

5. Полумордвинов О. А. Выбор рационального состава исполнителей сквозных бизнес-процессов строительной организации / О. А. Полумордвинов, И. Ю. Квятковская // Вестник Астраханского государственного технического университета. Серия: Экономика. – 2010. – № 1. – С. 198–202.

6. Сканирующие приемники. – Режим доступа: <http://vesh.ua/index.php?categoryID=279> (дата обращения 17.02.2013), свободный. – Заглавие с экрана. – Яз. рус.

7. Шуршев В. Ф. Исследование алгоритма комплексного эволюционного метода, применяемого в компьютерной системе поддержки принятия решения о выборе состава холодильных агентов, с помощью вычислительных экспериментов / В. Ф. Шуршев, Н. В. Демич // Вестник Астраханского государственного технического университета. – 2006. – № 1. – С. 141–146.

8. Шуршев В. Ф. Использование метода самоорганизации поиска в задаче поддержки принятия решения при определении компонентов системы энергоучета / В. Ф. Шуршев, О. В. Демич // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2005. – № 5. – С. 25–27.

References

1. Kvyatkovskaya I. Yu., Shurshev V. F., Kvyatkovskiy K. I. Integrirovannyye mekhanizmy informatsionnoy podderzhki prinyatiya resheniy krupnomasshtabnoy territorialno-raspredelennoy ekonomicheskoy sistemy [The integrated mechanisms of information support of decision-making of the large-scale territorial distributed economic system]. *Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Saratov State Technical University], 2010, vol. 4, no. 2, pp. 181–189.

2. Kvyatkovskaya I. Yu. Lineynoe rassloenie klassov alternativ s ispolzovaniem logicheskoy formy funktsii vybora [Line bundle of alternative classes with the use of the logic form of the choice function]. *Vestnik Astrakhanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Astrakhan State Technical University], 2007, no. 1, pp. 116–119.

3. Kozlov V. N. *Sistemnyy analiz, optimizatsiya i prinyatie resheniy* [The system analysis, optimization and making decisions]. Moscow, 2010. 167 p.

4. Orlov A. I. *Teoriya prinyatiya resheniy* [Decision theory]. Moscow, Examination, 2005. 656 p.

5. Polumordvinov O. A., Kvyatkovskaya I. Yu. Vybora ratsionalnogo sostava ispolniteley skvoznikh biznes-protsessov stroitelnoy organizatsii [The choice of the rational cast of through business processes of the building organization] // *Vestnik Astrakhanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya: Ekonomika* [Bulletin of Astrakhan State Technical University. Series: Economics], 2010, no. 1, pp. 198–202.

6. Scanning receivers. Available at: <http://vesh.ua/index.php?categoryID=279> (accessed 17 February 2012).

7. Shurshev V. F., Demich N. V. Issledovanie algoritma kompleksnogo evolyutsionnogo metoda, primenyaemogo v kompyuternoy sisteme podderzhki prinyatiya resheniya o vybore sostava kholodilnykh agentov, s pomoshchyu vychislitelnykh eksperimentov [The research of algorithm of the complex evolutionary method used in computer support system of decision-making on the choice of refrigerating agents structure with the help of computing experiments]. *Vestnik Astrakhanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Astrakhan State Technical University], 2006, no. 1, pp. 141–146.

8. Shurshev V. F., Demich O. V. Ispolzovanie metoda samoorganizatsii poiska v zadache podderzhki prinyatiya resheniya pri opredelenii komponentov sistemy energoucheta [Use of method of self-organization of search in the problem of decision-making support at definition of power account system components]. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Kuzbas State Technical University], 2005, no. 5, pp. 25–27.

УДК 539.193/.194;535/33.34

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ 5-АМИНОУРАЦИЛА В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Элькин Михаил Давыдович, доктор физико-математических наук, профессор, Астраханский государственный университет, 414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, e-mail: elkinmd@mail.ru

Лухтер Анатолий Михайлович, доктор технических наук, доцент, Астраханский государственный университет, 414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, e-mail: kofl@aspu.ru

Равчеева Наталья Александровна, магистрант, Астраханский государственный университет, 414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, e-mail: Smolensk_natali@mail.ru

Шагаутдинова Ильмира Тауфиковна, магистрант, Астраханский государственный университет, 414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, e-mail: shagautdinova@list.ru

В рамках метода функционала плотности DFT/b3LYP получены модельные оценки параметров адиабатического потенциала мономера и возможных димеров 5-аминоурацила, выявлены конформационные особенности геометрической структуры соединений. Численный эксперимент осуществлялся в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний с использованием различных базисных функций при оценке электронной подсистемы соединения и учетом наличия инверсионного колебания аминогруппы. Показано, что имеет место локальное взаимодействие аминогруппы с электронной подсистемой азациклического шестичленного цикла, которое характерно для 5-Х замещенных урацила с различными электронно-донорными свойствами заместителя Х. Выявлены полосы в спектрах ИК и КР, по которым можно идентифицировать димеры соединения в конденсированном состоянии. Показано, что механизмом образования димеров является сильная водородная связь NH---O=C, приводящая к существенному смещению полос валентных и неплоских деформационных связей NH.

Ключевые слова: аминоурацил, ангармонизм, адиабатический потенциал, силовые постоянные, урацил, геометрическая структура, водородная связь, ИК спектр

MODELING VIBRATIONAL STATES 5-AMINOURACIL IN THE CONDENSED STATE

Elkin Michail D., D.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Astrakhan State University, 20a Tatishchev St., Astrakhan, 414056, Russian Federation, e-mail: elkinmd@mail.ru

Likhter Anatoliy M., D.Sc. (Engineering), Associate Professor, Astrakhan State University, 20a Tatishchev St., Astrakhan, 414056, Russian Federation, e-mail: kofl@aspu.ru

Ravcheeva Natalya A., undergraduate student, Astrakhan State University, 20a Tatishchev St., Astrakhan, 414056, Russian Federation, e-mail: Smolensk_natali@mail.ru

Shagautdinova Ilmira T., undergraduate student, Astrakhan State University, 20a Tatishchev St., Astrakhan, 414056, Russian Federation, e-mail: shagautdinova@list.ru

In the framework of the density functional method DFT/b3LYP derived model parameter estimates of the adiabatic potential of the monomer and dimer 5-aminouracil possible, revealed conformational features of the geometrical structure of the compounds. The numerical experiment was carried out in the anharmonic approximation of the molecular vibrations using different basis functions in the evaluation of the electronic subsystem connection, and taking into account the presence of the amino group of the inversion vibration. It is shown that there is a local interaction of the amino group with the electronic subsystem azacyclic six-membered ring, which is typical for a 5-X-substituted uracil with different electron-donor properties of the Deputy H. Identified bands in the IR and Raman spectra, which you can identify the connection dimers in the condensed state. It is shown that the mechanism for the formation of dimers is a strong hydrogen bond NH --- O = C, resulting in a significant shift of the valence band and the non-planar deformation relations and NH.

Keywords: aminouracil, anharmonism, adiabatic potential, the force constants, uracil, geometric structure, hydrogen bonding, the IR spectrum

Введение. 5-аминоурацил является основой многих современных медицинских препаратов психотропной активности.

Изучение соединения на молекулярном уровне связано с оценкой формы его адиабатического потенциала, определяющего, согласно современным научным воззрениям, физико-химические и медико-биологические свойства молекулярных объектов. Получить численные оценки параметров адиабатического потенциала – силовых постоянных – можно на основании модельных квантовых расчетов электронной структуры исследуемого класса молекул. Достоверность результатов проводимых численных экспериментов обосновывается хорошим совпадением результатов теоретического анализа колебательных спектров с экспериментальными данными по спектрам ИК и КР. Для урацила и ряда его 5X замещенных (X=F, Cl, CH₃) такие исследования представлены, к примеру, в работах [2–5, 7]. Они касаются как мономеров, так и димеров соединений, поскольку в реальных условиях урацил и его производные находятся в конденсированном состоянии.

Поскольку имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные данные по колебательным спектрам 5-аминоурацила являются неполными, для теоретического анализа его фундаментальных колебательных состояний были привлечены результаты теоретической интерпретации спектра фундаментальных колебаний 5-галоидоурацила и тимина [4, 5, 7], основанных на квантовых расчетах силовых постоянных в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP [9]. Такой подход позволяет использовать разумное физическое приближение, предложенное в работе [1], согласно которому силовое влияние замещения в циклических соединениях носит локальный характер. В этом случае весь набор фундаментальных колебаний можно условно разделить на две части. К первой относятся колебания урацилового остова, ко второй – фрагмента заместителя X. Если учесть, что наличие инверсионного колебания аминогруппы (NH₂), как колебания большой амплитуды (в рамках классического подхода к молекулярным колебаниям), вносит известные трудности в решение задачи теоретической интерпретации колебательного спектра аминоксодержащих соединений [1], то предлагаемый подход весьма уместен.

Цель данной работы – теоретическая интерпретация колебательных состояний возможных димеров 5-аминоурацила с учетом ангармонизма колебаний, выявление признаков их спектральной идентификации.

Расчеты параметров адиабатического приближения осуществлены с помощью компьютерной технологии “Gaussian-03” [9]. Для интерпретации колебаний использован авторский программный комплекс «Vibration-2008».

Результаты модельных расчетов структуры и спектров. Оптимизация геометрической структуры мономера и возможных димеров 5-аминоурацила (рис.) осуществлена в предположении отсутствия симметрии соединений (группа C₁) [6].

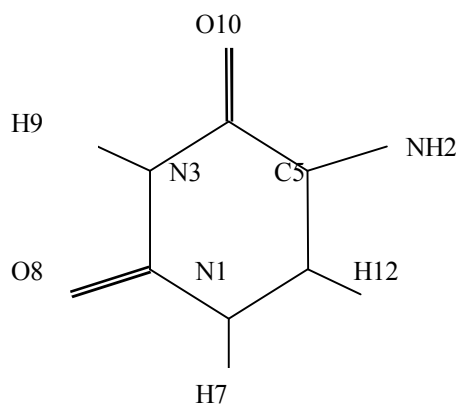


Рис. Молекулярная диаграмма 5-аминоурацила

Попытка решить задачу для конфигурации симметрии Cs привела к отрицательным значениям ряда частот колебаний. Этот факт дает основание полагать, что имеет место наличие двухминимумного сечения адиабатического потенциала, соответствующего инверсионному колебанию аминогруппы.

Расчетные значения диапазонов изменения геометрических параметров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вычисленные значения геометрических параметров в димерах 5-аминоурацила

R(1,2)	1,36–1,38	R(O---H)	1,79–1,86	A(4,5,6)	117,9–118,9
R(1,6)	1,38–1,39	A(2,1,6)	123,4–124,6	A(4,5,11)	114,8–115,9
R(1,7)	1,01–1,03	A(2,1,7)	114,9–116,4	A(6,5,11)	126,1126,4
R(2,3)	1,38–1,40	A(6,1,7)	120,1–120,7	A(1,6,5)	120,9122,1
R(2,8)	1,21–1,23	A(1,2,3)	112,7114,1	A(1,6,12)	114,9–115,8
R(3,4)	1,38–1,40	A(1,2,8)	122,1–124,6	A(5,6,12)	122,8–123,4
R(3,9)	1,01–1,03	A(3,2,8)	121,3–123,8	A(5,11,25)	110,9–115,6
R(4,5)	1,47–1,48	A(2,3,4)	126,8–127,6	A(5,11,26)	110,8–116,1
R(4,10)	1,22–1,24	A(2,3,9)	115,4–116,5	A(25,11,26)	112,3–113,2
R(5,6)	1,35	A(4,3,9)	116,4–117,7	D(4,5,11,25)	14–16
R(5,11)	1,39–1,40	A(3,4,5)	114,4–116,4	D(4,5,11,26)	144–147
R(6,12)	1,08	A(3,4,10)	121,6122,3	D(6,5,11,25)	–169–(–167)
R(11,H)	1,01	A(5,4,10)	121,2–123,9	D(6,5,11,26)	–39–(–36)

Примечание. Длины валентных связей в Å (ангстремах), значения валентных A(I,j,k) и двугранных углов D(i,j,k,t) в градусах.

Для двугранных углов D(i,j,k,t) второго минимума фрагмента NH₂ относительно плоскости урацилового кольца, соответствующих минимуму адиабатического потенциала, следует сменить знаки на обратные значения по отношению к первоначальным. Согласно приведенным данным по оптимизации геометрии урацилового кольца, наибольшее расхождение в значениях имеет место для длин водородных связей R(O---H) и валентных углов A(CNH) аминогруппы.

Для оценки колебательных состояний 5-аминоурацила в конденсированном состоянии было использовано известное соотношение:

$$E^n = \nu_s \left(n_s + \frac{1}{2}\right) + \chi_{sr} \left(n_s + \frac{1}{2}\right) \left(n_r + \frac{1}{2}\right), \quad (1)$$

где ν_s – частоты гармонических колебаний; n_s – квантовые числа, рассматриваемого колебательного состояния.

Расчеты ангармонических констант χ_{sr} осуществлялись по соотношениям, предложенным в работе [6].

Модельные расчеты фундаментальных колебательных состояний мономера 5-аминоурацила сопоставлены в табл. 2 с результатами теоретической интерпретации экспериментальных данных по колебательным спектрам мономеров тимина и 5-фторурацила, предложенной в работах [3, 4].

Учитывая, что замещающие 5X фрагменты (X= CH₃, F, NH₂) близки по кинематическим параметрам (длины связей CX и массы), а также подтвержденное модельными расчетами предположение о локальном влиянии монозамещения на силовое поле гетероциклического шестичленного цикла [1], предлагаемую интерпретацию мономера 5-аминоурацила следует считать достоверной.

Таблица 2

Интерпретация фундаментальных колебаний мономеров 5-Х урацилов

Форма колебаний	5-фторурацил [2]				5-метилурацил [1]				5-аминоурацил			
	$\nu_{\text{эксп}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{эксп}}$	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{эксп}}$ [9]	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
ν_{NH}	3476	3479	108	93	3480	3478	96	107	-	3470	97	105
ν_{NH}	3424	3432	70	72	3434	3426	61	87	-	3427	64	80
ν	-	3094	2,7	105	3066	3046	6,4	98	3070	3059	9,4	103
$Q_{\text{C=O}}$	1774	1795	566	11	1768	1792	713	9,2	1755	1757	717	6,2
$Q_{\text{C=O}}$	1746	1769	622	41	1725	1747	526	30	1717	1703	450	37
Q, β	1686	1682	35	33	1667	1663	46	35	1670	1653	61	76
β_{NH}	1472	1459	37	7,5	1458	1457	70	23	1450	1459	47	15
Q, β, γ	1400	1385	49	2,7	1387	1381	97	3,3	1420	1392	42	9,3
β_{NH}	1367	1367	27	1,7	1366	1369	20	1,5	1365	1371	24	1,6
β, Q	1333	1319	18	26	1357	1345	13	24	-	1353	15	22
Q_{CX}, Q, γ	1247	1230	263	4,5	1234	1192	29	2,2	1240	1245	168	7,4
$Q, \beta, \beta_{\text{NH}}$	1184	1159	78	2,9	1170	1168	117	0,5	-	1164	69	1,9
$Q, \gamma, \beta_{\text{C=O}}$	1147	1122	19	2,8	1140	1118	6,0	2,5	-	1176	4,6	18
Q, γ	959	950	16	1,9	945	936	11	4,3	-	948	8,0	2,5
γ	806	802	33	4,7	808	787	4,5	5,3	-	807	11	2,3
Q, γ	-	722	11	13	717	720	4,7	13	-	725	4,7	17
$\beta_{\text{C=O}}$	-	625	2,3	6,0	621	603	1,2	5,3	-	609	27	8,0
γ	532	529	6,9	4,9	541	539	7,6	4,1	555	532	8,9	4,2
γ	451	449	7,3	3,3	-	460	18	4,5	485	458	9,7	3,9
$\beta_{\text{C=O}}$	-	389	18	1,5	391	389	19	1,2	380	386	17	1,2
β_{CX}	-	300	0,9	0,4	286	270	2,8	0,3	310	307	7,1	0,5
ρ	877	885	31	3,0	885	897	16	2,0	840	819	48	5,4
$\rho_{\text{C=O}}, \chi$	758	763	51	1,5	776	776	44	1,6	765	764	21	1,7
$\rho_{\text{C=O}}, \chi$	751	753	25	0,5	764	757	23	0,5	740	741	42	0,2
ρ_{NH}	660	658	61	2,3	652	668	71	2,2	-	670	139	2,0
ρ_{NH}	536	536	61	1,0	562	556	58	1,1	-	526	68	1,1
χ, ρ_{CC}	-	379	11	2,0	391	398	19	1,7	-	340	12	1,8
ρ_{CX}	-	349	8,2	0,3	-	299	0,2	0,2	380	380	15	0,8

Примечание. Q – это валентные связи; β, γ – это валентные углы; ρ – угол между связью и плоскостью кольца; χ – это углы выхода связей кольца из плоскости двух соседних кольцевых связей. Усредненные значения частот колебаний в см^{-1} , интенсивности в спектрах КР в км/моль , в спектрах КР в $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$

Как и в случае тимины и 5-галоидоурацилов, весь набор фундаментальных колебаний циклических димеров 5-аминоурацила можно разделить на две группы. Первая группа относится к колебаниям урацилового остова $C_4N_2O_2H_3X$, вторая – к валентным и неплоским деформационным колебаниям связей NH, участвующим в образовании водородных связей $NH\cdots O=C$. Результаты предлагаемой теоретической интерпретации колебательных спектров симметричных и несимметричных (смешанных) димеров представлены в табл. 3–5.

Таблица 3

Интерпретация фундаментальных колебаний симметричных димеров 5-аминоурацила

Форма колебаний	$\nu_{\text{эксп}}$ [9]	7–8			8–9			9–10		
		$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
$\nu_{C=O}, \gamma$	1755	1714	1165	55	1722	1454	13	1758	1272	12
$\nu_{C=O}, \gamma$	1717	1700	2015	51	1701	1150	96	1670	1220	156
Q, β, γ	1670	1650	153	195	1655	280	177	1651	123	96
β_{NH}, Q, γ	1450	1507	1,4	150	1459	115	34	1469	109	26
β_{NH}, Q	1420	1436	153	12	1432	13	63	1432	31	74
β_{NH}	1365	1374	23	51	1396	176	19	1392	97	17
β, β_{NH}	-	1360	4,2	45	1367	8,4	36	1355	87	58
Q_{CN}, γ	1240	1252	297	24	1252	299	12	1256	308	13
$Q, \beta_{C=O}$	-	1195	147	18	1196	38	20	1191	0,6	49
β, β_{NH}	-	1183	50	46	1166	86	13	1167	117	11
Q, β, γ	-	966	31	11	971	7,9	4,1	957	52	16
ρ, γ	-	834	85	11	817	87	7,9	823	64	10
$\gamma, \beta_{C=O}$	-	734	2,1	41	734	22	58	738	26	48
$\beta_{C=O}$	-	615	174	32	611	135	13	617	43	12
γ	555	546	43	20	539	190	0,5	534	67	7,3
γ	485	467	93	6,2	465	27	8,5	465	21	8,7
$\beta_{C=O}$	380	404	43	3,0	406	90	1,9	403	94	1,9
β_{CN}	310	306	9,6	1,1	312	14	1,0	322	26	2,0
ρ	840	813	79	3,4	804	63	8,3	812	21	3,5
$\rho_{C=O}, \rho_{NH}$	765	764	58	3,4	759	3,8	3,2	754	3,0	2,6
$\rho_{C=O}, \rho_{NH}$	740	731	14	0,7	729	32	0,1	734	22	0,1
ρ_{CN}	380	386	26	1,6	387	19	1,6	388	25	2,8
χ		360	8,6	2,6	343	27	3,5	339	17	2,9

Следует отметить, что в симметричных димерах для урацилового остова характер проявления интенсивностей полос соответствует альтернативному правилу для ИК и КР интенсивностей. Этот факт можно считать дополнительным подтверждением предположения о локальном влиянии заместителя на спектр фундаментальных колебаний 5-X замещенных урацила и обоснованности разделения набора колебаний на две группы.

Образование димеров приводит к расщеплению колебательных состояний, однако в симметричных димерах величина образующейся щели, как правило, не превосходит величины $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ для колебаний урацилового остова. В этом случае в табл. 3, 5 приводятся усредненные значения. Исключение имеет место для ряда ($\nu_{C=O}, \gamma, \beta_{NH}, Q, \gamma$) полос в высокочастотном диапазоне в несимметричных димерах (табл. 5).

Таблица 4

Интерпретация фундаментальных колебаний связей NH в димерах 5-аминоурацила

Форма колебаний	7-8			8-9			9-10		
	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
q_{NH}	3428	121	149	3469	208	191	3468	196	268
q_{NH}	3116	3344	-	3156	2275	-	3166	2212	-
q_{NH}	3068	-	967	3125	0,2	708	3133	0,1	648
ρ_{NH}	853	179	-	899	195	-	905	190	-
ρ_{NH}	810	5,2	1,8	871	0,6	0,3	876	-	0,1
ρ_{NH}	671	174	4,8	533	10	8,1	535	143	2,3
	7---8; 8---9			9---8; 10---9			10---7; 9---8		
q_{NH}	3472	121	179	3469	202	236	3465	129	207
q_{NH}	3148	2399	189	3163	2211	17	3159	2237	267
q_{NH}	3089	381	686	3130	20	658	3087	516	575
ρ_{NH}	901	132	0,2	900	194	-	906	126	0,1
ρ_{NH}	810	53	0,6	873	0,2	0,1	813	60	0,4
ρ_{NH}	675	133	2,4	-	-	-	674	129	2,3
ρ_{NH}	534	75	1,0	535	127	5,6	540	75	1,0

Таблица 5

Интерпретация фундаментальных колебаний несимметричных димеров 5-аминоурацила

Форма колебаний	7-8; 8-9			9-8; 10-9			10-7; 9-8		
	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
$q_{\text{C=O}}, \gamma$	1718	1630	32	1760	553	7,8	1764	595	8,7
$q_{\text{C=O}}, \gamma$	1701	1203	73	1712	1473	33	1710	1635	38
$q_{\text{C=O}}, \gamma$	-	-	-	1668	483	113	1661	501	145
Q, β, γ	1653	261	186	1653	235	121	1649	211	92
$\beta_{\text{NH}}, Q, \gamma$	1503	9,8	64	-	-	-	1486	64	83
$\beta_{\text{NH}}, Q, \gamma$	1460	49	16	1464	111	30	1434	97	52
β_{NH}, Q	1436	85	49	1433	23	68	1394	51	9,9
β_{NH}	1398	99	12	1394	131	17	1373	8,4	15
β, β_{NH}	1366	18	61	1361	53	48	1357	49	58
Q_{CN}, γ	1251	300	17	1253	303	12	1253	314	15
$Q, \beta_{\text{C=O}}$	1194	84	16	1193	23	36	1189	53	41
β, β_{NH}	1174	69	29	1167	100	12	1176	94	23
Q, β, γ	969	21	7,3	964	32	10	961	44	13
ρ, γ	827	107	9,5	820	70	8,0	830	69	11
ρ	805	55	6,2	808	44	6,5	812	46	2,9
$\rho_{\text{C=O}}, \rho_{\text{NH}}$	761	37	3,4	756	3,3	3,0	759	35	3,1
$\rho_{\text{C=O}}, \rho_{\text{NH}}$	734	13	41	737	13	45	736	27	38
$\gamma, \beta_{\text{C=O}}$	730	17	10	731	37	7,9	732	5,7	8,3
$\beta_{\text{C=O}}$	612	188	19	614	87	13	616	47	20
γ	541	53	13	536	81	3,6	539	53	12
γ	466	60	8,3	466	24	8,4	466	55	8,3
$\beta_{\text{C=O}}$	405	60	1,8	404	91	1,9	403	67	1,9
ρ_{CN}	386	23	1,7	387	22	2,2	387	28	2,5
χ	351	21	3,1	341	21	3,2	347	8,8	2,6
β_{CN}	309	12	1,1	317	20	1,5	315	19	1,9

Как и следовало ожидать, образование димеров с сильной водородной связью приводит к смещению полос валентных (ν_{NH}) и неплоских деформационных колебаний (ρ_{NH}) связей NH , участвующих в образовании указанной связи на величины $\sim 300 \text{ см}^{-1}$. Данный факт имеет место для всех димеров 5X-урацилов, что следует учесть при решении задачи их спектральной идентификации.

Для спектральной идентификации димеров 5-аминоурацилов можно использовать различия в интенсивностях для ряда полос спектрального диапазона $1500\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$, для полосы $\sim 600 \text{ см}^{-1}$, интерпретированной как плоское деформационное колебание связи $C=O$ ($\beta_{C=O}$), полос, отнесенных к деформационным колебаниям валентных углов (γ) урацилового цикла. Приведенные в табл. 6 данные по интерпретации фундаментальных колебаний аминокруппы позволяют сделать вывод об их характеристичности по частоте, форме и интенсивности. Однако, согласно модельным расчетам, инверсионное колебание фрагмента (δ_{NH_2}) не согласуется с предложенным в работе [10] экспериментальным отнесением (480 см^{-1}). Для указанного инверсионного колебания в 6-аминоурациле авторы работы [8] отнесли полосу $\sim 520 \text{ см}^{-1}$. Полоса очень интенсивна в ИК спектре, что и подтверждают модельные расчеты в табл. 6.

Таблица 6

Интерпретация фундаментальных колебаний аминокруппы

Форма колебаний	$\nu_{\text{эксп}}$ [1, 6]	$\nu_{\text{анг}}$	7–8		8–9		9–10		7–8; 8–9		9–8; 10–9		10–7; 9–8	
			ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
ν_{NH}	3427	3467	54	135	30	156	55	136	86	141	44	142	88	137
ν_{NH}	3360	3367	65	394	62	364	58	297	64	378	60	326	54	349
γ_{NH}	1580	1581	389	11	355	13	313	17	348	12	331	16	341	15
β_{CNH}	1100	1074	2,6	21	34	15	16	15	17	19	24	15	8,9	19
δ_{NH_2}	-	649	560	7,8	587	10	592	5,9	484	10	582	8,0	589	7,0
ρ_{NH_2}	230	250	82	1,6	99	2,0	83	1,6	93	1,9	91	1,7	82	1,5

Расхождение расчетных и экспериментальных данных относительно положения полосы можно объяснить ограниченными возможностями компьютерной технологии «Gaussian» при моделировании колебаний большой амплитуды.

Заключение. Представленные результаты модельных расчетов мономера и циклических димеров 5-аминоурацила, их сопоставление с имеющимися экспериментальными данными по колебательным спектрам соединения и интерпретацией колебательных состояний 5X-урацилов дают основание утверждать следующее.

Метод функционала плотности позволяет осуществить построение достоверных структурно-динамических моделей данного класса соединений, выявить полосы в ИК и КР спектрах для задачи спектральной идентификации димеров.

Замещение атома водорода связи C_5H урацила на молекулярный фрагмент X носит локальный характер и существенно сказывается на валентных и деформационных колебаниях связи C_5X . Колебания урациловых фрагментов следует считать характеристическими по частоте. Интенсивности соответствующих полос можно использовать для идентификации.

Список литературы

1. Пулин В. Ф. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов / В. Ф. Пулин, М. Д. Элькин, В. И. Березин. – Саратов : Издательство Саратовского государственного технического университета, 2002. – 436 с.
2. Элькин П. М. Анализ колебательных спектров метилзамещенных урацила в ангармоническом приближении / П. М. Элькин, М. А. Эрман, О. В. Пулин // Журн. приклад. спектр. – 2006. – Т. 73, № 4. – С. 431–436.
3. Элькин П. М. Математическое моделирование структуры и динамики димеров урацила и азаурацилов / П. М. Элькин, М. А. Эрман, В. М. Карташов // Изв. Волг. гос. тех. ун-та. – 2012. – № 10 (97). – С. 55–62.
4. Элькин П. М. Структурно-динамические модели и ангармонический анализ колебательных состояний замещенных урацила / П. М. Элькин, В. Ф. Пулин, Е. А. Джалмухамбетова // Вест. Сарат. гос. тех. ун-та. – 2007.
5. Элькин М. Д. Структурно-динамические модели и спектральная идентификация конформеров дигидроксиурацила и дигидроксиазаурацилов / М. Д. Элькин, О. Н. Гречухина, Е. А. Джалмухамбетова, А. Р. Гайсина, М. В. Карташов, Н. А. Равчеева // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2013. – № 1 (21). – С. 93–101.
6. Элькин М. Д. Учет ангармонического смещения полос в модельных расчетах колебательных спектров димеров с водородной связью / М. Д. Элькин, Л. М. Бабков // Изв. Сарат. гос. ун-та. Нов. сер. Физика. – 2011. – Т. 11, вып. 1. – С. 20–25.
7. Эрман Е. А. Системный анализ структурно-динамических моделей биомолекул. Мономеры галогенурацилов / Е. А. Эрман, М. Д. Элькин, А. М. Лихтер, Е. А. Джалмухамбетова, О. М. Алыкова, Н. А. Равчеева // Естественные науки. – 2012. – № 2. – С. 213–220.
8. Эрман Е. А. Структурно-динамические модели и колебательные спектры димеров хлорурацила / Е. А. Эрман, М. Д. Элькин, Н. А. Равчеева, А. М. Лихтер, Е. А. Джалмухамбетова, О. М. Алыкова // Естественные науки. – 2012. – № 2 (39). – С. 220–226.
9. Bayrak C. Vibrational spectroscopic study of 6-aminouracil tetracyanonickelate complex / C. Bayrak // Hacettepe J. Biol. & Chem. – 2012. – Vol. 40, № 4. – P. 419–426.
10. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. Gaussian 03. Revision B.03 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel. – Pittsburgh PA : Gaussian Inc., 2003.
11. Sing J. S. Laser Raman and infra-red spectra of biomolecules: 5-aminouracil / J. S. Sing // Pramana journal of physics. – 2008. – Vol. 70, № 3. – P. 479–486.

References

1. Pulin V. F., Elkin M. D., Berezin V. I. *Issledovanie dinamiki molekulyarnykh soedineniy razlichnykh klassov* [Research of the dynamics of molecular compounds of various classes]. Saratov, Saratov State Technical University Publ. House, 2002. 436 p.
2. Elkin L. M., Erman M. A., Pulin O. V. *Analiz kolebatelnykh spektrov metilzameshchennykh uratsila v angarmonicheskom priblizhenii* [Analysis of vibrational spectra of uracil methyl-substituted in anharmonic approximation]. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 2006, vol. 73, no. 4, pp. 431–436.
3. Elkin L. M., Erman M. A., Kartashov V. M. *Matematicheskoe modelirovanie struktury i dinamiki dimerov uratsila i azauratsilov* [Mathematical modeling of the structure and dynamics of uracil and azauracil dimers]. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [News of Volgograd State Technical University], 2012, no. 10 (97), pp. 55–62.
4. Elkin P. M., Pulin V. F., Dzhalukhambetova Ye. A. *Strukturno-dinamicheskie modeli i angarmonicheskiy analiz kolebatelnykh sostoyaniy zameshchennykh uratsila* [Structural and dynamic models and anharmonic analysis of vibrational states of uracil substitutes]. *Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Saratov State Technical University], 2007.
5. Elkin M. D., Grechukhina O. N., Dzhalukhambetova Ye. A., Gaysina A. R., Kartashov M. V., Ravcheeva N. A. *Strukturno-dinamicheskie modeli i spektralnaya identifikatsiya konformerov digidroksiuratsila i digidroksiazauratsilov* [Structural and dynamical models and spectral identification of dihydroxyuracil and dihydroxyazauracil conformers]. *Prikaspiyskiy zhurnal: upravlenie i vysokie tekhnologii* [Caspian Journal: Management and High Technologies], 2013, no. 1 (21), pp. 93–101.

6. Elkin M. D., Babkov L. M. Uchet anгармонического smeshcheniya polos v modelnykh raschetakh kolebatelnykh spektrov dimerov s vodorodnoy svyazyu [Account of anharmonic band shift in model calculations of vibrational spectra of hydrogen-bonded dimers]. *Izvestiya Saratovskogo gosudarstvennogo universiteta. Novaya seriya. Fizika* [News of Saratov State University. New Series. Physics], 2011, vol. 11, no. 1, pp. 20–25.
7. Erman Ye. A., Elkin M. D., Likhter A. M., Dzhal'mukhambetova Ye. A., Alykova O. M., Ravcheeva N. A. Sistemnyy analiz strukturno-dinamicheskikh modeley biomolekul. Monomery galogenouratsilov [System analysis of structural and dynamic models of biomolecules. Halogenuracil monomers]. *Yestestvennye nauki* [Natural Sciences], 2012, no. 2, pp. 213–220.
8. Erman Ye. A., Elkin M. D., Ravcheeva N. A., Likhter A. M., Dzhal'mukhambetova Ye. A., Alykova O. M. Strukturno-dinamicheskie modeli i kolebatelnye spektry dimerov khlorouratsila [Structural and dynamic models and vibrational spectra of clorinuracil dimers]. *Yestestvennye nauki* [Natural Sciences], 2012, no. 2 (39), pp. 220–226.
9. Bayrak C. Vibrational spectroscopic study of 6-aminouracil tetracyanonickelate complex. *Haceteppe J. Biol. & Chem.*, 2012, vol. 40, no. 4, pp. 419–426.
10. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. *Gaussian 03. Revision B.03*. Pittsburgh PA, Gaussian Inc., 2003.
11. Sing J. S. Laser Raman and infra-red spectra of biomolecules: 5-aminouracil. *Pramana journal of physics*, 2008, vol. 70, no. 3, pp. 479–486.

УДК 539.193/.194;535/33.34

**СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛЬНЫХ РАСЧЕТОВ
ПАРАМЕТРОВ АДИАБАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА 5Х-ЗАМЕЩЕННЫХ
УРАЦИЛА В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ**

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

Смирнов Владимир Вячеславович, доктор педагогических наук, кандидат физико-математических наук, доцент, Астраханский государственный университет, 414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, тел. 8 (8512) 61-08-84, e-mail: kof@aspu.ru
Джамбулмухамбетова 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: kof@aspu.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: kof@aspu.ru

Алыкova Ольга Михайловна, кандидат педагогических наук, доцент, Астраханский государственный университет, 414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, тел. 8 (8512) 61-08-84, e-mail: kof@aspu.ru

5Х-замещенные урацила (X = F, H, Cl, CH₃) являются одной из его таутомерных форм. В работе установлены закономерности смещения полос колебательных спектров указанных соединений, выявлены признаки спектральной идентификации их возможных конформеров в конденсированном состоянии. Рассмотренные модели конформеров отличаются значениями двугранных углов и длин связей. Расчеты оптимизированной структуры и частот колебаний проведены с помощью метода DFT/B3LYP с базами G-311G(p,d) и G-311+G(p,d). Димеризация приводит к изменению длин валентных связей на величины ~ 0,2 Å, что вызывает смещение полос колебаний валентных связей C=O в длинноволновый диапазон на величину ~ 30–70 см⁻¹. Для идентификации конформеров можно использовать различия в значениях интенсивности полос в диапазоне выше 100 см⁻¹. Влияние замести-