

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 *ππ**-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 $1c, 4c, 5cc, 5tc, 1t, 4t, 5ct, 5tt, 2c, 3c, 3t, 2t$. 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

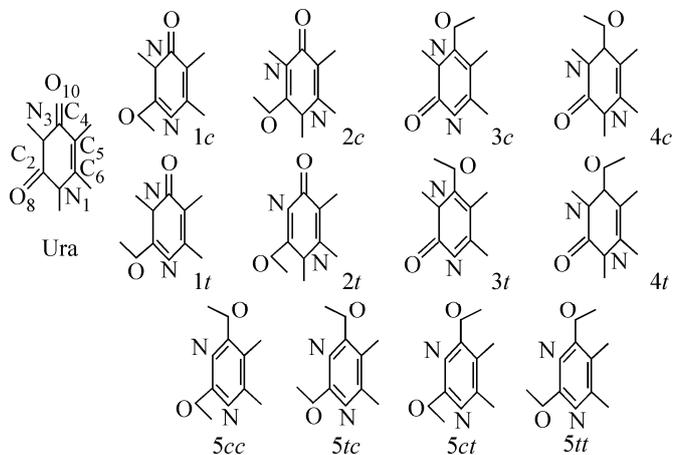


Рис. 1. Молекулярные структуры Ura и его 2-гидрокси,4-оксо (1c, 1t, 2c, 2t), 2-оксо,4-гидрокси (3c, 3t, 4c, 4t), 2,4-гидрокси (5cc, 5tc, 5ct, 5tt-) таутомерных форм с обозначением *цис* (c) и *транс* (t) изомерных структур

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

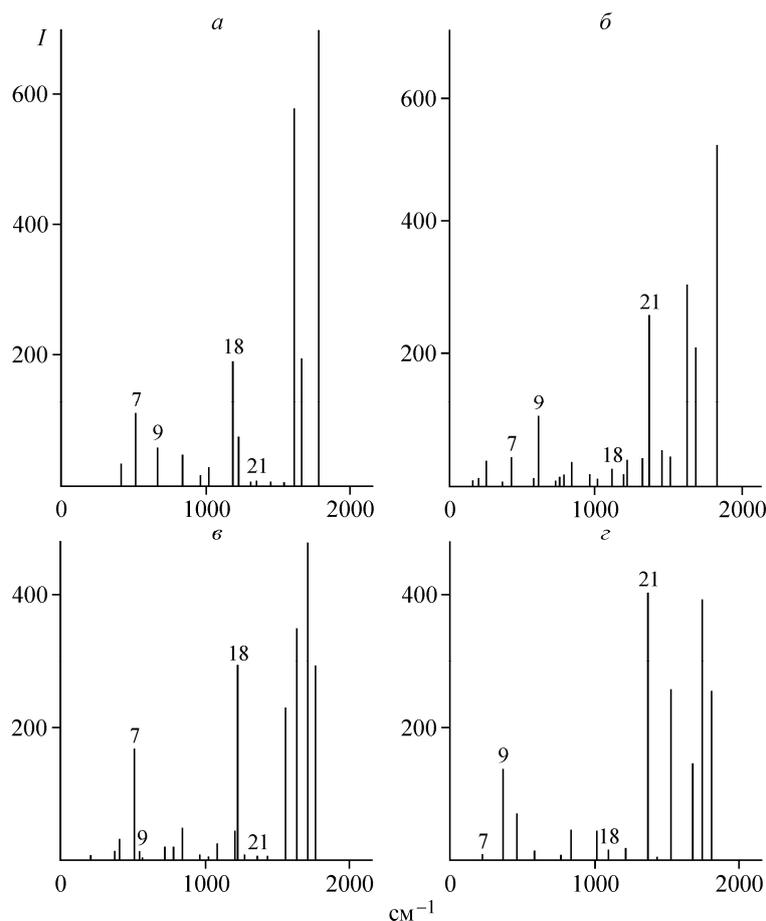


Рис. 2. Вычисленные ИК спектры таутомеров 1с (а), 1т (б), 2с (в), 2т (г)

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, 5ст, 5тт) 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.