

УДК 539.193/.194;535/.33/34

**МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ  
5- и 6-АЗОУРАЦИЛОВ**

**А.М. Элькин, А.М. Лихтер, О.Н. Гречухина**

*На основании неэмпирических квантовых расчетов геометрии и электронной структуры азоурацилов предложены их структурно-динамические модели. Дана оценка механизма межмолекулярного взаимодействия в димерах 5- и 6-азоурацилов.*

*Ключевые слова:* структурно-динамические модели, азоурацилы, электронная структура, неэмпирические квантовые расчеты геометрии.

*Keywords:* structured-dynamic models, azouracils, electronic structure, nonempirical quantum calculation of geometry.

Колебательная спектроскопия – один из эффективных методов изучения механизма межмолекулярного взаимодействия в димерах кислородосодержащих соединений [5].

До недавнего времени теоретической основой исследования являлся подход, основанный на решении обратных колебательных задач, достоинство и недостатки которого исследованы в диссертации [1].

Неэмпирические квантовые расчеты колебательных состояний димеров муравьиной и уксусной кислот, проведенные в работе [3], показали, что механизм межмолекулярного взаимодействия в указанных соединениях определяется водородной связью между концевыми атомами кислорода и водорода мономеров, а для идентификации соединений по их колебательным спектрам следует учитывать ангармонизм колебаний.

По предложенной методике в работе [7] осуществлен анализ колебательных состояний таутомерных форм пурина и его димеров. Квантовые расчеты подтвердили, что механизм межмолекулярного взаимодействия следует отнести к типу водородной связи, что полностью согласуется с экспериментальными данными по колебательным спектрам.

Цель данного исследования – моделирование колебательных состояний димеров 5- и 6-азоурацилов, выяснение типа механизма межмолекулярного взаимодействия.

Базовые молекулы – азоурацилы ( $C_3N_3O_2H_3$ ) – имеют симметрию  $C_s$  (плоскость симметрии совпадает с плоскостью кольца), атомы азота кольца и атомы кислорода (связи  $C_2-O_8$  и  $C_4-N_9$ ) находятся в метаположении.

Предполагается, что межмолекулярное взаимодействие в димерах осуществляется атомами водорода и кислорода мономеров.

Интерпретация колебательных спектров азоурацилов, основанная на эксперименте в изолированных матрицах и неэмпирических квантовых расчетах в рамках метода Хартри-Фока, предложена в работе [6]. Однако указанное теоретическое исследование ограничилось гармоническим приближением теории молекулярных колебаний в рамках одного базисного набора (6-31G), что явно недостаточно для решения задачи идентификации соединений по их колебательным спектрам. Для решения ангармонической колебательной задачи во втором порядке теории возмущения использован модельный гамильтониан из монографии [9].

**Анализ моделей.** Первым шагом в исследовании колебательных состояний димеров азоурацилов состоял в построении структурно-динамических моделей мономеров (табл. 1).

# СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 1

Интерпретация фундаментальных состояний мономеров азоурацилов

Тип Симв	Форма Колеб	$v_{exp}$ [5]	5-азоурацил						$v_{exp}$ [5]	6-азоурацил					
			Минимум			Максимум				Минимум			Максимум		
			$v_h$	$v_{anh}$	ИК	$v_h$	$v_{anh}$	ИК		$v_h$	$v_{anh}$	ИК	$v_h$	$v_{anh}$	ИК
A'	$\rho_{NH}$	3464	3622	3449	75,7	3639	3466	96,1	3476	3633	3452	81,2	3647	3469	100
A'	$\rho_{NH}$	3437	3601	3437	48,2	3620	3451	63,1	3423	3588	3424	51,0	3608	3438	67,6
A'	$\rho_{CH}$	3080	3150	3021	12,0	3186	3045	16,6	3068	3210	3075	0,0	3242	3094	0,4
A'	$\rho_{CO}$	1796	1848	1810	392	1867	1826	467	1783	1836	1802	471	1853	1818	541
A'	$\rho_{CO}$	1780	1825	1797	667	1843	1811	721	1767	1798	1779	489	1818	1793	537
A'	$Q, \beta$	1643	1685	1641	314	1699	1662	345	1616	1645	1611	25,5	1657	1620	28,5
A'	$\beta_{NH}$	1454	1484	1433	107	1495	1435	144	1431	1463	1423	23,1	1483	1427	46,9
A'	$\beta$	1393	1419	1387	14,2	1430	1394	25,0	1405	1410	1379	20,2	1421	1383	102
A'	$\beta_{NH}$	1375	1390	1355	0,7	1411	1368	20,0	1362	1388	1336	23,7	1398	1342	122
A'	$Q, \beta$	1313	1374	1317	171	1388	1366	223	1329	1350	1325	34,3	1363	1326	35,7
A'	$Q, \beta$	1177	1172	1139	78,3	1185	1151	89,6	1231	1223	1184	37,3	1239	1198	53,5
A'	$Q, \gamma$	1101	1098	1061	6,5	1114	1078	7,9	1099	1124	1092	21,8	1134	1097	27,1
A'	$Q, \gamma$	1009	1002	972	13,8	1006	979	15,8	1002	1005	980	9,7	1008	980	11,3
A'	$Q, \gamma$	937	942	920	6,6	946	922	7,2	973	972	950	21,7	977	952	25,4
A'	$Q, \gamma$	786	796	778	4,9	800	781	5,9	750	740	724	9,8	745	728	10,2
A'	$\gamma$	587	600	594	0,7	602	597	0,8	550	558	548	13,3	560	549	13,9
A'	$\gamma$	557	564	555	3,9	566	556	4,5	533	535	529	25,1	539	533	26,3
A'	$\beta_{CO}$	513	513	507	9,4	516	510	10,1	518	524	516	4,8	525	517	7,3
A'	$\beta_{CO}$	402	396	395	17,5	400	398	17,9	385	380	379	23,6	384	383	24,0
A''	$\rho_{CH}$	986	980	966	2,7	986	967	4,0	877	891	881	17,2	898	889	23,7
A''	$\rho_{CO, \chi}$	786	788	779	29,1	803	790	49,0	739	754	746	12,5	776	760	46,7
A''	$\rho_{CO, \chi}$	757	753	747	28,1	773	761	39,8	729	735	730	20,7	753	740	41,5
A''	$\rho_{NH}$	662	687	667	94,9	705	672	122	668	698	680	120	711	681	141
A''	$\rho_{NH}$	587	601	593	44,7	614	594	53,3	576	605	601	42,4	625	604	49,6
A''	$\chi, \rho$	402	412	408	31,8	416	409	34,7	399	405	405	4,4	415	409	6,6
A''	$\chi$	161	159	160	2,0	161	161	3,5	152	157	159	0,1	161	160	1,4
A''	$\chi$	126	116	117	0,5	121	121	0,6	144	146	146	1,6	147	148	3,4

Для этого расчет электронной структуры и оптимизированной геометрии осуществлялся в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP[7] для 12-ти различных базисов – от 6–31 G до 6–311++G(d,p). Различия в геометрических параметрах для каждого соединения составило не более 0,02 Å для валентных связей и 1,2° для валентных углов. Однако такое изменение геометрии не оказывает существенного влияния на кинематическую часть модельного гамильтониана. При переходе от урацила к азоурацилам заметные изменения (~5°) претерпевают углы A (4, 5, б) и A (5, 6, 1) и длины связей R(4,6) (~0,05 Å), что связано с заменой атома углерода кольца на атом азота в шестичленном цикле.

Интерпретация фундаментальных состояний азоурацилов представлена в таблице 1. Идентифицировать мономеры можно по частоте деформационного колебания связи СН (1177 см<sup>-1</sup> для 5-азоурацила и 1231 см<sup>-1</sup> для 6-азоурацила) и двум частотам неплоских колебаний –  $\rho_{CH}$  (986 см<sup>-1</sup> для 5-азоурацила и 877 см<sup>-1</sup> для 6-азоурацила) и  $\rho_{CO}$  (786 см<sup>-1</sup> для 5-азоурацила и 739 см<sup>-1</sup> для 6-азоурацила). Разброс частот остальных фундаментальных колебаний составляет менее 30 см<sup>-1</sup>. Дополнительным критерием для идентификации соединений может служить различие в величине интенсивностей полос деформационных колебаний в диапазоне 1650–1200 см<sup>-1</sup>. Однако к этому критерию надо относиться критически, поскольку, как видно из таблицы 1, различие между минимальным и максимальным значением

интенсивности может достигать значительной величины. Все зависит от выбора базиса в методе DFT/B3LYP.

При проведении модельных расчетов для димеров азоурацилов предполагалось наличие водородной связи между атомом кислорода одного мономера и водорода другого. Формально таких моделей пять для 5-азоурацила и шесть для 6-азоурацила (каждый из двух атомов кислорода одного мономера образует водородную связь с каждым из четырех атомов водорода второго мономера). Исходное значение длины водородной связи O---H полагалось равным 1,9 Å, углы между водородной и валентными связями CH и NH – 120° и 178°. Значения взяты из работы [7]. Расчеты осуществлены для плоской конформации димеров (симметрия Cs). Рассчитанные значения длин водородных связей NH---O попадают в интервал 1,78–1,90 Å, CH---O в интервал 2,23–2,27 Å, что отличается от длин водородных связей в димерах урацила не более, чем на 0,02 Å.

Образование димеров азоурацилов приводит к изменению длин валентных связей и валентных углов по сравнению с соответствующими параметрами для мономеров не более, чем на 0,02 Å и 1,8°. В таких же пределах изменяются оптимизированные геометрические параметры при переходе от базиса к базису.

Иная ситуация с рассчитанными значениями колебательных состояний димеров азоурацилов. Смещения колебательных уровней при переходе от модели к модели доходит до 70 см<sup>-1</sup> для частотного диапазона 1700–1100 см<sup>-1</sup>. Для остальных колебаний выбор базиса приводит к смещению колебательных состояний до 20 см<sup>-1</sup>. Для колебаний связей NH, примыкающих к водородным связям, такое смещение достигает ~150 см<sup>-1</sup>. Если суммировать интенсивности дублетов, то их качественная оценка при переходе от базиса к базису сохраняется, однако абсолютные значения могут отличаться существенно.

При теоретическом анализе колебательных состояний димеров дублеты, щель между которыми не превышает Δ~10см<sup>-1</sup>, следует рассматривать как одну полосу с суммарной интенсивностью. Это соответствует негласно принятому требованию к точности расчета частот фундаментальных колебаний, достаточной для спектральной идентификации соединений [8]. Как следует из таблицы 2, подобная ситуация имеет место для частотного диапазона ниже 900 см<sup>-1</sup>.

Для каждой модели выбор базиса существенно сказывается только на частотах валентных колебаний связей NH, примыкающих к водородным связям (~60–100 см<sup>-1</sup>). Расщепление остальных дублетов составляет ~15 см<sup>-1</sup>, качественная суммарная оценка интенсивностей сохраняется при переходе от базиса к базису. Для остальных колебаний выбор базиса может привести к смещению колебательных состояний до 20 см<sup>-1</sup>.

Общим для всех моделей димеров урацила и азоурацилов является существенное понижение частоты валентного колебания связи NH (~300 см<sup>-1</sup>), примыкающей к водородной связи, и сильное, на порядок, увеличение интенсивности ИК-полос. Резко возрастают частоты неплоских деформационных колебаний этих связей (табл. 2). Такое поведение полос при переходе от мономера к димерам является характерным для водородных связей. Идентификация моделей может быть осуществлена по частотам валентных и деформационных колебаний связей NH. Для моделей, имеющих центр симметрии (H7---O8'\_O8---H7' и O10---H9'\_H9---O10'), действует правило альтернативного запрета (появление дуплетов за счет ангармонизма колебаний маловероятно). Для модели O10---H9'\_H9---O8' оно выполняется приближенно.

# СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 2

Проявление межмолекулярного взаимодействия в колебательных спектрах  
димеров азоурацила

Форма колеб.	Димеры 5-азоурацила						Димеры 6-азоурацила					
	Минимум			Максимум			Минимум			Максимум		
	ν <sub>h</sub>	ν <sub>m</sub>	ИК	ν <sub>h</sub>	ν <sub>m</sub>	ИК	ν <sub>h</sub>	ν <sub>m</sub>	ИК	ν <sub>h</sub>	ν <sub>m</sub>	ИК
	<b>О10---Н7' Н9---О8'</b>											
q <sub>NH</sub>	3275	3124	1897	3350	3193	2286	3328	3173	1802	3357	3200	2202
q <sub>NH</sub>	3210	3063	281	3309	3156	568	3265	3115	327	3292	3140	427
q <sub>C=O</sub>	1795	1734	1395	1813	1752	1451	1783	1724	1355	1801	1740	1435
q <sub>C=O</sub>	1762	1703	515	1781	1721	610	1754	1696	442	1772	1713	527
ρ <sub>NH</sub>	911	887	163	921	897	183	914	890	142	922	898	158
ρ <sub>NH</sub>	864	842	6,3	878	855	17,1	860	838	23,0	870	847	31,9
	<b>О10---Н9' Н9---О8'</b>											
q <sub>NH</sub>	3332	3177	1545	3395	3235	2076	3301	3149	1671	3367	3209	2204
q <sub>NH</sub>	3293	3141	0,5	3366	3209	11,8	3259	3110	3,3	3337	3182	22,4
q <sub>C=O</sub>	1799	1738	1474	1817	1755	1555	1786	1726	1268	1802	1742	1351
q <sub>C=O</sub>	1778	1719	338	1795	1734	465	1756	1697	425	1774	1714	537
ρ <sub>NH</sub>	912	888	0,6	922	897	212	924	899	160	932	907	203
ρ <sub>NH</sub>	882	859	0,5	891	868	4,1	897	873	5,2	900	877	28,2
	<b>О8---Н7' Н9---О8'</b>											
q <sub>NH</sub>	3319	3165	1754	3382	3223	2210	3344	3188	1356	3418	3257	2007
q <sub>NH</sub>	3273	3122	102	3350	3193	211	3279	3128	442	3351	3195	495
q <sub>C=O</sub>	1801	1740	1737	1819	1757	1813	1784	1724	1162	1802	1741	1998
q <sub>C=O</sub>	1786	1726	281	1804	1743	415	1781	1721	35,0	1797	1737	925
ρ <sub>NH</sub>	901	877	151	909	885	171	909	886	31,1	916	891	140
ρ <sub>NH</sub>	845	823	19,8	853	831	30,4	848	826	35,1	855	833	53,3
	<b>Н7---О8' О8---Н7'</b>											
q <sub>NH</sub>	3255	3105	2462	3340	3185	3190	3348	3192	2139	3417	3256	2779
q <sub>NH</sub>	3205	3059	0,0	3304	3151	2,3	3307	3154	0,0	3387	3228	1,4
q <sub>C=O</sub>	1790	1730	2314	1809	1748	2440	1783	1723	5,6	1801	1740	2638
q <sub>C=O</sub>	1784	1724	0,0	1800	1740	0,1	1782	1722	1,1	1798	1737	2628
ρ <sub>NH</sub>	882	859	169	894	871	200,6	874	851	184	881	858	220,5
ρ <sub>NH</sub>	842	820	0,0	853	831	0,0	843	821	0,0	849	827	0,0
	<b>О10---Н9' Н9---О10'</b>											
q <sub>NH</sub>	3286	3134	1841	3360	3203	2450	3289	3137	1724	3357	3200	2282
q <sub>NH</sub>	3241	3093	0,1	3328	3173	0,4	3243	3095	0,0	3325	3170	3,4
q <sub>C=O</sub>	1778	1718	1625	1796	1735	1725	1761	1702	1324	1779	1720	1441
q <sub>C=O</sub>	1769	1709	0,0	1786	1726	0,5	1751	1693	0,0	1769	1710	0,3
ρ <sub>NH</sub>	929	904	176	940	915	205	932	907	176	942	917	208
ρ <sub>NH</sub>	897	874	0,0	907	883	0,0	906	882	0,0	915	891	0,1

*Примечание.* Частоты колебаний в единицах см<sup>-1</sup>, интенсивность ИК спектров в Км/Моль.

В димерах урацила и азоурацилов имеет место межмолекулярное взаимодействие типа водородной связи между атомами кислорода одного фрагмента и водорода другого, образующего валентную связь с атомом азота. Имеющееся изменение спектра фундаментальных колебаний касается именно связей NH-урацила. По ним можно идентифицировать фазовое состояние исследуемого образца. Изменение интенсивностей характеристических полос колебаний связей СО зависит от модели димера, частоты колебаний изменяются незначительно. От модели димера зависит и спектр остальных фундаментальных частот. Однако это изменение представляет лишь теоретический интерес. Влияние базиса для теоретического анали-

за колебательных состояний в рамках выбранной модели димера заметно сказывается лишь на интенсивности полос, при этом их качественная оценка сохраняется. Тем не менее проведенный численный эксперимент показывает, что при выполнении предсказательных расчетов электронной структуры и колебательных спектров данного класса соединений предпочтение следует отдать базису 6-311 G(d,p).

**Библиографический список**

1. Березин, В. И. Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В. И. Березин. – Саратов, 1983.
2. Пулин, В. Ф. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов / В. Ф. Пулин, М. Д. Элькин, В. И. Березин. – Саратов : СГТУ, 2002. – 548 с.
3. Джалмухамбетова, Е. А. Моделирование геометрической структуры и спектров димеров с водородной связью / Е. А. Джалмухамбетова, В. И., Коломин, М. Д. Элькин // Южно-Российский Вестник геологии, географии и глобальной энергии. – 2006. – № 7 (20). – С. 117–124.
4. Мясоедов, Б. Ф. Фрагментарные методы расчета спектров фосфорорганических соединений / Б. Ф. Мясоедов, Л. А. Грибов, А. И. Павлючко // Журнал структурной химии 2006. – Т. 47, № 3. – С. 449–456.
5. Свердлов, Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 559 с.
6. Элькин, П. М. Теоретический анализ колебательных спектров таутомерных форм пурина / П. М. Элькин, О. В. Пулин, Е. А. Джалмухамбетова // Журнал прикладной спектроскопии. – 2008. – Т. 75, № 1. – С. 23–27.
7. Элькин, П. М. Теоретический анализ таутомерных форм пурина. / П. М. Элькин, О. В. Пулин, Е. А. Джалмухамбетова // Журнал прикладной спектроскопии. – 2008. – Т. 75, № 1. – С. 23–27.
8. Frisch, M. J. Gaussian 03 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. // Revision A.7. Gaussian. – Pittsburgh, 2003.
9. Fulara, J. Theoretical and matrix-isolation experimental study of infrared spectra of 5-azauracil and 6-azauracil / J. Fulara, M. J. Nowak, L. Lapinski // Spectrochim. – Acta, 1991. – Vol. 47A, № 5. – P. 595–613.

УДК 539.193/194;535/33/34

**МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
В ДИМЕРАХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

**П.М. Элькин, О.Н. Гречухина, А.М. Лихтер**

*Исследованы возможности компьютерной технологии «Gaussian» для моделирования параметров адиабатического потенциала в димерах ряда карбоновых кислот в ангармоническом приближении.*

**Ключевые слова:** адиабатический потенциал, моделирование параметров, ангармоническое приближение, димеры карбоновых кислот.

**Keywords:** adiabatic potential, modeling of parameters, unharmonic approach, dimers of carboxylic acids.