

УДК 543.42:547.82

**ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА СТРУКТУРУ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ
КОМПЛЕМЕНТАРНЫХ ПАР ОСНОВАНИЙ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ.
III. ГУАНИН—ЦИТОЗИН****Г.Н. Тен¹, А.А. Яковлева¹, В.В. Нечаев¹, В.И. Баранов²**¹Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, e-mail: TenGN@info.sgu.ru²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Статья поступила 29 октября 2010 г.

С доработки — 26 января 2012 г.

Выполнен расчет колебательных спектров изолированной комплементарной пары гуанин—цитозин в приближении B3LYP/6-311++G(d,p). Проанализировано влияние водородных связей на структуру, положения частот и значения интенсивностей полос поглощения и линий спектров КР нормальных колебаний пары по сравнению со спектрами изолированных молекул гуанина и цитозина. Выявлены характерные спектральные признаки образования комплементарной пары гуанин—цитозин.

Ключевые слова: гуанин, цитозин, комплементарная пара, колебательные спектры, водородная связь.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, комплементарные пары аденин—урацил (Ade—Ura), аденин—тимин (Ade—Thy) и гуанин—цитозин (Gua—Cyt) образованы каноническими формами оснований нуклеиновых кислот (ОНК). В то же время Ade, Gua и Cyt, в отличие от Ura и Thy, в изолированном состоянии могут существовать в виде нескольких таутомеров [1—6]. Например, как следует из анализа низкотемпературных колебательных спектров, таутомерный состав Cyt определяется присутствием не менее двух (амино-оксо и амино-гидрокси) таутомерных форм [7, 8]. Другими спектральными методами, а также квантово-химическими расчетами позднее было показано, что в газовой фазе имеется смесь четырех таутомеров Cyt (*цис*-, *транс*-амино-гидрокси, *цис*-имино-оксо и канонической (амино-оксо) форм); при этом более стабильным является амино-гидрокси таутомер [9, 10].

При экспериментальном изучении Gua в газовой фазе, в отличие от других ОНК, возникают сложности, связанные с изменением его молекулярной структуры при термической обработке [11]. Поэтому в литературе представлены экспериментальные колебательные спектры метилзамещенных Gua в газовой фазе и Gua в конденсированных состояниях [12—15]. Отметим, что интерпретация колебательных спектров Gua в жидком и твердом состояниях неоднозначна, что связано как с присутствием нескольких таутомерных форм, так и влиянием водородных связей [16, 17]. Применение других спектральных методов, например лазерной инфракрасной спектроскопии, позволило определить присутствие четырех таутомеров Gua, изолированных в гелиевой наноклапте — кетонных (Gua—N₉H, Gua—N₇H) и енольных (*транс*-, *цис*-Gua—N₉H) форм [18]. В данной работе определение таутомерного состава проводили по анализу валентных колебаний NH связей.

Известно, что одной из причин спонтанного возникновения мутаций является образование комплементарных пар неканоническими формами ОНК (таутомерами). Сложность анализа

и идентификации канонических и неканонических пар спектральными методами связана с отсутствием экспериментальных спектров канонических пар в изолированном состоянии вследствие их нестабильности. Одним из наиболее эффективных способов решения этой проблемы является квантово-химический расчет параметров потенциальных поверхностей методом DFT в приближении B3LYP/6-311++G(*d,p*), показавшим свою высокую эффективность при расчете колебательных спектров с учетом водородных связей [19, 20]. В ранее выполненном расчете колебательного спектра изолированной пары Gua—Cyt анализ влияния водородных связей на значения частот и интенсивностей не проводили [21].

Методы исследования влияния водородных связей на колебательные спектры, а также критерии наличия Н-связи давно и успешно используются в спектроскопии. Приведем лишь несколько обзорных монографий и статей, например [22—28], в которых обобщены результаты работы авторов, заложивших основы и внесших значительный вклад в учение о водородной связи. В настоящее время появилось много новых оригинальных работ по исследованию проявления водородной связи, позволяющих, например, количественно оценить электрооптические параметры водородного мостика молекулярных комплексов, связать частоту колебаний вступившего в водородную связь осциллятора с напряженностью электрического поля на протоне с геометрией водородного мостика и т.д. [29—31].

Цель работы — определить особенности влияния водородных связей на структуру и колебательный спектр изолированной комплементарной пары Gua—Cyt, образованной каноническими формами Cyt и Gua, путем сравнения их геометрических параметров, частот и интенсивностей.

Результаты данной работы могут быть полезными при исследовании механизма таутомерных превращений, а также условий образования комплементарных пар каноническими и неканоническими формами ОНК. В частности, определение характеристических полос поглощения, отвечающих образованию каждой из трех водородных связей, может быть использовано для исследования динамики образования и разрыва водородных связей в зависимости от температуры или pH растворителя, что важно знать при анализе таутомерного состава ОНК.

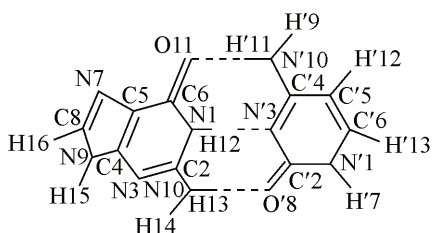
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярная диаграмма пары Gua—Cyt приведена на рис. 1, а вычисленные значения геометрических параметров изолированных молекул Cyt и Gua представлены в табл. 1.

Основное отличие структуры изолированного Gua от структур других ОНК (Ade, Ura, Thy и Cyt) заключается в том, что она является неплоской — атомы Н₁₂ и О₁₁ расположены над плоскостью пиримидинового кольца, а минимум адиабатического потенциала аминной группы достигается при значениях двугранных углов N₁C₂N₁₀H₁₄ и N₃C₂N₁₀H₁₃, равных 170,1 и 151,2° (см. табл. 1).

Образование водородных связей между Gua и Cyt приводит к тому, что структура комплементарной пары Gua—Cyt, как и пар Ade—Ura, Ade—Thy, становится плоской. При этом происходят небольшие изменения геометрических параметров (не более 1—2 % для длин связей и 3—4 % для углов) молекулярных фрагментов, которые принимают непосредственное участие в образовании водородных связей. В имидазольном кольце Gua длины связей при образовании пары Gua—Cyt остаются теми же, а изменения углов не превышают 0,1°.

Длины водородных связей N'₁₀H'₁₁...O₁₁ и O'₈...H₁₃N₁₀, образованные аминными группами и связями С=О, отличаются на 0,15 Å, а длина водородной связи N'₁₀H'₁₁...O₁₁ в Gua—Cyt



меньше соответствующих длин водородных связей в Ade—Ura и Ade—Thy на 0,20 Å, что указывает на большую силу взаимодействия между Gua и Cyt. Этот факт подтверждается расчетом энергии образования водородных связей $\Delta E =$

Рис. 1. Молекулярная диаграмма комплементарной пары Gua—Cyt

Т а б л и ц а 1

Вычисленные геометрические параметры (длины, Å; углы, град.) Gua, Cyt и водородных связей

Связь, угол	Gua	Связь, угол	Gua	Связь, угол	Gua
N ₁ C ₂ , C ₄ N ₉	1,37	C ₂ N ₃ C ₄	112,8	N ₁ C ₆ O ₁₁	119,2
C ₂ N ₃	1,31	N ₃ C ₄ C ₅	129,1	C ₆ N ₁ H ₁₂	113,5
N ₃ C ₄	1,36	C ₄ C ₅ C ₆	118,7	C ₂ N ₁₀ H ₁₃	118,2
C ₄ C ₅ , C ₈ N ₉	1,39	N ₁ C ₆ C ₅	109,5	C ₂ N ₁₀ H ₁₄	113,7
C ₅ C ₆ , N ₁ C ₆	1,44	C ₄ C ₅ N ₇	110,8	C ₄ C ₅ C ₆ O ₁₁	179,3
C ₅ N ₇ , C ₂ N ₁₀	1,38	C ₅ N ₇ C ₈	104,7	C ₅ C ₆ N ₁ H ₁₂	175,9
N ₇ C ₈	1,30	N ₇ C ₈ N ₉	112,6	C ₆ N ₁ C ₂ N ₁₀	177,4
C ₆ O ₁₁	1,21	C ₈ N ₉ C ₄	106,7	H ₁₂ N ₁ C ₂ N ₃	175,9
NH	1,01	N ₁ C ₂ N ₁₀	116,9	N ₁ C ₂ N ₁₀ H ₁₄	170,1
C ₈ H ₁₆	1,08	N ₇ C ₈ H ₁₆	125,7	N ₃ C ₂ N ₁₀ H ₁₃	151,2
N ₁ C ₂ N ₃	123,4	C ₈ N ₉ H ₁₅	127,7	N ₁₀ C ₂ N ₃ C ₄	176,7
Связь, угол	Cyt	Связь, угол	Cyt	Связь, угол	Cyt
N' ₁ C' ₂	1,43	N' ₁ C' ₂ N' ₃	116,1	C' ₄ N' ₁₀ H' ₉	122,1
C' ₂ N' ₃	1,37	C' ₂ N' ₃ C' ₄	120,5	C' ₄ N' ₁₀ H' ₁₁	118,2
N' ₃ C' ₄	1,32	N' ₃ C' ₄ C' ₅	123,3	N' ₁₀ H' ₁₁ ...O ₁₁	1,77
C' ₄ C' ₅	1,44	C' ₄ C' ₅ C' ₆	116,4	N' ₃ ...H ₁₂ N ₁	1,92
C' ₅ C' ₆ , C' ₄ N' ₁₀	1,36	N' ₁ C' ₆ C' ₅	120,0	O' ₈ ...H ₁₃ N ₁₀	1,92
N' ₁ C' ₆	1,35	N' ₁ C' ₂ O' ₈	118,3	C ₆ O ₁₁ H' ₁₁	128,3
C' ₂ O' ₈	1,22	C' ₂ N' ₁ H' ₇	115,3	C' ₂ O' ₈ H ₁₃	121,0
NH	1,01	N' ₁ C' ₆ H' ₁₃	116,9	C' ₂ N' ₃ H ₁₂	114,9
CH	1,08	C' ₆ C' ₅ H' ₁₂	121,5	C' ₄ N' ₃ H ₁₂	123,8
		C' ₅ C' ₄ N' ₁₀	119,0		

= $E_{\text{Gua-Cyt}} - (E_{\text{Cyt}} + E_{\text{Gua}})$, равной 25,4 ккал/моль, что, например, на 12,6 ккал/моль (т.е. в 2 раза) превышает аналогичное значение для пары Ade—Ura.

Гармонический расчет колебательных состояний Cyt, Gua и комплекса Gua—Cyt выполняли с помощью программы Gaussian-09 [32]. Использовали адиабатическое приближение с представлением потенциальной энергии молекулы через нормальные координаты q посредством квадратичной формы вида

$$U = \frac{1}{2} \sum_i f_{ij} q_i q_j,$$

где коэффициенты f_{ij} являются силовыми постоянными, пропорциональными квадратам гармонических частот.

В спектрах комбинационного рассеяния в качестве величины, характеризующей интенсивность i -й полосы, используют нормализованное абсолютное дифференциальное сечение рассеяния (в единицах 10^{-48} см⁶/стер):

$$\frac{\partial \sigma_i}{\partial \Omega} (\omega_0 - \omega_i)^{-4} = \frac{(2\pi)^4}{45} \frac{hc}{8\pi^2 c^2 \omega_i} S(q_i) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\omega_i}{kT}\right) \right]^{-1},$$

где $S(q_i)$ — коэффициент активности КР, непосредственно рассчитываемый в программе Gaussian методом конечного поля [33]:

$$S(q_i) = 45\bar{\alpha}_i^2 + 7\gamma_i^2,$$

а $\bar{\alpha}_i^2$ и γ_i^2 — квадраты производной средней поляризуемости и анизотропии по нормальной координате q_i [34].

Интегральные интенсивности полос поглощения для одноквантовых колебательных переходов ν_i рассчитывали по формуле

$$I_{\nu_i} = S_{\nu_i}^0 = A(\nu_i) = \frac{8\pi^3 N_A}{3hc(4\pi\epsilon_0)} \nu_i g_i \sum_{\alpha}^{x,y,z} |R_i^{\alpha}|^2 (N_0 - N_{\nu_i}) = 2,506644(2) \nu_i g_i \sum_{\alpha}^{x,y,z} |R_i^{\alpha}|^2 \text{ (км/моль)},$$

где N_A — постоянная Авогадро; ν_i — частота фундаментальных колебаний; g_i — степень вырождения; R_i^{α} — α -декартова компонента электрического дипольного момента для молекул, находящихся в состоянии ν_i [35].

Вычисленные значения частот и интенсивностей полос поглощения (ПП) и линий спектров КР (СКР) изолированных молекул Gua, Cyt и комплементарной пары Gua—Cyt приведены в табл. 2. Номера колебаний комплементарной пары соответствуют номерам колебаний Gua и Cyt, так как формы соответствующих колебаний имеют аналогичный характер смещения атомов.

Ранее влияние водородной связи на колебательные спектры Ura, Thy и Ade путем сравнения колебательных спектров в изолированном и конденсированных состояниях было рассмотрено в работах [36—40].

В низкочастотной области колебательного спектра пары Gua—Cyt имеются 6 колебаний, характеризующих смещения Gua и Cyt относительно друг друга как целых молекулярных образований. Три колебания с частотами 17, 30 и 60 см^{-1} являются неплоскими и характеризуют выход Gua и Cyt из плоскости пары. Как и для пар Ade—Ura и Ade—Thy, эти колебания являются ножничными, крутильными и веерными. Три других колебания (94, 126 и 131 см^{-1}) отвечают смещениям Gua и Cyt в плоскости пары. При колебании с частотой 94 см^{-1} происходит смещение Gua и Cyt без изменения длин водородных связей. Колебанию с частотой 126 см^{-1} отвечает противофазное изменение длин водородных связей $N'_{10}H'_{11}\dots O_{11}$ и $O'_8\dots H_{13}N_{10}$ (увеличение длины одной водородной связи сопровождается одновременным уменьшением другой) без изменения длины средней водородной связи $N'_3\dots H_{12}N_1$. Для колебания с частотой 131 см^{-1} характерно синфазное увеличение или уменьшение длин всех трех водородных связей — нуклеотидный димер растягивается/сжимается вдоль водородных связей.

При интерпретации колебательного спектра необходимо учитывать тот факт, что гармоническое приближение малых колебаний не позволяет воспроизвести частоты и интенсивности ПП и линий СКР, отвечающих колебаниям аминной группы, поскольку для нее характерна малая величина потенциального барьера инверсии. Наличие пологого двухъямного потенциала приводит к появлению в вычисленном спектре Cyt мнимой частоты 152 см^{-1} . В связи с этим для описания инверсионного движения аминной группы необходимо привлекать модели колебаний с большой амплитудой [41, 42]. Другой причиной, приводящей к значительному отличию частот и интенсивностей ПП и линий СКР, отвечающих колебаниям аминной группы Gua от соответствующих колебаний в паре Gua—Cyt, являются те структурные изменения, которые происходят в Gua при образовании комплементарной пары (см. выше). И, наконец, значительное влияние на смещение частот и изменение интенсивности ПП и линий СКР, отвечающих колебаниям группы NH_2 оказывают водородные связи, которые образуются между аминными группами и связями $\text{C}=\text{O}$ Gua и Cyt. Например, частота колебания 11g при образовании пары смещается на 108 см^{-1} (от 543 до 651 см^{-1}), а интенсивность полосы поглощения уменьшается в 13,9 раза (от 259,0 до 18,6 км/моль).

Колебательный спектр пары содержит 23 неплоских колебания, из которых 3 являются смешанными. Смешиваются колебания 6c и 14c с 12g, формы которых отвечают выходу связей NH, участвующих в образовании всех трех водородных связей ($N'_{10}H'_{11}\dots O_{11}$, $N'_3\dots H_{12}N_1$ и $O'_8\dots H_{13}N_{10}$), из плоскости пиримидиновых колец Cyt и Gua. Изменение частот данных колебаний (относительно изолированных молекул) при образовании пары лежит в пределах 174—388 см^{-1} , а интенсивность меняется в 2—25 раз.

Т а б л и ц а 2

Вычисленные значения частот (ν , см^{-1}) и интенсивностей спектров ИК ($I_{\text{ИК}}$, км/моль) и КР ($I_{\text{КР}}$, $\text{\AA}^4/\text{а.е.м.}$) Cyt, Gua и комплементарной пары Gua—Cyt

Cyt					Gua					Gua—Cyt			
№	ν	$I_{\text{ИК}}$	$I_{\text{КР}}$	Отнесение	№	ν	$I_{\text{ИК}}$	$I_{\text{КР}}$	Отнесение	№	ν	$I_{\text{ИК}}$	$I_{\text{КР}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Неплоские колебания													
2c	129	2	—	χ	1g	137	3	—	χ	1g	128	3	—
3c	198	16	—	χ	2g	156	1	—	χ	2c	149	—	—
5c	394	21	1	χ	3g	196	11	—	χ	2g	172	1	—
1c	1152	191	—	$\chi, \chi(\text{N}'\text{H}'_2)$	7g	356	2	1	$\chi, \chi(\text{NH}_2)$	3c	189	1	—
10c	618	64	—	$\rho(\text{N}'_1\text{H}'_7)$	5g	328	57	—	$\chi, \chi(\text{NH}_2)$	3g	211	5	—
11c	723	31	—	χ	10g	532	81	1	$\rho(\text{N}_9\text{H}_{15})$	7g	330	55	1
12c	763	8,6	—	$\rho(\text{C}'_{5(6)}\text{H}'_{12(13)})$	11g	543	259	1	$\rho(\text{NH}_2)$	5g	368	87	—
14c	773	46	—	$\rho(\text{C}'_2\text{O}'_8)$	14g	660	3	—	χ	5c	384	19	—
6c	529	4	—	$\rho(\text{N}'\text{H}'_2)$	16g	696	39	—	χ	1c	435	119	1
16c	956	1	1	$\rho(\text{C}'_{5(6)}\text{H}'_{12(13)})$	17g	734	5	—	$\rho(\text{C}_2\text{N}_{10})$	10g	519	117	—
					12g	595	80	1	$\rho(\text{N}_1\text{H}_{12})$	10c	602	43	—
					18g	778	22	1	$\rho(\text{C}_6\text{O}_{11})$	11g	651	19	—
					19g	818	12	1	$\rho(\text{C}_8\text{H}_{16})$	14g	658	3	—
										16g	708	2	—
										11c	717	61	—
										17g	741	1	—
										12c	775	40	—
										14c+12g	769	24	1
										18g	784	21	1
										19g	812	7	1
										6c+12g	851	6	—
										6c+12g	911	108	—
										16c	957	—	1
Плоские колебания													
4c	359	4	1	$\beta(\text{C}'_2\text{O}'_8), \beta(\text{C}'_4\text{N}'_{10})$	4g	318	14	1	γ	4g	344	16	1
8c	544	4	3	γ_1	6g	335	13	3	$\beta(\text{C}_6\text{O}_{11}), \beta(\text{C}_2\text{N}_{10})$	6g	374	6	4
7c	532	3	2	γ	8g	488	8	5	γ	4c	408	13	6
9c	579	2	7	γ	9g	526	22	4	γ	8g	499	8	5
13c	765	5	28	Q	13g	625	8	28	Q	9g	538	2	6
15c	918	5	2	Q, γ	15g	669	21	—	$\gamma, \beta(\text{C}_2\text{N}_{10})$	8c	548	26	3
					20g	835	9	2	γ	7c	561	14	—
					21g	948	8	6	γ	9c	592	4	6
										13g	641	9	31
										15g	689	44	2
										13c	782	1	41
										20g	836	20	2
										21g	947	12	7
										15c	957	—	1

О к о н ч а н и е т а б л. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
17c	985	1	3	Q, γ							17c	999	—	3
					22g	1044	9	4	Q, γ	22g	1057	2	10	
					23g	1064	38	3	$Q, \beta(C_8H_{16}), \beta(N_9H_{15})$	23g	1064	21	9	
					24g	1069	19	4	$Q, \beta(C_8H_{16}), \beta(N_9H_{15})$	24g	1108	4	2	
19c	1126	4	8	$Q, \beta(C'_5 H'_{12})$						19c	1120	25	4	
18c	1079	44	3	$Q, \beta(N' H'_2)$						18c	1139	51	2	
					25g	1136	34	3	$Q, \beta(NH_2)$	25g	1165	17	13	
					26g	1169	26	2	$Q, \beta(C_8H_{16})$	26g	1181	46	2	
20c	1215	50	10	Q, β						20c	1224	50	7	
21c	1255	34	13	$Q, \beta(C'_6 H'_{13})$						21c	1297	68	23	
					27g	1304	2	21	$Q, \beta(C_8H_{16})$	27g	1312	3	40	
					29g	1355	16	8	$Q(C_5C_6)$	29g	1354	43	18	
					30g	1383	14	90	$Q, \beta(N_9H_{15})$	30g	1379	15	124	
22c	1355	56	6	$Q, \beta(N'_1 H'_7)$						22c	1382	11	8	
					31g	1434	24	16	Q	31g	1409	86	1	
23c	1441	86	7	$Q, \beta(N'_1 H'_7)$					$Q, \beta(N_1H_{12})$	23c+28g	1439	93	29	
					28g	1332	72	8		23c+28g	1446	73	8	
					32g	1507	3	133	$Q, \beta(C_8H_{16})$	24c+32g	1518	17	206	
24c	1500	157	6	$Q(C'_4 N'_{10})$						24c+32g	1525	195	23	
25c	1563	168	22	$Q(C'_4 C'_5)$						25c	1549	140	9	
					33g	1554	80	29	Q	33g	1559	7	17	
					34g	1603	183	83	$Q(C_4C_5)$	34g	1612	115	66	
					35g	1613	241	42	$Q, \beta(NH_2)$	35g	1646	331	21	
27c	1683	517	14	$Q(C'_5 C'_6)$					$\beta(NH_2)$	27c+36g	1666	178	6	
					36g	1661	420	38		27c+36g	1682	187	19	
26c	1631	158	9	$\beta(N' H'_2)$						26c	1702	853	7	
28c	1768	777	36	$Q(C'_2 O'_8)$					$Q(C_6O_{11})$	28c+37g	1719	34	65	
					37g	1792	758	53		28c+37g	1750	1368	10	
29c	3192	3	83	$q(C'_{5(6)} H'_{12(13)})$						31c+40g	3155	559	614	
										29c	3199	—	85	
30c	3218	2	128	$q(C'_{5(6)} H'_{12(13)})$						31c+40g	3218	1726	36	
					38g	3242	—	127	$q(C_8H_{16})$	30c+40g	3221	264	234	
										38g	3238	—	145	
					39g	3578	53	180	$q_{NH_2}(N_{10}H_{13(14)})$ сим	39g	3399	1220	317	
									$q(N_1H_{12})$					
					40g	3589	53	132	$q(N_1H_{12}),$					
									$q_{NH_2}(N_{10}H_{13(14)})$ сим					
31c	3607	107	136	$q_{NH_2}(N'_{10} H'_{9(11)})$ сим										
32c	3619	63	148	$q(N'_1 H'_7)$						32c	3623	93	130	
					41g	3645	79	142	$Q(N_9H_{15})$	41g	3649	73	170	
					42g	3686	41	66	$q_{NH_2}(N_{10}H_{13(14)})$ асим	33c асим	3679	96	100	
33c	3744	56	56	$q_{NH_2}(N'_{10} H'_{9(11)})$ асим						42g асим	3697	125	95	

Частоты колебаний Gua и Cyt, отвечающие выходу связей N'_1H , C'_5H , C'_6H , N_9H , C_8H из плоскости (колебания 10c, 12c, 16c, 10g, 14g) на 5—10 см^{-1} , отличаются от соответствующих колебаний пары Gua—Cyt. Аналогичное частотное смещение наблюдается и для неплоских колебаний 14c, 16g связей $C'_2O'_8$ и C_6O_{11} .

Важной характеристикой, наглядно иллюстрирующей влияние водородных связей на колебания молекул, является величина их вклада в распределение потенциальной энергии колебаний. Согласно выполненному расчету значимые величины вклада водородных связей в распределение потенциальной энергии (РПЭ) комплементарной пары Gua—Cyt имеют место для 45 плоских колебаний из 52 — для 25 и 20 колебаний Gua и Cyt соответственно. Одновременное влияние трех водородных связей испытывает 19 колебаний; под влияние двух водородных связей попадают 16, а одной — 10 колебаний. Наиболее существенный вклад водородных связей в РПЭ пары наблюдается для деформационных колебаний внутренних углов пиримидиновых колец Gua, Cyt и валентных колебаний связей NH. Так, максимальный вклад в РПЭ связи $N'_{10}H'_{11}\dots O_{11}$ наблюдается для колебаний 4g, 7c, 31c; связи $N'_3\dots H_{12}N_1$ — для колебаний 9g, 9c, 33c+39g, 31c+39g, 30c+40g; связи $O'_8\dots H_{13}N_{10}$ — для колебаний 4g, 4c, 7c, 13g, 33c+39g. Величина вклада в РПЭ для приведенных колебаний составляет 10—30 %.

Для плоских колебаний среднее изменение частот составляет 15—30 см^{-1} , что в 2 раза больше, чем в парах Ade—Ura и Ade—Thy [43, 44].

Влияние водородных связей заключается не только в "примешивании" их колебаний в колебания Gua и Cyt, но и в смешении колебаний Gua и Cyt как фрагментов пары, что приводит к значительным спектральным изменениям. Так, при образовании пары происходит смешение 13 плоских колебаний — 7 колебаний Cyt и 6 колебаний Gua. В отличие от колебаний Ade—Ura и Ade—Thy, для пары Gua—Cyt одно и то же колебание Gua может смешиваться с двумя разными колебаниями Cyt, например колебание 39g с колебаниями 31c и 33c (такой же характер смешения имел место и для неплоских колебаний). Кроме того, смешиваются не только колебания связей, принимающих непосредственное участие в образовании водородных связей, но и колебания тех молекулярных фрагментов, которые не участвуют в образовании димеров, например колебания 32g и 27c.

О влиянии водородных связей на интенсивности колебательных спектров Gua и Cyt при образовании комплементарной пары можно судить, сравнивая ИК и КР спектры пары с соответствующими спектрами, являющимися суперпозицией спектров Gua и Cyt (рис. 2). Очевидно, что наиболее существенные отличия спектров ИК и КР, которые позволяют судить о влиянии водородных связей на колебательные спектры Gua—Cyt, наблюдаются в области 1600—1800 см^{-1} . Например, происходит не только смещение колебаний 24c и 32g, а также колебаний 28c и 37g (см. табл. 2), но и значительное перераспределение интенсивностей в спектре КР между соответствующими полосами (см. рис. 2: 2a, 2б). В ИК спектре аналогичное перераспределение интенсивности происходит между полосами колебаний 27c и 36g и особенно колебаний 28c и 37g (см. рис. 2: 1a, 1б). Величины изменений интенсивностей достигают 60 % в КР спектре и 90 % в ИК. Кроме того, об образовании пары в смеси изолированных молекул Gua и Cyt можно судить по "исчезновению" сильной полосы поглощения 11g.

Несомненно, наиболее ярким проявлением образования водородной связи в спектре Gua—Cyt является сильный низкочастотный сдвиг и многократный рост интенсивности полос поглощения валентных колебаний $N'_{10}H'_{11}$ и $H_{13}N_{10}$, образованных аминными группами NH_2 Cyt и Gua, а также колебаний N_1H_{12} Gua, а именно: в спектре комплементарной пары наблюдается смешение форм симметричных колебаний Cyt (колебание 31c) и валентных колебаний связи N_1H_{12} Gua (колебание 40g), сопровождающееся низкочастотным понижением частот на ~450 см^{-1} и увеличением интенсивности соответствующих полос поглощения в ~5÷30 раз (рис. 3). Кроме этого происходит уменьшение частоты на 179 см^{-1} и увеличение интенсивности в ~20 раз ПП, отвечающих симметричному колебанию 39g аминной группы Gua. Отметим, что для антисимметричных валентных колебаний аминных групп Cyt и Gua смещение частот не только значительно меньше, но оно может как понижаться (колебание 33c), так и возрастать

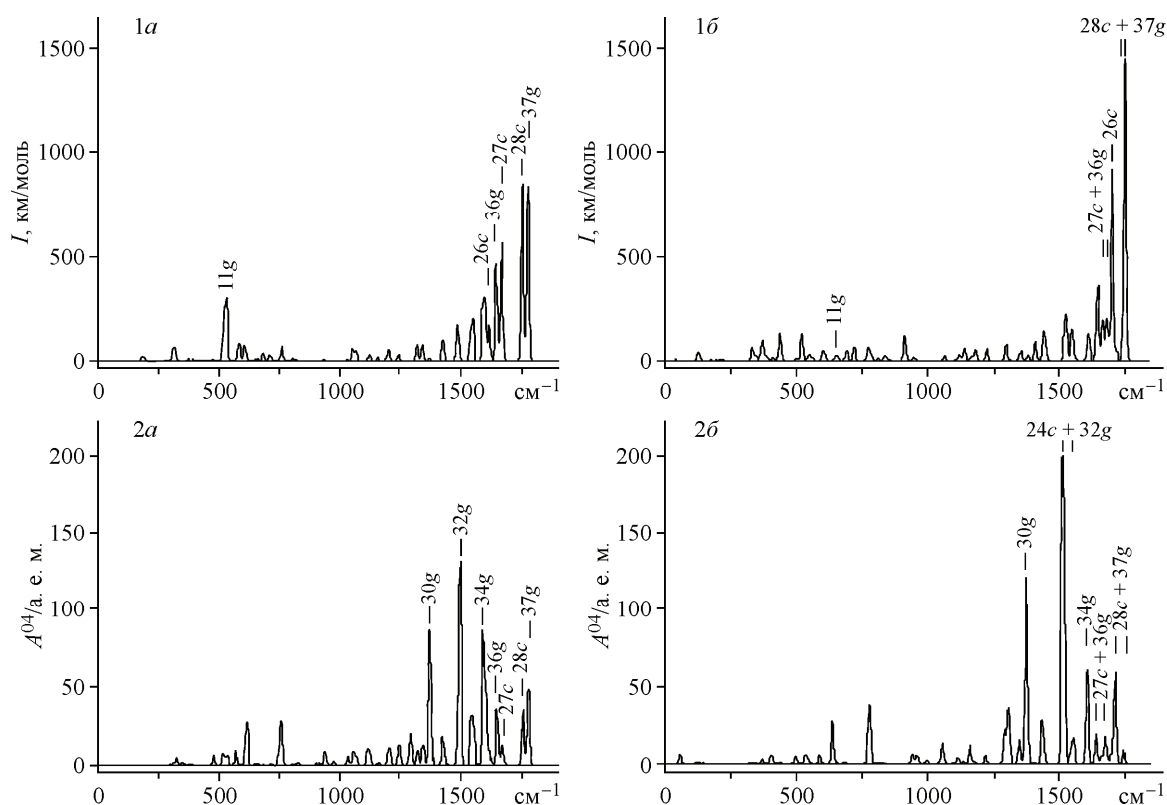
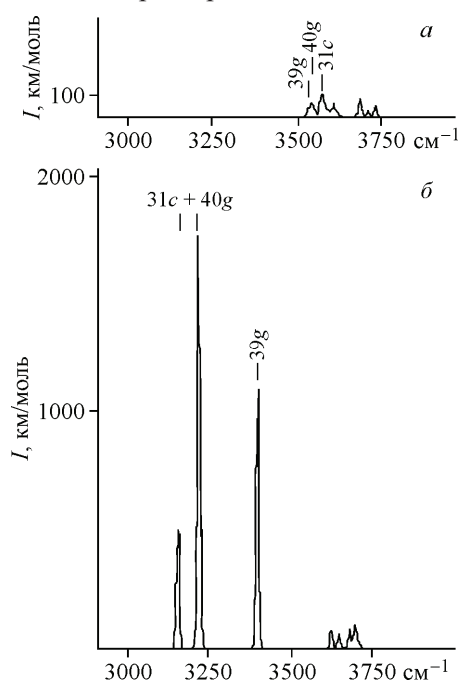


Рис. 2. Колебательные спектры комплементарной пары Gua—Cyt (ИК — 1б, КР — 2б) и суммарные спектры Gua и Cyt (ИК — 1а, КР — 2а) в области 100—1800 см^{-1}

(колебание 42g). Поскольку формы колебаний 29c, 32c и 38g, 41g отвечают изменениям длин связей СН и NH, не принимающих участие в образовании водородных связей пары Gua—Cyt, то частоты и интенсивности соответствующих ПП этих колебаний испытывают небольшие изменения при образовании комплементарной пары.



Таким образом, образование водородной связи $\text{O}'_8 \dots \text{H}_{13}\text{N}_{10}$ между молекулами Gua и Cyt приводит к появлению в ИК спектре смеси интенсивной полосы поглощения с частотой 3399 см^{-1} , а образование водородных связей $\text{N}'_{10}\text{H}'_{11} \dots \text{O}_{11}$ и $\text{N}_1\text{H}_{12} \dots \text{N}'_3$ — к появлению двух интенсивных ПП, соответствующих колебаниям с частотами 3218 и 3399 см^{-1} .

ВЫВОДЫ

В результате проведенных расчетов и анализа влияния водородных связей на структуру, положения частот и значения интенсивностей нормальных колебаний пары по сравнению со спектрами изолированных молекул Gua и Cyt показано, что имеются и ярко выражены характерные спектральные признаки образования комплементарной пары Gua—Cyt.

Рис. 3. ИК спектр комплементарной пары Gua—Cyt (б) и суммарный ИК спектр Gua и Cyt (а) в области валентных колебаний СН и CN

Спектральные проявления образования пары Gua—Cyt существенно отличаются от случая пар Ade—Thy и Ade—Ura.

При образовании водородных связей между Gua и Cyt структура изолированной молекулы Gua, для которой имеет место нарушение компланарности атомов пиримидинового основания, становится плоской.

Образование водородных связей в паре Gua—Cyt, в отличие от комплементарных пар Ade—Thy и Ade—Ura, приводит к значительному изменению как ИК, так и КР спектра по сравнению со спектрами изолированных Gua и Cyt, причем во всем рассматриваемом спектральном диапазоне.

В области $400\text{—}1800\text{ см}^{-1}$ наиболее существенное смещение частот и интенсивностей наблюдается для неплоских, деформационных и валентных колебаний аминных групп Gua, Cyt, а также связи NH пиримидинового кольца Gua. Частоты этих колебаний могут меняться на $100\text{—}580\text{ см}^{-1}$, а интенсивности соответствующих ПП — в 5—14 раз. Характерной особенностью смещения колебаний Gua и Cyt как фрагментов пары Gua—Cyt является перераспределение интенсивности между соответствующими полосами в области $1600\text{—}1800\text{ см}^{-1}$. Эти изменения интенсивностей достигают 60 и 90 % в КР и ИК спектрах соответственно. В отличие от пар Ade—Thy и Ade—Ura, смешиваются не только колебания, принимающие непосредственное участие в образовании водородных связей, но и колебания имидазольного кольца.

В области валентных колебаний связей СН и NH образование водородных связей приводит к значительному низкочастотному смещению и многократному увеличению интенсивности ПП и линий СКР, отвечающих трем колебаниям, одно из которых с частотой 3399 см^{-1} связано с образованием водородной связи $\text{O}'_8 \dots \text{H}_{13}\text{N}_{10}$, а два других колебания с частотами 3218 и 3399 см^{-1} — с образованием водородных связей $\text{N}'_{10}\text{H}'_{11} \dots \text{O}_{11}$ и $\text{N}_1\text{H}_{12} \dots \text{N}'_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wiorkiewicz-Kuczera J., Karplus M.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1990. – **112**. – P. 5324 – 5340.
2. *Stepanian S.G., Sheina G.G., Radchenko E.D., Blagoi Yu.P.* // J. Mol. Struct. – 1985. – **131**, N 3-4. – P. 333 – 346.
3. *Plützer Chr., Kleinermanns K.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2002. – **4**, N 20. – P. 4877 – 4882.
4. *Leszczynski J.* // J. Phys. Chem. – 1998. – **102A**. – P. 2357 – 2362.
5. *Lord R.C., Thomas G.J.* // Spectrochim. Acta. – 1967. – **23A**. – P. 2551 – 2591.
6. *Aamouche A., Ghomi M., Coulombeau C. et al.* // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**. – P. 5224 – 5234.
7. *Nowak M.J., Lapinski L., Fulara J.* // Spectrochim. Acta. – 1989. – **45A**. – P. 229 – 242.
8. *Szczepaniak K., Szczesniak M.M., Kwiatkowski J.S., KuBulat K., Person W.B.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1988. – **110**. – P. 8319 – 8330.
9. *Aamouche A., Ghomi M., Grajcar L., Baron M.H., Romain F., Baumruk V., Stepanek J., Coulombeau C., Jobic H., Berthier G.* // J. Phys. Chem. – 1997. – **101A**. – P. 10063 – 10074.
10. *Тен Г.Н., Зотов Н.Б., Баранов В.И.* // Оптика и спектроскоп. – 2009. – **107**, № 2. – С. 250 – 258.
11. *Nir E., Plützer Ch., Kleinermanns K., de Vries M.S.* // Eur. Phys. J. – 2002. – **20D**. – P. 317 – 329.
12. *Радченко Е.Д., Плехотниченко А.М., Иванов А.Ю., Шеина Г.Г., Благоев Ю.П.* // Биофизика. – 1986. – **31**. – С. 373 – 381.
13. *Sheina G.G., Stepanian S.G., Radchenko E.D., Blagoi Yu.P.* // J. Mol. Struct. – 1987. – **158**. – P. 275 – 292.
14. *Delabar J.-M., Majoube M.* // Spectrochim. Acta. – 1978. – **34A**. – P. 129 – 140.
15. *Majoube M.* // J. Chim. Phys. – 1984. – **81**. – P. 303 – 315.
16. *Mons M., Dimicoli I., Piuze F., Tardivel B., Elhanine M.* // J. Phys. Chem. – 2002. – **106A**. – P. 5088 – 5094.
17. *Nir E., Janzen Ch., Imhof P., Kleinermanns K., de Vries M.S.* // J. Chem. Phys. – 2001. – **115**. – P. 4604 – 4611.
18. *Choi M.Y., Miller R.E.* // J. Amer. Chem. Soc. – 2006. – **128**. – P. 7320 – 7328.
19. *Del Bene J.E., Person W.B., Azczepaniak K.* // J. Phys. Chem. – 1995. – **99**. – P. 10705 – 10710.
20. *Bencivenni L., Ramondo F., Pieretti A., Sanna N.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 2000. – **2**. – P. 1685 – 1693.
21. *Santamaria R., Charro E., Zacarias A., Castro M.* // J. Comput. Chem. – 1999. – **20**. – P. 511 – 530.
22. *Батуев М.И.* Материалы по истории отечественной химии. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. – С. 51 – 69.
23. *Соколов Н.Д.* Водородная связь. – М.: Наука, 1964. – С. 8 – 39.

24. Пиментелл Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. – М.: Мир, 1964.
25. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. – М.: Наука, 1973.
26. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. – М.: Наука, 1982.
27. Jeffrey G.A., Saenger W. Hydrogen Bonding in Biological Structures. – Berlin, Germany: Springer, 1991.
28. Билобров В.М. Водородная связь. Внутримолекулярные взаимодействия. – Киев: Наукова думка, 1991.
29. Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В., Вигасин А.А. // Хим. физика. – 1992. – **11**, № 5. – С. 608 – 626.
30. Schmidt J.R., Roberts S.T., Loparo J.J., Tokmakoff A., Fayer M.D., Skinner J.L. // Chem. Phys. – 2007. – **341**, № 1-3. – P. 143 – 157.
31. Efimov Y.Y., Naberukhin Y.I. // Spectrochim. Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2011. – **78**, N 2. – P. 617 – 623.
32. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09. – Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.
33. Komornicki A., McIver Jr. J.W. // J. Chem. Phys. – 1979. – **70**. – P. 2014.
34. Long D.A. The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. Chichester: Wiley & Sons Ltd, 2002.
35. Vázquez J., John F., Stanton J.F. // Mol. Phys. – 2006. – **104**, N 3. – P. 377 – 388.
36. Barnes A.J., Stuckey M.A., Gall L.Le. // Spectrochim. Acta. – 1984. – **40A**. – P. 419 – 431.
37. Chin S., Scott I., Szczepaniak K., Person W.B. // J. Amer. Chem. Soc. – 1984. – **106**. – P. 3415 – 3422.
38. Aamouche A., Ghomi M., Grajcar L. et al. // J. Phys. Chem. – 1997. – **101A**. – P. 1808 – 1817.
39. Florian J., Hroudá V. // Spectrochim. Acta. – 1993. – **49A**. – P. 921 – 938.
40. Dhaouadi Z., Ghomi M., Austin J.C., Chinsky R.B., Turpin P.Y., Coulombeau C., Jobic H., Tomkinson J. // J. Phys. Chem. – 1993. – **97**. – P. 1074 – 1084.
41. Грибов Л.А., Павлючко А.И. Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. – М.: Наука, 1998.
42. Lappi S.E., Collier W., Franzen S. // J. Phys. Chem. – 2002. – **106A**. – P. 11446 – 11455.
43. Тен Г.Н., Нечаев В.В., Панкратов А.Н., Баранов В.И. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 3. – С. 474 – 482.
44. Тен Г.Н., Нечаев В.В., Панкратов А.Н., Березин В.И., Баранов В.И. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 5. – С. 883 – 889.