

УДК 543.42:547.82

РАСЧЕТ И АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ
ТАУТОМЕРОВ УРАЦИЛА© 2010 Г.Н. Тен^{1*}, В.В. Нечаев¹, Р.С. Щербаков¹, В.И. Баранов²¹Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Статья поступила 10 декабря 2008 г.

Проведен расчет и анализ структуры и колебательных спектров двенадцати таутомеров урацила в приближении B3LYP/6-311+G(d,p). Рассмотрены спектральные проявления изомерных превращений урацила в одну из двенадцати таутомерных форм и *цис*—*транс*-изомерных превращений самих таутомеров. Показано, что все таутомерные превращения характеризуются наличием одного, по крайней мере, колебания, частота которого отличается от частоты аналогичного колебания исходного реагента на ~100—200 см⁻¹, а также ярко выраженным изменением интенсивности деформационных колебаний гидроксильных групп ОН и валентных колебаний связей СО.

Ключевые слова: урацил, таутомеры, колебательные спектры, *цис*—*транс*-изомерия.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что пары аденин—тимин (Ade—Thy) и гуанин—цитозин (Gua—Cyt) в ДНК образованы каноническими формами Ade, Thy, Gua и Cyt. При этом доля оснований нуклеиновых кислот (ОНК) в кето- и аминотформах при физиологических условиях составляет 99,99 % [1]. В то же время, если нуклеотидные основания в момент репликации находятся в редко встречающейся таутомерной форме, когда вместо обычных сочетаний Ade—Thy и Gua—Cyt возможны сочетания Ade*—Cyt, Ade—Cyt*, Gua*—Thy, Gua—Thy*, Ade*—Thy*, Gua*—Cyt*, то, согласно предположению Уотсона и Крика, возникает точечная мутация, которая может привести к нарушению процесса передачи генетической информации. Без преувеличения можно сказать, что это обстоятельство и явилось главной причиной исследования таутомерии ОНК.

Таутомерия изучается различными экспериментальными и теоретическими методами, среди которых наиболее распространенными являются спектральные методы и квантово-химические расчеты [2—5]. Экспериментальные сложности определения таутомерного состава связаны, как отмечалось выше, с преимущественным преобладанием одной из таутомерных форм. Обычно кето- и аминотформы превалируют над енольной и иминоформами, но это соотношение может сильно меняться в разных фазовых состояниях.

Считается, что урацил (Ura) и Thy и в твердой фазе, и в изолированном состоянии находятся только в дикетонной форме [6—8]. В газовой фазе даже при температурах ~200 °С методами колебательной (ИК и КР) спектроскопии не было обнаружено никаких таутомерных форм Ura и Thy, кроме дикетонных [9]. Более чувствительными к определению таутомерного состава оказываются электронные спектры флюоресценции. Это связано с тем, что *nπ**-состояния дикетонных форм Ura и Thy, связанные с возбуждением электронов неподеленной пары кетонной группы С=О, или не флюоресцируют, или имеют очень слабый квантовый выход. Напро-

* E-mail: TenGN@info.sgu.ru

тив, $\pi\pi^*$ -состояния кето-енольных форм Ura и Thy, связанные с возбуждением электронов неподделенной пары гетероциклических атомов азота пиримидинового кольца, обычно имеют сильную флюоресценцию. Принимая во внимание этот факт, для определения таутомерного состава Ura и Thy была использована техника регистрации спектров флюоресценции с помощью сверхзвуковой охлажденной струи [10, 11]. Обнаружены две прогрессии с хорошо разрешенной колебательной структурой, которые были отнесены авторами эксперимента к diketонной (частота $0\rightarrow 0$ перехода равна 35288 см^{-1}) и кето-енольной (частота $0\rightarrow 0$ перехода равна 30917 см^{-1}) формам. Было высказано предположение, что вторая прогрессия принадлежит 2-гидрокси,4-оксо-таутомерной форме, энергия которой имеет наиболее близкое значение к энергии Ura. Более определенной информацией, позволяющей, например, определить, какой из кето-енольных таутомерных форм Ura (или Thy) принадлежит вторая прогрессия, анализ спектров флюоресценции не располагает. Однако, используя метод селективного возбуждения колебательных линий, были определены частоты основного состояния кето-енольной формы Ura, что дает возможность провести идентификацию таутомера. Для этого необходимо провести сравнительный анализ с колебательными спектрами всех возможных таутомеров Ura.

Цель данной работы — провести расчет и теоретический анализ колебательных спектров двенадцати таутомерных форм Ura, рассмотреть влияние *цис*- и *транс*-изомерии на структуру и колебательные спектры 2-оксо,4-гидрокси-, 2-гидрокси,4-оксо- и 2,4-гидрокси-таутомеров Ura и выяснить возможность определения на основе полученных данных таутомерного состава Ura по спектрам флюоресценции. Расчет проводили методом V3LYP/6-311+G(*d,p*) в гармоническом приближении [12]. Хотя в общем случае ангармонические поправки к частотам колебаний могут быть большими [13,14], для Ura поправки в области ниже 1800 см^{-1} невелики и составляют $\sim 30\text{ см}^{-1}$ [15]. Для валентных колебаний связей СН и NH изменения частот достигают $\sim 150\text{ см}^{-1}$, однако эти колебания не проявляются в электронно-колебательных спектрах. Поэтому для определения закономерностей *цис*,*транс*-изомерии Ura и идентификации таутомеров по спектрам флюоресценции можно ограничиться гармоническим приближением.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Молекулярные диаграммы рассматриваемых таутомеров Ura с обозначениями атомов приведены на рис. 1.

Сравнение вычисленных значений полных энергий позволило выявить некоторые характерные закономерности.

Во-первых, стабильность таутомеров по сравнению с Ura убывает в ряду 1*c*, 4*c*, 5*cc*, 5*tc*, 1*t*, 4*t*, 5*ct*, 5*tt*, 2*c*, 3*c*, 3*t*, 2*t*. Соответствующие этому ряду разности энергий $\Delta E = E_{\text{taut}} - E_{\text{Ura}}$ равны 2,28, 13,47, 15,26, 16,45, 20,83, 20,90, 20,92, 20,94, 21,56, 22,61, 25,76 и 32,65 ккал/моль. Во-вторых, разность энергий *цис*- и *транс*-изомеров убывает в ряду $E_{2t} - E_{2c} = 11,09$, $E_{1t} - E_{1c} = 8,55$, $E_{4t} - E_{4c} = 7,49$, $E_{3t} - E_{3c} = 3,15$, $E_{5tc} - E_{5cc} = 1,19$, $E_{5tt} - E_{5ct} = 0,02$ ккал/моль. Поскольку

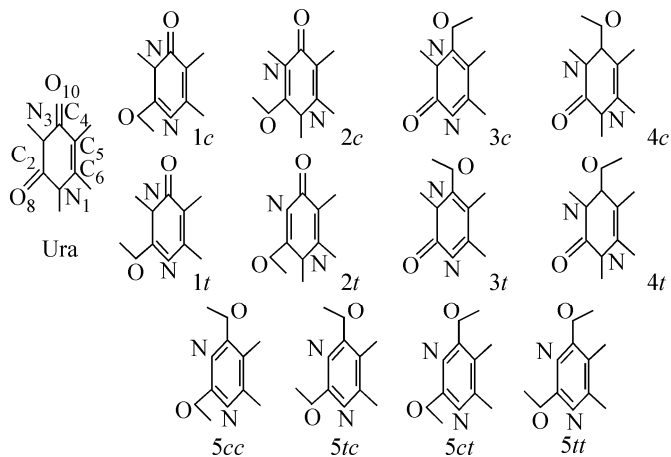


Рис. 1. Молекулярные структуры Ura и его 2-гидрокси,4-оксо (1*c*, 1*t*, 2*c*, 2*t*), 2-оксо,4-гидрокси (3*c*, 3*t*, 4*c*, 4*t*), 2,4-гидрокси (5*cc*, 5*tc*, 5*ct*, 5*tt*-) таутомерных форм с обозначением *цис* (*c*) и *транс* (*t*) изомерных структур

для 2,4-гидрокси-таутомеров разность энергий *цис*- и *транс*-изомеров мала, то в эксперименте можно ожидать смесь изомеров этой таутомерной формы. Не исключено проявление такой смеси и в спектрах 2-оксо,4-гидрокси-таутомеров Ura, особенно таутомеров 3*c* и 3*t*. Напротив, в колебательных спектрах 2-гидрокси,4-окси одновременное присутствие спектров *цис*- и *транс*-изомеров маловероятно.

Как следует из расчета геометрических параметров, длины связей C=O для всех таутомеров равны 1,21—1,22 Å, а связей C—O — 1,34—1,35 Å. Значения длин связей C=N (C=C) и C—N (C—C) для 2-гидрокси,4-оксо- и 2-оксо,4-гидрокси-таутомеров отличаются на ~9 % и изменяются в пределах 1,20—1,31 (1,35—1,37) и 1,35—1,44 (1,43—1,48) Å соответственно. Для 2,4-гидрокси-таутомеров наблюдается выравнивание длин связей CN (CC), изменяющихся в пределах 1,32—1,34 (1,367—1,41) Å, что указывает на возможность валентной таутомерии для этих изомеров.

При переходе от *цис*- к *транс*-изомерам длины связей CO и CN увеличиваются не более чем на ~1—1,5 %, что не должно влиять на изменение частот соответствующих валентных колебаний. Исключением является связь N₁C₂ для изомеров 1*c* и 1*t*, изменение которой составляет ~8 %.

Более существенно изменяются углы, образованные группой СОН: для всех таутомеров углы СОН и NCO при переходе от *цис*- к *транс*-изомерам уменьшаются на ~3,5—5,5 и ~3,0—4,5° соответственно. Для всех *транс*-изомеров угол CNH изменяется по сравнению с *цис*-изомерами на ~2,0—2,5°, кроме *транс*-изомера 4*t*, для которого изменение этого угла не превышает 0,1°. Это связано с особенностями структуры таутомеров 4*t* и 4*c*, у которых, в отличие от всех других, фрагмент СОН не имеет соседней связи NH.

Таким образом, можно ожидать, что при переходе от *цис*- к *транс*-изомерам главным образом будут изменяться частоты колебаний фрагмента СОН и связи NH, что и подтверждается результатами расчета частот и интенсивностей ИК спектров таутомеров Ura, которые приведены в табл. 1 и 2. Анализ этих данных позволяет выявить спектральные проявления изомерных превращений Ura, а именно: превращений Ura в одну из двенадцати таутомерных форм и *цис*—*транс*-изомерных превращений самих таутомеров. Остановимся на них подробнее (нумерация колебаний соответствует приведенной в табл. 1, 2).

Наиболее существенные (~50—200 см⁻¹) частотные сдвиги таутомеров по сравнению с Ura наблюдаются для колебаний 2, 4, 7, 9, 20, 21, 25, 26 и 30, формы которых определяются смещением фрагментов C₂O₈H (C₄O₁₀H) относительно плоскости пиримидинового кольца, неплоскими колебаниями ρ(OH) и ρ(NH), деформационными колебаниями β(OH) и β(NH), валентными колебаниями Q(CO) и q(OH).

Частоты остальных колебаний таутомеров отличаются от колебаний Ura не более чем на ~10—30 см⁻¹, причем для колебаний 5, 8, 16, отвечающих деформационным колебаниям внутренних углов, наблюдается повышение частот колебаний таутомеров, что соответствует более жесткой конфигурации пиримидинового кольца оксо-гидрокси-таутомерных форм по сравнению с дикетонной формой Ura.

Особенности структурного фрагмента, где происходит перенос протона, влияют на характер и величину частотных сдвигов. Например, для Ura значения частот колебаний ρ(N₃H) и ρ(N₁H) равны 662 и 551 см⁻¹. Вычисленные значения частот колебаний ρ(N₃H) для таутомеров 1*c*, 3*c* равны 664, 643 см⁻¹, а значения частот колебаний ρ(N₁H) для таутомеров 2*c*, 4*c* — 536, 641 см⁻¹, т.е. частота колебания ρ(N₁H) для таутомера 4*c* выше частоты аналогичного колебания изолированной молекулы Ura на 90 см⁻¹ и лежит в области неплоского колебания ρ(N₃H). Такое повышение частоты неплоского колебания связано с тем, что у таутомера 4*c*, как уже отмечалось выше, фрагмент СОН не имеет соседней связи NH.

У других таутомеров также имеется по одному колебанию, которое характеризует особенность области переноса протона. Например, для таутомера 3*c* — это колебание 19, частота которого ниже частоты Ura на ~100 см⁻¹, а форма содержит изменение внешних углов при связи C₅H. Для таутомеров 2*c* и 3*c* — колебание 20, форма которого определяется выходом связей N₁H и N₃H из плоскости, частота которого также понижается по сравнению с Ura на ~100 см⁻¹.

Таутомерные превращения $Ura \rightarrow 5cc$ ($5tc$, $5ct$, $5tt$) характеризуются, напротив, повышением частоты валентного колебания $Q(C_4C_5)$ на $\sim 200 \text{ см}^{-1}$, которая становится сопоставимой с частотой колебания двойной связи C_5C_6 , что соответствует структурным изменениям пиримидинового кольца в случае переноса двух протонов.

Таким образом, в спектрах изомеров Ura имеется, по крайней мере, одно колебание, характеризующее особенность геометрической перестройки, частота которого отличается от частоты аналогичного колебания исходного реагента на $\sim 100\text{—}200 \text{ см}^{-1}$.

При *цис*—*транс*-изомерных переходах, которые, как показывает расчет полной энергии, проходят легче, чем таутомерные превращения из Ura , и связаны только с изменением ориентации гидроксильной группы, спектральные особенности выражены более отчетливо.

Т а б л и ц а 1

Вычисленные значения частот колебаний (ν_p , см^{-1}) и интенсивностей ИК спектров (I_p , км/моль) Ura и таутомеров $1c$, $1t$, $2c$ и $2t$

| № | Ura | | Форма колебания | 1c | | 1t | | 2c | | 2t | | Форма колебания |
|----|---------|-------|--------------------------------------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---|
| | ν_p | I_p | | ν_p | I_p | ν_p | I_p | ν_p | I_p | ν_p | I_p | |
| 1 | 142 | 0,9 | χ | 131 | 2,3 | 167 | 10,6 | 118 | 0,5 | 117 | 5,4 | χ |
| 2 | 162 | 0,2 | χ | 210 | 2,8 | 203 | 11,8 | 203 | 5,1 | 124 | 0,9 | χ , $\chi(C_2O_8H)$ |
| 3 | 388 | 20,8 | $\beta(C_2O_8)$, $\beta(C_4O_{10})$ | 360 | 3,3 | 363 | 13,6 | 370 | 14,9 | 384 | 2,3 | $\beta(C_2O_8)$, $\beta(C_4O_{10})$ |
| 4 | 393 | 26,8 | χ | 418 | 36,6 | 425 | 46,8 | 399 | 34,4 | 445 | 77,6 | χ |
| 5 | 521 | 20,6 | γ | 521 | 24,8 | 532 | 1,0 | 527 | 6,1 | 527 | 0,8 | γ |
| 6 | 542 | 8,2 | $\beta(C_2O_8)$, $\beta(C_4O_{10})$ | 539 | 0,9 | 534 | 1,2 | 551 | 5,5 | 549 | 1,1 | γ |
| 7 | 554 | 42,1 | $\rho(N_1H)$ | 516 | 115,6 | 257 | 44,2 | 497 | 170,2 | 208 | 7,1 | $\rho(O_8H)$ |
| 8 | 559 | 4,2 | γ | 573 | 0,9 | 582 | 10,5 | 564 | 3,1 | 571 | 17,1 | γ |
| 9 | 672 | 86,5 | $\rho(N_3H)$ | 664 | 65,6 | 609 | 120,5 | 536 | 14,8 | 363 | 146,0 | $\rho(N_{3(1)}H)$ |
| 10 | 725 | 9,1 | $\rho(C_2O_8)$ | 724 | 0,4 | 726 | 9,1 | 709 | 23,4 | 694 | 2,2 | $\rho(C_2O_8)$ |
| 11 | 755 | 49,1 | $\rho(C_4O_{10})$ | 764 | 18,6 | 757 | 14,3 | 752 | 1,7 | 741 | 0,1 | $\rho(C_4O_{10})$ |
| 12 | 768 | 3,5 | $Q(CC)$, $Q(CN)$ | 778 | 9,3 | 784 | 25,8 | 765 | 23,2 | 761 | 10,6 | $Q(CC)$, $Q(CN)$ |
| 13 | 812 | 59,8 | $\rho(C_5H)$, $\rho(C_6H)$ | 833 | 49,1 | 836 | 38,3 | 829 | 50,8 | 827 | 50,1 | $\rho(C_5H)$, $\rho(C_6H)$ |
| 14 | 964 | 11,2 | Q , γ | 955 | 21,1 | 956 | 19,4 | 949 | 9,8 | 951 | 0,8 | Q , γ |
| 15 | 971 | 0,4 | $\rho(C_5H)$, $\rho(C_6H)$ | 1001 | 1,0 | 1004 | 0,2 | 963 | — | 955 | — | $\rho(C_5H)$, $\rho(C_6H)$ |
| 16 | 989 | 7,0 | Q , γ | 1013 | 34,9 | 1009 | 10,7 | 1011 | 7,2 | 1003 | 48,1 | Q , γ |
| 17 | 1085 | 5,2 | Q | 1101 | 0,9 | 1109 | 29,9 | 1072 | 27,7 | 1083 | 14,3 | Q |
| 18 | 1189 | 106,9 | Q | 1181 | 197,3 | 1187 | 22,6 | 1213 | 296,1 | 1212 | 18,5 | Q , $\beta(O_8H)$ |
| 19 | 1227 | 15,4 | Q , $\beta(C_5H)$, $\beta(C_6H)$ | 1216 | 72,5 | 1222 | 39,7 | 1203 | 53,6 | 1218 | 5,1 | Q , $\beta(C_5H)$, $\beta(C_6H)$ |
| 20 | 1381 | 84,2 | Q , $\beta(N_3H)$ | 1298 | 9,9 | 1319 | 44,9 | 1256 | 7,7 | 1272 | 3,6 | $Q(C_2O_8)$, $\beta(N_{3(1)}H)$ |
| 21 | 1405 | 79,0 | Q , $\beta(N_1H)$ | 1342 | 12,3 | 1359 | 273,9 | 1364 | 9,9 | 1366 | 426,7 | Q , $\beta(O_8H)$ |
| 22 | 1420 | 5,4 | $Q(C_4C_5)$, $\beta(N_3H)$ | 1436 | 7,3 | 1448 | 60,3 | 1421 | 6,7 | 1426 | 8,0 | $Q(C_4C_5)$, $\beta(C_5H)$, $\beta(C_6H)$ |
| 23 | 1499 | 84,6 | Q , $\beta(N_1H)$ | 1525 | 5,6 | 1507 | 49,3 | 1542 | 235,0 | 1517 | 264,9 | Q , $\beta(N_{3(1)}H)$ |
| 24 | 1671 | 70,1 | $Q(C_5C_6)$ | 1658 | 199,3 | 1680 | 222,3 | 1707 | 486,5 | 1736 | 418,2 | $Q(C_5C_6)$ |
| 25 | 1768 | 793,1 | $Q(C_4O_{10})$ | 1773 | 706,0 | 1817 | 525,5 | 1746 | 297,3 | 1790 | 254,4 | $Q(C_4O_{10})$ |
| 26 | 1803 | 664,3 | $Q(C_2O_8)$ | 1593 | 591,7 | 1614 | 314,3 | 1624 | 352,9 | 1666 | 142,8 | $Q(C_2O_8)$ |
| 27 | 3203 | 2,7 | $q(C_6H)$ | 3174 | 13,8 | 3193 | 20,8 | 3207 | 1,5 | 3227 | 3,6 | $q(C_6H)$ |
| 28 | 3241 | 1,1 | $q(C_5H)$ | 3224 | 0,3 | 3249 | 1,1 | 3227 | 1,2 | 3251 | 2,7 | $q(C_5H)$ |
| 29 | 3595 | 67,6 | $q(N_3H)$ | 3593 | 70,3 | 3563 | 25,8 | 3637 | 115,6 | 3620 | 46,9 | $q(N_{3(1)}H)$ |
| 30 | 3637 | 107,1 | $q(N_1H)$ | 3777 | 126,3 | 3755 | 64,9 | 3775 | 117,7 | 3749 | 43,1 | $q(O_8H)$ |

Формы неплоских колебаний 2 и 7 таутомеров отвечают излому фрагментов C_2O_8H ($C_4O_{10}H$) относительно пиримидинового кольца и выходу гидроксильных связей O_8H ($O_{10}H$) из плоскости. Уменьшение частот колебания 2 для *транс*-изомеров 2*t*, 1*t*, 4*t* и 3*t* по сравнению с *цис*-изомерами 2*c*, 1*c*, 4*c* и 3*c* составляют 79, 7, 4 и 1 $см^{-1}$, а для колебания 7 — 289, 259, 196 и 181 $см^{-1}$ соответственно. Для колебания 4, форма которого, как и для колебания 2, соответствует излому фрагментов C_2O_8H ($C_4O_{10}H$) относительно пиримидинового кольца, также наблюдается уменьшение изменений частот в ряду $\nu_{2t}-\nu_{2c}$, $\nu_{1t}-\nu_{1c}$, $\nu_{4t}-\nu_{4c}$, $\nu_{3t}-\nu_{3c}$, которые составляют 46, 7, 5, -4 $см^{-1}$ соответственно, но, в отличие от колебаний 2 и 7, частоты *транс*-изомеров выше частот соответствующих колебаний *цис*-изомеров. Аналогичное изменение частот характерно и для колебаний валентных связей $Q(C_4O_{10})$, $Q(C_2O_8)$ — для колебания 25 эти изменения равны 44, 44, 12, 5 $см^{-1}$, для колебания 26 — 42, 21, 1, -1 $см^{-1}$. Понижение частоты

Т а б л и ц а 2

Вычисленные значения частот колебаний (ν_p , $см^{-1}$) и интенсивностей ИК спектров (I_p , $км/моль$) таутомеров 3*c*, 3*t*, 4*c*, 4*t*, 5*cc*, 5*tc*, 5*ct* и 5*tt*

| № | 3 <i>c</i> | | 3 <i>t</i> | | 4 <i>c</i> | | 4 <i>t</i> | | Форма колебания |
|----|------------|-------|------------|-------|------------|-------|------------|-------|--------------------------------------|
| | ν_p | I_p | ν_p | I_p | ν_p | I_p | ν_p | I_p | |
| 1 | 126 | — | 128 | 4,4 | 134 | 2,4 | 120 | 0,1 | χ |
| 2 | 204 | — | 203 | 9,4 | 210 | 2,8 | 206 | 3,9 | χ , χ ($C_4O_{10}H$) |
| 3 | 357 | 6,2 | 357 | 13,1 | 375 | 18,8 | 385 | 0,9 | $\beta(C_2O_8)$, $\beta(C_4O_{10})$ |
| 4 | 443 | 2,7 | 439 | 31,9 | 408 | 28,6 | 413 | 55,4 | χ |
| 5 | 518 | 8,0 | 520 | 4,3 | 533 | 8,5 | 535 | 1,8 | γ |
| 6 | 544 | 1,5 | 545 | 9,0 | 552 | 0,4 | 559 | 12,4 | γ |
| 7 | 377 | 129,0 | 196 | 74,5 | 584 | 56,9 | 388 | 50,5 | $\rho(O_{10}H)$ |
| 8 | 595 | 2,1 | 593 | 3,1 | 576 | 1,4 | 573 | 4,1 | γ |
| 9 | 643 | 18,8 | 573 | 75,4 | 641 | 121,2 | 638 | 48,1 | $\rho(N_{3(1)}H)$ |
| 10 | 692 | 27,2 | 692 | 19,5 | 732 | 5,9 | 714 | 56,9 | $\rho(C_2O_8)$ |
| 11 | 783 | 39,5 | 782 | 66,8 | 773 | 18,7 | 772 | 33,2 | $\rho(C_4O_{10})$ |
| 12 | 790 | 18,4 | 795 | 29,7 | 768 | 8,8 | 761 | 7,8 | $Q(CC)$, $Q(CN)$ |
| 13 | 747 | 68,1 | 782 | 66,8 | 789 | 52,3 | 756 | 58,5 | $\rho(C_3H)$ |
| 14 | 923 | 32,7 | 917 | 16,1 | 939 | 6,9 | 936 | 22,3 | Q , γ |
| 15 | 991 | 1,6 | 997 | 0,6 | 969 | 0,2 | 961 | 0,6 | $\rho(C_6H)$ |
| 16 | 1029 | 6,1 | 1015 | 0,4 | 1002 | 1,0 | 994 | 9,3 | Q |
| 17 | 1067 | 11,5 | 1067 | 6,2 | 1111 | 8,6 | 1130 | 4,6 | Q |
| 18 | 1198 | 112,4 | 1192 | 214,5 | 1180 | 196,0 | 1178 | 59,2 | Q , $\beta(O_{10}H)$ |
| 19 | 1127 | 46,9 | 1115 | 3,0 | 1205 | 107,4 | 1208 | 53,8 | Q , $\beta(C_3H)$, $\beta(C_6H)$ |
| 20 | 1286 | 33,8 | 1289 | 101,0 | 1260 | 108,9 | 1258 | 12,5 | $Q(C_4O_{10})$, $\beta(N_{3(1)}H)$ |
| 21 | 1367 | 28,0 | 1368 | 98,6 | 1353 | 7,7 | 1330 | 297,6 | Q , $\beta(O_{10}H)$ |
| 22 | 1422 | 45,5 | 1423 | 24,5 | 1491 | 188,9 | 1498 | 49,4 | Q , $\beta(C_3H)$, $\beta(C_6H)$ |
| 23 | 1501 | 172,6 | 1485 | 11,9 | 1462 | 53,4 | 1435 | 231,2 | Q , $\beta(N_{3(1)}H)$ |
| 24 | 1595 | 512,1 | 1586 | 561,9 | 1597 | 201,8 | 1584 | 217,4 | $Q(C_5C_6)$, $Q(C_4O_{10})$ |
| 25 | 1674 | 183,2 | 1679 | 153,8 | 1679 | 329,7 | 1691 | 277,3 | $Q(C_4C_5)$ |
| 26 | 1781 | 813,2 | 1780 | 802,9 | 1780 | 779,2 | 1781 | 804,4 | $Q(C_2O_8)$ |
| 27 | 3126 | 22,4 | 3130 | 21,1 | 3200 | 2,2 | 3195 | 1,4 | $q(C_6H)$ |
| 28 | 3215 | 2,4 | 3241 | 1,3 | 3245 | 1,0 | 3213 | 0,9 | $q(C_5H)$ |
| 29 | 3589 | 79,8 | 3576 | 43,2 | 3613 | 82,9 | 3611 | 82,0 | $q(N_{3(1)}H)$ |
| 30 | 3823 | 108,4 | 3812 | 92,6 | 3746 | 93,7 | 3829 | 80,4 | $q(O_{10}H)$ |

О к о н ч а н и е т а б л . 2

| № | 5cc | | 5tc | | 5ct | | 5tt | | Форма колебания |
|----|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|---|
| | ν_p | I_p | ν_p | I_p | ν_p | I_p | ν_p | I_p | |
| 1 | 192 | 0,5 | 195 | 1,9 | 183 | 3,0 | 184 | 7,5 | χ |
| 2 | 225 | 2,4 | 230 | 0,1 | 222 | 8,2 | 224 | 1,6 | $\chi, \chi(C_2O_8H), \chi(C_4O_{10}H)$ |
| 3 | 357 | 13,9 | 355 | 3,8 | 366 | 7,6 | 362 | 15,5 | $\beta(C_2O_8), \beta(C_4O_{10})$ |
| 4 | 457 | 27,5 | 457 | 22,7 | 464 | 7,8 | 465 | 8,8 | χ |
| 5 | 519 | 15,6 | 518 | 38,2 | 527 | 13,5 | 528 | 5,6 | γ |
| 6 | 563 | 3,8 | 565 | 2,9 | 567 | 3,6 | 564 | 0,2 | γ |
| 7 | 543 | 7,6 | 545 | 2,1 | 414 | 98,1 | 414 | 95,3 | $\rho(O_8H), \rho(O_{10}H)$ |
| 8 | 600 | 0,3 | 606 | 1,5 | 599 | 0,7 | 605 | 1,9 | γ |
| 9 | 554 | 200,5 | 563 | 216,7 | 551 | 98,7 | 544 | 111,2 | $\rho(O_8H), \rho(O_{10}H)$ |
| 10 | 720 | — | 718 | 0,2 | 714 | 7,6 | 713 | 8,8 | $\rho(C_2O_8)$ |
| 11 | 802 | 6,2 | 800 | 22,7 | 813 | 60,8 | 811 | 55,9 | $\rho(C_4O_{10})$ |
| 12 | 795 | 14,2 | 798 | 18,1 | 792 | 12,8 | 792 | 16,9 | $Q(CC), Q(CN)$ |
| 13 | 831 | 54,9 | 823 | 32,7 | 789 | 8,9 | 790 | 8,4 | $\rho(C_3H)$ |
| 14 | 1002 | 7,0 | 1000 | 2,8 | 998 | 22,8 | 998 | 16,3 | Q, γ |
| 15 | 998 | 0,9 | 999 | 0,4 | 991 | 1,8 | 995 | 1,3 | $\rho(C_6H)$ |
| 16 | 1033 | 32,5 | 1041 | 0,3 | 1031 | 124,8 | 1032 | 48,9 | Q |
| 17 | 1100 | 1,9 | 1108 | 17,8 | 1117 | 3,4 | 1114 | 49,8 | Q |
| 18 | 1196 | 389,1 | 1218 | 190,6 | 1200 | 18,4 | 1199 | 102,3 | $Q, \beta(O_8H), \beta(O_{10}H)$ |
| 19 | 1240 | 25,5 | 1248 | 239,6 | 1244 | 18,2 | 1238 | 132,3 | $Q(C_2O_8), Q(C_4O_{10})$ |
| 20 | 1295 | 21,9 | 1321 | 33,8 | 1296 | 0,2 | 1299 | 12,7 | $Q, \beta(C_3H), \beta(C_6H)$ |
| 21 | 1366 | 67,0 | 1391 | 53,8 | 1340 | 442,8 | 1353 | 163,9 | $Q, \beta(O_8H), \beta(O_{10}H)$ |
| 22 | 1391 | 45,4 | 1410 | 39,1 | 1387 | 65,9 | 1388 | 62,5 | $Q, \beta(C_3H), \beta(C_6H)$ |
| 23 | 1510 | 103,9 | 1533 | 123,9 | 1518 | 56,5 | 1511 | 69,4 | $Q(C_4O_{10})$ |
| 24 | 1634 | 372,8 | 1640 | 379,9 | 1617 | 314,8 | 1620 | 359,9 | $Q(C_5C_6)$ |
| 25 | 1644 | 246,3 | 1678 | 193,6 | 1646 | 332,5 | 1644 | 284,2 | $Q(C_4C_5)$ |
| 26 | 1471 | 421,5 | 1495 | 325,2 | 1463 | 380,5 | 1459 | 456,4 | $Q(C_2O_8)$ |
| 27 | 3166 | 13,5 | 3185 | 21,5 | 3162 | 12,4 | 3158 | 13,7 | $q(C_6H)$ |
| 28 | 3227 | 0,2 | 3251 | 0,9 | 3193 | 5,1 | 3193 | 4,9 | $q(C_3H)$ |
| 29 | 3787 | 103,9 | 3772 | 73,3 | 3828 | 79,0 | 3827 | 80,5 | $q(O_8H)$ |
| 30 | 3760 | 95,8 | 3693 | 61,2 | 3788 | 105,7 | 3790 | 103,2 | $q(O_{10}H)$ |

валентного колебания $q(O_{10}H)$ для изомеров $4t \rightarrow 4c$ достигает 83 см^{-1} и является максимальным по сравнению с изменениями валентных колебаний связи OH других таутомеров. Также значительно (на $\sim 100 \text{ см}^{-1}$) понижается частота колебания 7, форма которого определяется выходом гидроксильной группы из плоскости, для таутомеров $5cc, 5tc$ по сравнению с $5ct, 5tt$.

Все изомерные структуры обладают очень разными ИК спектрами, позволяющими их легко идентифицировать. Однако имеются некоторые общие черты, присущие спектрам всех таутомеров. Анализ интенсивностей полос поглощения показывает, что в низкочастотной области самыми сильными являются полосы поглощения неплоских колебаний $\rho(OH)$ и $\rho(NH)$ (колебания 7 и 9), причем интенсивность полос поглощения $\rho(OH)$ уменьшается, а полос $\rho(NH)$, напротив, увеличивается при переходе от *цис*- к *транс*-изомерам для всех оксо-гидрокси-таутомеров, за исключением $4c$ и $4t$.

В области $\sim 1000\text{—}1500 \text{ см}^{-1}$ спектры всех таутомеров имеют два колебания, формы которых содержат изменения внешних углов гидроксильных групп OH. Например, для таутомеров

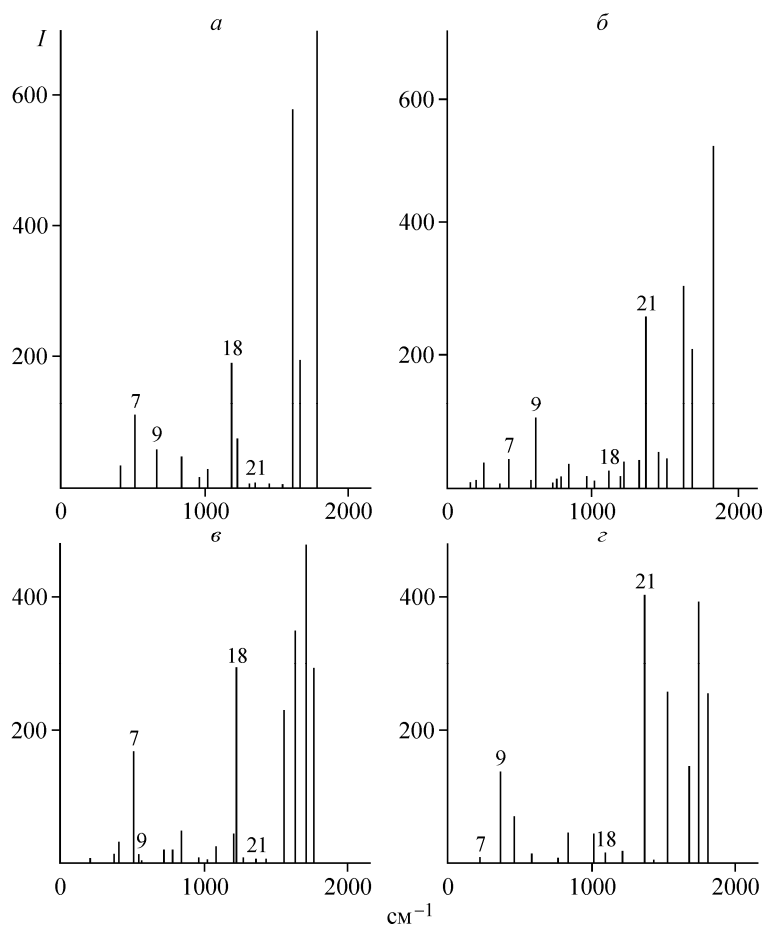


Рис. 2. Вычисленные ИК спектры таутомеров 1с (а), 1т (б), 2с (в), 2т (г)

1с и 1т это колебания с частотами 1181, 1342 и 1187, 1359 см^{-1} , а для таутомеров 2с и 2т — колебания с частотами 1213, 1364 и 1212, 1366 см^{-1} (колебания 18, 21). Полосы поглощения каждого колебания имеют очень сильную интенсивность, но только лишь для одного из таутомеров. Например, колебание 18 с частотой 1181 см^{-1} для *цис*-изомера 1с имеет интенсивность 197,3 км/моль, а интенсивность аналогичного колебания для *транс*-изомера 2т с частотой 1187 см^{-1} — 22,6 км/моль. Напротив, колебание 21 для таутомера 1с с частотой 1342 см^{-1} имеет слабую интенсивность, равную 12,3 км/моль, а интенсивность аналогичного колебания в *транс*-изомере 2т с частотой 1359 см^{-1} равна 373,9 км/моль (рис. 2).

Аналогичными свойствами обладают колебания, форма которых определяется изменением длин связей C_2O_8 и C_2O_{10} , а именно: колебания 20 для 2-оксо,4-гидрокси- и колебания 19 для 2,4-гидрокси-таутомеров.

Знание частот колебаний таутомеров Уга позволяет провести интерпретацию электронно-колебательных спектров, полученных, как упоминалось выше, методом охлажденной сверхзвуковой струи. Из этих спектров следует, что значения колебательных частот основного состояния, относящиеся ко второй (предположительно кето-енольной) таутомерной форме Уга, равны 1811, 1472, 1378, 1257, 1228, 1137, 838, 766, 621, 552, 153 и 90 см^{-1} [11]. Сравнение этих частот с вычисленными частотами таутомеров Уга показывает, что в 2,4-дигидрокси-таутомерах (5сс, 5тс, 5сг, 5тг) отсутствуют колебания с частотами в области $\sim 1800 \text{ см}^{-1}$, в таутомерах 2с, 2т отсутствуют колебания с частотами в области 1140 см^{-1} , а в таутомерах 3с, 3т, 4с, 4т нет колебаний с частотами в области $\sim 830 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, вторая прогрессия электронно-колебательного спектра (частота 0—0 перехода равна 30917 см^{-1}) может принадлежать одной из двух *цис*—*транс*-изомерных форм 1с или 1т. Поскольку в колебательном спектре таутомера 1т частота ко-

лебания 20, форма которого содержит изменение длины связи C₂O₈, выше частоты аналогичного колебания таутомера 1с на 20 см⁻¹ и проявляется в области 1319 см⁻¹, то можно сделать однозначный вывод о принадлежности второй прогрессии спектра к кето-енольному таутомеру 1с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом DFT в приближении B3LYP/6-311+G(d,p) рассчитана структура и колебательные спектры двенадцати таутомеров Ура 2-гидрокси,4-оксо-, 2-гидрокси,4-оксо- и 2,4-гидрокси форм. Рассмотрено влияние *цис*- и *транс*-изомерии на структуру таутомеров, а также на значения частот и интенсивностей колебательных полос поглощения.

Показано, что наиболее значительные изменения геометрических параметров при переходе от *цис*- к *транс*-изомерам происходят в области молекулярного фрагмента СОН — максимальное увеличение длины связи СО составляет ~0,02 Å, а изменение валентного угла СОН — ~5°.

Спектральные проявления изомерных превращений в одну из двенадцати таутомерных форм и *цис*—*транс*-изомерных превращений самих таутомеров характеризуются наличием, по крайней мере, полосы одного колебания, частота которого отличается от частоты аналогичного колебания исходного реагента на ~100—200 см⁻¹.

Интенсивности колебаний, форма которых определяется изменениями внешних углов гидроксильных групп ОН и длин связей СО, меняются с сильных на слабые (и наоборот) при *цис*—*транс*-изомерных превращениях.

Расчет и анализ колебательных спектров таутомеров Ура позволил однозначно определить принадлежность второй прогрессии электронно-колебательного спектра Ура к таутомеру 1с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зенгер В. Принципы структурной организации нуклеиновых кислот. — М.: Мир, 1987.
2. Кольцов А.И., Хейфец Г.М. // Успехи химии. — 1971. — **40**. — С. 1646 — 1674.
3. Elguero J., Marzin C., Katritzky A.R., Linda P. The tautomerism of heterocycles. — N. Y.: Academic Press, 1976. — P. 502 — 551.
4. Зефиоров Н.С., Трач С.С. // Журн. орг. химии. — 1976. — **12**. — С. 697 — 718.
5. Кереселидзе Дж.А., Заркуа Т.Ш., Кикалишвили Т.Дж. и др. // Успехи химии. — 2002. — **71**. — С. 1120 — 1131.
6. Becker R.S., Kogan G. // Photochem. Photobiol. — 1980. — **31**. — P. 5 — 12.
7. Lord R.C., Thomas G.J. // Spectrochim. Acta. — 1967. — **23A**. — P. 2551 — 2591.
8. Aamouche A., Ghomi M., Coulombeau C. et al. // J. Phys. Chem. — 1996. — **100**. — P. 5224 — 5234.
9. Nowak M.J., Szczepaniak K., Barski A., Shugar D. // Z. Naturforsch. — 1978. — **33C**. — S. 876 — 884.
10. Fujii M., Tamura T., Mikami N., Ito M. // Chem. Phys. Lett. — 1986. — **126**. — P. 583 — 587.
11. Tsuchiya Y., Tamura T., Fujii M., Ito M. // J. Phys. Chem. — 1988. — **92**. — P. 1760 — 1765.
12. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03. Gaussian Inc., Pittsburgh PA. — 2003.
13. Баранов В.И., Грибов Л.А. // Журн. прикл. спектроскоп. — 1989. — **51**. — С. 981 — 985.
14. Грибов Л.А. // Росс. хим. журн. — 2005. — **49**. — С. 137 — 142.
15. Элькин П.М., Эрман М.А., Пулин О.В. // Журн. прикл. спектроскоп. — 2006. — **73**. — С. 431 — 436.