

УДК 543.42+547.82

## О МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА ПРОТОНА В ИМИДАЗОЛЕ

© 2007 Г.Н. Тен<sup>1\*</sup>, Т.Г. Бурова<sup>1</sup>, В.И. Баранов<sup>2</sup><sup>1</sup>Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского<sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Статья поступила 26 июля 2006 г.

Проведен расчет и анализ силовых полей, плоских колебаний и относительных интенсивностей спектров РКР таутомеров имидазола N<sub>1</sub>H и N<sub>3</sub>H, катиона имидазолия и их модельных структур. Полученные результаты для изолированного состояния имидазола соответствуют механизму внутримолекулярного переноса протона.

**Ключевые слова:** имидазол, межмолекулярный и внутримолекулярный механизмы переноса протона, силовые поля, спектры РКР, расчет.

## ВВЕДЕНИЕ

Исследование колебательных спектров имидазола имеет большое значение, так как имидазольное кольцо входит в состав многих биологически важных соединений, таких как азотистые основания нуклеиновых кислот (аденин, гуанин), аминокислоты (гистидин) и др.

Наиболее важным свойством имидазола и некоторых его С-монозамещенных производных является их склонность к быстрым таутомерным превращениям в триадах цикла: —NH—C=N— ↔ —N=C—NH—. Как правило, перенос протона описывают в рамках межмолекулярного механизма такого процесса: например, образование олигомерных структур [1], ассоциатов [2, 3], а также стадийный процесс через образование димеров или тримеров [4, 5]. С помощью квантовохимических расчетов и спектров ЯМР <sup>13</sup>C было показано, что внутримолекулярный механизм энергетически невыгоден и затруднен стерически [6, 7].

В то же время имидазольное кольцо, являясь составной частью аденина и гуанина, определяет их таутомерные формы N<sub>7</sub>H и N<sub>9</sub>H, которые, как следует из ИК спектров, могут присутствовать в изолированном состоянии [8, 9] одновременно, что, в свою очередь, предполагает внутримолекулярный механизм переноса протона. Аналогичное явление характерно и для пурина, знание таутомерных форм которого важно при создании лекарственных препаратов генной терапии, например, для лечения острых нелимфоидных лейкозов у детей. Кроме того, исследование таутомерии имидазольного кольца пурина, аденина и гуанина в разных фазовых состояниях [10–12] может помочь в объяснении специфики образования водородно-связанных пар оснований нуклеиновых кислот (ОНК).

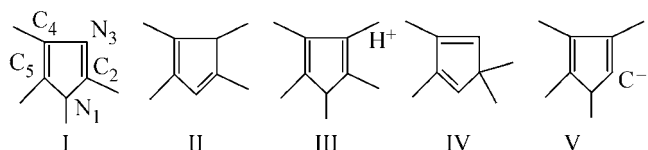
Целью данной работы является исследование возможности внутримолекулярного переноса протона в молекуле имидазола на основе анализа частот и интенсивностей полос поглощения колебательных и РКР спектров молекулярных структур имидазола и катиона имидазолия.

## АНАЛИЗ ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ

Колебательные спектры имидазола (таутомер Im—N<sub>1</sub>H (структура I), рис. 1) исследовали экспериментально и теоретически — изучены ИК и КР спектры в разных фазовых состояниях [13–16] и проведены квантомеханические расчеты с использованием полуэмпирических

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

Рис. 1. Молекулярные диаграммы таутомеров имидазола (I и II), катиона имидазолия (III) и модельных структур (IV и V)



[ 17—19 ] и неэмпирических методов [ 3, 20—22 ]. При этом первый вопрос при решении колебательной задачи заключался в выборе молекулярной структуры, в качестве которой использовали либо 9- (структура I), либо 10-атомную модель (структура III) [ 17, 18 ]. Такая неопределенность свидетельствует о сложности решаемой задачи, вызванной таутомерией имидазола ( $I \leftrightarrow II$ , см. рис. 1).

Трудность выбора молекулярной модели связана с тем, что, например, в растворе скорость таутомерного превращения  $Im-N_1H \leftrightarrow Im-N_3H$  настолько велика для временной шкалы спектроскопии ЯМР, что даже варьирование температуры раствора не приводит к получению новой информации [ 7 ] — во всех случаях в спектре наблюдается лишь усредненная картина. Это же явление отчетливо выражено и в спектрах ПМР имидазола, где содержится однопротонный сигнал при атоме  $C_2$  и двухпротонный сигнал при атомах  $C_4$  и  $C_5$ , т.е. обмен протонов NH-группы происходит с такой скоростью, что "смесь таутомеров" ведет себя в магнитном поле как индивидуальное соединение [ 23 ]. Поэтому для изучения особенностей таутомерного равновесия рассматривают более сложные имидазолы, например, в сочетании с пиридиновым циклом или растворы в концентрированной серной кислоте, что замедляет скорость процесса и позволяет обнаружить прототропный характер таутомерии [ 23 ]. Использование такой методики приводит, во-первых, к выводу о межмолекулярном процессе переноса протона, и во-вторых, к доказательству образования симметричного катиона имидазолия (структура III). Однако все эти экспериментальные работы проводили с растворами, т.е. в среде, где заведомо не исключена возможность межмолекулярного переноса протона в результате склонности имидазола к самоассоциации в виде димеров и полимеров [ 23 ].

Необходимо отметить, что ранее [ 6 ] был выполнен теоретический анализ возможности внутримолекулярной изомеризации имидазола. Методами МПДП и *ab initio* (GAUSSIAN-76) была определена потенциальная поверхность миграции атома Н по имидазольному кольцу с учетом косвенного переноса протона через  $C_2$  (см. рис. 1, структура IV). Согласно результатам расчета энергии эта структура на 10 ккал/моль менее устойчива, чем основная форма (см. рис. 1, структура I), однако барьер их взаимной перегруппировки превышает 50÷60 ккал/моль, что свидетельствует о невозможности молекулярной миграции атома Н. В то же время рассмотрение межмолекулярного механизма показало, что он может протекать через стадии образования протонированных и карбеновых форм.

Расчет структурных, электронных и энергетических характеристик методом AM1 также указывает на межмолекулярный (тримерный) механизм переноса протона [ 4 ]. Высокое значение энтальпии активации ( $\Delta H^\ddagger = 454,4$  кДж/моль) и низкое значение теплоты реакции ( $\Delta H = 3,8$  кДж/моль) являются основанием для предположения о туннельном переносе протона в тримере имидазола.

Теоретическое рассмотрение энергетического аспекта образования комплексов имидазол—вода (комбинированный метод AM1/T1P3P) [ 5 ] и имидазол—катион имидазолия (B3LYP/6-31+G\*\*) [ 3 ] также подтверждает возможность межмолекулярного переноса протона.

В то же время, как упоминалось выше, одновременное проявление таутомерных форм  $N_7H$  и  $N_9H$  аденина, пурина и гуанина в изолированном состоянии указывает на внутримолекулярный механизм переноса протона в имидазольном кольце.

Расчет параметров таутомерного равновесия для изолированных молекул пурина, аденина и гуанина, в которых одним из структурных колец является имидазольное, также подтверждает возможность внутримолекулярного переноса протона между положениями  $N_7H$  и  $N_9H$  (что по сути соответствует переносу протона между положениями  $N_1H$  и  $N_3H$  для имидазола). При этом детальное изучение механизма таутомерного процесса не проводили. Поскольку наличие

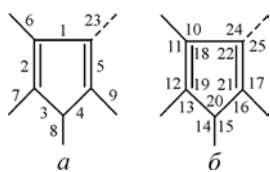


Рис. 2. Молекулярные диаграммы имидазола I (—) и катиона имидазолия III (---) с нумерацией длин связей (а) и валентных углов (б)

пиримидинового кольца в ОНК способствует лишь замедлению процесса переноса протона в имидазольном кольце, то в изолированном состоянии механизм процесса переноса протона в имидазоле и имидазольном кольце ОНК должен быть идентичным, т.е. внутримолекулярным.

Для исследования внутримолекулярного механизма необходимо использовать модель, воспроизводящую особенность динамики таутомерного перехода, связанную с высокой скоростью переноса протона и, как следствие этого, одновременным проявлением в эксперименте колебательных спектров обоих таутомеров имидазола (структуры I и II). Наиболее обоснованно использовать "усредненную во времени" модель смеси таутомеров I и II имидазола (IIIa) как индивидуального соединения, которая так же, как и катион имидазолия (III), является 10-атомной, но отличается от нее зарядом и распределением электронной плотности, что приводит к отличию силовых постоянных связей и углов, а также их взаимодействий для одинаковых структурных элементов в III и IIIa. Рассматриваемые при этом структуры таутомеров имидазола I и II, в отличие от IIIa, являются "фиксированными", или стационарными.

Поскольку молекулярная модель IIIa учитывает суть внутримолекулярного механизма переноса протона, то результаты расчета, выполненные с использованием этой модели, не должны зависеть от фазового состояния, т.е. совпадать для изолированного состояния и водного раствора. Кроме того, для исследования динамики внутримолекулярного механизма таутомерии нами были рассмотрены молекулярные модели, характеризующие наиболее вероятный путь перехода протона, а именно: от I к II через структуру IV, который отражает пошаговый внутримолекулярный механизм переноса протона от  $N_1$  к  $N_3$  через промежуточное присоединение протона к  $C_2$ .

Дополнительная модель V позволит определить, как влияет на колебательный спектр одновременное присутствие двух связей  $N_1H$  и  $N_3H$  в "усредненной модели" IIIa по сравнению со спектром "фиксированного" таутомера имидазола (модели I или II).

С другой стороны, поскольку перенос протона по межмолекулярному механизму происходит через образование и разрыв водородных связей  $N-H\dots N$ , то именно этот фактор является основным критерием как при формировании молекулярной модели (Ia), так и анализе колебательных спектров имидазола. Поэтому в основе модели Ia лежит та же молекулярная структура, что и для таутомера имидазола I, но учитывающая межмолекулярное взаимодействие посредством изменения силовых постоянных, участвующих в образовании водородных связей [24].

Изменения силовых постоянных, связанные с "усреднением" двух молекулярных структур таутомеров, аналогичны изменениям силовых постоянных при образовании водородной связи, так как процесс переноса протона по внутри- и межмолекулярному механизму в обоих случаях связан с разрывом связи  $N_1H$  и присоединением H к  $N_3$  (и наоборот). Поэтому ясно, что сделать обоснованный вывод о механизме переноса протона в имидазоле по расчету только частот нормальных колебаний нельзя. Однако такой расчет позволит интерпретировать нормальные колебания по их формам, выявить характерные отличия в положениях колебательных полос для различных молекулярных структур, что в совокупности с вычисленными значениями относительных интенсивностей можно будет рассматривать в качестве критерия механизма переноса протона в молекуле имидазола.

Расчет и анализ частот нормальных колебаний имидазола и его различных модельных структур проводили в несколько этапов. Молекулярные диаграммы имидазола I и катиона имидазолия III с нумерацией длин связей и валентных углов приведены на рис. 2.

Первый этап заключался в определении силового поля и частот нормальных колебаний имидазола для изолированного состояния. Исходное силовое поле выбирали на основе силовых постоянных молекулярной модели имидазола симметрии  $C_s$ , рассчитанных с использованием обобщенного валентно-силового поля [18]. Затем решали обратную колебательную задачу

Т а б л и ц а 1

Силловые постоянные ( $K$ ,  $10^6 \text{ см}^{-2}$ ) для плоских колебаний имидазола I и II

$K$	Значение	$K$	Значение	$K$	Значение	$K$	Значение	$K$	Значение	$K$	Значение
$K_1$	10,47	$K_{14}$	0,7	$K_{1,5}$	1,40	$K_{2,18}$	0,94	$K_{5,22}$	0,94	$K_{15,16}$	0,16
$K_2$	8,96	$K_{15}$	0,7	$K_{2,3}$	1,50	$K_{2,19}$	0,94	$K_{10,18}$	0,07	$K_{15,21}$	-0,06
$K_3$	9,54	$K_{16}$	0,7	$K_{2,4}$	0,35	$K_{3,13}$	0,26	$K_{10,22}$	-0,06	$K_{16,20}$	-0,06
$K_4$	10,49	$K_{17}$	0,7	$K_{2,5}$	0,40	$K_{3,14}$	0,25	$K_{11,12}$	0,12	$K_{16,21}$	0,07
$K_5$	11,38	$K_{18}$	3,29	$K_{3,4}$	1,31	$K_{3,19}$	0,94	$K_{11,18}$	0,07	$K_{17,21}$	0,07
$K_6$	8,96	$K_{19}$	3,31	$K_{3,5}$	-0,73	$K_{3,20}$	0,91	$K_{11,19}$	-0,06	$K_{17,22}$	-0,06
$K_7$	8,96	$K_{20}$	2,54	$K_{4,5}$	1,86	$K_{4,15}$	0,26	$K_{12,19}$	0,07	$K_{18,19}$	-0,06
$K_8$	8,40	$K_{21}$	2,86	$K_{1,10}$	0,34	$K_{4,16}$	0,26	$K_{13,14}$	0,12	$K_{18,22}$	-0,01
$K_9$	8,96	$K_{22}$	2,17	$K_{1,18}$	0,94	$K_{4,20}$	0,94	$K_{13,19}$	0,07	$K_{19,20}$	-0,01
$K_{10}$	0,65	$K_{1,2}$	1,50	$K_{1,22}$	0,92	$K_{4,21}$	0,89	$K_{13,20}$	-0,06	$K_{20,21}$	-0,01
$K_{11}$	0,65	$K_{1,3}$	-0,73	$K_{2,11}$	0,26	$K_{5,17}$	0,22	$K_{14,20}$	0,07	$K_{21,22}$	-0,01
$K_{12}$	0,7	$K_{1,4}$	-0,73	$K_{2,12}$	0,26	$K_{5,21}$	0,89	$K_{14,21}$	-0,06	$K_{20,22}$	-0,06
$K_{13}$	0,7										

Примечание:  $K_i$  — диагональные силловые постоянные,  $K_{ij}$  — силловые постоянные взаимодействия координат.

с применением экспериментальных значений частот, отвечающих ИК спектру изолированной молекулы имидазола (модель I) [13]. Значения полученных силловых постоянных и вычисленных частот плоских колебаний таутомеров имидазола I и II приведены в табл. 1 (при расчетах частот для I и II были использованы одинаковые силловые поля). Можно отметить хорошее согласие вычисленных частот с результатами расчета колебаний имидазола методом B3LYP/6-31+G\*\* [3].

Распределение потенциальной энергии (РПЭ) колебания по естественным координатам отражает вклад естественных координат в данное колебание и служит основой для его интерпретации. Из результатов расчета (табл. 2) видно, что большинство колебаний практически невозможно четко разделить на валентные и деформационные. Только два колебания с частотой 1213 и 1150  $\text{см}^{-1}$  (модель I) характеризуются, соответственно, деформационными смещениями СН-связей и колебаниями растяжения связей кольца.

При переходе от изолированного состояния имидазола к поликристаллическому в эксперименте наблюдается увеличение ряда частот нормальных колебаний от значений 1412, 1125, 1074 и 900  $\text{см}^{-1}$  до 1446, 1142, 1098 и 946  $\text{см}^{-1}$  (см. табл. 2). Как следует из расчета, эту особенность можно объяснить межмолекулярным взаимодействием имидазола I посредством атома  $\text{N}_3$ , поскольку форма всех этих колебаний определяется валентными колебаниями связей  $\text{C}_2\text{N}_3$  и  $\text{N}_3\text{C}_4$ , силловые постоянные которых должны быть больше при образовании водородной связи [24]. Аналогичный вывод можно сделать для таутомера II, у которого межмолекулярное взаимодействие посредством атома  $\text{N}_1$  связано с увеличением частот колебаний, форма которых определяется валентными колебаниями связей  $\text{C}_5\text{N}_1$  и  $\text{N}_1\text{C}_2$ . Наибольшее различие рассчитанных частот колебаний таутомеров I и II (около 40  $\text{см}^{-1}$ ) наблюдается для высокочастотного колебания, форма которого определяется валентными колебаниями связей  $\text{N}_1\text{C}_2$  и  $\text{N}_1\text{C}_5$  для таутомера I (частота 1508  $\text{см}^{-1}$ ) и  $\text{C}_2\text{N}_3$  и  $\text{N}_3\text{C}_4$  для таутомера II (1547  $\text{см}^{-1}$ ). Можно отметить, что данное колебание наиболее чувствительно к наличию "смеси" таутомеров I и II имидазола.

Второй этап расчетов состоял в исследовании влияния межмолекулярного взаимодействия на колебательные спектры имидазола. Экспериментально известно, что стабилизация имидазола в растворителе связана со свойством образовывать водородную связь, которая у имидазола выражена очень сильно и объясняет, например, его ассоциацию с образованием линейного полимера в некоторых растворителях [23]. Учет влияния среды через образование водородных

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные ( $\nu_s$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и вычисленные ( $\nu_p$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) значения частот плоских колебаний таутомеров имидазола I, II и модельной структуры Ia

$\nu_s^*$			$\nu_p$		Отнесение**	$\nu_p$ , Ia	Отнесение
[ 13 ]	[ 14 ]	[ 16 ]	I	II			
1518	1541	1553 1529	1508	1547	$\nu_{\text{N}_1\text{C}_5}$ (21), $\nu_{\text{N}_1\text{C}_2}$ (10), $\delta_{\text{N}_1\text{H}_8}$ (30)	1561	$\nu_{\text{N}_1\text{C}_5}$ (12), $\delta_{\text{N}_1\text{H}_8}$ (67)
1480	1485	1487	1464	1484	$\nu_{\text{N}_3\text{C}_4}$ (12), $\nu_{\text{N}_1\text{C}_2}$ (11), $\delta_{\text{C}_2\text{H}_9}$ (20)	1454	$\nu_{\text{N}_1\text{C}_2}$ (18), $\nu_{\text{N}_3\text{C}_4}$ (26), $\delta_{\text{C}_2\text{H}_9}$ (24)
1412	1446	1427	1419	1423	$\nu_{\text{N}_3\text{C}_4}$ (11), $\nu_{\text{C}_2\text{N}_3}$ (44), $\delta_{\text{C}_2\text{H}_9}$ (11)	1431	$\nu_{\text{C}_4\text{C}_5}$ (41), $\delta_{\text{C}_5\text{H}_7}$ (20)
1325	1324	1328	1345	1367	$\nu_{\text{C}_4\text{C}_5}$ (30), $\delta_{\text{C}_4\text{H}_6}$ (18), $\delta_{\text{C}_5\text{H}_7}$ (24)	1338	$\nu_{\text{N}_3\text{C}_4}$ (12), $\nu_{\text{C}_2\text{N}_3}$ (25), $\delta_{\text{C}_5\text{H}_7}$ (15)
1252	1261	1259	1265	1263	$\nu_{\text{N}_1\text{C}_2}$ (17), $\delta_{\text{C}_4\text{H}_6}$ (19), $\delta_{\text{N}_1\text{H}_8}$ (28)	1285	$\nu_{\text{N}_1\text{C}_2}$ (14), $\delta_{\text{C}_4\text{H}_6}$ (37)
1242	1242	1216	1213	1218	$\delta_{\text{C}_4\text{H}_6}$ (20), $\delta_{\text{C}_5\text{H}_7}$ (19), $\delta_{\text{C}_2\text{H}_9}$ (22), $\gamma_{\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_1}$ (10)	1209	$\delta_{\text{C}_5\text{H}_7}$ (26), $\delta_{\text{C}_2\text{H}_9}$ (24), $\gamma_{\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5}$ (10), $\gamma_{\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_1}$ (11)
1125	1142	1164 1137	1150	1149	$\nu_{\text{C}_4\text{C}_5}$ (15), $\nu_{\text{N}_1\text{C}_5}$ (13), $\nu_{\text{N}_1\text{C}_2}$ (11), $\nu_{\text{N}_3\text{C}_4}$ (17)	1141	$\nu_{\text{N}_3\text{C}_4}$ (33), $\nu_{\text{C}_4\text{C}_5}$ (27), $\nu_{\text{N}_1\text{C}_5}$ (14)
1074	1098	1100	1082	1079	$\nu_{\text{C}_4\text{C}_5}$ (24), $\nu_{\text{C}_2\text{N}_3}$ (20), $\delta_{\text{C}_2\text{H}_9}$ (14)	1095	$\nu_{\text{C}_4\text{C}_5}$ (10), $\nu_{\text{N}_1\text{C}_2}$ (26), $\nu_{\text{C}_2\text{N}_3}$ (16)
1056	1055	1070	1059	1042	$\nu_{\text{N}_1\text{C}_5}$ (10), $\nu_{\text{N}_1\text{C}_2}$ (14), $\delta_{\text{C}_5\text{H}_7}$ (36)	1057	$\nu_{\text{N}_1\text{C}_5}$ (13), $\nu_{\text{N}_3\text{C}_4}$ (12), $\delta_{\text{C}_4\text{H}_6}$ (17), $\delta_{\text{C}_2\text{H}_9}$ (21)
900	946	933	947	958	$\nu_{\text{N}_3\text{C}_4}$ (10), $\nu_{\text{N}_1\text{C}_5}$ (13), $\nu_{\text{N}_1\text{C}_2}$ (16), $\nu_{\text{C}_2\text{N}_3}$ (10), $\gamma_{\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5}$ (10), $\gamma_{\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_1}$ (10)	946	$\nu_{\text{N}_1\text{C}_5}$ (10), $\nu_{\text{C}_2\text{N}_3}$ (11), $\gamma_{\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5}$ (10), $\gamma_{\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_1}$ (12)
892	895	917	903	915	$\nu_{\text{C}_4\text{C}_5}$ (15), $\nu_{\text{N}_1\text{C}_5}$ (19), $\gamma_{\text{N}_1\text{C}_2\text{N}_3}$ (24), $\gamma_{\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4}$ (17)	913	$\nu_{\text{N}_1\text{C}_5}$ (14), $\nu_{\text{C}_2\text{N}_3}$ (10), $\gamma_{\text{N}_1\text{C}_2\text{N}_3}$ (21), $\gamma_{\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4}$ (22)

\* Экспериментальные частоты для разных фазовых состояний: изолированное [ 13 ], твердое [ 14 ] и раствор [ 16 ].

\*\* Отнесение приведено для таутомера I; в скобках указаны вклады (в процентах) деформации соответствующей координаты в РПЭ данного колебания (вклады менее 10 % не указаны).

связей позволит, во-первых, приблизить проводимые расчеты к экспериментальным условиям (спектры РКР, расчет которых приведен ниже, получены в растворе) и, во-вторых, оценить модель межмолекулярного переноса протона в имидазоле. Количественные изменения силовых постоянных связей и валентных углов фрагмента молекулы, участвующего в образовании водородной связи, были определены нами ранее при учете влияния водородных связей на ИК спектры ОНК [ 24 ]. На основе этих оценок для структурной модели Ia были определены силовые поля (табл. 3), рассчитаны частоты нормальных плоских колебаний и проведена их интерпретация (см. табл. 2).

Для модели Ia, как и в случае I, наблюдается сильное смешение естественных координат в формах колебаний, что затрудняет определение типов колебаний по форме, а позволяет говорить лишь о преимущественном проявлении в них смещений отдельных координат. Например,

Т а б л и ц а 3

Силловые постоянные ( $K$ ,  $10^6 \text{ см}^{-2}$ ) для плоских колебаний структур Ia, III и IIIa, отличающиеся от имидазола I (II)

$K$	Ia	III	IIIa	$K$	Ia	III	IIIa	$K$	Ia	III	IIIa
$K_1$	9,49	12,89	10,90	$K_{10}, K_{11}$	0,70	0,40	0,74	$K_{19}$	3,31 2,91	2,70	3,10
$K_2$	10,56	12,66	11,68	$K_{12}, K_{13}$	0,70	0,50	0,74	$K_{20}$	2,54 3,14	3,10	1,80
$K_3$	9,54	11,05	10,04	$K_{14}, K_{15}$	0,8	0,70	0,70	$K_{21}$	2,86	1,50	2,50
$K_4$	9,49	11,01	11,01	$K_{16}, K_{17}$	0,7	0,85	0,70	$K_{22}$	2,17 3,17	3,10	1,80
$K_5$	9,38	12,92	11,38	$K_{18}$	3,29 2,29	2,80	3,10	$K_{23}$		8,80	8,80
								$K_{24}, K_{25}$		0,70	0,70

колебание с частотой  $1431 \text{ см}^{-1}$  характеризуется, главным образом, растяжением связи  $C_4=C_5$ , а колебание с частотой  $1285 \text{ см}^{-1}$  — растяжением связей, прилежащих к атому  $C_2$ , и изменением углов при атоме  $C_4$ . Как и для I, в рассчитанном спектре Ia имеются два колебания с частотой  $1209$  и  $1141 \text{ см}^{-1}$ , первое из которых характеризует деформационные колебания, а второе — колебания растяжения связей кольца. Кроме этого, имеется еще одно колебание с частотой  $1095 \text{ см}^{-1}$ , форма которого также отвечает только валентным колебаниям имидазольного кольца.

Сравнение отнесений для изолированной молекулы имидазола I и его модельной структуры Ia, учитывающей водородные связи, показывает, что их колебательные спектры и по частотам, и по отнесению очень похожи, хотя количественные значения вкладов естественных координат в РПЭ для аналогичных колебаний различны, что, естественно, должно привести к разной интенсивности в спектрах РКР соответствующих полос (см. ниже). Например, колебания с частотами  $1462$  и  $1454 \text{ см}^{-1}$  (для I и Ia) имеют вклады  $\nu N_3 C_4$ ,  $\nu N_1 C_2$  в РПЭ, равные  $12$ ,  $11$  % и  $26$ ,  $18$  % соответственно.

Учет образования водородных связей для I приводит к повышению наиболее высокочастотной полосы поглощения от  $1508$  до  $1561 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому данное колебание, хотя и является наиболее чувствительным к "смеси" таутомеров I и II, как отмечалось выше, может характеризовать наличие обоих таутомеров только в случае присутствия в спектре обеих частот.

В данном расчете как для изолированной молекулы имидазола, так и с учетом образования водородных связей не воспроизводится колебание с частотой  $1137 \text{ см}^{-1}$ , которое имеется в экспериментальном спектре РКР имидазола [16], что, по-видимому, связано с недостатком используемой модели, соответствующей межмолекулярному механизму. Необходимо отметить, что согласно экспериментальным данным в водном растворе в имидазоле наблюдается замедление таутомерного переноса протона. Поэтому проявление колебания с частотой  $1137 \text{ см}^{-1}$  в водном растворе по сравнению с изолированной матрицей и твердым состоянием, где данное колебание отсутствует, может быть связано с внутримолекулярным процессом переноса протона.

Для рассмотрения внутримолекулярного механизма переноса протона на третьем этапе были рассчитаны силловые поля и частоты колебаний для катиона имидазолия (III) и "усредненной по времени" молекулярной модели IIIa, представляющей "смесь" таутомеров имидазола.

По сравнению с силовым полем имидазола, которое было взято в качестве начального, для катиона имидазолия III были увеличены силловые постоянные связей (см. табл. 2) в соответствии со значениями, приведенными в работе [17], где методом валентно-оптической теории были рассчитаны частоты 10-атомной модели молекулы имидазола симметрии  $C_{2v}$ . При этом стабилизация связей кольца приводит к ослаблению их взаимодействия со связями  $C_4H$  и  $C_5H$ , что выражается в достаточно сильном понижении значений силовых постоянных валентных углов  $K_{10}, K_{11}$  до  $0,4 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$  и  $K_{12}, K_{13}$  до  $0,5 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ . Аналогичная особенность наблюдается и в силовом поле имидазола, но она выражена слабее (см. табл. 2). Можно предположить, что атомы  $C_4$  и  $C_5$  будут активны при замещениях разного рода.

Как видно из табл. 4, колебания катиона имидазолия в отличие от имидазола I имеют совершенно другую интерпретацию и более характеристичны по форме. Так, колебание с частотой

Т а б л и ц а 4

Экспериментальные ( $\nu_3$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и вычисленные ( $\nu_p$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) значения частот плоских колебаний катиона имидазолия III, "смеси таутомеров" IIIa и модельных структур IV и V

$\nu_3^*$ [16]	$\nu_p$		$\nu_3$					$\nu_p$	
	III	Отнесение	[17]	[16]	IIIa	IV	V	Отнесение**	
1559	1570	$\nu_{\text{C}_2\text{N}_3}$ (44), $\delta_{\text{N}_3\text{H}_{10}}$ (36)	1580	1553	1568				$\nu_{\text{N}_1\text{C}_5}$ (21), $\delta_{\text{C}_5\text{H}_7}$ (40), $\delta_{\text{N}_1\text{H}_8}$ (16)
1528	1538	$\nu_{\text{N}_1\text{C}_2}$ (19), $\delta_{\text{N}_1\text{H}_8}$ (28)	1548	1529	1530	1535	1521		$\nu_{\text{N}_1\text{C}_2}$ (20), $\delta_{\text{C}_5\text{H}_7}$ (14), $\delta_{\text{N}_1\text{H}_8}$ (33)
1454	1472	$\nu_{\text{C}_4\text{C}_5}$ (77)	1480	1487	1497	1476	1496		$\nu_{\text{N}_3\text{C}_4}$ (25), $\nu_{\text{C}_4\text{C}_5}$ (31), $\delta_{\text{C}_4\text{H}_6}$ (19)
1421	1453	$\nu_{\text{N}_3\text{C}_4}$ (25), $\nu_{\text{N}_1\text{C}_5}$ (13), $\delta_{\text{N}_1\text{H}_8}$ (18)	1455	1427	1421	1469	1450		$\nu_{\text{N}_1\text{C}_2}$ (10), $\nu_{\text{C}_2\text{N}_3}$ (47), $\delta_{\text{C}_2\text{H}_9}$ (23)
1324	1306	$\nu_{\text{N}_1\text{C}_5}$ (16), $\delta_{\text{N}_1\text{H}_8}$ (29), $\delta_{\text{N}_3\text{H}_{10}}$ (21)	1329	1328	1306	1318	1317		$\nu_{\text{N}_1\text{C}_2}$ (17), $\delta_{\text{C}_4\text{H}_6}$ (19), $\delta_{\text{N}_1\text{H}_8}$ (28)
1256	1258	$\nu_{\text{N}_1\text{C}_2}$ (20), $\delta_{\text{C}_2\text{H}_9}$ (33)	1263	1259	1289	1270	1259		$\nu_{\text{C}_4\text{C}_5}$ (24), $\delta_{\text{C}_5\text{H}_7}$ (26)
1216	1207	$\nu_{\text{N}_3\text{C}_4}$ (20), $\nu_{\text{N}_1\text{C}_2}$ (15), $\nu_{\text{N}_1\text{C}_5}$ (11), $\nu_{\text{N}_1\text{C}_2}$ (11), $\delta_{\text{C}_4\text{H}_6}$ (27), $\delta_{\text{C}_5\text{H}_7}$ (24)	—	1216	1209	—	1195		$\nu_{\text{C}_4\text{C}_5}$ (10), $\delta_{\text{C}_4\text{H}_6}$ (37), $\delta_{\text{C}_2\text{H}_9}$ (19)
1142	1161	$\nu_{\text{N}_3\text{C}_4}$ (15), $\nu_{\text{N}_1\text{C}_5}$ (34), $\delta_{\text{N}_3\text{H}_{10}}$ (21)	1148	1164	1146	1173	1155		$\nu_{\text{N}_3\text{C}_4}$ (11), $\nu_{\text{N}_1\text{C}_5}$ (12), $\nu_{\text{N}_1\text{C}_2}$ (11), $\nu_{\text{C}_2\text{N}_3}$ (10), $\delta_{\text{C}_4\text{H}_6}$ (17)
				1137	—	1124	—		
			1110	1100	1096		1094		$\nu_{\text{N}_1\text{C}_2}$ (27), $\delta_{\text{C}_2\text{H}_9}$ (19), $\delta_{\text{N}_3\text{H}_{10}}$ (19)
1073	1077	$\nu_{\text{N}_1\text{C}_2}$ (18), $\delta_{\text{C}_5\text{H}_7}$ (44)	1055	1070	1049	1083	1080		$\nu_{\text{N}_1\text{C}_5}$ (10), $\nu_{\text{C}_2\text{N}_3}$ (11), $\delta_{\text{C}_2\text{H}_9}$ (14), $\delta_{\text{N}_3\text{H}_{10}}$ (30)
—	998	$\delta_{\text{C}_4\text{H}_6}$ (77)	938	933	918	934	905		$\nu_{\text{N}_3\text{C}_4}$ (10), $\nu_{\text{N}_1\text{C}_5}$ (14), $\nu_{\text{N}_1\text{C}_2}$ (10), $\nu_{\text{C}_2\text{N}_3}$ (10), $\gamma_{\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5}$ (18), $\gamma_{\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_1}$ (17)
—	956	$\gamma_{\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5}$ (25), $\gamma_{\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_1}$ (17)	900	917	—	891	—		
920	941	$\gamma_{\text{N}_1\text{C}_2\text{N}_3}$ (23), $\gamma_{\text{N}_1\text{C}_2\text{N}_3}$ (26), $\gamma_{\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4}$ (16)	844		854	788	841		$\gamma_{\text{C}_5\text{N}_1\text{C}_2}$ (17), $\gamma_{\text{N}_1\text{C}_2\text{N}_3}$ (33), $\gamma_{\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4}$ (14)

\* Экспериментальные частоты для разных фазовых состояний: твердое [17] и раствор [16].

\*\* Отнесение приведено для таутомера IIIa; в скобках указаны вклады (в процентах) деформации соответствующей координаты в РПЭ данного колебания (вклады менее 10 % не указаны).

той  $1472 \text{ см}^{-1}$  является валентным колебанием связи  $\text{C}_4\text{C}_5$ , колебание с частотой  $1207 \text{ см}^{-1}$  — валентным колебанием кольца, а колебание  $998 \text{ см}^{-1}$  отвечает деформационным колебаниям  $\delta_{\text{C}_4\text{H}_6}$ .

Для "смеси таутомеров" (модель IIIa) силовые постоянные связей кольца были уменьшены по сравнению с III аналогично случаю перехода от имидазола I к его модельной структуре Ia. Были уменьшены и силовые постоянные внутренних углов при атомах азота  $\text{N}_1$  и  $\text{N}_3$ , что связано с особенностями модельной структуры IIIa: предполагается выравнивание электронной плотности в области  $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ , и в то же время учитываются результаты расчета силового поля имидазола, где силовая постоянная угла  $\text{N}_1\text{C}_2\text{N}_3$  больше силовых постоянных углов  $\text{C}_5\text{N}_1\text{C}_2$  и  $\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4$ , что соответствует динамике процесса таутомерии.

Для IIIa так же, как и в случае имидазола I и его модельной структуры Ia, наблюдается сильное смешение колебаний, не позволяющее провести их разделение на валентные и деформационные. При этом только два из них можно интерпретировать более определенно — это

колебание с частотой  $1209\text{ см}^{-1}$  как деформационное колебание  $\delta\text{CH}$  и с частотой  $1146\text{ см}^{-1}$  как валентное колебание связей кольца.

Следующий шаг заключался в анализе структур IV и V. Частоты плоских колебаний для молекулярных структур IV и V, дающие дополнительную информацию при анализе механизма переноса протона, получены на основе исходного силового поля имидазола, в котором были изменены (добавлены для IV или исключены для V) силовые постоянные только для тех структурных элементов, в которых произошли изменения по сравнению с имидазолом. При этом использовали свойство переносимости силовых постоянных. Можно отметить, что наиболее характерные изменения для обеих структур произошли в области  $1050\text{—}1250\text{ см}^{-1}$ , например, для структуры IV эти изменения связаны с появлением колебания с частотой  $1124\text{ см}^{-1}$ , форма которого обусловлена валентным колебанием кольца. Кроме того, в данной области частот наиболее сильно изменилась форма колебаний по сравнению с IIIa: так, например, форма колебания с частотой  $1173\text{ см}^{-1}$  для структуры IV стала определяться, главным образом, растяжением связи  $\text{C}_4\text{C}_5$ , так же как и колебания с частотой  $1259\text{ см}^{-1}$  (структура V), в отличие от "смеси" IIIa, где данная форма характерна для колебания  $1289\text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, анализ нормальных колебаний молекулярных структур I—V показал, что вычисленные значения частот структуры Ia, учитывающей межмолекулярное взаимодействие, и "смеси таутомеров" (структура IIIa), характеризующей внутримолекулярный механизм переноса протона, практически совпадают и между собой, и с экспериментальными. Исключением является одно колебание, экспериментальное значение частоты которого равно  $1137\text{ см}^{-1}$ . В то же время в расчете молекулярной структуры IV, связанной с внутримолекулярным процессом переноса протона в имидазоле, присутствует колебание с частотой  $1124\text{ см}^{-1}$ .

Очевидно, что для определения механизма переноса протона одного частотного анализа оказывается недостаточно; необходима дополнительная информация об интенсивностях. Она может быть получена из расчета спектров РКР. Преимущество спектров РКР по сравнению с ИК обусловлено как наличием соответствующих экспериментальных данных [16], так и высокой чувствительностью метода РКР к малым количествам вещества, что крайне важно при анализе таутомерного состава ОНК, для которых содержание отдельных таутомерных форм может быть малым. Кроме того, вода, используемая в качестве растворителя [16], не только замедляет процесс таутомеризации в имидазоле, что позволяет изучать особенности механизма переноса протона, но и соответствует естественной среде аденина и гуанина, для которых важно знать механизм образования редких таутомерных форм, приводящих к мутационным процессам в ДНК.

Поскольку воспроизведение экспериментальных интенсивностей возможно лишь при выборе структурных и силовых моделей, которые правильно отражают механизм переноса протона, то расчет спектров РКР является дополнительным критерием правильности выполненного выше расчета частот нормальных колебаний структур I—V.

#### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В СПЕКТРАХ РКР

Расчет распределения интенсивностей в спектрах РКР имидазола проводили с использованием квантовомеханического метода [25], ранее примененного при исследовании спектров ОНК [26—28], а также ряда других циклических молекул [29].

Метод позволяет проводить прямые расчеты относительных интенсивностей линий в спектрах РКР многоатомных молекул с учетом эффекта Герцберга—Теллера, частотного эффекта и эффекта Душинского, а также вкладов в величину компонент тензора рассеяния соседних к резонансному возбужденных электронных состояний (ВЭС). Были проведены расчеты спектров РКР имидазола (I), катиона имидазолия (III), а также модельных структур Ia, IIIa, IV, V. Поскольку наиболее полные экспериментальные данные по спектрам РКР имидазола [16] были получены при длинах волн возбуждающего излучения 229, 218 и 200 нм, то расчеты проводили именно для этих спектров.

В случае имидазола (структура I) возбуждающее излучение с длиной волны 229 нм является предрезонансным, а с 218 нм — резонансным с переходом в первое ВЭС; с длиной волны



Рассчитанные и экспериментальные [ 16 ] значения частот ( $\nu_p$ ,  $\nu_s$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и относительных интенсивностей ( $I_p$ ,  $I_s$ ) линий в спектре РКР имидазола I и модельных структур IIIa, IV и V

		I						IV		V		IIIa
$\nu_s$	$\nu_p$	$\lambda_b = 229 \text{ нм}$		$\lambda_b = 218 \text{ нм}$		$\lambda_b = 200 \text{ нм}$						
		$I_s$	$I_p$	$I_s$	$I_p$	$I_s$	$I_p$	$\nu_p$	$I_p$	$\nu_p$	$I_p$	$I_p$
1529	1508	0,11	0	0,17	0,01	0,37	0,01	1535	0,28	1521	0,04	0,01
1487	1464	0,17	0,03	0,29	0,04	0,47	0	1476	0,03	1496	0,10	0,31
1427	1419	0,44	0,37	0,64	0,38	0,75	0,30	1469	0,69	1450	0,26	0,59
1328	1345	0,72	0,03	0,72	0,05	0,56	0,09	1318	0,09	1317	0,01	0,44
1259	1265	1,0	0,34	1,0	0,34	1,0	0,25	1270	0,46	1259	1,0	1,0
1216	1213	0,06	0,22	0,21	0,19	0,28	0,04			1185	0,08	0,33
1164	1150	0,44	1,0	0,45	1,0	0,70	1,0	1173	0,64	1125	0	0,74
1137	—	0,17	—	0,22	—	0,56	—	1124	1,0			
1100	1082	0	0,08	0	0,10	0,28				1094	0,37	0,17
1070	1059	0	0,09	0,16	0,11	0,33	0	1083	0,07	1080	0,10	0,39
933	947	0,28	0,20	0,31	0,22	0,37	0,08	934	0,05	905	0	0,29
917	903	0,06	0,16	0,16	0,17	0,23	0,06	891	0,12	841	0,35	0,27
								788	0,05			

200 нм — резонансным с переходом во второе ВЭС. Несмотря на резонансный характер спектров, при расчетах распределения интенсивностей учитывали вклады первых пяти ВЭС в величину компонент тензора рассеяния. Это объясняется тем, что вклад возбужденного электронного состояния в величину компонент тензора рассеяния определяется не только близостью энергии перехода в данное состояние к энергии возбуждающего излучения, но и значениями сил осцилляторов соответствующих переходов и особенностями электронно-колебательного взаимодействия. Наиболее существенными являются вклады первых трех ВЭС, причем вклад третьего ВЭС оказался сопоставимым с вкладом "резонансного" электронного состояния. Вклады четвертого и пятого ВЭС не столь значительны, и пренебрежение ими вполне допустимо.

Результаты расчета распределения интенсивностей в спектрах РКР имидазола I и экспериментальные данные [ 16 ] приведены в табл. 5. Видно, что их соответствие нельзя считать удовлетворительным, так как основные закономерности распределения интенсивности в экспериментальных спектрах не воспроизводятся в расчете.

Расчет для молекулярной структуры Ia и "смеси таутомеров" (структура IIIa) в целом дает хорошее согласие с экспериментом; правильно воспроизводятся основные особенности спектра, хотя интенсивности линий с частотами 1529, 1328 и 933  $\text{см}^{-1}$  для Ia несколько занижены (табл. 6), т.е., как и в случае частот, относительные интенсивности для структуры Ia, учитывающей межмолекулярное взаимодействие, и "смеси таутомеров" (структура IIIa), характеризующей внутримолекулярный процесс, не содержат отличительных признаков механизма переноса протона в имидазоле. Тем не менее, результаты расчетов относительных интенсивностей для Ia и IIIa очень важны, поскольку они хотя и не дали ответа, по какому механизму (межмолекулярному или внутримолекулярному) происходит перенос протона в имидазоле, но с помощью выбранных молекулярных моделей спектрально подтвердили сам факт этого переноса.

Для определения механизма переноса протона необходимо выяснить причину неудовлетворительного согласия расчета с экспериментом для молекулы имидазола I. Ясно, что основной недостаток этого расчета связан с тем, что он не учитывает механизм таутомерного превращения. Если предположить, что механизм является внутримолекулярным, то необходимо провести расчет относительных интенсивностей спектра РКР для структуры IV, а также для структуры V, дающей дополнительные сведения о распределении интенсивностей за счет переноса протона (см. табл. 5).

Т а б л и ц а 6

Рассчитанные и экспериментальные [ 16 ] значения частот ( $\nu_p$ ,  $\nu_z$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и относительных интенсивностей ( $I_p$ ,  $I_z$ ) линий в спектре РКР имидазола Ia, "смеси таутомеров" IIIa и катиона имидазолия III

$\nu_z$	$\nu_p$		$\lambda_b = 229 \text{ нм}$			$\lambda_b = 218 \text{ нм}$			$\lambda_b = 200 \text{ нм}$			$\lambda_b = 218 \text{ нм}; \text{ III}$			
			$I_z$	$I_p$		$I_z$	$I_p$		$I_z$	$I_p$		$\nu_z$	$\nu_p$	$I_z$	$I_p$
	Ia	IIIa		Ia	IIIa		Ia	IIIa		Ia	IIIa				
1553		1568	0		0,09	0		0,10	0,33		0,20	1559	1570	0	0,08
1529	1561	1530	0,11	0,09	0,04	0,17	0,08	0,06	0,37	0,08	0,01	1528	1558	0,12	0,19
1487	1454	1497	0,17	0,16	0,15	0,29	0,19	0,18	0,47	0,36	0,31	1454	1472	1,00	1,00
1427	1431	1421	0,44	0,36	0,40	0,64	0,51	0,47	0,75	0,69	0,59	1421	1453	0,16	0,23
1328	1338	1306	0,72	0,31	0,61	0,72	0,29	0,63	0,56	0,21	0,44	1324	1286	0	0,11
1259	1285	1289	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1256	1228	0,20	0,36
1216	1209	1209	0,06	0,17	0,37	0,21	0,20	0,40	0,28	0,24	0,33	1216	1207	0,74	0,79
1164	1141	1146	0,44	0,65	0,55	0,45	0,78	0,58	0,70	0,87	0,74	1142	1161	0,15	0,24
1137			0,17		—	0,22		—	0,56		—				
1100	1095	1096	0	0	0,01	0	0	0,03	0,28	0,16	0,17	1073	1077	0,13	0,11
1070	1057	1049	0	0,20	0,26	0,16	0,21	0,19	0,33	0,25	0,39		998		0,11
933	946	918	0,28	0,11	0,11	0,31	0,12	0,12	0,37	0,11	0,29		956		0,05
917	913	854	0,06	0,25	0,19	0,16	0,29	0,19	0,23	0,26	0,27	920	941	0,18	0,15

Для молекулярной структуры IV все рассматриваемые длины волн возбуждающего излучения являются предрезонансными со вторым ВЭС. Наименьшая разность длин волн возбуждающего излучения и перехода 0—0 отмечается при  $\lambda_b = 200 \text{ нм}$ , поэтому расчет спектра РКР был проведен именно для этого случая. При расчете учитывали вклад первого, третьего и четвертого ВЭС в величину компонент тензора рассеяния, что объясняется близостью энергий состояний и значительной величиной компонент переходного дипольного момента. Результаты расчета показывают четыре интенсивные полосы, одна из которых, а именно полоса колебательной компоненты с частотой  $1124 \text{ см}^{-1}$  (ей соответствует экспериментальная частота  $1137 \text{ см}^{-1}$ ), в теоретическом спектре имидазола вообще отсутствует, но наблюдается в эксперименте, т.е. эта полоса является характерным признаком присутствия промежуточной структуры IV (см. табл. 5).

Для молекулярной структуры V в теоретическом спектре правильно воспроизводится относительная интенсивность наиболее сильной в экспериментальном спектре РКР имидазола полосы с частотой  $1259 \text{ см}^{-1}$  (см. табл. 5), форма которой отвечает (см. выше) валентному колебанию связи  $\text{C}_4\text{C}_5$ , что также является характерным в случае быстрого переноса протона и формального "модельного фиксирования" двух связей NH в имидазольном кольце (см. табл. 5).

Сравнение экспериментального распределения интенсивностей в спектре РКР имидазола I с теоретическим для структур IV и IIIa показывает, что суммарная интенсивность соответствующих спектральных полос для IV и IIIa полностью согласуется с экспериментом. Это является прямым спектральным указанием на то, что в имидазоле перенос протона осуществляется по внутримолекулярному механизму.

Важным критерием корректности проведенных вычислений и, как следствие этого, сделанных выводов относительно механизма переноса протона в имидазоле является сравнение теоретического и экспериментального спектров РКР катиона имидазолия (структура III). Экспериментальные данные имеются только для длины волны возбуждающего излучения 218 нм. Такое возбуждение является предрезонансным со вторым ВЭС. В расчете учитывали вклад пяти ВЭС, из которых, как показали результаты, основной вклад в величину компонент тензора рассеяния дают первые три ВЭС. Экспериментальный спектр катиона имидазолия III значительно отличается от спектра имидазола I и имеет две сильные линии с частотами 1454

и  $1216\text{ см}^{-1}$  [ 16 ], которые воспроизводятся в расчете также как самые интенсивные. Отметим, что в спектре РКР катиона имидазолия отсутствует линия с частотой  $1137\text{ см}^{-1}$ . В целом теоретический спектр удовлетворительно согласуется с экспериментальным (см. табл. 6).

Таким образом, расчет относительных интенсивностей спектров РКР показал, что в водном растворе возможен перенос протона как по межмолекулярному (структура Ia), так и внутримолекулярному механизму (структуры IIIa и IV). Данный вывод подтверждается хорошим согласием вычисленных и экспериментальных спектров РКР. В связи с этим можно считать, что для изолированных молекул перенос протона при таутомеризации происходит по внутримолекулярному механизму.

### ВЫВОДЫ

Моделирование колебательного спектра имидазола показало, что целый ряд существенных особенностей (в частности, невозможность колебания с частотой  $1137\text{ см}^{-1}$ , неудовлетворительное согласие с экспериментом относительных интенсивностей для большинства линий спектра РКР) не может быть описан с использованием только модели таутомера имидазола I.

Уточнение моделей в предположении о возможности внутримолекулярного механизма (IIIa и IV), основанном на экспериментальных данных о быстрых таутомерных превращениях и как наиболее вероятном в этом случае пошаговом переносе протона последовательно от  $N_1$  к  $C_2$ , а затем к  $N_3$ , позволило воспроизвести эти спектральные закономерности. В целом достигается хорошее качественное и количественное согласие теории с экспериментом по частотам колебаний и относительным интенсивностям спектров РКР. Это свидетельствует об адекватности уточненных моделей реальной структуре имидазола в соответствующих экспериментальных условиях и, в целом, позволяет утверждать, что в имидазоле возможен перенос протона по внутримолекулярному механизму.

Кроме этого, использование модели, учитывающей взаимодействие со средой через образование водородной связи (модель Ia), подтвердило возможность реализации межмолекулярного механизма образования таутомеров в водном растворе, но наряду с внутримолекулярным.

Результаты анализа, с учетом полученных ранее данных для урацила, его 2,4-тиозамещенных, а также 5-галогензамещенных урацила [ 24, 30, 31 ], показывают эффективность использования методов ИК и РКР спектроскопии при анализе природы процессов таутомеризации в сложных, в частности, биологически активных соединениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (№ НШ-5203.2006.3).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zimmermann H. // Z. Electrochim. – 1961. – **65**. – S. 821 – 840.
2. Тетерин Ю.А., Николенко Л.Н. // Докл. АН СССР. – 1973. – **210**. – С. 1382 – 1385.
3. Tataru W., Wojcik M.J., Lindgren J., Probst M.J. // Phys. Chem. – 2003. – **107A**. – P. 7827 – 7831.
4. Кикалишвили Т.Дж., Кереселидзе Дж.А. // Химия гетероцикл. соед. – 2002. – № 9. – С. 1225 – 1227.
5. Li G.-S., Martins-Costa M.T.C., Millot C., Ruiz-Lopez M.F. // Chem. Phys. Lett. – 1998. – **297**. – P. 38 – 44.
6. Борисов Ю.А., Воробьева Н.П., Абронин И.А., Коломиец А.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1988. – № 12. – С. 2779 – 2783.
7. Федоров Л.А., Саварино П., Вускарди Г. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. – 1992. – № 2. – С. 299 – 308.
8. Wiorcikiewicz-Kuczera J., Karplus M. // J. Amer. Chem. Soc. – 1990. – **112**. – P. 5324 – 5340.
9. Nowak M.J., Rostkowska H., Lapinski L. et al. // J. Phys. Chem. – 1994. – **98**. – P. 2813 – 2825.
10. Majoube M., Millie Ph., Chinsky L. et al. // J. Mol. Struct. – 1995. – **355**. – P. 147 – 158.
11. Broo A., Holmen A. // Chem. Phys. – 1996. – **211**. – P. 147 – 161.
12. Тен Г.Н., Бурова Т.Г., Баранов В.И. // Изв. вузов. Физика. – 2004. – № 6. – С. 47 – 59.
13. King S.T. // J. Phys. Chem. – 1970. – **74**, N 10. – P. 2133 – 2138.
14. Bellocq A.-M., Perchard C., Novak A., Josier M.-L. // Chim. Phys. Phys. Chim. Biol. – 1965. – **62**. – P. 1334 – 1343.
15. Majoube M., Millie Ph., Vergoten G. // J. Mol. Struct. – 1995. – **344**. – P. 21 – 36.
16. Caswell D.S., Spiro T.G. // J. Amer. Chem. Soc. – 1986. – **108**. – P. 6470 – 6477.

17. Осипов О.А., Шейнкер В.Н., Мовшиович Д.Я. и др. // Журн. общ. химии. – 1972. – **42**. – С. 2733 – 2736.
18. Канаскова Ю.Д., Гарбузова И.А., Пентин Ю.А., Сухоруков Б.И. // Оптика и спектроскоп. – 1970. – **29**. – С. 511 – 515.
19. Stepanian S.G., Sheina G.G., Radchenko E.D., Blagoi Yu.P. // J. Mol. Struct. – 1985. – **131**. – P. 333 – 346.
20. Van Bael M.K., Smets J., Schoone K. et al. // Phys. Chem. – 1997. – **101A**. – P. 2397 – 2413.
21. Loeffen P.W., Pettifer R.F., Fillaux F., Kearley G.J. // J. Chem. Phys. – 1995. – **103**. – P. 8444 – 8455.
22. Hasegawa K., Ono T., Noguchi T. // J. Phys. Chem. – 2000. – **104B**. – P. 4253 – 4265.
23. *Общая органическая химия* / Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. Т. 8. Азотсодержащие гетероциклы. / Под ред. П.Г. Сэммса. – Пер. с англ. / Под ред. Н.К. Кочеткова. – М.: Химия, 1985.
24. Тен Г.Н., Бурова Т.Г., Баранов В.И. // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**. – С. 666 – 676.
25. Приютов М.В., Бурова Т.Г. // Оптика и спектроскоп. – 1988. – **64**. – С. 182 – 185.
26. Бурова Т.Г., Тен Г.Н., Кучерова В.В. // Там же. – 2004. – **97**. – С. 768 – 771.
27. Бурова Т.Г., Тен Г.Н., Кучерова В.В. // Там же. – С. 1 – 4.
28. Бурова Т.Г., Тен Г.Н., Анашкин А.А. // Там же. – 2005. – **99**. – С. 737 – 741.
29. Бурова Т.Г. // Журн. структур. химии. – 1995. – **36**. – С. 304 – 309.
30. Тен Г.Н., Бурова Т.Г., Баранов В.И. // Журн. приклад. спектроскоп. – 2006. – **73**. – С. 437 – 442.
31. Тен Г.Н., Бурова Т.Г., Баранов В.И. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 482 – 490.