. ***Gunasekaran S.*** Vibrational spectra and normal coordinate analysis of adrenaline and dopamine / S. Gunasekaran, T. R. Kumar, S. Ponnusamy // Indian J. of Pure & applied Physics. – 2007. – Vol. 45. – P. 881–892.

12. ***Hoy A. R.*** Anharmonic force constants calculation / A. R. Hoy, I. M. Mills, G. Strey // J. Mol. Phys. – 1972. – Vol. 21, № 6. – P. 1265–1290.

13. ***Lagutshenkov A.*** Infrared spectra of protonated neotransmitter: dopamine / A. Lagutshenkov, J. Langer, G. Berden, J. Oomens, O. Dopfer // Phys. Chem. – 2011. – Vol. 13. – P. 2815–2823.

14. ***Park S.*** Vibrational analysis of dopamine based of density functional force field / S. Park, N. Lee, S. Lee // Bull. Korean cmec. Sc. – 2000. – Vol. 21, № 10. – P. 959–968.

References

1. Krasnoschekov S. V., Stepanov N. F. Masshtabirujuschie mnozhiteli kak jeffektivnye parametry dlja korrekcii nejempiricheskogo silovogo polja [Scaling multipliers as effective parameters for correction of not empirical force field]. *Zhurnal fizicheskoj himii* [Journal of physical chemistry], 2007, vol. 81, no. 4, pp. 680–689.

2. Pulin V. F., Jel'kin M. D., Berezin V. I. *Issledovanie dinamiki molekuljarnyh soedinenij razlichnyh klassov* [Research of dynamics of molecular connections of various classes]. Saratov: Saratovskij gos. teh. un-tet, 2002, 548 p.

3. Pulin V. F., Jel'kin P. M., Jerman M. A. Modelirovanie adiabaticheskih potencialov gidroksizameschennyh benzola [Modeling of adiabatichesky potentials gidroksizameshchenny benzene]. *Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tehnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Saratov state technical university], 2011, no. 3 (57), pp. 91–95.

4. Sverdlov L. M., Kovner M. A., Krajnov E. P. *Kolebatel'nye spektry mnogoatomnyh molekul* [Oscillatory ranges of multinuclear molecules]. Moscow: Nauka, 1970, 559 p.

5. Jel'kin M. D., Dzhalmuhambetova E. A., Gordeev I. I., Gajsina A. R. Modelirovanie kolebatel'nyh spektrov galoidofenolov [Modeling of oscillatory ranges haloidophenoles]. *Estestvennye nauki* [Natural sciences], 2011, no. 1 (34), pp. 193–199.

6. Jel'kin M. D., Shal'nova T. A., Dzhalmuhambetova E. A., Gordeev I. I., Gajsina A. R. Sistemnyj analiz kolebatel'nyh sostojanij poligidroksizameschennyh benzola. 1. Trigidroksizamewennye benzola [System analysis of oscillatory conditions poligidroksizameshchenny benzene. 1. Trigidroksizameshchennye of benzene]. *Prikaspijskij zhurnal: upravlenie i vysokie tehnologii* [Near-Caspian journal: management and high technologies], 2011, no. 2 (14), pp. 61–67.

7. Jel'kin M. D., Babkov L. M. Uchet angarmonicheskogo smeschenija polos v model'nyh raschetah kolebatel'nyh spektrov dimerov s vodorodnoj svjaz'ju [The accounting of angarmonichesky shift of strips in modeling calculations of oscillatory ranges of dimer with hydrogen communication]. *Izvestija Saratovskogo gosudarstvennogo universiteta. Fizika* [News of the Saratov State University. Physics], 2011, vol. 11, issue 1, p. 20–25.

8. Evans J. C. The vibrational spectra phenol and phenol-OD. *Spectrochim. Acta*, 1960, vol. 26A, no. 16, pp. 1913–1938.

9. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 03, Revision B.03.* Pittsburgh PA, : Gaussian Inc., 2003.

10. Green J. H. S., Harrison D. J., Kynaston W. Vibrational spectra of benzene derivatives-XII. 1,2,4-Trisubstituted compounds. *Spectrochim. Acta*, 1971, vol. 27A, no. 6, pp. 807–815.

11. Gunasekaran S., Kumar T. R., Ponnusamy S. Vibrational spectra and normal coordinate analysis of adrenaline and dopamine. *Indian J. of Pure & applied Physics*, 2007, vol. 45, pp. 881–892.

12. Hoy A. R., Mills I. M., Strey G. Anharmonic force constants calculation. *J. Mol. Phys.*, 1972, vol. 21, no. 6, pp. 1265–1290.

13. Lagutshenkov A., Langer J., Berden G., Oomens J., Dopfer O. Infrared spectra of protonated neotransmitter: dopamine. *Phys. Chem.*, 2011, vol. 13, pp. 2815–2823.

14. Park S., Lee N., Lee S. Vibrational analysis of dopamine based of density functional force field. *Bull. Korean cmec. Sc.*, 2000, vol. 21, no. 10, pp. 959–968.

УДК 539.193/.194;535/33.34

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ 1,2,4-ТРИЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА. ДИГИДРОКСИТОЛУОЛ

Евгений Анатольевич Эрман, кандидат технических наук, доцент
Галина Павловна Стефанова, доктор педагогических наук, профессор, первый проректор
Елена Азатуллаевна Джалмухамбетова, кандидат физико-математических наук, доцент
Оксана Николаевна Гречухина, кандидат физико-математических наук, старший преподаватель
Альфия Рафаилевна Гайсина, ассистент
Ольга Михайловна Алыкова, кандидат педагогических наук, доцент

Астраханский государственный университет
Россия, 414056, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а
тел. 8 (8512) 61-08-84, e-mail: elkinmd@mail.ru, kof@aspu.ru

На основании неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала в данной работе предложена интерпретация колебательных состояний дигидрокситолуола. Построены структурно-динамические модели 1,2,4-тризамещенных бензола, выявлены признаки их спектральной идентификации. Проведен анализ конформационной структуры исследуемого соединения. Обоснован выбор метода и базиса расчета частот фундаментальных колебаний и интенсивностей полос в спектрах инфракрасном (ИК) и комбинационного рассеяния (КР). Описана методика оценки ангармонизма колебаний с использованием кубических и квартичных силовых постоянных. В статье представлены результаты численного эксперимента, определены геометрические параметры молекул, такие как длины валентных связей и величины углов между ними. Получены частоты колебательных состояний и величины их интегральных интенсивностей. Проведены интерпретация колебаний возможных конформеров и сравнение с имеющимися экспериментальными данными для замещенных бензола. Указаны общие закономерности в характере поведения спектральных полос. Предложены частоты, которые можно использовать для идентификации исследуемых соединений по колебательным спектрам молекул. Расчет проводился квантовым методом функционала плотности DFT/B3LYP. Показано, что данный метод может быть использован для моделирования геометрических параметров молекул и электронной структуры различных замещенных бензола. Он позволяет построить на основе численных расчетов структурно-динамические модели указанного класса соединений.

Ключевые слова: *дигидрокситолуол, 1,2,4-тризамещенные бензола, конформер, колебательные спектры, молекулярные спектры, инфракрасные спектры, адиабатический потенциал, силовые постоянные.*

STRUCTURAL-DINAMICS MODELS OF 1,2,4-THREESUBSTITUTED BENZOLE. DIHYDROXYTOLUENE

Erman Evgeny A., Associate Professor, Ph.D. (Technic)
Stefanova Galina P., Professor, D.Sc. (Pedagogy), First Pro-rector
Dzhalmuhambetova Elena A., Associate Professor, Ph.D. (Physics and Mathematics)
Grechukhina Oksana N., Senior Lecturer, Ph.D. (Physics and Mathematics)
Gaisina Al'fiya R., Assistant
Alykova Olga M., Associate Professor, Ph.D. (Pedagogy)

Astrakhan State University
20a Tatishchev st., Astrakhan, 414056, Russia
phone 8 (8512) 61-08-84, e-mail: elkinmd@mail.ru, kof@aspu.ru