

- [11] Yu. M. Smirnov. J. Phys. II (France), 4 (1994) 23—35
[12] Ю. М. Смирнов. Опт. и спектр., 84 (1998) 899—904
[13] Ю. М. Смирнов. Теплофиз. выс. темпер., 37 (1999) 44—48
[14] А. Г. Гасанализаде. Система энергетических уровней и длины волн 26757 линий нейтрального железа FeI (1622—99948 Å), Ч. 1, 2, Баку, АН АзербССР (1987)
[15] NIST Atomic Spectra Database/Levels Data (2010)

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИК СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ 2-ДЕЗОКСИ-D-РИБОЗЫ В ОБЛАСТИ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ОН-ГРУПП

Т. Ю. Николаенко^{а*}, Л. А. Булавин^а, Д. Н. Говорун^{а,б}

УДК 535.34:577.114

^а Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина, 03022, Киев, просп. Глушкова, 4; e-mail: tim_mail@ukr.net

^б Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины, Киев

(Поступила 30 марта 2011)

На уровне теории MP2/6-311++G(d,p)//DFT B3LYP/6-31G(d,p) с учетом ангармоничности колебаний рассчитаны колебательные спектры всех конформеров фуранозной, пиранозной и линейной форм молекулы 2-дезоксид-рибозы. На основании расчета выполнена интерпретация экспериментального ИК спектра этой молекулы в области валентных колебаний ОН-групп. Для α - и β -аномеров пиранозной формы молекулы обнаружено и объяснено отличие реализующихся в эксперименте заселенностей от термодинамических равновесных, найденных расчетным путем. Приведены структуры восьми изомеров 2-дезоксид-рибозы, определяющие ее ИК спектр в низкотемпературной иерархической матрице.

Ключевые слова: 2-дезоксид-рибоза, инфракрасная спектроскопия матричной изоляции, валентные колебания.

At an MP2/6-311++G(d,p)//DFT B3LYP/6-31G(d,p) theory level, vibrational spectra for each conformer of furanose, pyranose, and linear forms of a 2-deoxy-D-ribose molecule have been calculated taking anharmonic effects into account. Based on the calculation results, an experimental 2-deoxy-D-ribose IR spectrum in an OH-stretching vibration region has been interpreted. A difference of experimental populations from equilibrium ones has been found and explained for α - and β -anomers of the pyranose form of the molecule. Eight structures of 2-deoxy-D-ribose isomers have been presented that determine the molecule IR spectrum in the matrix.

Keywords: 2-deoxy-D-ribose, matrix-isolation IR spectroscopy, stretching vibrations.

Введение. Молекула 2-дезоксид-рибозы принадлежит к биологически важному классу углеводов. Она существует в трех изомерных формах — линейной (альдегидной), пиранозной (2-дезоксид-рибопираноза) и фуранозной (2-дезоксид-рибофураноза) [1—3]. Последняя интересна как простейшая молекулярная модель таких точечных дефектов ДНК, как AP-сайты (отсут-

QUANTUM-MECHANICAL INTERPRETATION OF 2-DEOXY-D-RIBOSE MOLECULE IR SPECTRUM IN A REGION OF OH GROUP STRETCHING VIBRATIONS

T. Yu. Nikolaienko^{а*}, L. A. Bulavin^а, and D. M. Hovorun^{а,б} (^а Taras Shevchenko National University of Kyiv, 4 Hlushkov Ave., Kyiv, 03022, Ukraine; e-mail: tim_mail@ukr.net; ^б Institute of Molecular Biology and Genetics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv)

вие нуклеотидного основания) [4, 5]. Важную информацию о физических свойствах углеводов позволяет получить ИК спектроскопия [6—9], а одним из наиболее эффективных методов интерпретации ИК спектров является квантово-химическое моделирование [10, 11].

ИК спектр молекулы 2-дезоксид-Д-рибозы в области $3450\text{—}3700\text{ см}^{-1}$, зарегистрированный в низкотемпературной инертной матрице, приведен в работе [12] и качественно проанализирован в [13]. Вместе с тем подробная интерпретация этого спектра до сих пор отсутствует. Решение данной задачи — цель настоящей работы.

Расчет. Основная сложность интерпретации колебательного ИК спектра 2-дезоксид-Д-рибозы связана с ее структурной и конформационной изомерией, обуславливающей сосуществование значительного числа ее изомеров в условиях реального эксперимента. В наших предыдущих работах [14—16] квантово-механическим методом функционала плотности на уровне теории MP2/6-311++G(d,p)/DFT B3LYP/6-31G(d,p) получены структуры всех возможных конформеров каждой из трех изомерных форм этой молекулы: фуранозной (всех возможных конформеров каждой из трех изомерных форм этой молекулы: фуранозной (имеющей 5-членное кольцо в α - или β -аномерной форме) [14], пиранозной (6-членное кольцо в α - или β -аномерной форме) [15] и линейной [16]. Однако последняя должна быть исключена из рассмотрения ввиду малой суммарной заселенности ее конформеров (не более 1% при 298 К [16]).

Расчет колебательных ИК спектров α - и β -аномеров фуранозной и пиранозной форм (обозначаемых $\alpha 5$, $\beta 5$ и $\alpha 6$, $\beta 6$ соответственно) 2-дезоксид-Д-рибозы выполнен в пакете Gaussian 03 [17] с учетом ангармоничности колебаний по методу спектроскопической теории возмущений второго порядка [18, 19] на том же уровне теории (DFT B3LYP/6-31G(d,p)), на котором проведена оптимизация геометрии. Заселенности каждого из конформеров определены в рамках каждого из семейств ($\alpha 5$, $\beta 5$, $\alpha 6$ и $\beta 6$) отдельно с использованием распределения Гиббса $p = p_0 \exp(-\Delta G/k_B T)$ для доли молекул p , принимающих конформацию с относительной энергией Гиббса ΔG (последняя рассчитана при температуре испарения $T = 310\text{ К}$ [12]). При итоговом суммировании спектров изомерных семейств спектр каждого из конформеров представлен в виде суммы лоренцевых контуров с шириной на половине высоты $\Delta\nu_{1/2} = 4\text{ см}^{-1}$ и интенсивностью, полученной в результате *ab initio* расчета с учетом заселенности конформации.

Обсуждение результатов. ИК спектры каждого из четырех изомерных семейств в отдельности, полученные путем суммирования спектров входящих в них конформеров с учетом их равновесных заселенностей, представлены на рис. 1 (спектры 3—6) в виде вертикальных линий.

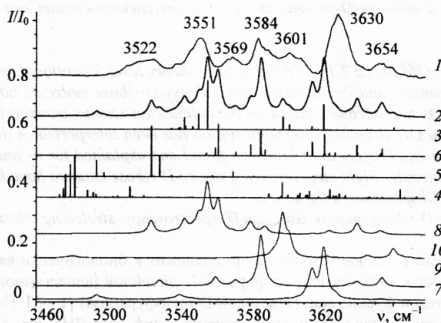


Рис. 1. ИК спектры молекулы 2-дезоксид-Д-рибозы: 1 — экспериментальный [12], 2 — суммарный рассчитанный (соотношение количества молекул в $\alpha 5$, $\beta 5$, $\alpha 6$ и $\beta 6$ формах 0.26:0.03:0.02:0.69), 3—6 — суммарные спектры всех возможных конформеров $\alpha 5$, $\beta 5$, $\alpha 6$ и $\beta 6$ форм молекулы, 7—10 — компоненты суммарного спектра 2, обусловленные валентными колебаниями групп O_1H , O_2H , O_4H и O_3H соответственно

Здесь же приведен суммарный спектр 2 всех семейств, полученный сложением спектров 3—6 с учетом соотношения количества молекул в $\alpha 5$, $\beta 5$, $\alpha 6$ и $\beta 6$ семействах 0.26:0.03:0.02:0.69. Оно было определено из условия наилучшего согласия относительных интенсивностей расчетного спектра 2 с экспериментальным спектром 1. В состоянии термодинамического равновесия эта пропорция имела бы вид 0.27:0.03:0.47:0.22, т. е. в реальном эксперименте заселенность формы $\beta 6$ заметно выше, а формы $\alpha 6$ заметно ниже равновесной. Это обусловлено, по-видимому, тем, что в кристалле молекула 2-дезоксид-рибозы принимает $\beta 6$ -форму [2, 3], а барьер перехода из $\beta 6$ в энергетически более выгодную форму $\alpha 6$ довольно высок (~30 ккал/моль [16]). Соотнести каждую из полос, наблюдаемых в экспериментальном спектре 1, с тем или иным собственным колебанием позволяют спектры 7—10, представляющие собой суммарные по всем возможным изомерам спектры валентных колебаний групп O_2H , O_3H , O_4H и O_5H (нумерацию атомов см. на рис. 2) соответственно. Так, полоса 3522 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями O_2H -группы конформеров семейства $\alpha 6$, полоса 3551 см^{-1} — O_3H -группы семейства $\alpha 5$, полоса 3569 см^{-1} — O_3H -группы семейства $\beta 6$, полоса 3584 см^{-1} — O_4H -группы семейства $\beta 6$, полоса 3601 см^{-1} — O_3H -группы семейства $\alpha 5$ (семейство $\beta 5$ не дает в нее вклада ввиду его низкой суммарной заселенности), полоса 3630 см^{-1} — O_4H -группы семейств $\alpha 5$, $\beta 6$ и $\alpha 6$, полоса 3654 см^{-1} — O_4H -группы семейства $\beta 6$ и O_3H -группы семейства $\alpha 5$.

Из всех возможных пространственных изомеров (94 в семействе $\alpha 5$ и 107 в $\beta 5$ [14], 74 в $\alpha 6$ и 83 в $\beta 6$ [15]) молекулы 2-дезоксид-рибозы только восемь (рис. 2) дают вклад в суммарный расчетный спектр 2 не менее 1% по интенсивности. Структурные параметры этих изомеров приведены в наших работах [14, 15]. Следует отметить, что структуры каждого из изомеров стабилизированы по крайней мере одной внутримолекулярной водородной связью типа $OH\cdots O$.

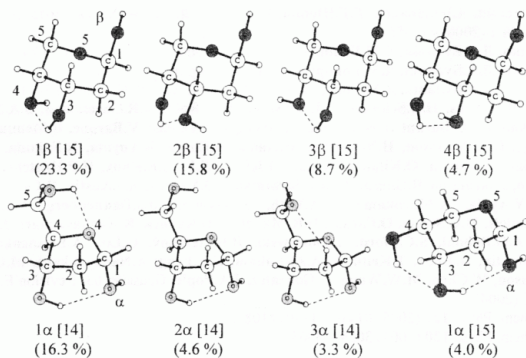


Рис. 2. Конформеры пространственных изомеров молекулы 2-дезоксид-рибозы, дающие вклад в интенсивность суммарного ИК спектра не менее 1% (заселенности приведены в скобках); номера конформеров даны согласно указанным работам; штриховые линии — внутримолекулярные водородные связи

Выводы. Впервые на уровне теории MP2/6-311++G(d,p)//DFT B3LYP/6-31G(d,p) с учетом ангармоничности колебаний рассчитаны колебательные спектры всех конформеров фуранозной, пиранозной и линейной форм молекулы 2-дезоксид-рибозы. На основании проведенного расчета объяснено происхождение каждой из полос экспериментального ИК спектра этой молекулы. Обнаружено, что соотношение α - и β -аномеров пиранозной формы молекулы в низкотемпературной инертной матрице отличается от равновесного при температуре испарения. Приведены

структуры восьми изомеров 2-дезоксид-рибозы, определяющих ее ИК спектр в низкотемпературной инертной матрице.

Авторы выражают благодарность А. Ю. Иванову (Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины) за информационную поддержку, а также сотрудникам и дирекции Института теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова НАН Украины за предоставленные вычислительные ресурсы и программное обеспечение для выполнения расчетов.

- [1] S.J.Cortes, T.L.Mega, R. L.Van Etten. *J. Org. Chem.*, **56** (1991) 943—947
- [2] S.Furberg. *Acta Chem. Scandinav.*, **14** (1960) 1357—1363
- [3] M.N.Schuchmann, C.von Sonntag. *Z. Naturforsch.*, **36b** (1981) 726—731
- [4] L.A.Loeb, B.D.Preston. *Ann. Rev. Genet.*, **20** (1986) 201—230
- [5] M.Lukin, C. de Los Santos. *Chem. Rev.*, **106** (2006) 607—686
- [6] R.G.Zhbankov, L.K.Prihodchenko, T.E.Kolosova, V.M.Andrianov, M.V.Korolevich, H.Ratajczak, M.Marchevka. *J. Mol. Struct.*, **450** (1998) 29—40
- [7] R.G.Zhbankov, S.P.Firsov, E.V.Korolik, P.T.Petrov, M.P.Lapkovski, V.M.Tsarenkov, M.K.Marchewka, H.Ratajczak. *J. Mol. Struct.*, **555** (2000) 85—96
- [8] R.G.Zhbankov, S.P.Firsov, T.E.Kolosova, L.K.Prihodchenko, D.D.Grinsphan, J.Baran, M.K.Marchewka, H.Ratajczak. *J. Mol. Struct.*, **656** (2003) 275—286
- [9] R.G.Zhbankov, M.V.Korolevich, B.G.Derendyaev, V.N.Piottukh-Peletsky. *J. Mol. Struct.*, **744-747** (2005) 937—945
- [10] A.Kovacs, A.Yu.Ivanov. *J. Phys. Chem. B*, **113** (2009) 2151—2159
- [11] Z.Su, E.J.Cocinero, E.C.Stanca-Kaposta, B.G.Davis, J.P.Simons. *Chem. Phys. Lett.*, **471** (2009) 17—21
- [12] S.A.Krasnokutski, A.Yu.Ivanov, V.Izvekov, G.G.Sheina, Yu.P.Bлагой. *J. Mol. Struct.*, **482-483** (1998) 249—252
- [13] С.А.Краснокутский, А.Ю.Иванов, Г.Г.Шенна, Ю.П.Благой. *Вестн. Харьк. ун-та, № 488: Биофиз. вестн. (Украина)*, **6**, № 1 (2000) 49—55
- [14] Т.Ю.Николаенко, Л.А.Булавін, Д.М.Говоруи. *Biopolymers and Cell*, **27**, N 1 (2011) 74—81
- [15] Т.Ю.Николаенко, Л.А.Булавін, Д.М.Говоруи. *Ukrain. Bioorg. Acta*, **8**, N 2 (2010) 8—16
- [16] Т.Ю.Николаенко, Л.А.Булавін, Д.М.Говоруи. *Ukrain. Bioorg. Acta*, **9**, N 1 (2011) 3—11
- [17] M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel, G.E.Scuseria, M.A.Robb, J.R.Cheeseman, J.A.Montgomery, Jr, T.Vreven, K.N.Kudin, J.C.Burant, J.M.Millam, S.S.Iyengar, J.Tomasi, V.Barone, B.Mennucci, M.Cossi, G.Scalmani, N.Regga, G.A.Petersson, H.Nakatsuji, M.Hada, M.Ehara, K.Toyota, R.Fukuda, J.Hasegawa, M.Ishida, T.Nakajima, Y.Honda, O.Kitao, H.Nakai, M.Klene, X.Li, J.E.Knox, H.P.Hratchian, 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, P.Y.Ayala, K.Morokuma, G.A.Voth, P.Salvador, J.J.Dannenberg, V.G.Zakrzewski, S.Dapprich, A.D.Daniels, M.C.Strain, O.Farkas, D.K.Malick, A.D.Rabuck, K.Raghavachari, J.B.Foresman, J.V.Ortiz, Q.Cui, A.G.Baboul, S.Clifford, J.Cioslowski, B.B.Stefanov, G.Liu, A.Liashenko, P.Piskorz, I.Komaromi, R.L.Martin, D.J.Fox, T.Keith, M.A.Al-Laham, C.Y.Peng, A.Nanayakkara, M.Challacombe, P.M.W.Gill, B.Johnson, W.Chen, M.W.Wong, C.Gonzalez, J.A.Pople. *Gaussian 03, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004)
- [18] V.Barone. *J. Chem. Phys.*, **122** (2005) 014108-1—014108-10
- [19] V.Barone. *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 3059—3065

Ж
У
Р
Н
А
Л

ПРИКЛАДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

JOURNAL
OF APPLIED
SPECTROSCOPY

<http://imaph.bas-net.by/JAS>

5

СЕНТЯБРЬ — ОКТЯБРЬ

2011

ТОМ 78

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Редакционная коллегия:

Главный редактор
Н. А. БОРИСЕВИЧ
Заместители главного редактора
В. А. ТОЛКАЧЕВ, Г. П. ЯБЛОНСКИЙ
Ответственный секретарь
М. М. ЗУБАРЕВА

**В. М. АСТАШИНСКИЙ, В. С. БУРАКОВ, Е. С. ВОРОПАЙ, С. В. ГАПОНЕНКО,
Л. А. ГРИБОВ, А. Л. ГУРСКИЙ, В. В. КАБАНОВ, М. А. КИСЕЛЬ,
Е. Д. СКАКОВСКИЙ, К. Н. СОЛОВЬЕВ, Е. А. ТИХОНОВ,
О. Н. ТРЕТИННИКОВ, Д. С. УМРЕЙКО, Н. В. ШАЛЫГО**

Редакционный совет:

П. А. АПАНАСЕВИЧ (Беларусь), **У. ВОГГОН** (Германия), **А. П. ВОЙТОВИЧ,**
А. М. ГОНЧАРЕНКО (Беларусь), **В. Л. ЕРМОЛАЕВ** (Россия), **Т. КОБАЯШИ**
(Япония), **Н. КОНЬЕВИЧ** (Сербия), **М. П. ЛИСИЦА** (Украина), **А. МЕЕРИНК**
(Голландия), **Дж. РОБИНСОН** (США), **З. Б. РУДЗИКАС** (Литва), **Б. СОЭП,**
П. ТЮРПЕН (Франция)

Адрес редакции: 220072, Минск, просп. Независимости, 68
Тел./факс: (37517) 2841780. E-mail: jas@dragon.bas-net.by

JOURNAL OF APPLIED SPECTROSCOPY

Editorial Board:

Editor-in-Chief
N. A. BORISEVICH
Associate Editors
V. A. TOLKACHEV and G. P. YABLONSKII
Executive Secretary
M. M. ZUBAREVA

**V. M. ASTASHYNSKI, V. S. BURAKOV, E. S. VOROPAI, S. V. GAPONENKO,
L. A. GRIBOV, A. L. GURSKII, V. V. KABANOV, M. A. KISEL,
E. D. SKAKOVSKII, K. N. SOLOVYOV, E. A. TIKHONOV,
O. N. TRETINNIKOV, D. S. UMREIKO, N. V. SHALYGO**

Advisory Editorial Board:

P. A. APANASEVICH (Belarus), **U. WOGGON** (Germany), **A. P. VOITOVICH,**
A. M. GONCHARENKO (Belarus), **V. L. ERMOLAEV** (Russia), **T. KOBAYASHI**
(Japan), **N. KONJEVIĆ** (Serbia), **M. P. LISITSA** (Ukraine), **A. MEIJERINK**
(The Netherlands), **J. ROBINSON** (USA), **Z. B. RUDZIKAS** (Lithuania), **B. SOEP,**
P.-Y. TURPIN (France)

Address of the editorial office: 68 Nezavisimosti Ave., Minsk, 220072, Belarus
Tel./Fax: (37517) 2841780. E-mail: jas@dragon.bas-net.by