

Анализируя приведенные примеры, следует отметить, что при экспериментальном определении точек, лежащих на устойчивой ветви графиков $A_a = f(K)$ и $\omega_a = \varphi(K)$, проблемы не возникают, тогда как для выявления неустойчивой ветви этих графиков приходится действовать с особой аккуратностью, итерационно приближаясь к ней с двух сторон при вариации величины импульса.

В результате применения приведенной в работе методики получают более точные границы областей устойчивости, которые позволяют определить погрешности, возникающие при использовании приближенного метода гармонического баланса.

Список литературы

1. Дэбни Дж. Simulink 4. Секреты мастерства / Дж. Дэбни, Т. Харман – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003.
2. Кулло И. Г. Анализ нелинейных САУ в среде MATLAB / И. Г. Кулло, А. В. Шапкарин // Научная сессия МИФИ-2008 : сб. науч. тр. : в 15 т. – Москва : МИФИ, 2008. – Т. 8. Автоматика и электроника в атомной технике. Микро- и нанoeлектроника. – С. 39.
3. Медведев В. С. Control system toolbox. MATLAB 5 для студентов / В. С. Медведев, В. Г. Потемкин ; под общ. ред. канд. техн. наук В. Г. Потемкина. – Москва : ДИАЛОГ-МИФИ, 1999.
4. Теория автоматического управления : в 2 ч. / под ред. А. А. Воронова. – Москва : Высшая школа, 1986. – Ч. 2.

References

1. Debni Dzh., Kharman T. *Simulink 4. Sekrety masterstva* [Simulink 4. Secrets of skill]. Moscow, BINOM. Knowledge Laboratory Publishers, 2003.
2. Kullo I. G., Shapkarin A. V. *Analiz nelineynykh SAU v srede MATLAB* [Analysis of nonlinear automatic control systems in MATLAB]. *Nauchnaya sessiya MIFI-2008: sbornik nauchnykh trudov: v 15 t.* [Scientific Session MEPhI-2008: Proceedings in 15 vol.]. Moscow, Moscow Engineering Physics Institute Publ., 2008. T. 8. Avtomatika i elektronika v atomnoy tekhnike. Mikro- i nanoelektronika [Vol. 8. Automation and electronics in atomic engineering. Micro- and nanoelectronics], p. 39.
3. Medvedev V. S., Potemkin V. G. *Control system toolbox. MATLAB 5 dlya studentov* [Control system toolbox. MATLAB 5 for students] ed. by Candidate of Technical Sciences V. G. Potemkin. Moscow, DIALOG-Moscow Engineering Physics Institute, 1999.
4. *Teoriya avtomaticheskogo upravleniya* [Automation control theory]: in 2 parts, ed. by A. A. Voronov. Moscow, Vysshaya shkola, 1986, part 2.

УДК 539.193/194;535/33.34

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И СПЕКТРАЛЬНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОНФОРМЕРОВ ДИГИДРОКСИУРАЦИЛА И ДИГИДРОКСИАЗАУРАЦИЛОВ

Элькин Михаил Давыдович, доктор физико-математических наук, профессор, Астраханский государственный университет, 414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, тел. 8 (8512) 61-08-84, e-mail: elkinmd@mail.ru

Гречухина Оксана Николаевна, кандидат физико-математических наук, доцент, Астраханский государственный университет, 414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, тел. 8 (8512) 61-08-84, e-mail: elkinmd@mail.ru

Джалмухамбетова Елена Азатуллаевна, кандидат физико-математических наук, доцент, Астраханский государственный университет, 414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, тел. 8 (8512) 61-08-84, e-mail: elena_jalm@mail.ru

Гайсина Альфия Рафаиловна, ассистент, Астраханский государственный университет, 414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, тел. 8 (8512) 61-08-84, e-mail: gaisinaalfiya@mail.ru

Карташов Максим Вячеславович, магистрант, Астраханский государственный университет, 414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, тел. 8 (8512) 61-08-84, e-mail: elkinmd@mail.ru

Равчеева Наталья Александровна, магистрант, Астраханский государственный университет, 414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, тел. 8 (8512) 61-08-84, e-mail: elkinmd@mail.ru

В статье предложена методика оценки ангармонического смещения колебательных частот соединений, основанная на теории возмущений второго порядка. Расчет проводился квантовым методом функционала плотности DFT/B3LYP с базисом 6-311G**. В данной работе построены структурно-динамические модели возможных конформеров дигидроксиурацила и дигидроксиазаурацилов. Для исследуемых объектов определены геометрические параметры молекул, такие как длины валентных связей и величины углов между ними. Моделирование конформеров молекул и их ангармонических колебательных состояний осуществлено в предположении плоской конфигурации соединения. На основании результатов неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала предложены модельные колебательные спектры. Проведена теоретическая интерпретация колебательных состояний дигидроксиурацила, дигидрокси-5-азаурацила и дигидрокси-5-азаурацила. Предложены полосы для решения задач спектральной идентификации конформеров исследуемых соединений.

Ключевые слова: дигидроксиурацил, дигидроксиазаурацил, конформер, колебательные спектры, молекулярные спектры, ИК спектры, ангармонизм колебаний, адиабатический потенциал, силовые постоянные

STRUCTURAL DYNAMIC MODELS AND SPECTRAL IDENTIFICATION OF DIHYDROXYURACIL AND DIHYDROXYAZAURACIL CONFORMERS

Elkin Mikhail D., D.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Astrakhan State University, 20a Tatishchev St., Astrakhan, 414056, Russian Federation, phone 8 (8512) 61-08-84, e-mail: elkinmd@mail.ru

Grechukhina Oksana N., Ph.D. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Astrakhan State University, 20a Tatishchev St., Astrakhan, 414056, Russian Federation, phone 8 (8512) 61-08-84, e-mail: elkinmd@mail.ru

Dzhalmukhambetova Yelena A., Ph.D. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Astrakhan State University, 20a Tatishchev St., Astrakhan, 414056, Russian Federation, phone 8 (8512) 61-08-84, e-mail: elena_jalm@mail.ru

Gaysina Alfiya R., Assistant, Astrakhan State University, 20a Tatishchev St., Astrakhan, 414056, Russian Federation, phone 8 (8512) 61-08-84, e-mail: gaisinaalfiya@mail.ru

Kartashov Maksim V., undergraduate student, Astrakhan State University, 20a Tatishchev St., Astrakhan, 414056, Russian Federation, phone 8 (8512) 61-08-84, e-mail: elkinmd@mail.ru

Ravcheeva Natalya A., undergraduate student, Astrakhan State University, 20a Tatishchev St., Astrakhan, 414056, Russian Federation, phone 8 (8512) 61-08-84, e-mail: elkinmd@mail.ru

The article presents a method based on the second-order perturbation theory for calculating the anharmonic shifts of vibrational frequencies. The calculation was performed, the critique relates, by utilizing the DFT/B3LYP density functional quantum approach with its 6-311G basis**. The work has constructed structural-dynamic models of possible dihydroxyuracil and dihydroxyazauracil conformers. The geometric parameters of the molecules in this work have been defined for research objects, such as valence bond

lengths and inter-object angles. The critique relates that the modeling of the molecular conformers and their anharmonic vibrational spectra was implemented using the planar configuration of the suggested compounds. The proposed vibrational spectra are derived ab initio from quantum calculations on the parameters of the adiabatic potential. The blueprint states, in conclusion, that the interpretation of the dihydroxyuracil and dihydroxyazauracil vibrations was conducted, with the spectral identification bands of the research compounds' conformers calculated as proposed.

Keywords: dihydroxyuracil, dihydroxyazauracil, conformer, vibrational spectra, molecular spectra, IR spectra, anharmonicity of vibration, adiabatic potential, force constants

Введение. Урацилы и азаурацилы как основания нуклеиновых кислот могут существовать в различных таутомерных формах, определяемых положением атомов водорода относительно шестичленного цикла. Одна из таких форм дигидроксиурацила, дигидрокси-5-азаурацила и 6-азаурацила представлена на рис.

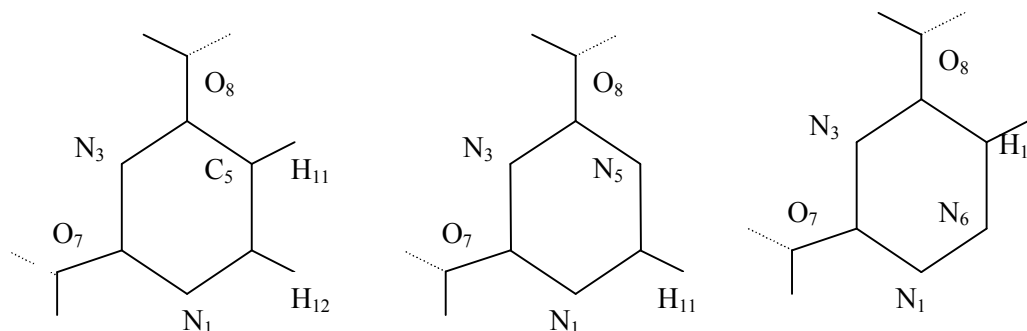


Рис. Молекулярные диаграммы конформеров дигидроксиурацила, дигидрокси-5-азаурацила, дигидрокси-6-азаурацила

Принято считать, что одним из эффективных экспериментальных методов определения присутствия того или иного таутомера в различных фазовых состояниях соединений является колебательная (ИК и КР) спектроскопия. Использование методов напрямую связано с предварительной теоретической интерпретацией структуры и спектра исследуемого молекулярного объекта. Такую возможность предоставляют неэмпирические и гибридные методы квантовой механики молекул, реализованные в виде сервисных информационных технологий. Одна из них – программный комплекс «Gaussian» [1], был использован авторами публикаций [2–6] для построения структурно-динамических моделей мономеров и димеров урацила, азаурацилов и их замещенных аналогов. Для мономера урацила теоретический анализ колебательных спектров различных таутомеров соединения, основанный на квантовых расчетах, представлен в работе [7]. Однако авторы ограничились гармоническим приближением в оценке колебательных состояний и использованием одного базисного набора (6-31G**), что снижает степень достоверности полученных результатов.

В данной работе представлены результаты теоретической интерпретации дигидрокси-таутомера урацила и азаурацилов, выявлены полосы для решения задачи спектральной идентификации конформеров данной таутомерной формы.

Результаты модельных расчетов структуры и спектра. Оптимизация геометрии четырех возможных конформеров исследуемых соединений осуществлена в предположении их плоской структуры (симметрия C_s). Структура конформеров определяется значениями

двугранных углов $D1=D(1;2;7;9)$; $D2=D(3,4,8,10)$: $K1(D1=0; D2=0)$, $K2(D1=0; D2=180)$, $K3(D1=180; D2=0)$, $K1(D1=180; D2=180)$. Результаты оценки геометрии представлены в табл. 1. Отклонение значений геометрических параметров для различных конформеров не превышает $0,008 \text{ \AA}$ для длин валентных связей и $1,2^\circ$ для валентных углов. Выбор базиса квантового расчета для оптимизации геометрии приводит к результатам, не выходящим за указанные границы.

Таблица 1

Оптимизированные значения геометрических параметров дигидроксиурацила (УР) и дигидроксиаурацилов (АУ)

Связи (Å)	УР	5-АУ	6-АУ	Углы (°)	УР	5-АУ	6-АУ
R(1,2)	1,33	1,34	1,33	A(2,1,6)	114,9	113,7	117,1
R(1,6)	1,34	1,33	1,33	A(1,2,3)	127,6	126,6	127,3
R(2,3)	1,33	1,33	1,34	A(1,2,7)	116,5	117,1	116,1
R(2,7)	1,34	1,33	1,34	A(2,3,4)	116,0	113,3	114,6
R(3,4)	1,33	1,33	1,32	A(3,4,5)	122,5	126,6	120,8
R(4,5)	1,40	1,34	1,41	A(3,4,8)	116,2	116,3	117,7
R(4,8)	1,34	1,33	1,34	A(4,5,6)	115,5	113,7	120,4
R(5,6)	1,38	1,33	1,32	A(4,5,11)	122,4	-	117,3
R(5,1)	1,08	1,09	1,08	A(1,6,5)	122,1	126,0	122,4
R(6,12)	1,09	-	-	A(1,6,12)	116,0	117,0	-
R(7,9)	0,97	0,97	0,97	A(2,7,9)	106,2	106,5	106,6
R(8,10)	0,97	0,97	0,97	A(4,8,10)	108,0	106,5	108,5

Оценка положения спектральных полос осуществлялась с помощью соотношения [8]

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

Для ангармонических констант χ_{sr} использовались выражения из работы [9]

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

$$\begin{aligned} \chi_{sr} = & \frac{1}{16} F_{ssrr} - \frac{1}{8} (F_{ssr})^2 (\Omega(s; s; -r) + \Omega(s; s; r) (1 - \delta_{sr})) + \\ & + \frac{3}{8} (F_{srt})^2 (\Omega(s; r; t) - \Omega(s; r; -t) + \Omega(s; -r; t) - \Omega(s; -r; -t)) \times (1 - \delta_{sr})(1 - \delta_{st})(1 - \delta_{rt}) + \\ & + \frac{1}{2} L(\alpha; sr)^2 \left(\frac{1}{(v_s + v_r)} + \frac{1}{(v_s - v_r)} \right). \end{aligned} \quad (3)$$

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

Таблица 2

Интерпретация колебательного спектра конформеров дигидроксиурацила

Форма колебаний	V _{эксп}	V _Г	V _{анг}	К1		К3		V _Г	V _{анг}	К2		К4	
				ИК	КР	ИК	КР			ИК	КР	ИК	КР
q _{ОН}		3786	3595	95	98	89	90	3828	3634	70	95	72	95
q _{ОН}		3757	3569	85	118	72	115	3788	3597	96	94	94	88
Q, γ, β, β _{СО}	1643	1656	1596	232	1,6	198	6,7	1650	1596	301	10	267	8,6
Q, γ, β, β _{СО}	1603	1632	1587	349	13	393	9,5	1623	1573	310	1,8	345	2,9
β, γ, β _{ОН} , Q	1515	1518	1473	94	0,8	130	0,5	1525	1477	58	0,8	69	2,0
q _{СО} , β, γ	1472	1479	1435	424	0,1	336	0,4	1472	1427	379	0,1	435	0,4
γ, β, Q, q _{СО}	1399	1398	1356	37	6,4	31	5,8	1394	1351	55	4,5	78	4,3
β, β _{ОН}	1360	1374	1332	67	0,3	57	0,2	1354	1313	454	1,0	157	0,9
β, Q	1313	1301	1261	20	2,2	47	2,5	1302	1265	0,3	1,6	9,2	1,8
β _{ОН} , Q, β	1217	1241	1210	22	2,7	211	3,3	1248	1209	20	2,5	120	1,1
β _{ОН} , β	1194	1206	1168	401	1,6	213	1,5	1209	1174	19	4,0	127	5,5
В	1073	1100	1070	1,9	5,8	20	5,2	1116	1083	2,5	4,9	44	4,2
Q, q _{СО} , γ	1001	1035	1007	26	0,5	0,3	0,8	1034	1006	114	0,5	43	0,4
γ, Q	982	1001	975	6,8	14	3,8	15	998	970	20	15	15	16
γ*	759	797	777	14	15	18	13	794	774	13	18	17	15
Г	559	605	587	0,1	5,8	1,7	6,0	603	592	0,3	5,9	1,6	5,9
Р	958	1001	972	1,2	1,0	0,9	1,1	992	965	1,9	0,9	1,6	1,0
ρ, ρ _{СО} , χ	804	829	808	59	0,1	52	0,0	817	796	55	0,2	51	0,1
ρ, ρ _{СО} , χ _{ОН} *	759	809	789	4,9	0,5	5,7	0,5	790	770	17	0,4	16	0,4
ρ _{СО} , χ, χ _{ОН}	-	727	710	0,0	0,4	0,0	0,2	720	702	7,0	0,2	7,6	0,1
ρ _{ОН}	559	578	565	193	1,7	196	6,6	577	563	95	3,2	102	3,5
ρ _{ОН}	551	569	555	8,4	6,0	3,2	1,0	430	420	90	2,6	90	2,6
γ, β _{СО}	536	561	550	4,5	4,5	2,2	5,0	566	551	3,0	3,0	0,2	3,4
β _{СО}	516	520	508	14	0,5	38	0,5	529	517	13	2,1	5,9	2,2
Х	496	461	451	20	0,2	29	0,0	469	459	10	0,9	14	0,4
β _{СО}	338	357	350	13	1,1	3,9	1,4	366	355	7,2	0,4	14	0,9
Х	-	230	223	2,2	0,2	0,0	0,1	225	220	8,2	0,2	1,7	0,2
Х	-	194	191	0,4	1,1	1,9	0,9	187	184	3,0	1,2	7,1	1,1

Примечание. Частоты колебаний в см⁻¹. Интенсивности в спектрах ИК в км/моль. Интенсивности в спектрах КР в Å⁴/аем. Символом * помечены дублеты полос.

Результаты модельных расчетов (с базисом 6-311G**) частот фундаментальных колебаний дигидроксиурацила и азаурацилов, интерпретация соответствующих полос в спектрах ИК и КР представлены в табл. 2–4. Следует отметить, что учет диффузионных параметров базиса (6-311+G**) для данного класса соединений принципиального значения не имеет, на что было указано в работах [2–6].

Для спектральной идентификации конформеров дигидроксиурацила следует использовать характер поведения полос, интерпретированных как неплоские колебания (ρ_{ОН}) связей ОН гидроксильного фрагмента. В конформерах К1 и К3 это интенсивная в спектре ИК полоса ~ 570 см⁻¹. В конформерах К2 и К4 в диапазоне ниже 600 см⁻¹ полосы указанных колебаний (~570 и 420 см⁻¹) на порядок интенсивнее остальных полос ИК спектра.

Интенсивность полос ~ 1320 см⁻¹ (β, β_{ОН}), 1210 см⁻¹ (β_{ОН}, β), 1035 см⁻¹ (Q, q_{СО}, γ) можно использовать для идентификации конформеров К1 и К2.

Как следует из табл. 1, смещение полос фундаментальных колебаний в зависимости от типа конформера, за исключением валентных колебаний связей ОН, не превышает вели-

чины $\sim 20 \text{ см}^{-1}$. Для конформеров К1 и К3, К2 и К4 такое смещение оценивается величиной не более 10 см^{-1} , что и отражено в представлении данных в столбцах для частот (ν_{Γ} , $\nu_{\text{анг}}$). Если учесть, что влияние базиса расчета в численных методах технологии «Gaussian» – величина того же порядка, то использование факта смещения полос для теоретического анализа таутомерного состава урацила [7] в изолированных матрицах, на наш взгляд, непродуктивно.

Таблица 3

Интерпретация колебательного спектра конформеров дигидрокси -5-азаурацила

Форма колебаний	$\nu_{\text{экс}}$	ν_{Γ}	К2			$\nu_{\text{анг}}$	К1		К3		К4	
			$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР		ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
$\rho_{\text{ОН}}^*$		3780	3590	208	188	3590	200	189	170	186	201	189
Q, γ , β	1613	1649	1596	463	4,1	1607	340	1,5	272	2,4	341	1,5
Q, γ , β	1570	1623	1571	302	0,9	1584	488	4,0	600	5,1	487	4,0
$\rho_{\text{СО}}$, γ	1466	1529	1481	228	0,3	1483	174	0,9	155	0,3	175	0,8
$\rho_{\text{СО}}$, γ , γ	1393	1469	1423	415	0,5	1443	476	0,3	388	0,3	474	0,3
В	1375	1377	1335	0,2	2,0	1366	42	1,0	33	0,5	42	1,0
$\beta_{\text{ОН}}$, Q, γ	1338	1368	1327	291	2,3	1330	124	1,9	89	1,8	125	1,9
$\beta_{\text{ОН}}$, Q	1303	1317	1278	213	0,4	1276	55	1,9	148	2,9	55	1,9
Q, $\beta_{\text{ОН}}$	1189	1230	1195	2,1	0,9	1192	42	0,3	176	0,0	41	0,3
$\beta_{\text{ОН}}$	1177	1195	1160	14	2,0	1175	241	2,2	110	1,7	241	2,1
Q, γ	1009	1046	1017	127	0,1	1028	41	0,0	2,4	0,2	41	0,0
Г	986	1006	979	13	12	991	11	13	7,7	14	11	13
γ^*	824	844	822	13	18	831	21	15	28	12	21	15
γ^*	587	606	591	1,4	6,1	607	1,6	6,4	1,6	7,6	1,6	6,4
γ^*	587	597	582	1,0	4,8	584	0,3	4,9	1,6	4,1	0,3	4,9
$\beta_{\text{СО}}$	513	539	527	20	0,6	533	10	0,3	40	0,3	10	0,3
$\beta_{\text{СО}}$	395	379	371	8,4	0,3	366	16	1,0	2,7	1,6	16	1,0
Р	975	1014	986	3,6	1,3	997	2,6	1,3	1,8	1,3	2,6	1,3
$\rho_{\text{СО}}$, χ^*	824	847	825	60	0,0	835	57	0,0	52	0,0	57	0,0
$\rho_{\text{СО}}$, χ	757	769	749	0,0	0,2	758	0,1	0,2	0,0	0,1	0,1	0,2
$\chi_{\text{ОН}}^*$	587	597*	583*	199	0,3	583	187	2,0	201	6,0	185	2,1
$\chi_{\text{ОН}}$	560	-	-	-	-	555	14	4,6	0,0	0,7	17	4,6
Х	-	471	461	4,9	1,0	462	10	0,5	17	0,2	10	0,5
Х	-	205	200	5,2	0,1	203	0,5	0,1	0,5	0,0	0,5	0,1
Х	-	190	186	0,0	0,2	189	2,1	0,2	0,0	0,1	2,1	0,2

Примечание. Символом * помечены дублиеты полос.

Для идентификации конформеров 5-азаурацилов, согласно данным из табл. 3, использование факта смещения полос $\sim 15 \text{ см}^{-1}$ по указанным выше причинам также не представляется возможным. Полосы, интерпретированные как валентные колебания связей ОН, следует рассматривать как дублет ($\Delta \sim 2 \text{ см}^{-1}$). Для конформера К2 в качестве дублета следует рассматривать полосу ($\sim 597 \text{ см}^{-1}$), интерпретированную как крутильное колебание связей ОН ($\chi_{\text{ОН}}$). В конформерах К1, К3, К4 проявляется и вторая частота, относящаяся к данному колебанию ($\sim 550 \text{ см}^{-1}$). Ее интенсивность в спектре ИК на порядок меньше. Отметим, что имеет место наложение частоты $\sim 580 \text{ см}^{-1}$, интерпретированной как плоское колебание валентных углов шестичленного цикла (γ). Полоса заметна в КР спектре.

Для спектральной идентификации конформеров 5-азаурацила можно использовать интенсивность полос в диапазоне $1400\text{--}1040 \text{ см}^{-1}$. Различить конформеры К1 и К4 по спектрам не представляется возможным.

Таблица 4

Интерпретация колебательного спектра конформеров дигидрокси -6-азаурацила

Форма колебаний	V _{эксп}	К1			К3		
		v _{анг}	ИК	КР	v _{анг}	ИК	КР
q _{ОН}		3576	103	108	3606	95	97
q _{ОН}		3559	84	143	3567	71	145
Q, γ, β	1594	1573	107	1,5	1582	81	5,1
Q, γ, β _{СО}	1490	1547	372	7,7	1533	403	5,7
q _{СО} , γ, β	1431	1481	49	2,4	1452	111	2,8
q _{СО} , γ	1362	1402	397	0,7	1426	193	1,1
β, Q, q _{СО}	1329	1351	27	5,5	1343	31	4,6
β _{ОН} , β	1274	1266	46	5,2	1254	175	6,6
β _{ОН} , β	1231	1187	311	2,5	1188	152	2,3
Q, β _{ОН}	1155	1157	0,3	13	1140	167	10
Q, β, β _{ОН}	1099	1100	174	1,8	1098	109	2,7
Q, γ, β	1005	1023	0,4	0,9	1018	27	0,2
Г	973	997	2,6	9,4	991	1,7	11
Г	750	761	2,2	14	760	4,6	13
Г	-	594	4,7	4,8	592	1,2	4,7
γ*	550	559	3,2	4,8	561	1,8	5,5
β _{СО}	518	493	15	0,7	495	36	0,8
β _{СО}	-	344	15	1,2	344	3,8	1,7
Р	877	861	18	0,2	858	15,5	0,2
ρ _{СО} , χ	800	789	19	0,4	788	18,8	0,4
ρ _{СО} , χ	729	711	0,5	0,4	707	0,1	0,2
χ _{ОН}	576	576	218	1,4	550	167	4,5
χ _{ОН}	-	561	15	6,0	507	63	1,9
Х	-	455	2,8	0,4	455	4,2	0,9
Х	-	219	1,4	0,1	222	0,4	0,1
Х	-	185	1,9	1,2	182	4,7	0,9
Форма колебаний	V _{эксп}	К2			К4		
		v _{анг}	ИК	КР	v _{анг}	ИК	КР
q _{ОН}		3626	88	92	3625	89	93
q _{ОН}		3577	105	103	3597	100	95
Q, γ, β	1594	1565	192	5,8	1574	122	4,2
Q, γ, β _{СО}	1490	1544	207	3,0	1532	307	2,9
q _{СО} , γ, β	1431	1483	90	2,9	1460	175	4,6
q _{СО} , γ	1362	1386	402	0,7	1412	208	2,0
β, Q, q _{СО}	1329	1329	197	3,1	1323	242	2,7
β _{ОН} , β	1274	1267	296	1,3	1264	63	1,8
β _{ОН} , β	1231	1195	16	6,2	1192	50	7,3
Q, β _{ОН}	1155	1160	14	8,2	1145	283	5,0
Q, β, β _{ОН}	1099	1114	58	1,8	1109	32	2,4
Q, γ, β	1005	1020	52	3,0	1017	27	1,2
Г	973	996	3,4	10	991	5,2	14
Г	750	759	1,5	17	758	3,5	16

Г	-	597	4,6	4,9	593	1,0	5,1
γ^*	550	560	5,3	3,5	566	0,6	3,6
β_{CO}	518	500	17	2,1	502	3,9	2,2
β_{CO}	-	352	6,3	0,4	349	15	1,0
P	877	833	26	0,3	830	21	0,2
ρ_{CO}, χ	800	788	12	0,3	788	13	0,4
ρ_{CO}, χ	729	704	9,3	0,1	702	6,5	0,1
χ_{OH}	576	574	109	3,3	532	117	2,9
χ_{OH}	-	427	114	2,6	428	114	2,5
X	-	469	0,3	0,1	470	0,1	0,1
X	-	216	7,9	0,2	218	1,4	0,2
X	-	176	6,4	1,3	175	12	1,1

Смещение положения полос, интерпретируемых как колебания конкретного молекулярного фрагмента в конформерах дигидрокси-6-азаурацила, согласно данным из табл. 4, достигает величины $\sim 50 \text{ см}^{-1}$. Для полос, интерпретированных как крутильные колебания связей ОН в конформерах К3 и К4, указанное смещение достигает значения $\sim 150 \text{ см}^{-1}$, что следует использовать для спектральной идентификации конформеров. В диапазоне ниже 500 см^{-1} это единственно сильная по интенсивности полоса в спектрах ИК.

Параметры семи полос в ИК спектре, попадающих в интервал $1480\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$, можно использовать для спектральной идентификации конформеров. В спектрах ИК интенсивность указанных полос существенно различается. Особенно это касается полос, отнесенных к деформационным колебаниям связей ОН (β_{OH}).

Выводы. Проведенные модельные расчеты структуры и спектров конформеров дигидроксиурацила и азаурацилов позволяют выявить следующие общие закономерности в характере поведения полос исследуемых молекулярных соединений. Характеристичными по частоте, форме и интенсивностям следует считать полосы в диапазоне выше 1500 см^{-1} . Использовать эти полосы в задачах спектральной идентификации конформеров затруднительно. Взаимное расположение гидроксильных групп определяет интенсивность полос в диапазоне $1500\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$, что можно использовать для спектральной идентификации конформеров. Надежным признаком спектральной идентификации является характер проявления полос, интерпретированных как крутильные колебания гидроксильной группы

Список литературы

1. Элькин М. Д. Проявление межмолекулярного взаимодействия в димерах урацила / М. Д. Элькин, Е. А. Джалмухамбетова, О. Н. Гречухина // Известия Саратовского государственного университета. – 2008. – Т. 8, вып. 2. – С. 24–30.
2. Элькин М. Д. Учет ангармонического смещения полос в модельных расчетах колебательных спектров димеров с водородной связью / М. Д. Элькин, Л. М. Бабков // Известия Саратовского государственного университета. Серия Физика. – 2011. – Т. 11, вып. 1. – С. 20–25.
3. Элькин П. М. Анализ колебательных спектров метилзамещенных урацила в ангармоническом приближении / П. М. Элькин, М. А. Эрман, В. Ф. Пулин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2006. – Т. 73, № 4. – С. 431–436.
4. Элькин П. М. Структурно-динамические модели и ангармонический анализ колебательных состояний замещенных урацила / П. М. Элькин, О. В. Пулин, Е. А. Джалмухамбетова // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2005. – № 4 (9). – С. 36–45.
5. Эрман Е. А. Модельные оценки ангармонического смещения полос в колебательных спектрах димеров карбоновых кислот / Е. А. Эрман, М. Д. Элькин, Е. А. Джалмухамбетова // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2010. – № 4 (12). – С. 53–58.

6. Эрман Е. А. Системный анализ структурно-динамических моделей биомолекул. Мономеры галойдоурацилов. Димеры хлорурацилов / Е. А. Эрман, М. Д. Элькин, Н. А. Равчеева, А. М. Лихтер, Е. А. Джалмухамбетова, О. М. Алыкова // *Естественные науки*. – 2012. – № 2 (39). – С. 213–227.
7. Barnes A. J. Nuclear acid based studies by matrix isolation vibrational spectroscopy: uracyl and deuterated uraciles / A. J. Barnes, M. A. Stuckey, L. Le Gall. – 1984. – Vol. 40A, № 3. – P. 419–431.
8. *Gaussian 03*. Revision B.3. / M. J. Frisch et al. – Pittsburg PA. : Gaussian Inc., 2003.
9. Fulara J. Theoretical and matrix-isolation experimental study of the infrared spectra of 5-azauracil and 6-azauracil / J. Fulara, M. J. Nowak, L. Lapinsski // *Spectrochim. Acta*. – 1991. – Vol. 47A, № 3. – P. 595–613.
10. Hoy A. R. Anharmonic force constants calculation / A. R. Hoy, I. M. Mills, G. Strey // *Mol. Phys.* – 1972. – Vol. 21, № 6. – P. 1265–1290.
11. Ten G. N. Calculation and analysis of the structure and vibrational spectra of uracil tautomers / G. N. Ten, V. V. Nechev, R. S. Sherbakov, V. I. Baranov // *Structural Chemistry*. – 2010. – Vol. 51, № 1. – P. 32–39.

References

1. Elkin M. D., Dzhalmukhambetova Ye. A., Grechukhina O. N. Proyavlenie mezhmolekulyarnogo vzaimodeystviya v dimerakh uratsila [The demonstration of intermolecular interaction in uracil dimers]. *Izvestiya Saratovskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya Fizika* [News of Saratov State University. Series Physics], 2008, vol. 8, issue 2, pp. 24–30.
2. Elkin M. D., Babkov L. M. Uchet angarmonicheskogo smeshcheniya polos v modelnykh raschetakh kolebatelnykh spektrov dimerov s vodorodnoy svyazyu [The accounting of anharmonic band shift in model calculations of vibrational spectra of dimers with hydrogen bond]. *Izvestiya Saratovskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya Fizika* [News of Saratov State University. Series Physics], 2011, vol. 11, issue 1, pp. 20–25.
3. Elkin P. M., Erman Ye. A., Pulin V. F. Analiz kolebatelnykh spektrov metilzameshchennykh uratsila v angarmonicheskom priblizhenii [Analysis of vibrational spectra of methyl-substituted uracils in the anharmonic approximation]. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 2006, vol. 73, issue 4, pp. 431–436.
4. Elkin P. M., Pulin O. V., Dzhalmukhambetova Ye. A. Strukturno-dinamicheskie modeli i angarmonicheskiy analiz kolebatelnykh sostoyaniy zameshchennykh uratsila [Structural and dynamic models and anharmonic analysis of vibrational states of substituted uracil]. *Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Saratov State Technical University], 2005, no. 4 (9), pp. 36–45.
5. Erman Ye. A., Elkin M. D., Dzhalmukhambetova Ye. A. Modelnye otsenki angarmonicheskogo smeshcheniya polos v kolebatelnykh spektrakh dimerov karbonovykh kislot [Model estimates of the anharmonic band shift in vibrational spectra of carboxylic acids dimers]. *Prikaspiyskiy zhurnal: upravlenie i vysokie tekhnologii* [Caspian Journal: Management and High Technologies], 2010, no. 4 (12), pp. 53–58.
6. Erman Ye. A., Elkin M. D., Ravcheeva N. A., Likhter A. M., Dzhalmukhambetova Ye. A., Alykova O. M. Sistemnyy analiz strukturno-dinamicheskikh modeley biomolekul. Monomery galoidouratsilov. Dimery khloruratsilov [System analysis of structural and dynamic models of biomolecules. Halogenuracil monomers. Chloruracil dimers]. *Yestestvennye nauki* [Natural Sciences], 2012, no. 2 (39), pp. 213–227.
7. Barnes A. J., Stuckey M. A., Le Gall L. Nuclear acid based studies by matrix isolation vibrational spectroscopy: uracyl and deuterated uraciles, 1984, vol. 40A, no. 3, pp. 419–431.
8. Frisch M. J. [et al.] *Gaussian 03. Revision B.3*. Pittsburg PA : Gaussian Inc., 2003.
9. Fulara J., Nowak M. J., Lapinsski L. Theoretical and matrix-isolation experimental study of the infrared spectra of 5-azauracil and 6-azauracil. *Spectrochim. Acta*, 1991, vol. 47A, no. 3, pp. 595–613.
10. Hoy A. R., Mills I. M., Strey G. Anharmonic force constants calculation. *Mol. Phys.*, 1972, vol. 21, no. 6, pp. 1265–1290.
11. Ten G. N., Nechev V. V., Sherbakov R. S., Baranov V. I. Calculation and analysis of the structure and vibrational spectra of uracil tautomers. *Structural Chemistry*, 2010, vol. 51, no. 1, pp. 32–39.