

Проявление резонанса Ферми в колебательных спектрах 5-йодурацила и его дейтеропроизводных, изолированных в низкотемпературных матрицах Ar

А.Ю. Иванов, Ю.В. Рубин, С.А. Егупов, Л.Ф. Белоус, В.А. Карачевцев

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина*

E-mail: ivanov@ilt.kharkov.ua

yuriv.rubin@gmail.com

Статья поступила в редакцию 20 июня 2014 г., опубликована онлайн 22 октября 2014 г.

ИК фурье-спектры изолированных молекул 5-йодурацила (5IU) и его дейтеропроизводных получены в низкотемпературных ($T = 8$ К) аргоновых матрицах в диапазоне частот $3800\text{--}200\text{ см}^{-1}$ с разрешением $0,3\text{ см}^{-1}$. Выполнена оценка заселенности таутомеров при температуре испарения 395 К с помощью квантово-механических методов DFT (функционалы B3LYP и B2PLYP) и MP2. Установлено, что заселенность основной таутомерной кето-формы 5IU превышает 99,8%. Проведены расчеты колебательных спектров 5IU с использованием метода DFT/B3LYP и базиса 6-311++G(df,pd), а также коррекция расчетных частот с применением полинома второго порядка. Установлено, что в области валентных колебаний νCO молекул 5IU проявляется тройной резонанс Ферми между фундаментальной модой νC4O и комбинационными колебаниями с частотами $1745,3$ и $1722,5\text{ см}^{-1}$. Обнаружены шесть комбинационных мод в области валентных колебаний кольца и плоскостных деформационных колебаний 5IU. Отнесение полос колебательного спектра 1,3-дидейтеро-5-йодурацила (D5IU) демонстрирует присутствие шести комбинационных мод D5IU во всем спектральном диапазоне. Установлено, что резонанс Ферми вызывает расщепление полос валентных колебаний νND в спектрах пиримидиновых оснований.

ІЧ фур'є-спектри ізольованих молекул 5-йодурацилу (5IU) та його дейтеропохідних отримано у низькотемпературних ($T = 8$ К) аргонових матрицях у діапазоні частот $3800\text{--}200\text{ см}^{-1}$ з розділенням $0,3\text{ см}^{-1}$. Виконано оцінку заселеності таутомерів при температурі випаровування 395 К за допомогою квантово-механічних методів DFT (функціонали B3LYP і B2PLYP) та MP2. Встановлено, що заселеність основної таутомерної кето-форми 5IU перевищує 99,8%. Проведено розрахунки коливальних спектрів 5IU з використанням методу DFT/B3LYP та базису 6-311++G(df,pd), а також корекцію розрахункових частот з використанням поліному другого порядку. Встановлено, що в області валентних коливань νCO молекул 5IU проявляється потрійний резонанс Фермі між фундаментальною модою νC4O та комбінаційними коливаннями з частотами $1745,3$ і $1722,5\text{ см}^{-1}$. Виявлено шість комбінаційних мод в області валентних коливань кільця та площинних деформаційних коливань 5IU. Віднесення смуг коливального спектру 1,3-дидейтеро-5-йодурацилу (D5IU) демонструє присутність шести комбінаційних мод D5IU у всьому спектральному діапазоні. Встановлено, що резонанс Фермі викликає розщеплення смуг поглинання валентних коливань νND у спектрах пиримідинових основ.

PACS: 33.15.–e Свойства молекул;
33.20.Ea Инфракрасные спектры.

Ключевые слова: ИК фурье-спектроскопия, матричная изоляция, квантово-механические расчеты, метод DFT-D3, резонанс Ферми.

1. Введение

Галогенпроизводные азотистого основания РНК урацила представляют важную группу биологически активных соединений [1]. Эти соединения используют в фундаментальных исследованиях эволюции живых организмов [2], процессов мутагенеза [3], при создании новых лекарственных препаратов [4]. Компьютерное моделирование продемонстрировало возможность присутствия енольных таутомеров 5Вг-урацила в нанокластерах воды [3]. Однако известно, что дикето-форма преобладает для изолированных молекул урацила и его 5-галогензамещенных. Один из наиболее эффективных экспериментальных методов получения изолированных молекул — замораживание молекул в низкотемпературных инертных матрицах [5]. Колебательные спектры 5-галогензамещенных молекул урацила, изолированных в инертных матрицах, были рассмотрены в работах [6–9]. Характерной особенностью колебательных спектров этой группы молекул является наблюдение резонанса Ферми в области валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$. Информация о резонансном расщеплении полос поглощения в этом ($1800\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) и других спектральных диапазонах представляет значительный интерес для развития новых методов расчета колебательных спектров [10]. Безошибочное отнесение полос поглощения в экспериментальных спектрах к расчетным нормальным модам очень важно и для поиска характеристических полос поглощения минорных изомеров. К сожалению, известные литературные данные [8] из-за недостаточной интенсивности полос поглощения в экспериментальных ИК фурье-спектрах не позволяют провести достоверный анализ спектра в области деформационных колебаний ($1500\text{--}500\text{ см}^{-1}$) молекул 5-йодурацила (5IU). Поэтому в данной работе была поставлена задача получения колебательных спектров 5IU с высоким разрешением в максимально широком спектральном диапазоне с интенсивными полосами поглощения. Для этого нами использована экспериментальная технология, которая позволяет контролировать интенсивность молекулярных пучков вещества и инертного газа [11,12] и, следовательно, получать матрицы с большим количеством вещества и незначительным количеством ассоциатов. Получены также ИК фурье-спектры молекул 1,3-дидейтеро-5-йодурацила (D5IU), поскольку дейтерирование может существенно изменить проявления резонанса Ферми [11,13]. Отметим, что информация о колебательных спектрах изолированных молекул D5IU полностью отсутствовала в литературе.

2. Низкотемпературный эксперимент и компьютерные расчеты

Различные подробности низкотемпературного эксперимента были приведены в работах [9,11,12,14–16]. В данной работе измерения инфракрасных фурье-спектров

выполнялись с аподизированным разрешением $0,3\text{ см}^{-1}$ в диапазоне частот $3800\text{--}200\text{ см}^{-1}$. Процесс осаждения матриц на криогенные зеркала проводился под контролем низкотемпературных дифференциальных кварцевых микровесов (КМВ) [12]. С помощью КМВ измеряли интенсивность молекулярных потоков 5IU, Ar и, соответственно, концентрацию примесных молекул в матрице (matrix-to-sample ratio, M/S). Интенсивность молекулярного потока коммерческих образцов 5IU (Sigma, 98%) составляла около $(50\text{--}60)\cdot 10^{-9}\text{ г/с}\cdot\text{см}^2$, при температурах испарения $395\text{--}400\text{ К}$. Препарат D5IU был получен стандартной процедурой дейтерообмена в тяжелой воде и последующей вакуумной сушкой с использованием азотного крионасоса. Концентрация H_2O в тяжелой воде находилась на уровне $10\text{--}12\%$. Молекулярные потоки 5IU и Ar осаждались на криозеркало с температурой 8 К в течение 40 минут при концентрации $M/S = 700$ (для D5IU $M/S = 800$). Чистота инертного газа Ar превышала $99,99\%$. Спектры регистрировали при температуре криозеркала около 8 К .

Квантово-химические расчеты выполнялись с помощью программы Gaussian 09 [17], а также программы Firefly (версия 8,01) [18], которая частично использует код программы GAMESS (US) [19]. Расчеты проводили на персональной рабочей станции, а также на объединенном Грид-кластере Института монокристаллов и Института сцинтилляционных материалов НАН Украины и Грид-кластере ФТИНТ им. Б.И. Веркина НАН Украины. Оптимизацию молекулярных структур различных таутомерных форм 5IU (рис. 1) проводили с помощью методов теории функционала плотности DFT/B3LYP [20] и теории возму-

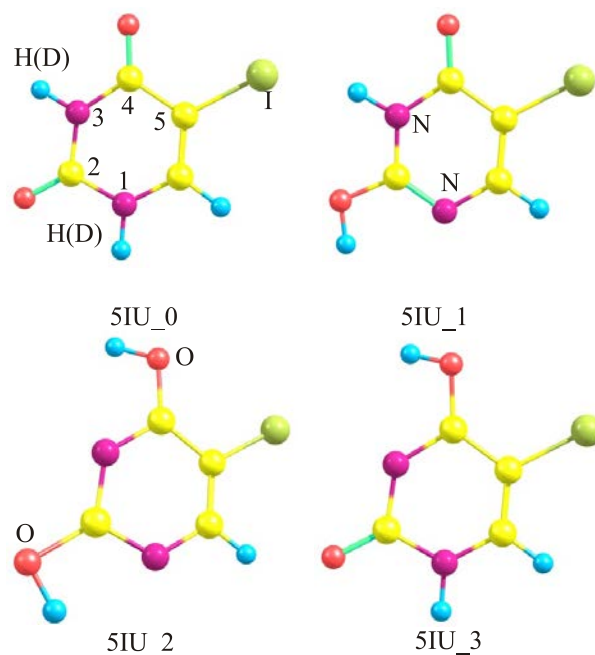


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Молекулярная структура и нумерация атомов наиболее заселенных таутомеров 5I-урацила.

щений второго порядка Меллера–Плессе (MP2). В расчетах методом MP2 использовали корреляционно согласованные базисы aug-cc-pVDZ и aug-cc-pVTZ [21], а в методе DFT — базисный набор 6-311++G(df,pd). Оценки величин электронной энергии для уже оптимизированных молекулярных структур (рис. 1) были выполнены методом связанных кластеров CCSD(T) на основе геометрии, рассчитанной методом MP2 с базисом aug-cc-pVDZ (CCSD(T)/MP2/aug-cc-pVDZ), и методом DFT с функционалом B3LYP (DFT/B3LYP) и двойным гибридным функционалом B2PLYP [22]: (DFT/B2PLYP//B3LYP). Для расчетов методом DFT применялась также эмпирическая дисперсионная коррекция D3(BJ) [23,24]. Расчеты колебательных спектров выполнялись методом DFT/B3LYP с базисом 6-311++G(df,pd). Стандартные методы программы Firefly использовались для оценки относительных свободных энергий (ΔG) таутомеров. Для представления нормальных мод Q_i в системе внутренних координат использовались данные программы INTС [25,26]. Сравнение экспериментальных и расчетных спектров проводилось с помощью программы SYNSPEC [27]. Для уменьшения рассогласования между расчетными и экспериментальными частотами колебательного спектра использовался метод полиномиальной коррекции, подробно описанный в работе [9].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Заселенность таутомеров 5IU в инертных матрицах Ar

Результаты расчетов значений относительной электронной энергии ΔE различными методами показывают, что гидрокси-таутомеры 5IU_1, 5IU_2, 5IU_3 (рис. 1) существенно проигрывают по энергии (> 36 кДж/моль) основному таутомеру 5IU_0 (табл. 1). Стандартный

метод DFT/B3LYP заметно увеличивает значения ΔE для всех минорных таутомеров по сравнению с MP2 (табл. 1). Применение эмпирической дисперсионной коррекции D3(BJ) ведет к дальнейшему увеличению ΔE . Соответствие между результатами расчетов методами MP2 и DFT улучшается только при использовании двойного гибридного функционала B2PLYP (табл. 1). Расширение базиса и использование метода связанных кластеров CCSD(T) приводит к уменьшению значений ΔE . Величины ΔE , полученные методом CCSD(T)/MP2/aug-cc-pVDZ, весьма близки (< 2 кДж/моль) к данным, полученным для 5Br-урацила аналогичным методом [9]. Переход от ΔE к относительной свободной энергии Гиббса ΔG практически не изменяет относительную стабильность таутомеров (табл. 1). Расчет по стандартной формуле [9] показывает, что при температуре испарения 395 К, заселенность наиболее стабильного минорного таутомера 5IU_1 находится на уровне $10^{-3}\%$ (табл. 1). При такой заселенности пиковые интенсивности характеристических полос поглощения таутомера 5IU_1 будут находиться на уровне $(1-2) \cdot 10^{-5}$ единиц оптической плотности. Это на два порядка меньше амплитуды спектральных шумов в данных экспериментах. Интенсивность характеристических полос можно увеличить, подняв температуру испарения, а также увеличив количество вещества в матрице. Тогда характеристические полосы минорных таутомеров можно обнаружить, если они не перекрываются со спектральными полосами основного таутомера или их сателлитами.

Расчеты показывают, что характеристические полосы таутомера 5IU_1 должны проявиться вблизи 3604, 1727, 1560 и 1181 см^{-1} . Действительно, число полос поглощения в экспериментальных спектрах 5IU значительно превышает число $(3N-6)$ нормальных колеба-

Таблица 1. Относительные энергии (ΔG^a , ΔE , кДж/моль) и заселенности (O , %) основных таутомеров 5I-урацила, рассчитанные методами DFT и MP2 при различных температурах испарения

Таутомер	5IU_0	5IU_1	5IU_2	5IU_3
Метод расчета, ΔE				
DFT/B3LYP/6-311++G (df,pd), ΔE	0	43,4	54,0	50,8
DFT/B3LYP/6-311++G (df,pd)-D3(BJ), ΔE	0	43,9	55,2	53,9
DFT/B2PLYP//B3LYP/-311++G (df,pd)-D3(BJ), ΔE	0	41,0	47,8	51,5
MP2/aug-cc-pVDZ, ΔE	0	40,1	43,6	51,9
MP2/aug-cc-pVTZ, ΔE	0	37,2	38,7	50,3
CCSD(T)/MP2/aug-cc-pVDZ, ΔE	0	36,6	39,1	47,4
ΔG^a ($T = 395$ К)	0	36,7	40,1	46,9
O ($T = 395$ К)	$> 99,99$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
ΔG^a ($T = 450$ К)	0	36,8	40,4	47,0
O ($T = 450$ К)	$> 99,99$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
ΔG^a ($T = 500$ К)	0	36,9	40,6	47,0
O ($T = 500$ К)		$1,4 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$

Примечания: ^a — для расчета ΔG при различных температурах испарения использовались величины ΔE , полученные методом CCSD(T)/MP2/aug-cc-pvdz.

ний. Более того, регистрируются очень слабые полосы поглощения с частотами 1728, 1549 и 1180 см^{-1} . Однако их отнесение к таутомеру 5IU_1 было бы ошибочным, так как слишком велика их пиковая интенсивность (0,02–0,04 ед. опт. плот.) и в спектре отсутствует полоса поглощения валентного колебания νOH около 3604 см^{-1} . Источником дополнительных полос поглощения в спектрах могут быть не только примеси или продукты термодеструкции, но также матричное расщепление полос и резонанс Ферми [28,29].

3.2. Резонанс Ферми в низкотемпературных спектрах 5IU

Нами было установлено, что в области частот 3600–3400 см^{-1} в спектре 5IU регистрируется только две полосы поглощения с частотами 3471 и 3426 см^{-1} , которые принадлежат валентным колебаниям νN1H и νN3H основного таутомера 5IU_0. Однако в низкочастотных диапазонах спектра появляются дополнительные полосы поглощения, которые не соответствуют нормальным колебаниям. Так, в области валентных νCO колебаний регистрируется четыре мультиплетные полосы (рис. 2). Расщепление полосы внутри мультиплета можно было бы связать с влиянием матрицы. Однако более сильные частотные сдвиги, вероятнее всего, связа-

ны с резонансом Ферми. В этой спектральной области резонанс Ферми наблюдался в матричных ИК спектрах многих пиримидиновых оснований [9,11,13,30]. При анализе резонансного расщепления необходимо учитывать, что основное и комбинационные колебания должны иметь одинаковые свойства симметрии [31]. Кроме того, при резонансе Ферми начальное расщепление полос Δ_0 увеличивается на величину Δ_{res} и происходит перераспределение интенсивностей фундаментального I_f и комбинационного I_c колебаний [31]:

$$I_c/I_f = \Delta_{\text{res}}/(\Delta_{\text{res}} + 2\Delta_0). \quad (1)$$

Из уравнения (1) можно сделать вывод, что интенсивность полосы комбинационного колебания всегда меньше фундаментального. Равенство достигается только при начальном расщеплении Δ_0 равном нулю. Конечно, если фундаментальное колебание участвует в нескольких резонансах, то его интенсивность может оказаться меньше некоторых комбинационных. Резонанс с участием одного фундаментального колебания и двух комбинационных называют тройным [31]. С учетом этой информации было выполнено отнесение полосы поглощения 1706,7 см^{-1} к фундаментальной моде Q26(νC4O), а полос 1745,3 см^{-1} и 1722,5 см^{-1} — к комбинационным модам FR1 ($\nu_{10} + \nu_{19}$) и FR2 ($\nu_8 + \nu_{20}$) (рис. 2(a)). Фундаментальная мода νC4O участвует в тройном резонансе Ферми, и ее частота сдвигается заметно ниже расчетного значения (рис. 2(б)). Величина начального расщепления Δ_0 для пары колебаний Q26 и FR1 составляет около 30 см^{-1} . Комбинационные полосы FR1 и FR2 образованы валентными и плоскостными деформационными колебаниями пиримидинового кольца и экзоциклических групп (табл. 2). Расщепление полосы νC2O на полосы близкой интегральной интенсивности (рис. 2(a)), скорее всего, вызвано влиянием матричного окружения, поскольку не было найдено комбинационного колебания, точно попадающего на середину полосы (см. (1)). Правда, нельзя полностью исключить возможность резонанса Ферми между νC2O и суммарным комбинационным колебанием, образованным колебанием Q26(νC4O) и низкочастотной либрационной модой соответствующей симметрии. Возможность образования комбинационной моды с участием либрационного колебания ранее была продемонстрирована для матричного спектра аденина [32].

Диапазон валентных и плоскостных деформационных колебаний пиримидинового кольца и боковых групп начинается с фундаментальной моды Q25 (табл. 2). Из-за перекрытия с полосами поглощения воды ранее полоса Q25 не регистрировалась в эксперименте [8]. В наших экспериментах содержание примесей воды весьма незначительно, и полосу поглощения моды Q25 можно четко видеть (рис. 3, спектр 1). В спектре наблюдается комбинационная полоса FR3 (1639,5 см^{-1}), усиленная резонансом Ферми. В то же время в спектре D5IU этот резонанс отсутствует (рис. 3, спектр 2).

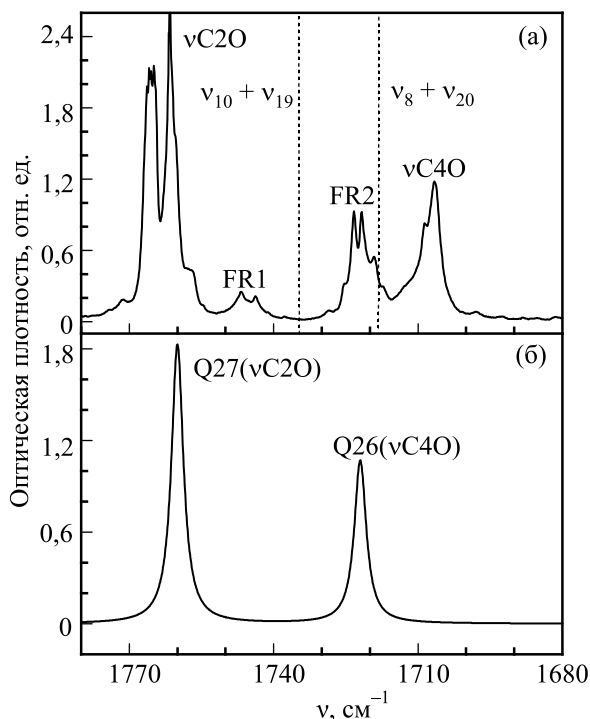


Рис. 2. Колебательные спектры в области валентных колебаний νCO молекул 5IU: Ag матрица ($T = 8 \text{ K}$, $M/S = 700:1$). Вертикальным пунктиром показано положение возможных комбинационных полос. ν_k — частота k -й нормальной моды. FR1 — частота комбинационной полосы, измененная резонансом Ферми (а). Результаты расчета методом DFT/B3LYP/6-311++G(df,pd) и коррекции множителем 0,974 (б).

Таблица 2. Экспериментальные (Ag матрица) и расчетные колебательные частоты (см^{-1}) и интенсивности основного изомера 5IU в диапазоне частот 1650–500 см^{-1}

Нормальная мода	Ag матрица		Расчет DFT/B3LYP/6311++(df,pd)			Отнесение (TED, %)
	ν_e	I_e	ν_0	ν_c	I_a	
Q25	1622,4	2,7	1652	1618,7	108,5	$\beta\text{C6H}(24)$, νC5C6 (16)
Q24	1453,2	2,6	1484,9	1463,1	59,7	$\beta\text{N1H}(40)$, νN1C6 (16)
Q23	1392,3	2,3	1411,6	1393,6	11,1	$\beta\text{N3H}(44)$
Q22	1384,4	0,9	1394,6	1377,4	148	$\beta\text{N1H}(14)$, νN1C2 (7)
Q21	1328,2	0,15	1348,9	1333,6	25,6	$\beta\text{C6H}(34)$, νC5C6 (8)
Q20	1186,2	2,7	1192,8	1182,2	111,3	$\beta\text{N1H}(19)$, $\beta\text{C6H}(16)$
Q19	1149,2	0,5	1152,1	1142,4	5,1	νN3C4 (13), νN1C6 (12)
Q18	1029,3	0,9	1030,9	1022,9	41,4	$\beta\text{ring}(29)$, νC5I (11)
Q17	964,3	0,45	971,9	964,3	19,8	$\beta\text{ring}(16)$, νN1C2 (11)
Q16	903,5	0,4	927,4	920,1	12,5	$\gamma\text{C6H}(68)$
Q15	757,8	0,06	770,5	763,2	2,6	$\beta\text{ring}(21)$, νC4C5 (11)
Q14	756,8	0,7	760,0	752,8	8,1	$\gamma\text{C4O}(32)$, $\tau\text{ring}(15)$
Q13	752,7	1,2	751,2	744,0	65,7	$\gamma\text{C2O}(28)$, $\gamma\text{N3H}(25)$
Q12	657,6	2,5	667,7	660,3	73,9	$\gamma\text{N3H}(64)$
Q11	607,3	0,8	612,7	605,2	29,1	$\beta\text{ring}(23)$, νC5I (10)
Q10	585,6	0,2	591,5	584,0	10,7	$\beta\text{ring}(24)$, $\beta\text{C2O}(14)$
Q9	552,0	1,8	565,8	558,2	52,8	$\gamma\text{N1H}(74)$
Q8	532,5	0,3	537,1	529,5	11,4	$\beta\text{ring}(34)$, $\beta\text{N1H}(8)$

Примечания: ν_e — экспериментальные частоты; I_e — относительные интегральные интенсивности; ν_0 — расчетные частоты без коррекции; ν_c — расчетные частоты после коррекции полиномом второго порядка: $(0,946 + \nu \cdot 9,74) \cdot 10^{-5} - \nu^2 \cdot 4,89 \cdot 10^{-9}$; I_a — абсолютные интегральные интенсивности (км/моль). TED (total energy distribution) — распределение энергии нормальной моды в системе внутренних координат.

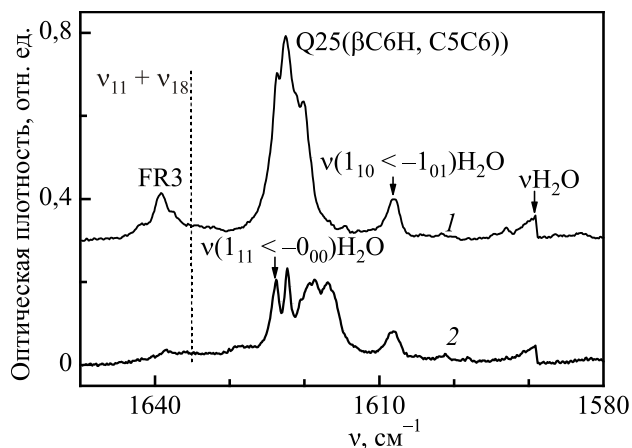


Рис. 3. Колебательные спектры в области нормальной моды Q25 молекул 5IU и D5IU: 5IU в Ag матрице ($T = 8 \text{ K}$, $M/S = 700$); спектр сдвинут на 0,3 ед. по оси ординат (1). D5IU в Ag матрице ($T = 8 \text{ K}$, $M/S = 700$) (2). Вертикальным пунктиром показано положение возможных комбинационных полос. ν_k — частота k -й нормальной моды. FR3 — частота комбинационной полосы, возмущенной резонансом Ферми.

В области частот 1500–1000 см^{-1} четко выделяются четыре комбинационные полосы FR4–FR7 (рис. 4(a)). Эти полосы имеют небольшую интенсивность, и, следовательно, для каждой комбинационной полосы величина Δ_{res} мала по сравнению с Δ_0 (см. (1)). Поэтому, учитывая направление резонансного сдвига, можно предположить, что комбинационные колебания с полосами поглощения FR4 (1419,5 см^{-1}), FR6 (1136,3 см^{-1}) и FR7 (1100,8 см^{-1}) взаимодействуют с фундаментальными модами Q24, Q19 и Q20 соответственно (рис. 4). Сложная форма полосы FR5 (1301,6 см^{-1}) может быть связана с наложением полос поглощения двух комбинационных колебаний. Например, суммарное комбинационное колебание с частотой $\nu_8 + \nu_{15} = 1290,3 \text{ см}^{-1}$ взаимодействует с Q20, а разностное комбинационное колебание $\nu_{26} - \nu_7 = 1309,9 \text{ см}^{-1}$ взаимодействует с модой Q21 или Q22. Величина начального расщепления Δ_0 для пары колебаний Q20 и FR5 достигает 100 см^{-1} , а для пары Q20 и FR7 составляет около 80 см^{-1} . В таком тройном резонансе Ферми резонансные сдвиги частот для Q20 имеют разные знаки и в значительной мере компенсируются. В результате экспериментально наблюдаемая частота полосы поглощения колебания Q20 хорошо согласуется с расчетом (рис. 4,

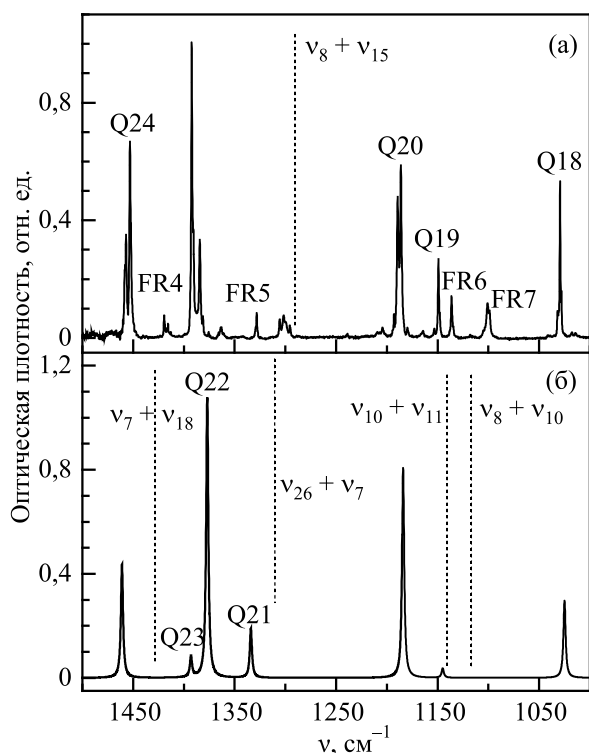


Рис. 4. Колебательные спектры в области валентных колебаний пиримидинового кольца и деформационных колебаний молекул 5IU: Ag матрица ($T = 8$ K, $M/S = 700:1$). Вертикальным пунктиром показано положение возможных комбинационных полос. ν_k — частота k -й нормальной моды. FRI — частота комбинационной полосы, возмущенной резонансом Ферми (а). Результаты расчета методом DFT/B3LYP/6-311++G(df,pd) с коррекцией полиномом второго порядка (б).

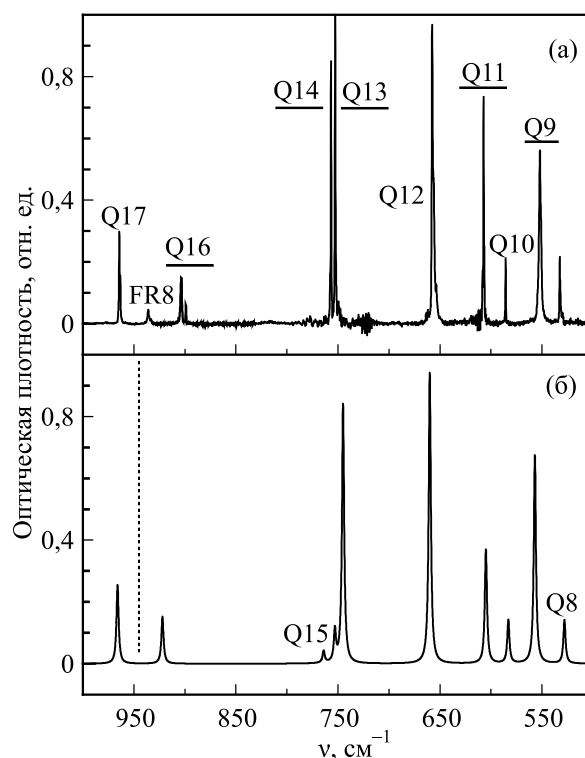


Рис. 5. Колебательные спектры в области деформационных колебаний молекул 5IU: Ag матрица ($T = 8$ K, $M/S = 700:1$). Вертикальным пунктиром показано положение возможных комбинационных полос. ν_k — частота k -й нормальной моды. FRI — частота комбинационной полосы, возмущенной резонансом Ферми. QI — неплоские колебания (а). Результаты расчета методом DFT/B3LYP/6-311++G(df,pd) с коррекцией полиномом второго порядка (б).

табл. 2). На рис. 4(а) видны полосы поглощения очень малой интенсивности. Они могут иметь как резонансную природу, так и быть обусловлены примесями в веществе или матрице.

В области $1000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ находится только полоса комбинационного колебания FR8 ($935,8\text{ см}^{-1}$) (рис. 5(а)). Это разностное ($\nu_{20} - \nu_4 = 946,3\text{ см}^{-1}$) комбинационное колебание резонирует с фундаментальной модой Q18. Выбор колебания Q18, а не ближайшего к FR8 колебания Q17, подтвержден заметным увеличением частоты Q18 по сравнению с расчетом (рис. 4, табл. 2). После коррекции расчетных частот полиномом в этой области частот расчетный спектр в основном очень хорошо воспроизводит экспериментальный спектр (рис. 5). Матричное расщепление полосы поглощения Q13 (рис. 5(а)) затрудняет точное отнесение слабых полос поглощения колебаний Q14 и Q15. Вероятно, из-за сильного ангармонизма частота полосы поглощения внеплоскостного деформационного колебания Q16 (γC6H) заметно ниже расчетной частоты (табл. 2).

3.3. Резонанс Ферми в низкотемпературных спектрах D5IU

Расщепление спектральных полос в области валентных νCO колебаний D5IU (рис. 6) очень похоже на резонансное расщепление в спектре 5Br-урацила [9]. В отличие от спектра 5IU (рис. 2), в спектре D5IU (рис. 6) наблюдаются малоинтенсивные полосы комбинационных колебаний DFR1 ($1694,3\text{ см}^{-1}$) и DFR2 ($1688,0\text{ см}^{-1}$), обусловленные резонансом Ферми с колебаниями νCO . Кроме того, отсутствует тройной резонанс Ферми для фундаментальной моды Q26 (νC4O). Анализ изменений частот и интенсивностей, удовлетворяющих уравнению (1), показывает, что полоса DFR1 образуется при резонансе комбинационного колебания $\nu_{12} + \nu_{20} = 1698,9\text{ см}^{-1}$ (табл. 3) с колебанием Q26 (νC4O) (рис. 6). Колебание Q27 (νC2O) участвует в резонансе Ферми с комбинационным колебанием $\nu_{15} + \nu_{18} = 1701,3\text{ см}^{-1}$ (табл. 3) с образованием полосы DFR2.

Вследствие полиномиальной коррекции расчетных частот удается провести отнесение всех полос экспериментального спектра D5IU в области частот $1650\text{--}500\text{ см}^{-1}$ (табл. 3). Выше мы уже отмечали, что

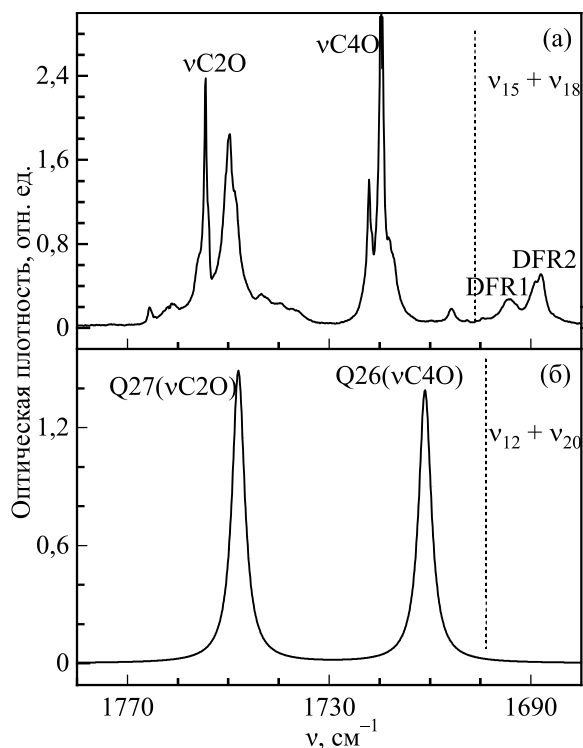


Рис. 6. Колебательные спектры в области валентных колебаний νCO молекул D5IU: Ag матрица ($T = 8\text{ K}$, $M/S = 800:1$). Вертикальным пунктиром показано положение возможных комбинационных полос, ν_k — частота k -й нормальной моды. DFR1 — частота комбинационной полосы, возмущенной резонансом Ферми (а). Результаты расчета методом DFT/B3LYP/6-311++G(df,pd) с коррекцией множителем 0,974 (б).

для фундаментального колебания Q25 молекул D5IU резонанс Ферми не обнаружен (рис. 3). Для колебаний с более низкими частотами можно уверенно зарегистрировать только две комбинационные полосы: DFR3 ($1406,6\text{ cm}^{-1}$) и DFR4 ($1262,3\text{ cm}^{-1}$) (рис. 7(a), (б)). Эти полосы могут быть результатом резонанса Ферми между фундаментальной модой Q24 и комбинационным колебанием $\nu_{11} + \nu_{16} = 1411,8\text{ cm}^{-1}$, а также между Q22 и $\nu_{10} + \nu_{15} = 1276,5\text{ cm}^{-1}$. Поиск резонансных полос в этой области заметно затрудняют полосы поглощения частично дейтерированных производных 5IU: D1_5IU и D3_5IU (рис. 7(в)). Коррекция расчетных частот этих соединений проводилась полиномом, полученным для D5IU. В результате такой коррекции экспериментальные и расчетные спектры хорошо согласуются (рис. 7(a), (в)).

Неполное изотопозамещение не оказывает никакого влияния на частоты соответствующих колебаний νNH или νND . Однако, в отличие от валентных колебаний νNH молекулы 5IU, колебания νND молекулы D5IU сильно расщеплены (рис. 8). В эту область попадают частоты нескольких комбинационных колебаний. Полоса DFR5 ($2555,4\text{ cm}^{-1}$) может быть отнесена к резонансу между Q30 (νN1D) и комбинационным колеба-

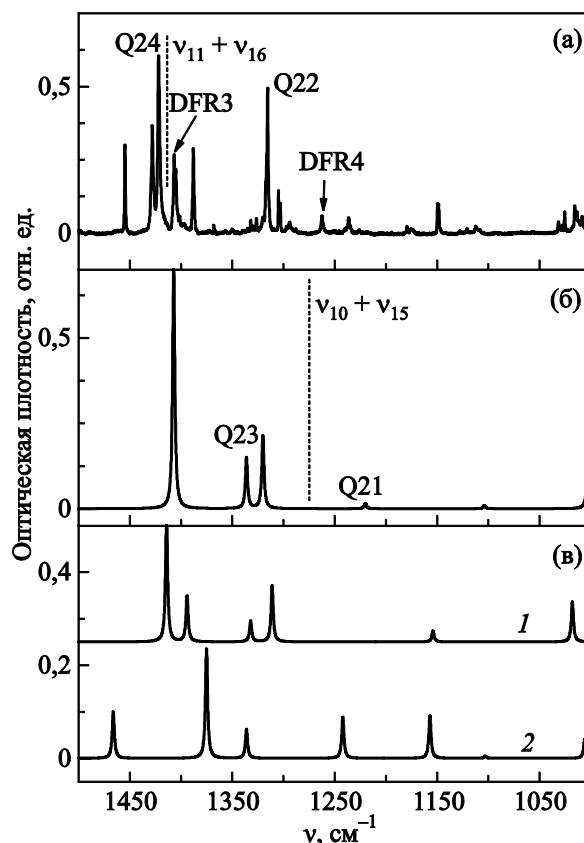


Рис. 7. Колебательные спектры в области валентных колебаний пиримидинового кольца и деформационных колебаний молекул D5IU ($1500\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$): Ag матрица ($T = 8\text{ K}$, $M/S = 800:1$). Вертикальным пунктиром показано положение возможных комбинационных полос. ν_k — частота k -й нормальной моды. DFR1 — частота комбинационной полосы, возмущенной резонансом Ферми (а). Результаты расчета методом DFT/B3LYP/6-311++G(df,pd) с коррекцией частот полиномом второго порядка для полностью дейтерированного соединения D5IU (б) и частично дейтерированных молекул D1_5IU (1) и D3_5IU (2) (в).

нием с частотой $\nu_{21} + \nu_{23} = 2561,6\text{ cm}^{-1}$ (табл. 3). Резонанс между Q29 (νN3D) и $\nu_{21} + \nu_{22} = 2541,3\text{ cm}^{-1}$ может вызывать появление полосы DFR6 ($2523,2\text{ cm}^{-1}$). Полоса FR* ($2609,7\text{ cm}^{-1}$), скорее всего, обусловлена резонансом Ферми в частично дейтерированном соединении. Область валентных ND колебаний наиболее интересна для исследования в Ne матрицах. Можно ожидать сильного изменения величины Δ_0 из-за существенно большего частотного сдвига ND колебаний по сравнению с частотами комбинационных полос при переходе к матрице Ne. Аналогично урацилу [11] и 5Br-урацилу [9] заметное перераспределение интенсивностей резонирующих полос 5IU в Ne матрице должно наблюдаться для диапазона валентных колебаний νCO .

Таблица 3. Экспериментальные (Ag матрица) и расчетные колебательные частоты (см^{-1}) и интенсивности основного изомера D5IU в диапазоне частот $1650\text{--}500\text{ см}^{-1}$

Нормальная мода	Ag матрица		Расчет DFT/B3LYP/6311++(df,pd)			Отнесение (TED %)
	ν_e	I_e	ν_0	ν_c	I_a	
Q25	1619,4	1,8	1645	1621,5	93,7	$\beta\text{C6H}(25)$, $\nu\text{C5C6}(17)$
Q24	1421,7	2,4	1423,1	1406,7	223,8	$\beta\text{N1D}(12)$, $\beta\text{ring}(14)$
Q23	1320,2	0,16	1350,3	1335,6	47	$\beta\text{C6H}(42)$
Q22	1315,4	1,2	1334,6	1320,3	67	$\beta\text{N1D}(15)$, $\nu\text{N3C2}(12)$
Q21	1225,9	0,04	1232,2	1220,0	4,7	$\beta\text{N3D}(26)$, $\nu\text{N3C4}(11)$
Q20	1112,3	0,14	1114,4	1104,1	2,6	$\beta\text{N3D}(15)$, $\beta\text{C6H}(14)$
Q19	1013,5	0,6	1011,5	1002,5	47,7	$\beta\text{ring}(32)$, $\nu\text{C5I}(10)$
Q18	945,3	0,05	963,4	954,2	4,2	$\beta\text{N1D}(36)$, $\beta\text{N3D}(12)$
Q17	903,5	0,4	927,4	919,3	12,7	$\gamma\text{C6H}(69)$
Q16	842	0,65	851,1	843,7	33,9	$\beta\text{N3D}(28)$
Q15	756	0,3	766,5	759,7	1,8	$\beta\text{ring}(23)$, $\nu\text{C4C5}(11)$
Q14	754,3	0,1	758,3	751,6	2,4	$\gamma\text{N3D}(18)$, $\tau\text{ring}(26)$
Q13	751,6	1,2	747,9	741,3	47	$\tau\text{ring}(52)$, $\gamma\text{C2O}(24)$
Q12	586,6	0,3	592,3	586,7	24,8	$\beta\text{N3D}(14)$, $\beta\text{ring}(28)$
Q11	569,8	0,03	575,1	569,6	6,9	$\beta\text{C2O}(14)$, $\beta\text{ring}(22)$
Q10	520,5	0,1	524,3	519,2	10,7	$\beta\text{ring}(31)$, $\beta\text{N3D}(11)$
Q9	502,3	0,5	508,4	503,4	33,4	$\gamma\text{N3D}(51)$

Примечания: ν_e — экспериментальные частоты; I_e — относительные интегральные интенсивности; ν_0 — расчетные частоты без коррекции; ν_c — расчетные частоты после коррекции полиномом второго порядка: $(0,984 + \nu \cdot 1,60) \cdot 10^{-5} - \nu^2 \cdot 9,25 \cdot 10^{-9}$; I_a — абсолютные интегральные интенсивности (км/моль). TED — распределение энергии нормальной моды в системе внутренних координат.

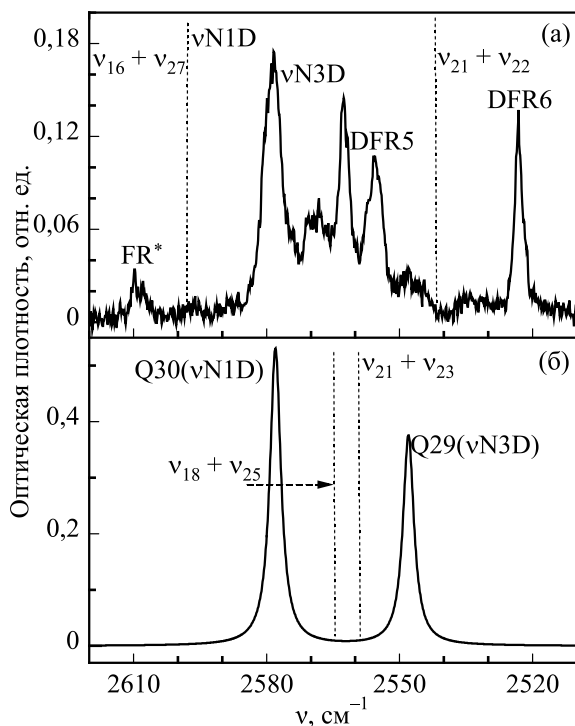


Рис. 8. Колебательные спектры в области валентных колебаний νND молекул D5IU: Ag матрица ($T = 8\text{ K}$, $M/S = 800:1$). Вертикальным пунктиром показано положение возможных комбинационных полос. ν_k — частота k -й нормальной моды. DFR i — частота комбинационной полосы, возмущенной резонансом Ферми (а). Результаты расчета методом DFT/B3LYP/6-311++G(df,pd) с коррекцией множителем 0,966 (б).

4. Выводы

Установлено, что заселенность дикето-формы (5IU₀) в низкотемпературных матрицах составляет не менее 99,8%. Впервые показано, что, несмотря на очень низкую заселенность енольных таутомеров, число полос поглощения в экспериментальных спектрах 5IU значительно превышает число нормальных колебаний. Природа этих полос поглощения связана с влиянием матрицы и резонансом Ферми.

В низкотемпературных спектрах 5IU обнаружено восемь полос поглощения комбинационных колебаний, усиленных резонансом Ферми. Фундаментальная мода νC4O участвует в тройном резонансе Ферми с комбинационными колебаниями $1745,3$ и $1722,5\text{ см}^{-1}$. В области плоскостных деформационных колебаний 5IU ($1500\text{--}500\text{ см}^{-1}$) зарегистрированы полосы шести комбинационных мод: $1639,5$, $1419,5$, $1301,6$, $1136,3$, $1100,8$ и $935,8\text{ см}^{-1}$. Все комбинационные колебания образованы только валентными колебаниями кольца и плоскостными деформационными модами. В отличие от аденина [32], для внеплоскостных колебаний резонанс Ферми не обнаружен.

Дейтерирование может влиять на ангармонизм отдельных колебаний, а также существенно изменять частоты многих деформационных колебаний D5IU. Поэтому для молекул D5IU в области деформационных колебаний было обнаружено только две полосы комбинационных колебаний с частотами $1406,6$ и $1262,3\text{ см}^{-1}$.

Установлено, что резонанс Ферми вызывает расщепление валентных колебаний ν_{ND} в спектрах пиримидиновых оснований. Замена Ag на Ne может привести к существенным изменениям в резонансном расщеплении полос ν_{ND} и ν_{CO} .

Работа выполнена при финансовой поддержке Национальной академии наук Украины (грант №0110U007895), а также Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант № 54.1/044). Авторы благодарят С.Г. Степаньяна за помощь в работе, а также Институт кибернетики НАН Украины, Институт монокристаллов НАН Украины, Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины и Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины за предоставленное программное обеспечение и ресурсы.

1. W. Saenger, *Principles of Nucleic Acids Structure*, Springer-Verlag, New York (1984).
2. P. Marliere, J. Patrouix, V. Doring, P. Herdewijn, S. Tricot, St. Cruveiller, M. Bouzon, and R. Mutzel, *Angewandte Chem.* **123**, 7247 (2011).
3. T. van Mourik, V.I. Danilov, V.V. Dailidonis, N. Kurita, H. Wakabayashi, and T. Tsukamoto, *Theor. Chem. Acc.* **125**, 233 (2010).
4. I. Verheggen, A. Van Aerschot, L. Van Meervelt, J. Rozenski, L. Wiebe, R. Snoeck, G. Andrei, J. Balzarini, P. Claes, and E.J. De Clercq, *Med. Chem.* **38**, 826 (1995).
5. Ю.П. Благой, Г.Г. Шеина, А.Ю. Иванов, Е.Д. Радченко, М.В. Косевич, В.С. Шелковский, О.А. Борjak, Ю.В. Рубин, *ФНТ* **25**, 1009 (1999) [*Low Temp. Phys.* **25**, 747 (1999)].
6. S.G. Stepanian, E.D. Radchenko, G.G. Sheina, and Yu.P. Blagoi, *Biofizika* **34**, 753 (1989).
7. M. Graindourze, T. Grootaers, J. Smets, Th. Zeegers-Huyskens, and G. Maes, *J. Mol. Struct.* **237**, 389 (1990).
8. J.Cz. Dobrowolski, J.E. Rode, Robert Kolos, M.H. Jamroz, K. Bajdor, and A.P. Mazurek, *J. Phys. Chem. A* **109**, 2167 (2005).
9. A.Yu. Ivanov, Yu.V. Rubin, S.A. Egupov, L.F. Belous, and V.A. Karachevtsev, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 704 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 546 (2013)].
10. C. Puzzarini, M. Biczysko, and V. Barone, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3702 (2011).
11. A.Yu. Ivanov, A.M. Plokhotnichenko, E.D. Radchenko, G.G. Sheina, and Yu.P. Blagoi, *J. Mol. Struct.* **91**, 372 (1995).
12. A.Yu. Ivanov, and A.M. Plokhotnichenko, *Instr. Experim. Techn.* **52**, 308 (2009).
13. K. Szczepaniak, W.B. Person, J. Leszczynski, and J.S. Kwiatkowski, *Polish J. Chem.* **72**, 402 (1998).
14. A.Yu. Ivanov and V.A. Karachevtsev, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 772 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 590 (2007)].
15. A. Kovacs and A.Yu. Ivanov, *J. Phys. Chem. B* **113**, 2151 (2009).
16. A.Yu. Ivanov, S.G. Stepanian, and L. Adamowicz, *J. Mol. Struct.* **92**, 1025 (2012).
17. Gaussian 09, Revision A.02, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT (2009).
18. A.A. Granovsky, *Firefly*, version 7.1G, <http://classic-chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (2009).
19. M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis and J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
20. A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
21. T.H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
22. S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **124**, 034108 (2006).
23. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
24. S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **32**, 1456 (2011).
25. P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang, and J.E. Boggs, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2550 (1979).
26. G. Fogarasi, X. Zhou, P.W. Taylor, and P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 8191 (1992).
27. K. Irikura, *Program SYNSPEC*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD20899, USA (1995).
28. S. Craddock and A.J. Hinchliffe, *Matrix Isolation*, Cambridge University Press, New York (1975).
29. S.T. Collins, P.A. Casey, and G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **88**, 7307 (1988).
30. B. Morzyk-Ociepa, M.J. Nowak, and D. Michalska, *Spectrochim. Acta A* **60**, 2113 (2004).
31. М.П. Лисицина, А.М. Яременко, *Ферми-резонанс*, Наукова думка, Киев (1984).
32. А.Ю. Иванов, *ФНТ* **39**, 1405 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 1096 (2013)].

Manifestation of the Fermi resonance in the vibrational spectra of 5-ioduracil and its deuterio-derivatives isolated in the low temperature Ar matrices

A.Yu. Ivanov, Yu.V. Rubin, S.A. Egupov, L.F. Belous, and V.A. Karachevtsev

The FTIR spectra of the molecules of 5-ioduracil (5IU) and its deuterio-derivatives isolated in the low temperature ($T = 8$ K) Ar matrices were obtained in the range of $3800\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ with resolution 0.3 cm^{-1} . The tautomers population at the evaporation temperature of 395 K was estimated by means of the quantum-mechanical calculations at the MP2 and DFT (functionals B3LYP and B2PLYP) levels. It is established that the population of the main keto-form of 5IU exceeds 99.8%. The vibrational spectra of 5IU were calculated by using the DFT/B3LYP method and the 6-311++G(df,pd) basis set and the calculated frequencies were corrected with the use of the polynomial of de-

gree two. It is found that in the region of νCO valent stretching vibrations of 5IU molecules one can observe the triple Fermi resonance in between the fundamental mode νC4O and combination vibrations of frequencies 1745.3 cm^{-1} and 1722.5 cm^{-1} . Six combination modes were revealed in the range of ring stretching vibrations and in-plane deformation vibrations of 5IU. The assignment of the bands of the vibrational spectrum of 1,3-dideutero-5-ioduracil (D5IU) to the above modes demonstrates the presence of the six combination bands throughout the spectral range. It is established that the Fermi resonance causes the bands of νND stretching vibrations of the pyrimidine bases to split.

PACS: **33.15.-e** Properties of molecules;
33.20.Ea Quantum solids.

Keywords: FTIR spectroscopy, matrix isolation, quantum-mechanical calculations, DFT-D3 method, Fermi resonance.