

УДК 543.42+547.82

**ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА СТРУКТУРУ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КОМПЛЕМЕНТАРНЫХ ПАР ОСНОВАНИЙ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ.****I. АДЕНИН—УРАЦИЛ**© 2010 Г.Н. Тен<sup>1\*</sup>, В.В. Нечаев<sup>1</sup>, А.Н. Панкратов<sup>1</sup>, В.И. Баранов<sup>2</sup><sup>1</sup>Саратовский государственный университет<sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Статья поступила 10 декабря 2008 г.

С доработки — 3 августа 2009 г.

Проведен расчет и сделан анализ колебательных спектров поглощения комплементарной пары оснований нуклеиновых кислот аденин—урацил в изолированном состоянии в приближении B3LYP/6-311++G(d,p). Показано влияние водородной связи на положения частот и значения интенсивностей нормальных колебаний пар ОНК по сравнению с изолированными молекулами урацила и аденина.

**Ключевые слова:** аденин, урацил, комплементарная пара, колебательные спектры, водородная связь, интерпретация.

**ВВЕДЕНИЕ**

Водородная связь, объединяющая основания нуклеиновых кислот (ОНК) в единое целое, выполняет множество функций, что позволяет ДНК реализовать свое главное назначение — хранение и воспроизведение генетической информации. В теоретических и экспериментальных работах рассматриваются различные аспекты проявления водородной связи в ДНК, например, влияние водородной связи на геометрическую структуру ДНК, термодинамические параметры, стабильность водородно-связанных пар, мутационные процессы и т.д. [1—9]. Одним из наиболее эффективных методов исследования проявлений и свойств водородной связи является колебательная спектроскопия. Обычно влияние водородной связи на колебательный спектр определяют путем сравнения спектров изолированных молекул со спектрами молекул, находящихся в жидкой или твердой фазе [10—12]. Во всех этих случаях меняется положение полос поглощения и их интенсивность, что и является главным носителем информации о влиянии водородной связи на изменение структуры и свойств молекулы. Например, в работе [13] на основе многочисленных экспериментальных и теоретических исследований об изменении частот и интенсивностей колебательных полос поглощения при образовании водородных связей построен полуэмпирический метод описания динамических и электрооптических свойств межмолекулярной связи и их взаимного влияния. Метод позволяет получать из колебательных спектров широкого круга систем важную и разнообразную информацию об их молекулярном строении и свойствах.

Сложность исследования влияния водородной связи на колебательные спектры комплементарных пар связана с отсутствием их экспериментальных спектров в изолированных состояниях в отличие от ОНК, для которых колебательные спектры хорошо изучены как с помощью экспериментальных, так и квантово-химических методов [14—19]. Ранее теоретический расчет колебательного спектра пары гуанин—цитозин (Gua—Cyt) был выполнен в приближении HF с учетом модели самосогласованного реактивного поля (SCRF). Такой подход позволя-

\* E-mail: TenGN@info.sgu.ru

ет провести сравнение теоретических и экспериментальных колебательных спектров (ИК и КР) пары для твердого состояния, но не позволяет дать адекватную оценку влияния водородной связи на колебательный спектр пары [20]. При расчете колебательных спектров изолированных пар аденин—тимин (Ade—Thy) и Гуа—Сит, выполненных полуэмпирическим (PM3), *ab initio* (SCF/MINI-I) [21] и DFT (программный пакет Gaussian-94) методами [22], во-первых, не было проведено сравнение с экспериментальными спектрами изолированных молекул Ade и Thy, и, во-вторых, не был проанализирован вклад водородных связей в распределение потенциальной энергии (РПЭ), что не позволило оценить влияние водородных связей на каждое нормальное колебание пары [22].

В данной работе рассмотрено влияние водородных связей на колебательный спектр комплементарной пары аденин—урацил (Ade—Ura) путем его сравнения с колебательными спектрами изолированных молекул Ura и Ade, определен вклад водородных связей в РПЭ каждого нормального колебания пары и рассмотрено влияние каждой из двух водородных связей на характер смещения частот. Результаты данного исследования в дальнейшем могут быть использованы для анализа спектрального проявления взаимного влияния водородных связей в комплементарных парах ОНК, установленного ранее для целого ряда комплексных соединений [23].

Расчет и теоретический анализ колебательных спектров изолированных молекул Ura, Ade и комплементарной пары Ade—Ura выполнен методом DFT с помощью программ Gaussian-03 [24].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При расчете гармонических колебаний было использовано приближение B3LYP/6-311+G(*d,p*), показавшее свою высокую эффективность при расчете колебательных спектров с учетом водородных связей [25—29]. Лучшее согласие с экспериментом можно достичь лишь при решении задачи в ангармоническом приближении [30—33].

Молекулярная диаграмма комплементарной пары Ade—Ura с нумерацией атомов дана на рис. 1.

Сравнение экспериментальных значений геометрических параметров изолированных молекул Ura [34] и Ade [35] с вычисленными значениями показывает, что их отличия не превышают 0,02 Å и 2° (табл. 1). Поскольку погрешности расчета для длин связей и углов имеют величины того же порядка, можно считать, что при образовании комплементарной пары не происходит структурных изменений, превышающих точность расчета по сравнению с изолированными молекулами Ura и Ade. Исключением является увеличение на 0,04 Å длины связи N<sub>3</sub>H<sub>9</sub>, участвующей в образовании водородной связи N<sub>3</sub>H<sub>9</sub>...N<sub>1</sub>. Длина водородной связи N<sub>3</sub>H<sub>9</sub>...N<sub>1</sub> меньше длины другой водородной связи O<sub>10</sub>'...H<sub>14</sub>N<sub>10</sub> на 0,091 Å, что предполагает ее более сильное влияние на колебательный спектр. Это подтверждается анализом вкладов в РПЭ нормальных колебаний комплементарных пар (табл. 2).

Можно ожидать, что изменения колебательного спектра комплементарной пары по сравнению с колебательными спектрами изолированных молекул Ura и Ade будут связаны, главным образом, с колебаниями элементов тех структурных фрагментов, которые принимают непосредственное участие в образовании водородных связей.

Экспериментальные [36—38] и вычисленные частоты и интенсивности ИК спектров изолированных молекул Ura и Ade, а также комплементарной пары Ade—Ura приведены в табл. 2. Учитывая, что при расчете в ангармоническом приближении наблюдается смещение частот на 10—20 см<sup>-1</sup> в области 300—1600 см<sup>-1</sup> и на ~40 см<sup>-1</sup> в области 1700—1800 см<sup>-1</sup> [32], можно считать, что расчет гармонических колебаний, выполненный в при-

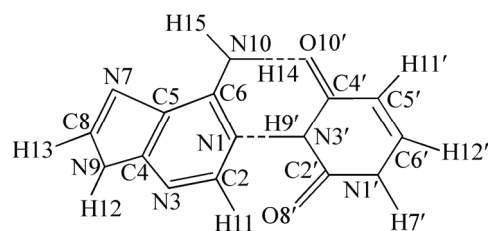


Рис. 1. Молекулярная диаграмма комплементарной пары Ade—Ura с нумерацией атомов

Экспериментальные и вычисленные длины связей (Å) и углы (град.) Ura, Ade  
и комплементарной пары Ade—Ura

Ura			Ade—Ura	Ade			Ade—Ura	Ade			Ade—Ura
Связь, угол	[ 34 ]	Расчет	Связь, угол	[ 35 ]	Расчет	Связь, угол	[ 35 ]	Расчет	Связь, угол	[ 35 ]	Расчет
N <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	1,40	1,39	1,40	N <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	1,34	1,34	1,35	N <sub>7</sub> C <sub>8</sub> N <sub>9</sub>	113,8	113,2	113,1
C <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	1,40	1,38	1,38	C <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	1,33	1,33	1,33	C <sub>8</sub> N <sub>9</sub> C <sub>4</sub>	105,9	106,7	106,7
N <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	1,40	1,41	1,39	N <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	1,34	1,34	1,34	C <sub>5</sub> C <sub>4</sub> N <sub>9</sub>	—	104,5	104,6
C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	1,46	1,46	1,45	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	1,38	1,40	1,39	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub> N <sub>10</sub>	—	122,3	122,9
C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	1,34	1,35	1,35	C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	1,41	1,41	1,41	N <sub>1</sub> C <sub>6</sub> N <sub>10</sub>	—	118,9	119,7
N <sub>1</sub> C <sub>6</sub>	1,40	1,37	1,37	N <sub>1</sub> C <sub>6</sub>	1,35	1,34	1,35	N <sub>1</sub> C <sub>2</sub> H <sub>11</sub>	—	115,4	115,0
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	1,07	1,08	1,08	C <sub>5</sub> N <sub>7</sub>	1,39	1,38	1,38	N <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>11</sub>	—	116,1	116,9
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1,07	1,08	1,09	N <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	1,31	1,31	1,31	N <sub>7</sub> C <sub>8</sub> H <sub>13</sub>	—	125,2	125,3
C <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1,21	1,21	1,21	C <sub>8</sub> N <sub>9</sub>	1,37	1,38	1,38	N <sub>9</sub> C <sub>8</sub> H <sub>13</sub>	—	121,5	121,6
C <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	1,21	1,22	1,23	C <sub>4</sub> N <sub>9</sub>	1,38	1,38	1,38	C <sub>8</sub> N <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	—	127,4	127,5
N <sub>1</sub> H <sub>7</sub>	1,00	1,01	1,01	C <sub>6</sub> N <sub>10</sub>	1,34	1,35	1,34	C <sub>4</sub> N <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	—	120,4	125,8
N <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	1,00	1,01	1,05	N <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	—	1,01	1,02	C <sub>6</sub> N <sub>10</sub> H <sub>15</sub>	—	119,1	118,9
N <sub>1</sub> C <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	114,6	112,9	113,7	N <sub>10</sub> H <sub>15</sub>	—	1,01	1,01	C <sub>6</sub> N <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	—	117,5	120,7
C <sub>2</sub> N <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	126,0	128,1	126,9	C <sub>2</sub> H <sub>11</sub>	—	1,09	1,09	O <sub>10</sub> ...H <sub>14</sub> N <sub>10</sub>			1,927
N <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	115,5	113,5	115,0	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub>	—	1,08	1,08	N <sub>3</sub> H <sub>9</sub> ...N <sub>1</sub>			1,836
C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	119,7	119,9	119,4	N <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	—	1,01	1,01				
N <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	122,1	121,9	121,6	N <sub>1</sub> C <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	129,0	128,5	128,1				
C <sub>2</sub> N <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	—	123,6	123,4	C <sub>2</sub> N <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	110,8	111,5	111,5				
C <sub>2</sub> N <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	116,1	115,6	116,1	N <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	126,9	126,7	126,9				
N <sub>3</sub> C <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	120,2	120,3	120,5	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	116,9	115,9	116,5				
C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	118,9	118,2	118,5	N <sub>1</sub> C <sub>6</sub> C <sub>5</sub>	117,6	118,7	117,4				
N <sub>1</sub> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	115,1	115,4	115,6	C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> C <sub>6</sub>	118,8	118,7	119,6				
C <sub>2</sub> N <sub>1</sub> H <sub>7</sub>	115,8	115,2	115,2	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> N <sub>7</sub>	110,7	111,2	111,3				
N <sub>1</sub> C <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	123,8	122,8	121,4	C <sub>5</sub> N <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	103,9	104,2	104,3				

ближении B3LYP/6-311++G(*d,p*), дает хорошее согласие вычисленных и экспериментальных частот и интенсивностей изолированных молекул Ura и Ade и его можно использовать для рассмотрения влияния водородных связей на колебательный спектр комплементарной пары.

При этом надо отметить, что гармоническое приближение не позволяет воспроизвести частоты и интенсивности аминной группы, поскольку для нее характерна малая величина потенциального барьера [39]. Для уточнения частот и интенсивностей колебаний аминной группы нужно решать ангармоническую задачу в многоминимумном потенциале.

Как показывает расчет, для колебаний пары характерно их разделение по формам на колебания, относящимся к фрагментам Ura и Ade, поэтому для большей наглядности интерпретации спектра нумерация колебаний пары дана в соответствии с нумерацией колебаний изолированных молекул Ura и Ade с обозначениями *u* и *a* соответственно (см. табл. 2). Поскольку среди них присутствуют и смешанные, которые нельзя интерпретировать как колебания преимущественно Ura или Ade, но при этом каждый фрагмент колеблется практически независимо, т.е. формы этих колебаний соответствуют формам Ura или Ade, то в этом случае нумерация колебаний пары дана как сумма колебаний *u+a*. Основное отличие колебаний независимых фрагментов от колебаний пары состоит в дополнительном вкладе в их формы изменений длин водородных связей.

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные и вычисленные значения частот ( $\nu_s$ ,  $\nu_p$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и интенсивностей ( $I_s$ ,  $I_p$ ,  $\text{км/моль}$ ) колебательных спектров поглощения Ura, Ade и комплементарной пары Ade—Ura

Ura						Ade						Ade—Ura			Вклад водородных связей в РПЭ	
№	$\nu_s$ [36, 37]	$I_s$ [36, 37]	$\nu_p$	$I_p$	Отнесение	№	$\nu_s$ [38]	$I_s$ [38]	$\nu_p$	$I_p$	Отнесение	№	$\nu_p$	$I_p$	A*	B*
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	16
													23	7,0		
													32	0,9		
													60	4,5	22	26
													67	0,9		
													102	0,3	16	10
													118	1,6	30	21
Неплоские колебания																
1u			142	0,9	$\chi$	1a			26	192,1	$\chi(\text{NH}_2)$	1u	151	0		
2u			162	0,3	$\chi$	2a			163	27,1	$\chi(\text{p+i}),$ $\chi(\text{NH}_2)$	2u+2a	160	0,7		
												2u+2a	164	0,0		
						3a	214	75	216	0,5	$\chi$	3a	223	2,1		
4u			390	26,1	$\chi$	5a	242	66	298	0,9	$\chi(\text{p+i})$	5a	297	0,1		
												4u	392	43,9		
						6a	513	92	515	74,2	$\rho(\text{N}_9\text{H}_{12})$	1a	416	131,6		
7u	557	25	555	41,1	$\rho(\text{N}'_1\text{H}'_7)$	9a	503	4	539	2,4	$\rho(\text{NH}_2)$	6a	520	72,0		
												7u	566	67,6		
						10a	591	99	574	52,1	$\chi$	10a	576	37,6		
						12a	678	2	667	6,8	$\chi$	12a	663	0,5		
9u	664	100	668	86,9	$\rho(\text{N}'_3\text{H}'_9)$	13a	687	3	685	0,6	$\chi$	13a	684	0		
10u	719	14	724	9,8	$\chi, \rho(\text{C}'_4\text{O}'_{10})$							10u+9a	722	33,1		
												10u+9a	736	8,1		
11u	762	100	755	47,8	$\chi,$ $\rho(\text{C}'_2\text{O}'_8)$							11u	752	29,4		
						15a	802	9	808	11,1	$\chi$	15a	803	9,1		
13u	811	83	811	60,0	$\rho(\text{C}'_5\text{H}'_{11}),$ $\rho(\text{C}'_6\text{H}'_{12})$							13u	808	44,3		
						16a	848	6	847	8,2	$\rho(\text{C}_8\text{H}_{13})$	16a	842	9,3		
15u	977	11	965	0,6	$\rho(\text{C}'_5\text{H}'_{11}),$ $\rho(\text{C}'_6\text{H}'_{12})$							15u	964	0,1		
						19a	958	3	975	3,8	$\rho(\text{C}_2\text{H}_{11})$	9u+19a	987	49,9		
												9u+19a	996	27,5		
Плоские колебания																
3u	393	39	387	20,7	$\beta(\text{C}'_2\text{O}'_8),$ $\beta(\text{C}'_4\text{O}'_{10})$	4a	276	12	277	11,1	$\beta(\text{C}_6\text{N}_{10})$	4a	310	31,9	20	1
												3u	408	68,8	13	9
5u	516	23	521	20,6	$\gamma$							5u+7a	530	19,6	2	2

## Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
6u	537	7	542	8,2	$\beta(C'_2O'_8),$ $\beta(C'_4O'_{10})$	7a	566	46	520	4,5	$\gamma$	6u+8a	535	3,6	4	2
						8a	583	–	532	1,8	$\gamma$	5u+7a	538	11,3	6	5
8u	557	17	559	4,2	$\gamma$	11a	610	5	619	0,7	$\gamma$	6u+8a	557	43,6	3	9
12u	761	12	768	3,5	$Q(C'C'),$ $Q(C'N')$	14a	717	5	725	2,4	$Q(CC),$ $Q(CN)$	8u	565	0,7	9	2
						11a	610	5	619	0,7	$\gamma$	11a	636	8,4	1	8
14u	958	7	964	11,2	$\gamma$	17a	887	8	900	12,2	$\gamma$	14a	727	3,2	2	1
						18a	927	13	944	14,5	$\gamma$	17a	911	7,8	1	6
16u			989	7,0	$\gamma$	20a	1032	27	1008	4,7	$Q,$ $\beta(NH_2)$	18a	947	15,7	1	8
17u	1076	14	1085	5,1	$Q, \gamma$	21a	1062	13	1079	21,1	$Q, \beta(N_9H_{12}),$ $\beta(C_8H_{13})$	14u	999	6,5		3
						22a	1133	7	1143	23,2	$Q,$ $\beta(C_8H_{13}),$ $\beta(N_9H_{12}), \gamma$	16u	988	50,0		2
18u	1186	109	1189	105,5	$Q,$ $\beta(C'_5H'_{11}),$ $\beta(C'_6H'_{12})$	20a	1032	27	1008	4,7	$Q,$ $\beta(NH_2)$	20a	1038	19,3		5
19u	1219	4	1227	16,6	$Q,$ $\beta(C'_5H'_{11}),$ $\beta(C'_6H'_{12})$	21a	1062	13	1079	21,1	$Q, \beta(N_9H_{12}),$ $\beta(C_8H_{13})$	21a	1078	22,2		
20u	1388	34	1381	84,6	$Q,$ $\beta(N'_3H'_9),$ $\beta(C'_5H'_{11}),$ $\beta(C'_6H'_{12})$	22a	1133	7	1143	23,2	$Q,$ $\beta(C_8H_{13}),$ $\beta(N_9H_{12}), \gamma$	17u	1092	3,8		2
						23a	1229	13	1242	14,9	$Q(CN),$ $\beta(NH_2)$	22a	1149	16,3	1	1
21u	1401	56	1405	78,7	$Q,$ $\beta(N'_1H'_7)$	24a	1240	28	1267	27,1	$Q(CN),$ $\beta(C_8H_{13}),$ $\beta(N_9H_{12})$	18u	1214	101,8		2
						25a	1290	68	1327	75,4	$Q(CC,CN),$ $\beta(C_2H_{11})$	19u	1234	3,9		
21u	1401	56	1405	78,7	$Q,$ $\beta(N'_1H'_7)$	26a	1328	40	1356	40,8	$Q(CC,CN),$ $\beta(C_2H_{11}),$ $\beta(C_8H_{13})$	23a	1258	38,1	1	2
						27a	1345	21	1364	25,6	$Q(CC,CN),$ $\beta(N_9H_{12}),$ $\beta(C_2H_{11})$	24a	1265	20,3		1
21u	1401	56	1405	78,7	$Q,$ $\beta(N'_1H'_7)$	25a	1290	68	1327	75,4	$Q(CC,CN),$ $\beta(C_2H_{11})$	25a	1337	105,1		
						26a	1328	40	1356	40,8	$Q(CC,CN),$ $\beta(C_2H_{11}),$ $\beta(C_8H_{13})$	25a	1337	105,1		
21u	1401	56	1405	78,7	$Q,$ $\beta(N'_1H'_7)$	26a	1328	40	1356	40,8	$Q(CC,CN),$ $\beta(C_2H_{11}),$ $\beta(C_8H_{13})$	26a	1352	40,0		
						27a	1345	21	1364	25,6	$Q(CC,CN),$ $\beta(N_9H_{12}),$ $\beta(C_2H_{11})$	26a	1352	40,0		
21u	1401	56	1405	78,7	$Q,$ $\beta(N'_1H'_7)$	27a	1345	21	1364	25,6	$Q(CC,CN),$ $\beta(N_9H_{12}),$ $\beta(C_2H_{11})$	27a	1371	6,6		
						28a	1389	45	1415	14,1	$Q(CC,CN),$ $\beta(C_8H_{13}),$ $\beta(N_9H_{12})$	20u	1389	99,6	1	3
21u	1401	56	1405	78,7	$Q,$ $\beta(N'_1H'_7)$	28a	1389	45	1415	14,1	$Q(CC,CN),$ $\beta(C_8H_{13}),$ $\beta(N_9H_{12})$	21u+28a	1414	19,6		1
						29a	1419	49	1433	20,4	$Q(C_4N_{10}),$ $\beta(N_9H_{12})$	21u+28a	1417	68,6		1
21u	1401	56	1405	78,7	$Q,$ $\beta(N'_1H'_7)$	29a	1419	49	1433	20,4	$Q(C_4N_{10}),$ $\beta(N_9H_{12})$	29a	1443	10,2	1	1

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
22u	1463	15	1420	5,7	$Q,$ $\beta(N'_3H'_9)$											
23u	1473	83	1499	84,1	$Q,$ $\beta(N'_1H'_7)$							23u	1501	55,5		
						30a	1474	71	1501	85,3	$Q(CN),$ $\beta(C_2H_{11}),$ $\beta(N_9H_{12})$	23u+30a	1509	112,8		1
						31a	1482	11	1513	8,2	$Q(CN),$ п+и), $\beta(C_8H_{13})$	23u+31a	1519	13,9		1
						32a	1599	49	1608	14,2	$Q(CN),$ $\beta(C_2H_{11})$	22u 32a	1545 1622	52,8 26,7	1 2	1
						33a	1612	219	1634	118,6	$Q(CC,CN),$ $\beta(N_9H_{12})$	33a	1636	292,4	1	1
24u	1644	33	1671	70,7	$Q(C'_5=C'_6)$							24u	1666	31,8	2	
						34a	1639	447	1657	654,3	$\beta(NH_2)$	34a	1682	402,9	4	
25u	1720	291	1768	791,0	$Q(C'_4=O'_{10})$							25u	1736	601,3	2	1
26u	1774	680	1803	665,8	$Q(C'_2=O'_8)$							26u	1795	662,9		1
27u	2980	8	3201	2,7	$Q(C'_6H'_{12})$							27u	3199	3,8		
						35a	3041	3	3167	18,2	$q(C_2H_{11})$	35a	3172	2,7		1
						36a	3057	6	3239	0,2	$q(C_8H_{13})$	36a	3239	0,1		
28u	3130	4	3242	1,1	$Q(C'_3H'_{11})$							28u	3242	0,7		
29u	3433	100	3595	67,3	$Q(N'_3H'_9)$							29u	2987	2083,2	2	37
						37a	3448	110	3609	102,9	$q(NH_2)$ сим	37a	3410	1012,7	35	2
30u	3482	166	3638	107,2	$Q(N'_1H'_7)$							30u	3637	106,9		
						38a	3506	135	3649	85,6	$q(N_9H_{12})$	38a	3648	91,9		
						39a	3565	84	3742	65,4	$q(NH_2)$ несим	39a	3684	113,8	12	

\* А — водородная связь  $O'_{10} \dots H_{14}N_{10}$ ; В — водородная связь  $N'_3H'_9 \dots N_1$ .

Комплементарная пара Ade—Ura имеет шесть низкочастотных колебаний, характеризующих смещения ОНК относительно друг друга как целых молекулярных образований. Колебания с частотами 23, 32 и 67  $\text{см}^{-1}$  отвечают выходу молекул ОНК из плоскости пары и являются торсионными. Формы колебаний с частотой 60, 102 и 118  $\text{см}^{-1}$  отвечают смещениям Ura и Ade в плоскости пары. При этих колебаниях изменения длин водородных связей происходят либо в противофазе, когда увеличение длины одной водородной связи сопровождается уменьшением другой, и наоборот (колебания с частотами 60 и 102  $\text{см}^{-1}$ ), либо синфазно с одновременным увеличением и уменьшением длин обеих водородных связей (колебание с частотой 118  $\text{см}^{-1}$ ).

Характер относительных смещений ОНК как целых молекулярных образований вдоль водородных связей и роль водородных связей при таутомерных превращениях комплементарных пар ОНК рассмотрены ранее в работе [40].

**Неплоские колебания.** Частоты колебаний 1u, 4u, 7u, 11u, 13u, 15u, 3a, 5a, 6a, 10a, 12a, 13a, 15a, 16a комплементарной пары Ade—Ura, формы которых отвечают выходу из плоскости пары связей СС и СN пиримидинового и пуринового колец Ura и Ade, а также неплоским колебаниям связей  $N'_1H'$ ,  $C'_5H'$ ,  $C'_6H'$ ,  $N_9H$  и  $C_8H$ , отличаются от соответствующих колебаний изолированных молекул ОНК не более чем на 10—15  $\text{см}^{-1}$ .

Напротив, частоты неплоских колебаний связи NH аминной группы Ade (колебание  $9a$ ) и связи  $N'_3H'$  Ura (колебание  $9u$ ), участвующих в образовании водородных связей, смещаются в область более высоких частот на  $200\text{—}300\text{ см}^{-1}$ . Это связано с тем, что образование водородной связи приводит к появлению дополнительной силы, препятствующей движению атома H в направлении, перпендикулярном связи NH ( $N'H'$ ) как в плоскости, так и, особенно, перпендикулярно плоскости, что приводит к отмеченному выше увеличению частоты неплоских колебаний. Поскольку частота колебания  $\rho(N'_3H'_9)$  в паре Ade—Ura имеет значение, близкое частоте колебания  $\rho(C_2H_{11})$  Ade, а частота колебания  $\rho(NH_2)$  — частоте колебания  $\rho(C'_4O'_{10})$  Ura, то в спектре комплементарной пары наблюдается смешение неплоских колебаний  $9u$  и  $19a$ , а также  $9a$  и  $10u$ .

Таким образом, образование водородных связей влияет на два (из 21) неплоских колебания Ura и Ade, что приводит к повышению их частот и смешению с другими неплоскими колебаниями пары Ade—Ura. "Появление" в колебательном спектре комплементарной пары полос поглощения с частотами  $736$  и  $996\text{ см}^{-1}$  характеризует образование водородных связей  $O'_{10}\dots H_{14}N_{10}$  и  $N'_3H'_9\dots N_1$  соответственно.

**Плоские колебания.** Как показывает расчет, вклад водородных связей в РПЭ колебаний пары имеет место для 37 плоских колебаний из 48. Обе водородные связи одновременно влияют на 21 колебание, под влияние только одной водородной связи  $O'_{10}\dots H_{14}N_{10}$  или  $N'_3H'_9\dots N_1$  попадают 4 и 12 колебаний соответственно. Влияние водородных связей испытывают 21 колебание Ade и 16 колебаний Ura. Наиболее существенный вклад водородной связи  $O'_{10}\dots H_{14}N_{10}$  в РПЭ пары наблюдается для колебаний  $4a$ ,  $3u$ ,  $5u+7a$ ,  $8u$ ,  $12u$ ,  $37a$ ,  $39a$ , а связи  $N'_3H'_9\dots N_1$  — для колебаний  $3u$ ,  $6u+8a$ ,  $11a$ ,  $12u$ ,  $17a$ ,  $18a$ ,  $20a$ ,  $27u$ .

Наибольшее влияние водородные связи оказывают на низкочастотные колебания, поскольку изменение внутренних углов  $\gamma$  пиримидинового и пуринового колец приводит к изменению длин обеих водородных связей. При этом смешение колебаний  $5u$ ,  $7a$ ,  $6u$ ,  $8a$  настолько существенно, что практически невозможно определить, на каком из фрагментов локализовано данное колебание. Влияние водородных связей приводит к значительному увеличению интенсивностей полос поглощения  $6u+8a$  и  $16u$  комплементарной пары по сравнению с соответствующими колебаниями изолированных ОНК. Изменение частот деформационных колебаний  $\gamma$  пары Ade—Ura отличается от соответствующих колебаний Ade и Ura на  $30\text{—}40\text{ см}^{-1}$  (колебания  $11a$ ,  $14u$ ).

В области  $1000\text{—}1600\text{ см}^{-1}$  при образовании комплементарной пары значения частот колебаний изолированных молекул Ura и Ade смещаются в сторону более высоких частот в основном на  $5\text{—}10\text{ см}^{-1}$ . Это связано с тем, что, как и в случае неплоских колебаний, их формы содержат изменения углов при атомах  $N'_1$ ,  $C'_5$ ,  $C'_6$ ,  $N_9$ ,  $C_2$ ,  $C_8$ , не участвующих в образовании водородных связей. Исключением являются колебания  $22u$  и  $34a$ , форма которых содержит изменения внешних углов связи  $N'_3H'_9$  Ura и углов аминной группы  $NH_2$  Ade. Под влиянием водородных связей происходит увеличение частот этих колебаний в паре Ade—Ura на  $50\text{—}150\text{ см}^{-1}$ . При этом интенсивность колебания с частотой  $1545\text{ см}^{-1}$  повышается в 9 раз по сравнению с интенсивностью колебания Ura с частотой  $1420\text{ см}^{-1}$ , что может служить критерием образования водородной связи  $N'_3H'_9\dots N_1$  в паре Ade—Ura.

Поскольку колебание  $34a$  имеет очень сильную интенсивность и его смещение легко определяется в эксперименте, поэтому "появление новой" полосы поглощения в области  $1682\text{ см}^{-1}$  обычно берут в качестве критерия образования пары Ade—Ura [9]. Расчет позволяет уточнить, что смещение данной полосы поглощения вызвано образованием водородной связи  $O'_{10}\dots H_{14}N_{10}$ .

Частота валентного колебания  $Q(C'_4=O'_{10})$  (колебание  $25u$ ) при образовании комплементарной пары, напротив, понижается на  $31\text{ см}^{-1}$  по сравнению с частотой колебания изолированной молекулы Ura, что обусловлено уменьшением силовой постоянной  $K(C'_4=O'_{10})$  [41].

Рис. 2. Вычисленные ИК спектры Ura, Ade и пары Ade—Ura

Образование пары характеризуется существенным уменьшением частот (на 608 и 199  $\text{см}^{-1}$ ) и увеличением интенсивностей (в 31 и 10 раз) валентных колебаний  $q(\text{N}'_3\text{H}'_9)$  и  $q(\text{NH}_2)$  (рис. 2).

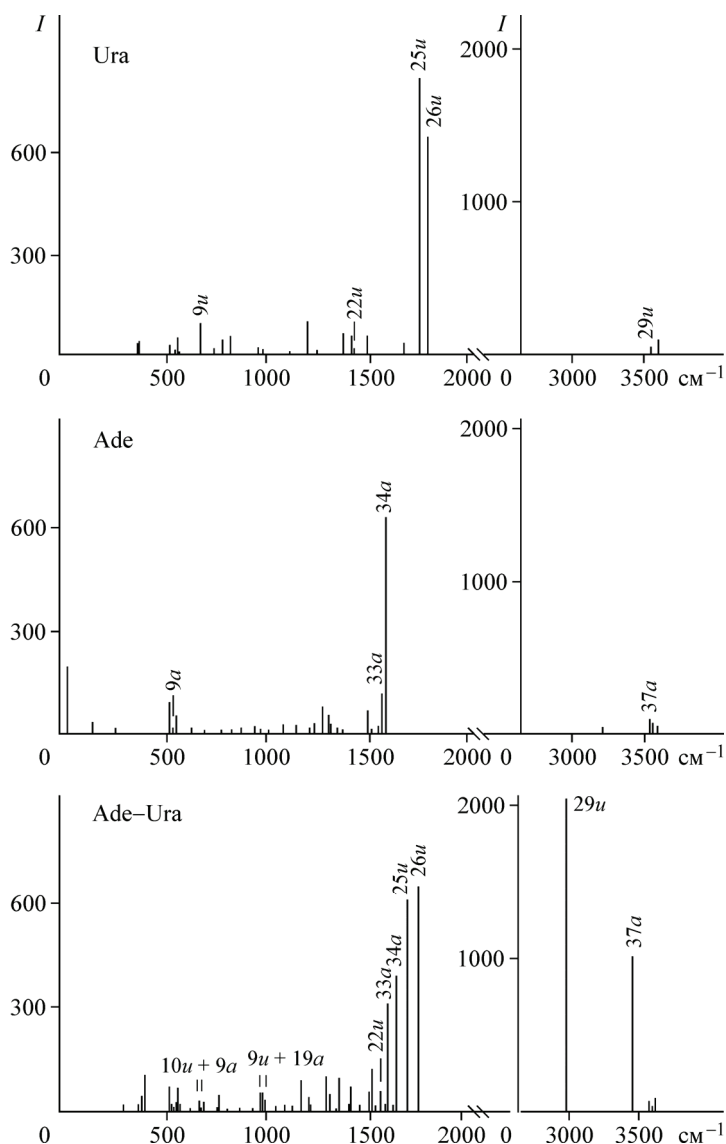
Таким образом, влияние водородных связей на плоские колебания колебательного спектра комплементарной пары приводит к значительному изменению частоты деформационных  $\beta(\text{N}'_3\text{H}'_9)$ ,  $\beta(\text{NH}_2)$  и валентных колебаний  $q(\text{N}'_3\text{H}'_9)$  и  $q(\text{NH}_2)$ . Все другие плоские колебания при образовании пары Ade—Ura смещаются в область высоких частот в среднем на 5—10  $\text{см}^{-1}$ . Смещение колебаний в паре наблюдается для девяти колебаний, при этом остальные колебания можно считать суперпозицией колебаний Ade и Ura.

### ВЫВОДЫ

В данной работе рассмотрено влияние водородных связей на колебательный спектр комплементарной пары Ade—Ura путем его сравнения с колебательными спектрами изолированных молекул Ura и Ade.

На основе проведенного отнесения колебательных полос поглощения найдено, что частота деформационных и валентных колебаний связей, участвующих в образовании водородных связей  $\text{N}'_3\text{H}'_9 \dots \text{N}_1$  и  $\text{O}'_{10} \dots \text{H}_{14}\text{N}_{10}$ , смещается в область более высоких частот на 50—150  $\text{см}^{-1}$ , за исключением валентного колебания  $Q(\text{C}'_4=\text{O}'_{10})$ , частота которого уменьшается. Для неплоских колебаний  $\rho(\text{N}'_3\text{H}'_9)$  и  $\rho(\text{C}_2\text{H}_{11})$  аналогичные смещения составляют 200—300  $\text{см}^{-1}$ . Эти смещения приводят к смешению колебаний Ura и Ade в колебательном спектре Ade—Ura (всего смешивается 15 колебаний ОНК).

В результате влияния водородных связей в колебательном спектре пары по сравнению со спектрами ОНК в области 500—1700  $\text{см}^{-1}$  происходит значительное смещение четырех полос поглощения с частотами 736, 996, 1545 и 1682  $\text{см}^{-1}$ , две последние из которых имеют сильную интенсивность. Помимо характерного смещения частот и увеличения интенсивностей валентных колебаний  $q(\text{N}'_3\text{H}'_9)$  и  $q(\text{NH}_2)$ , смещение этих полос поглощения в эксперименте может служить критерием образования или разрыва определенного типа водородной связи в паре Ade—Ura, так как колебание с частотой 1545  $\text{см}^{-1}$  (22u) связано с образованием водородной связи  $\text{N}'_3\text{H}'_9 \dots \text{N}_1$ , а колебание с частотой 1682  $\text{см}^{-1}$  (34a) — с образованием другой водородной связи  $\text{O}'_{10} \dots \text{H}_{14}\text{N}_{10}$ .





## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Löwdin P.O. // Ann. N. Y. Acad. Sci. – 1969. – **158**. – P. 86 – 95.
2. Монажени М., Чаканди В., Заре К., Амири А. // Биохимия. – 2005. – **70**. – С. 447 – 458.
3. Jiang S.-P., Raghunathan G., Ting K.-L., Xuan J.C. // J. Biomol. Struct. Dyn. – 1994. – **12**. – P. 367 – 382.
4. Krechkivska O.M., Kosach D.A., Sudakov O.O., Hovorun D.M. // Biopolimery i Kletca. – 2003. – **19**. – P. 382 – 385.
5. Danilov V.I., Anisimov V.M., Kurita N., Hovorun D. // Chem. Phys. Lett. – 2005. – **412**. – P. 285 – 293.
6. Jeffrey G.A., Saenger W. Hydrogen Bonding in Biological Structures. – Berlin: Springer, 1991.
7. Зенгер В. Принципы структурной организации нуклеиновых кислот. – М.: Мир, 1987.
8. Кочетков Н.К., Будовский Э.И., Свердлов Е.Д. и др. Органическая химия нуклеиновых кислот. – М.: Химия, 1970.
9. Zhizhina G.P., Oleinik E.F. // Rus. Chem. Rev. – 1972. – **41**. – P. 258 – 280.
10. Пиментелл Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. – М.: Мир, 1964.
11. Криохимия / Под ред. М. Москвица, Г. Озина. – М.: Мир, 1979.
12. Билобров В.М. Водородная связь. Внутримолекулярные взаимодействия. – Киев: Наукова думка, 1991.
13. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г. // Оптический журн. – 2005. – **72**. – С. 7 – 10.
14. Barnes A.J., Stuckey M.A., Le Gall L. // Spectrochim. Acta. – 1984. – **40A**. – P. 419 – 431.
15. Nowak M.J. // J. Mol. Struct. – 1989. – **193**. – P. 35 – 49.
16. Szczepaniak K., Szczesniak M.M., Person W.B. // J. Phys. Chem. – 2000. – **104A**. – P. 3852 – 3863.
17. Stepanian S.G., Sheina G.G., Radchenko E.D., Blagoi Yu.P. // J. Mol. Struct. – 1985. – **131**. – P. 333 – 346.
18. Nowak M.J., Rostowska H., Lapinski L. et al. // Spectrochim. Acta. – 1994. – **50A**. – P. 1081 – 1094.
19. Nowak M. J., Rostkowska H., Lapinski L. et al. // J. Phys. Chem. – 1994. – **98**. – P. 2813 – 2825.
20. Florián J., Leszczyński J. // Intern. J. Quant. Chem.: Quant. Biology Symp. – 1995. – **22**. – P. 207 – 225.
21. Hroudá V.V., Florián J., Hobza P. // J. Phys. Chem. – 1993. – **97**. – P. 1542 – 1557.
22. Santamaria R., Charro E., Zacarias A., Castro M. // J. Comput. Chem. – 1999. – **20**. – P. 511 – 530.
23. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**. – С. 26 – 31.
24. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03. Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.
25. Нечаев В.В., Березин К.В. // Оптика и спектроскоп. – 2004. – **96**. – С. 267 – 270.
26. Зотов С.Н., Березин К.В., Нечаев В.В. // Там же. – 2004. – **96**. – С. 380 – 387.
27. Зотов С.Н., Березин К.В., Нечаев В.В. // Журн. физ. химии. – 2004 – **78**. – С. 2027 – 2034.
28. J.E. Del Bene J.E., Person W.B., Azzepaniak K. // J. Phys. Chem. – 1995. – **99**. – P. 10705 – 10710.
29. Bencivenni L., Ramondo F., Pieretti A., Sanna N. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 2000. – **2**. – P. 1685 – 1693.
30. Грибов Л.А., Павлючко А.И. Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. – М.: Наука, 1998.
31. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В., Вигасин А.А. // Хим. физика. – 1992. – **11**. – С. 608 – 626.
32. Элькин П.М., Эрман М.А., Пулин О.В. // Журн. прикл. спектроскоп. – 2006. – **73**. – С. 431 – 436.
33. Краснощеков С.В., Степанов Н.Ф. // Журн. физ. химии. – 2008. – **82**. – С. 1 – 12.
34. Ferenczy G., Haesanyi L., Rozsondai B., Hargittai I. // J. Mol. Struct. – 1986. – **140**. – P. 71 – 86.
35. Wiorcikiewicz-Kuczera J., Karplus M. // J. Amer. Chem. Soc. – 1990. – **112**. – P. 5324 – 5331.
36. Szczepaniak K., Szczesniak M.M., Kwiatkowski J.S. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1988. – **110**. – P. 8319 – 8330.
37. Szczepaniak K., Szczesniak M.M., Person W.B. // Phys. Chem. – 2000. – **104A**. – P. 3852 – 3863.
38. Nowak M.J., Lapinski L., Kwiatkowski J.S., Leszczyński J. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**. – P. 3527 – 3533.
39. Lappi S.E., Collier W., Franzen S. // Ibid. – 2002. – **106A**. – P. 11446 – 11455.
40. Тен Г.Н., Бурова Т.Г., Баранов В.И. // Журн. прикл. спектроскоп. – 2009. – **76**. – С. 84 – 92.
41. Тен Г.Н., Бурова Т.Г., Баранов В.И. // Журн. структур. химии. – 2001. – **42**. – С. 666 – 676.