

УДК 539.193/.194;535/33.34

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ГИДРОКСИЦИТОЗИНОВ

Элькин Михаил Давыдович, доктор физико-математических наук, профессор, Астраханский государственный университет, 414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, тел. 8 (8512) 61-08-84, e-mail: elkinmd@mail.ru

Смирнов Владимир Вячеславович, кандидат физико-математических наук, доцент, Астраханский государственный университет, 414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, тел. 8 (8512) 61-08-84, e-mail: elkinmd@mail.ru

Джалмухамбетова Елена Азатуллаевна, кандидат физико-математических наук, доцент, Астраханский государственный университет, 414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, тел. 8 (8512) 61-08-84, e-mail: elena_jalm@mail.ru

Алыкова Ольга Михайловна, кандидат педагогических наук, доцент, Астраханский государственный университет, 414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, тел. 8 (8512) 61-08-84, e-mail: elkinmd@mail.ru, kof@aspu.ru

Гайсина Альфия Рафаиловна, ассистент, Астраханский государственный университет, 414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, тел. 8 (8512) 61-08-84, e-mail: gaisinaalfiya@mail.ru

Коломин Валентин Ильич, доктор педагогических наук, профессор, Астраханский государственный университет, 414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, тел. 8 (8512) 61-08-84, e-mail: kof@aspu.ru

Равчеева Наталья Александровна, магистрант, Астраханский государственный университет, 414056, Российская Федерация, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, тел. 8 (8512) 61-08-84, e-mail: kof@aspu.ru

Цитозин относится к азотистым основаниям нуклеиновых кислот. Его соединения могут существовать в различных таутомерных формах. Одной из них являются гидроксцитозины при замене фрагмента С=О гидроксильной группой ОН. В работе представлены результаты модельных расчетов структуры и спектра возможных таутомеров мономеров и димеров гидроксцитозина. Исследование осуществлено в рамках метода функционала плотности DFT/b3LYP с учетом ангармонизма колебаний.

Согласно полученным результатам, значения геометрических параметров валентных связей и валентных углов пиримидинового кольца определяются только типом таутомера. Вид конформера определяет значение валентных углов $A_{(NCO)}$, $A_{(NCN)}$. Наиболее интенсивными являются полосы в диапазоне выше 1000 см^{-1} . Они интерпретированы как колебания валентных связей (Q) и валентных углов (γ) шестичленного пиримидинового кольца, деформационные колебания связей СН (β), NH (β_{NH} и $\beta_{NH'}$). Для идентификации конформеров конкретного таутомера можно использовать как интенсивность соответствующих полос, так и возможный их сдвиг, достигающий $\sim 50\text{ см}^{-1}$. Характер проявления валентных колебаний связей ОН гидроксильного фрагмента хорошо согласуется с имеющимися данными.

Ключевые слова: цитозин, гидроксцитозин, димер, колебательные спектры, молекулярные спектры, ИК спектры, ангармонизм колебаний, адиабатический потенциал, силовые постоянные

STRUCTURAL AND DYNAMIC MODELS OF HYDROXYCYTOSINE

Elkin Mikhail D., D.Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Astrakhan State University, 20a Tatishchev St., Astrakhan, 414056, Russian Federation, phone 8 (8512) 61-08-84, e-mail: elkinmd@mail.ru

Smirnov Vladimir V., Ph.D (Physics and Mathematics), Associate Professor, Astrakhan State University, 20a Tatishchev St., Astrakhan, 414056, Russian Federation, phone 8 (8512) 61-08-84, e-mail: elkinmd@mail.ru

Dzhalmukhambetova Yelena A., Ph.D (Physics and Mathematics), Associate Professor, Astrakhan State University, 20a Tatishchev St., Astrakhan, 414056, Russian Federation, phone 8 (8512) 61-08-84, e-mail: elena_jalm@mail.ru

Alykova Olga M., Ph.D. (Pedagogics), Associate Professor, Astrakhan State University, 20a Tatishchev St., Astrakhan, 414056, Russian Federation, phone 8 (8512) 61-08-84, e-mail: elkinmd@mail.ru, kof@aspu.ru

Gaysina Alfiya R., Assistant, Astrakhan State University, 20a Tatishchev St., Astrakhan, 414056, Russian Federation, phone 8 (8512) 61-08-84, e-mail: gaisinaalfiya@mail.ru

Kolomin Valentin I., D.Sc. (Pedagogics), Professor, Astrakhan State University, 20a Tatishchev St., Astrakhan, 414056, Russian Federation, phone 8 (8512) 61-08-84, e-mail: kof@aspu.ru

Ravcheeva Natalya A., undergraduate student, Astrakhan State University, 20a Tatishchev St., Astrakhan, 414056, Russian Federation, phone 8 (8512) 61-08-84, e-mail: kof@aspu.ru

The article states that cytosine refers to the nitrogenous bases of nucleic acids, and that its compounds exist in different tautomeric forms. One of these, the critique relates, is hydroxycytosine, which replaces a fragmented C=O hydroxyl group of OH. The study – conducted within the framework of the DFT/b3LYP method of density functional with regard to anharmonic fluctuations – presents the results of model calculations on the structure and range of possible tautomers of monomer and dimer hydroxycytosine. According to the results, the values for geometric parameters of valence bonds and bond angle pyrimidine rings could only be determined by this type of tautomer. The document indicates that the view conformer defines the value of the valence angle A(NCO) as A(NCN). The most intensive bands were in the range above 1000 cm⁻¹. They were interpreted as the vibrations of valence bonds (Q) and valence angles (γ) in six-member aromatic pyrimidine rings, and the deformation vibrations of CH (β), NH (βNH and βNH'). The blueprint says that a specific tautomer can be used to identify conformers, when the intensity of their respective bands increases and when their possible shift reaches approximately 50 cm⁻¹. In conclusion, the commentary notes that the available data and the nature of the manifestations of the valence vibrations of relations of the OH hydroxyl fragment are in 'potential' agreement.

Keywords: cytosine, hydroxycytosine, dimer, vibrational spectra, molecular spectra, IR spectra, anharmonicity of vibration, adiabatic potential, force constants

Введение. Цитозин (рис.) относится к азотистым основаниям нуклеиновых кислот. Соединение может существовать в различных таутомерных формах. К их числу следует отнести и гидроксцитозины, когда фрагмент C=O заменяется гидроксильной группой OH за счет атома водорода или аминогруппы NH₂, или связи NH (N3H, N1H).

Таутометрия цитозина наглядно проявляется в колебательных спектрах соединения, поэтому спектроскопию относят к одному из наиболее информативных методов исследования структуры и динамики оснований нуклеиновых кислот. Теоретический анализ спектров, в совокупности с экспериментальными данными по спектрам ИК и КР, дает возможность судить о таутомерном составе исследуемого молекулярного объекта в различных фазовых состояниях.

Теоретическая интерпретация колебательных спектров цитозина осуществлялась неоднократно и касалась, как правило, двух таутомерных форм – кетонной и фенольной. Сошлемся для примера на работы [3, 4, 8–10, 12–14].

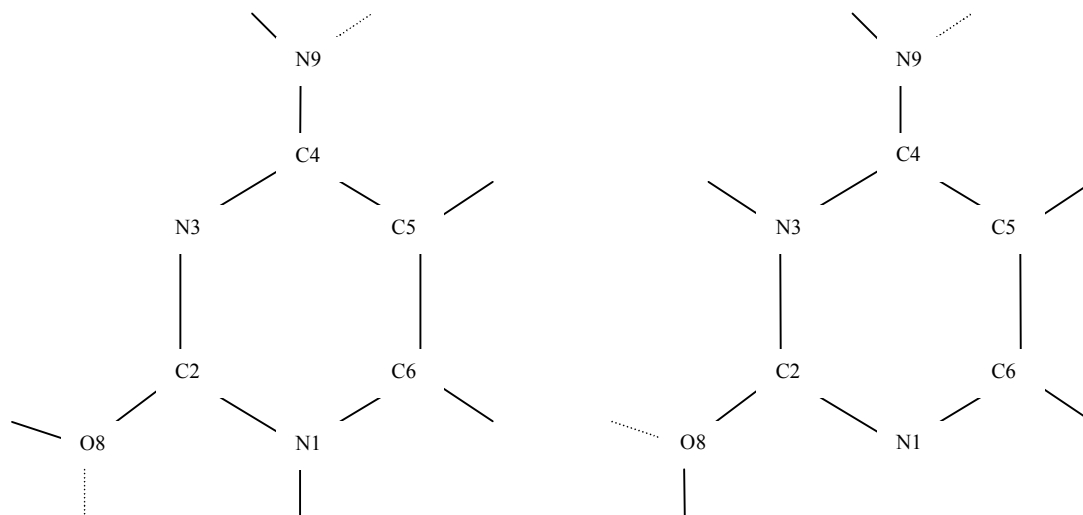


Рис. Молекулярные диаграммы N1H и N3H таутомеров гидроксцитозина

Возможности современных неэмпирических и гибридных квантовых методов расчета структуры и спектра сложных молекулярных соединений позволяют осуществить теоретический анализ таутомерного состава цитозина. Для изолированного состояния (в Агматрице) результаты такого исследования представлены в работе [4]. Однако гидроксцитозины представлены лишь двумя таутомерными формами, связанными с образованием гидроксильного фрагмента за счет атома водорода связи N1H. Обойден вниманием и вопрос о характере поведения колебательного спектра соединений при образовании димеров гидроксцитозинов.

В данной работе представлены результаты модельных расчетов структуры и спектра возможных таутомеров мономеров и димеров гидроксцитозина. Исследование осуществлено в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP [11] с учетом ангармонизма колебаний.

Результаты модельных расчетов и их обсуждение. При оптимизации геометрической структуры гидроксцитозинов в предположении плоской структуры соединений (симметрия C_s) не удалось воспроизвести спектр низкочастотных крутильных колебаний для конформеров (0; 180) и (180; 180) таутомера N1H. Понижение симметрии указанных конформеров до группы C_1 привело к результатам, представленным в табл. 1 и 2. Неплоская структура определяется, в первую очередь, значением двугранного угла $D_{(3,2,8,12)}$. Отклонением от компланарности параметров шестичленного цикла можно пренебречь.

Таблица 1

Оптимизированные значения геометрических параметров циклического фрагмента таутомеров гидроксцитозина

Связи	N1H	N3H	Связи	N1H	N3H	Углы	N1H	N3H	Углы	N1H	N3H
$R_{(1,2)}$	1,38	1,29	$R_{(4,5)}$	1,47	1,45	$A_{(2,1,6)}$	118,0	115,3	$A_{(3,4,5)}$	116,4	111,6
$R_{(1,6)}$	1,39	1,38	$R_{(4,9)}$	1,28	1,28	$A_{(2,1,7)}$	119,6	-	$A_{(4,5,6)}$	120,4	120,3
$R_{(2,3)}$	1,27	1,36	$R_{(5,6)}$	1,34	1,35	$A_{(1,2,3)}$	125,6	124,8	$A_{(4,5,10)}$	118,8	117,9
$R_{(2,8)}$	1,35	1,34	$R_{(8,12)}$	0,97	0,97	$A_{(2,3,4)}$	119,7	123,2	$A_{(1,6,5)}$	119,9	124,9
$R_{(3,4)}$	1,41	1,42	$R_{(9,13)}$	1,02	1,02	$A_{(2,3,7)}$	-	120,3	$A_{(1,6,11)}$	115,8	114,6

Согласно результатам, приведенным в табл. 1, значения геометрических параметров валентных связей и валентных углов пиримидинового кольца определяются только типом таутомера. Вид конформера определяет значение валентных углов $A_{(NCO)}$, $A_{(NCN)}$. В табл. 2 этот факт прослеживается наглядно. Оптимизированные значения длин связей NH, CH, OH хорошо совпадают с экспериментом из работы [2].

Таблица 2

**Оптимизированные значения геометрических параметров
ОН и NH фрагментов таутомеров гидроксицитозина**

$D_{(3,2,8,12)}$	0	0	154	151	$D_{(1,2,8,12)}$	180	180	0	0
$D_{(5,4,9,13)}$	0	180	180	0	$D_{(3,4,9,13)}$	180	0	180	0
$A_{(2,8,12)}$	105,5	105,8	110,2	110,1	$A_{(2,8,12)}$	111,2	111,5	105,9	105,9
$A_{(4,9,13)}$	109,5	108,9	108,7	109,5	$A_{(4,9,13)}$	110,4	112,5	110,3	112,3
$A_{(1,2,8)}$	112,3	112,6	115,5	115,0	$A_{(1,2,8)}$	117,9	118,2	120,7	121,2
$A_{(3,2,8)}$	121,7	121,6	119,2	119,5	$A_{(3,2,8)}$	117,8	117,5	114,0	113,4
$A_{(3,4,9)}$	118,1	123,2	122,9	117,9	$A_{(3,4,9)}$	116,3	124,6	116,8	124,8
$A_{(5,4,9)}$	126,0	120,3	120,2	125,8	$A_{(5,4,9)}$	132,1	124,0	131,5	123,7

Для оценки положения полос использовалось соотношение [11]

$$E_v = \nu_s \left(n_s + \frac{1}{2} \right) + \chi_{sr} \left(n_s + \frac{1}{2} \right) \left(n_r + \frac{1}{2} \right). \quad (1)$$

Для ангармонических констант χ_{sr} использовались выражения из работы [7]

$$\chi_{ss} = \frac{1}{16} F_{ssss} - \frac{5}{48} \frac{(F_{sss})^2}{\nu_s} + \frac{1}{32} (F_{ssr})^2 (\Omega(s; s; -r) - \Omega(s; s; r) - 12\Omega(r; r; r)) (1 - \delta_{sr}), \quad (2)$$

$$\chi_{sr} = \frac{1}{16} F_{ssrr} - \frac{1}{8} (F_{ssr})^2 (\Omega(s; s; -r) + \Omega(s; s; r) (1 - \delta_{sr})) + \frac{3}{8} (F_{srt})^2 (\Omega(s; r; t) - \Omega(s; r; -t) + \Omega(s; -r; t) - \Omega(s; -r; -t)) \times \\ \times (1 - \delta_{sr}) (1 - \delta_{st}) (1 - \delta_{rt}) + L(a; sr)^2 \frac{\Omega(s; r; 0) + \Omega(s; -r; 0)}{2}. \quad (3)$$

В формулах (1)–(3) $P_a = L(a; sr) Q^s P_r$, $L(a; sr)$ – постоянные Кориолиса; ν_s – частоты гармонических колебаний (в см^{-1}); Q^s – безразмерные нормальные колебательные координаты; F_{srt} и F_{srtr} – кубические и квартичные силовые постоянные; $\Omega(s; \pm r; \pm t) = (\nu_s \pm \nu_r \pm \nu_t)^{-1}$ – резонансные функции; n_s – набор квантовых чисел колебательного состояния.

Результаты интерпретации колебательных спектров гидроксицитозина представлены в табл. 1–6.

Отметим общие закономерности в характере поведения параметров полос (частоты колебаний в см^{-1} , интенсивности в спектрах ИК в км/моль , интенсивности в спектрах КР $\text{\AA}^4/\text{а.е.м}$).

Наиболее интенсивными являются полосы в диапазоне выше 1000 см^{-1} . Как правило, это полосы, интерпретированные как валентные колебания валентных связей (Q) и валентных углов (γ) шестичленного пиримидинового кольца, деформационные колебания связей CH (β), NH (β_{NH} и β_{NH}). Для идентификации конформеров конкретного таутомера можно использовать как интенсивность соответствующих полос, так и возможный их сдвиг, достигающий $\sim 50 \text{ см}^{-1}$. Обратим внимание на существенное различие интенсивностей полос в диапазоне $1500\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ для таутомеров N1H и N3H как явный признак из спектральной идентификации.

Таблица 3

Интерпретация фундаментальных колебаний конформеров N1H-гидроксицитозина

Форма колебаний	$\nu_{\text{эксп}}$ [3]	$\nu_{\text{анг}}$	0; 0		0; 180		180; 0		180; 180	
			ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
Q, γ , β	1730	1691	408	24	421	41	484	44	520	26
Q, γ , β	1625	1642	83	82	45	72	38	62	56	76
Q, β_{NH}	1589	1596	–	–	150	19	230	9,3	–	–
Q, β_{NH}	1570	1577	189	35	–	–	–	–	258	23
Q, γ , β_{NH}	1495	1499	–	–	–	–	255	9,0	233	3,1
Q, γ , β_{NH}	1441	1449	249	3,5	276	3,9	–	–	–	–
β	1380	1381	5,8	5,1	17	4,8	12	7,4	5,4	8,7
Q, β_{NH} , β_{OH}	1338	1336	68	2,1	–	–	22	1,6	12	0,2
β , $\beta_{\text{NH}'}$	1324	1306	–	–	236	2,7	76	1,0	37	1,7
β , $\beta_{\text{NH}'}$	1258	1268	358	4,6	182	4,8	–	–	–	–
ρ_{CO} , β_{OH} , β	1198	1208	45	3,0	5,5	4,0	178	1,0	99	0,6
β_{NH} , β , $\beta_{\text{NH}'}$	1196	1175	4,1	7,3	3,9	6,7	108	7,0	147	7,5
β , β_{NH}	1113	1117	21	11	87	2,2	66	1,5	128	9,8
Q, β , $\beta_{\text{NH}'}$	–	1037	4,5	3,0	46	7,8	45	9,1	41	3,7
Q, γ	948	965	58	1,8	7,6	0,6	0,6	0,8	25	3,0
γ , Q	751	744	17	17	18	16	25	16	22	17
γ	553	552	28	3,2	15	3,6	3,7	5,4	6,7	5,7
γ	–	532	3,1	5,5	2,1	10	0,1	8,9	2,8	4,7
β_{CN} , β_{CO}	511	508	1,8	3,2	12	0,7	23	0,1	6,2	3,0
β_{CO}	342	357	46	2,2	32	1,9	11	2,2	16	1,8
$\chi_{\text{NH}'}$	888	881	–	–	56	3,4	52	3,5	–	–
$\chi_{\text{NH}'}$	812	842	82	3,7	–	–	–	–	89	3,6
ρ , ρ_{CN} , χ	781	778	13	2,3	46	1,8	44	1,8	10	2,4
ρ_{CN} , ρ_{CO} , χ	660	661	8,4	1,3	17	1,9	39	2,0	19	1,0
χ	350	381	69	3,5	122	3,0	88	1,1	57	1,9

Примечание. Курсивом отмечены дублиеты полос с $\Delta \sim 15 \text{ см}^{-1}$.

В низкочастотном диапазоне колебательного спектра заметно различие в интенсивностях полос, отнесенных к деформационным колебаниям связей CN и CO (β_{CO} , β_{CN}). В данном спектральном диапазоне ($550\text{--}350 \text{ см}^{-1}$) указанное различие можно использовать для идентификации типа конформера.

Наглядно тип таутомера и вид его конформеров отражают данные по параметрам полос колебательного спектра, отнесенных к валентным (ρ_{OH}) и крутильным (χ_{OH}) колебаниям гидроксильного фрагмента, а также неплоским деформационным колебаниям связей NH (ρ_{NH}). Здесь имеет место смещение полос и заметное различие в их интенсивности. Данные из табл. 4 позволяют выделить признаки спектральной идентификации конформеров двух таутомерных форм гидроксицитозина. Отметим только, что характер проявления валентных колебаний связей OH гидроксильного фрагмента хорошо согласуется с данными из работ [5, 6].

Таблица 4

**Интерпретация фундаментальных колебаний
таутомеров и конформеров гидроксцитозина**

Форма колебаний	0; 0			0; 180			180; 0			180; 180		
	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
N1H-таутомер												
φ_{OH}	3625	59	157	3626	61	157	3593	92	88	3588	97	92
φ_{NH}	3440	56	140	3440	55	140	3473	112	116	3473	113	117
$\varphi_{\text{NH}'}$	3297	3,0	149	3295	2,1	160	3295	1,1	158	3302	3,0	147
ρ_{NH}	418	65	1,3	413	34	1,1	441	52	0,7	450	71	0,4
χ_{OH}	257	122	2,7	259	118	2,7	518	64	3,5	527	68	3,9
N3H-таутомер												
φ_{OH}	3591	115	123	3592	117	114	3642	71	88	3633	78	90
φ_{NH}	3420	37	80	3418	61	79	3399	11	84	3395	29	83
$\varphi_{\text{NH}'}$	3296	3,7	161	3342	4,0	140	3296	4,6	157	3342	4,6	141
ρ_{NH}	583	19	1,2	640	73	2,7	506	83	2,3	583	125	3,4
χ_{OH}	508	114	3,9	516	116	3,3	117	29	1,1	231	32	2,3

Таблица 5

Интерпретация фундаментальных колебаний конформеров N3H-гидроксцитозина

Форма колебаний	$\nu_{\text{эксп}}$ [3]	$\nu_{\text{анг}}$	0; 0		0; 180		180; 0		180; 180	
			ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР
Q, β , γ	1622	1666	417	54	504	57	403	48	493	53
Q, β_{NH} , γ	1589	1610	346	19	271	18	290	23	267	19
Q, β , γ	1561	1550	316	37	401	24	173	35	203	24
Q, β_{NH} , γ	1496	1496	7,2	26	23	17	-	-	-	-
Q, β_{NH} , γ	1441	1451	-	-	-	-	21	29	99	19
β , γ , Q	1380	1393	27	5,3	2,6	5,1	64	9,9	34	8,1
β_{OH} , β	1333	1314	21	10	79	26	381	9,4	133	0,6
β_{NH} , β_{NH}	-	1295	-	-	-	-	-	-	226	22
β , β_{NH}	1257	1262	79	18	2,8	0,7	116	17	18	1,3
β_{OH} , β_{NH}	-	1165	302	3,9	245	4,5	55	5,7	54	6,4
β , β_{NH}	1110	1115	20	5,5	73	14	46	6,1	43	14
β_{NH} , β	-	1046	57	4,7	25	0,3	37	4,4	73	0,2
γ , β_{NH}	984	980	33	2,3	67	5,7	6,2	1,5	28	5,0
γ , Q	948	937	25	0,7	20	0,8	26	1,0	21	1,2
γ , Q	751	757	9,0	16	7,6	17	30	14	27	15
γ , β_{CO}	557	572	1,2	6,0	0,8	5,6	13	3,6	8,7	3,8
γ	520	525	0,3	7,7	0,3	7,1	2,0	8,8	1,5	8,2
β_{CO}	498	501	16	0,3	30	1,7	10	2,2	2,3	3,0
β_{CN}	343	348	13	2,7	0,3	1,7	11	4,5	15	3,4
χ_{NH} , ρ	807	816	0,4	3,1	85	2,6	1,7	2,6	79	2,4
χ_{NH} , ρ	784	770	114	1,3	2,5	0,4	107	1,7	2,4	0,7
ρ_{CN} , χ_{NH}	-	675	23	2,3	6,4	0,3	9,7	2,3	13	0,5
χ	-	402	54	0,3	28	0,6	77	0,3	45	0,3
χ	-	201	0,9	0,9	5,9	1,3	0,0	1,3	21	0,8

Таблица 6

Интерпретация фундаментальных колебаний конформеров NH₂-гидроксицитозина

Форма колеб.	V _{эксп} [3]	V _{анг}	K1		K2		Форма колеб.	V _{эксп} [7]	V _{анг}	K1		K2	
			ИК	КР	ИК	КР				ИК	КР	ИК	КР
q _{OH}	3592	3601	87	103	76	88	β, β _{NH}	1085	1070	48	2,0	23	1,9
q _{NH}	-	3538	39	62	36	61	γ	984	975	6,2	7,5	0,5	6,5
q _{NH'}	3461	3423	64	162	57	160	ρ	948	968	16	9,1	8,9	11
Q, γ, γ	1622	1603	567	10	508	8,3	ρ _{CO} , ρ _{CN}	809	799	59	0,2	55	0,1
Q, γ, γ	1570	1581	10	2,9	45	0,2	ρ _{CO} , ρ	781	776	11	20	17	17
Q, β, γ	1561	1562	267	4,4	272	10	γ	600	592	0,6	5,5	3,3	5,9
Q, β, γ	1495	1474	24	1,3	44	2,4	χ _{OH, γ}	553	550	103	8,8	112	10
Q, β, γ	1430	1422	397	0,3	431	0,6	β _{CO} , χ	511	500	14	1,5	17	0,8
β _{OH} , q _{CO}	1380	1363	50	5,5	53	6,7	β _{CO} , χ	498	481	7,1	1,3	10	0,9
β, β _{OH}	1324	1314	178	0,1	8,0	0,1	χ	443	443	12	0,2	19	0,1
Q, β	1257	1260	17	3,0	7,3	2,7	β _{CN}	342	337	10	1,0	5,1	1,6
β _{OH}	1198	1211	45	5,1	189	3,8	xx	297	301	260	1,7	262	1,8
β	1110	1098	34	5,6	20	5,3	χ	-	217	12	0,1	3,9	0,2

Интересным вопросом является образование димеров гидроксиурацилов. В имеющихся в нашем распоряжении литературных данных по колебательным спектрам соединений он не просматривается.

Проведенные нами модельные расчеты показали, что димеры со слабой водородной связью между атомом кислорода гидроксильного фрагмента и атомом водорода соседней связи NH ($R_{CO...HN} \sim 2,02-2,08 \text{ \AA}$) могут образовывать мономеры, конформеры которых на рисунке обозначены сплошной линией для связи OH. Результаты модельных расчетов колебательных состояний таких димеров и их интерпретация по форме колебаний представлены в табл. 7.

Таблица 7

Интерпретация фундаментальных колебаний димеров гидроксицитозина

Форма колебаний	Димер N1H			Форма колебаний	Димер N3H		
	V _{анг}	ИК	КР		V _{анг}	ИК	КР
q _{OH}	3696	171	134	q _{OH}	3575	211	177
q _{NH}	3472	1453	709	q _{NH}	3340	737	404
q _{NH'}	3397	4,7	297	q _{NH'}	3304	8,5	312
Q, γ, β	1697	1058	76	Q, β, γ	1677	776	83
Q, γ, β	1665	52	159	Q, β _{NH} , γ	1622	764	41
Q, β _{NH}	1612	579	29	Q, β, γ	1554	643	73
Q, γ, β _{NH}	1533	552	15	Q, β _{NH} , γ	1504	11	61
β	1402	19	11	β, γ, Q	1394	95	10
Q, β _{NH} , β _{OH}	1370	108	2,7	β _{OH} , β	1333	73	15
β, β _{NH'}	1303	175	1,3	β _{NH'} , β _{NH}	1269	137	21
q _{CO} , β _{OH} , β	1222	282	3,5	β, β _{NH}	1249	58	2,4
β _{NH} , β, β _{NH'}	1197	271	11	β _{OH} , β _{NH}	1185	482	4,8
β, β _{NH'}	1131	110	5,2	β, β _{NH'}	1118	46	12
Q, β, β _{CNH'}	1043	58	28	β _{NH'} , β	1041	83	12
Q, γ	986	2,5	5,0	γ, β _{NH}	983	52	4,7
γ, β	927	4,6	4,0	γ, Q	932	85	2,9
γ, Q	754	75	34	γ, Q	759	25	42

γ	560	68	13	γ, β_{CO}	564	19	10
γ	532	0,3	29	γ	526	0,5	15
β_{CN}, β_{CO}	496	90	1,9	β_{CO}	495	29	0,5
β_{CO}	365	27	4,1	β_{CN}	353	18	5,7
ρ	948	0,3	1,2	ρ	970	0,5	1,6
$\chi_{NH'}$	880	101	6,7	$\chi_{NH'}, \rho$	777	265	0,0
ρ, ρ_{CN}, χ	798	82	2,7	$\chi_{NH'}, \rho$	822	0,5	0,0
ρ_{CO}, χ	733	0,1	6,3	ρ_{CO}, χ	734	9,7	0,0
$\rho_{CN}, \rho_{CO}, \chi$	675	106	3,9	–	–	–	–
ρ_{NH}	612	61	1,2	ρ_{NH}, ρ_{CN}	668	105	0,0
χ_{OH}	511	112	2,1	χ_{OH}	500	160	0,0
χ	407	24	0,1	χ	409	64	0,0

Характерным является смещение полос, интерпретированных как валентные колебания связей OH, NH и NH' (фрагмента CNH), что можно использовать в задаче спектральной идентификации димеров гидроксцитозина. По сравнению с мономерами имеет место заметное смещение в высокочастотный диапазон ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$) полос, интерпретированных как неплоские колебания связей NH, участвующих в образовании водородной связи. В качестве признака идентификации можно использовать сильные по интенсивности полосы в ИК спектрах, отнесенные к крутильным колебаниям связей NH' ($\chi_{NH'}$).

Заключение. Результаты представленных модельных расчетов, их сопоставление с имеющимися экспериментальными данными дают основание утверждать, что метод функционала плотности DFT/B3LYP позволяет получить достоверные предсказательные данные для интерпретации колебательных спектров таутомеров цитозина и выявить признаки спектральной идентификации конформеров таутомерных форм.

Список литературы

1. Браун П. А. Введение в теорию колебательных спектров / П. А. Браун, А. А. Киселев. – Ленинград : Изд-во ЛГУ, 1983. – 232 с.
2. Свердлов Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – Москва : Наука, 1970. – 559 с.
3. Тен Г. Н. Влияние водородной связи на структуру и колебательные спектры комплементарных пар оснований нуклеиновых кислот. III. Гуанин-цитозин / Г. Н. Тен, А. А. Яковлева, В. В. Нечаев, В. И. Баранов // Журнал структурной химии. – 2012. – Т. 52, № 5. – С. 855–864.
4. Тен Г. Н. Теоретический анализ таутомерного состава цитозина, изолированного в А-матрице / Г. Н. Тен, Н. Б. Зотов, В. И. Баранов // Оптика и спектр. – 2009. – Т. 107, № 2. – С. 251–259.
5. Элькин М. Д. Моделирование колебательных состояний гидроксизамещенных фенола / М. Д. Элькин, А. Р. Гайсина, Е. А. Джалмухамбетова, О. Н. Гречухина // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2011. – № 2 (14). – С. 55–61.
6. Элькин М. Д. Структурно-динамические модели флавоноидов. Моногидроксифлавоны / М. Д. Элькин, А. Р. Гайсина, А. М. Лихтер, Д. М. Нуралиева, В. В. Смирнов, Е. Ю. Степанович, И. Т. Шагаутдинова // Естественные науки. – 2012. – № 4 (41). – С. 133–140.
7. Элькин М. Д. Учет ангармонического смещения полос в модельных расчетах колебательных спектров димеров с водородной связью / М. Д. Элькин, Л. М. Бабков // Известия СГУ. Серия «Физика». – 2011. – Т. 11, № 1. – С. 20–24.
8. Эрман М. А. Квантово-механический анализ молекулярной динамики цитозина методом функционала плотности / М. А. Эрман, В. И. Коломин // Проблемы оптической физики. Материалы SFM-2006. – Саратов, 2007. – С. 241–247.
9. Chandra A. K. Theoretical study of the protonational and deprotonational of cytosine / A. K. Chandra, M. T. Nguyen, T. H. Zeegers-Huyskens // Mol. Structure. – 2000. – Vol. 519. – P. 1–11.

10. Civcir P. U. A theoretical study of tautomerism of cytosine, thymine, uracil theie 1-methyl analogues in the gas and aqueous phase using AM1 and PM3/ P. U. Civcir. // *Mol. Structure*. – 2000. – Vol. 532. – P. 157–169.
11. Gaussian 03. Revision B.3. / M. J. Frish et al. – Pittsburgh PA. : Gaussian Inc., 2003.
12. Rosenberg M. Low temperative FTIR spectroscopy and hydrogen bonding in cytosine polycrystales / M. Rosenberg, G. Shohan, I. Reva, R. Fausto // *Spectrochim. Acta*. – 2004. – Vol. 60A. – P. 463–470.
13. Sahu P. K. A Density Functional Theory study for the hydrogen-bonded nucleic acid Base pair: cytosine dimmer/ P. K. Sahu, R. K. Mishra, S. L. Lee // *Phys. Chem*. – 2005. – Vol. 109. – C. 2887–2893.
14. Subramanian V. Comparative study on the vibrational IR spectra of cytosine and thiocytosine by various semi-empirical quantum methods / V. Subramanian, K. Chitra, K. Venkatesh, S. Sanker, T. Ramasan // *Chem. Physics Letter*. – 1997. – Vol. 264. – P. 92–100.

References

1. Braun P. A., Kiselev A. A. *Vvedenie v teoriyu kolebatelnykh spektrov* [Introduction to the theory of vibrational spectra]. Leningrad, Leningrad State Univ. Publ. House, 1983. 232 p.
2. Sverdlov L. M., Kovner M. A., Krainov Ye. P. *Kolebatelnye spektry mnogoatomnykh molekul* [Vibrational spectra of multiatomic molecules]. Moscow, Nauka, 1970. 559 p.
3. Ten G. N., Yakovleva A. A., Nechaev V. V., Baranov V. I. Vliyanie vodorodnoy svyazi na strukturu i kolebatelnye spektry komplementarnykh par osnovaniy nukleinoovykh kislot. III. Guanin-tsitozin [The influence of hydrogen bonding on the structure and vibrational spectra of complementary pairs of nucleic acids. III. Guanine-cytosine]. *Zhurnal strukturnoy khimii* [Journal of Structural Chemistry], 2012, vol. 52, issue 5, pp. 855–864.
4. Ten G. N., Zotov N. B., Baranov V. I. Teoreticheskij analiz tautomernogo sostava citozina, izolirovannogo v Ar-matrice [Theoretical analysis of tautomeric cytosine isolated in Ar-matrix]. *Optika i spektr* [Optics and spectrum], 2009, vol. 107, issue 2, pp. 251–259.
5. Elkin M. D., Gaysina A. R., Dzhalmukhambetova Ye. A., Grechukhina O. N. Modelirovanie kolebatelnykh sostoyaniy gidroksizameshchennykh fenola [Simulation of vibrational states of hydroxysubstituted phenol]. *Prikaspiyskiy zhurnal: upravlenie i vysokie tekhnologii* [Caspian Journal: Management and High Technologies], 2011, no. 2 (14), pp. 55–61.
6. Elkin M. D., Gaysina A. R., Likhter A. M., Nuralieva D. M., Smirnov V. V., Stepanovich Ye. Yu., Shagautdinova I. T. Strukturno-dinamicheskie modeli flavonoidov. Monogidroksiflavony [Structural and dynamic models of flavonoids. Monohydroxyflavones]. *Yestestvennye nauki* [Natural Science], 2012, no. 4 (41), pp. 133–140.
7. Elkin M. D., Babkov L. M. Uchet angarmonicheskogo smeshcheniya polos v modelnykh raschetakh kolebatelnykh spektrov dimerov s vodorodnoy svyazyu SGU [The accounting of anharmonic band shift in model calculations of vibrational spectra of dimers with hydrogen bond]. *Izvestiya Saratovskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya «Fizika»* [Izvestiya of Saratov State University. Series “Physics”], 2011, vol. 11, issue 1, pp. 20–25.
8. Erman M. A., Kolomin V. I. Kvantovo-mekhanicheskij analiz molekulyarnoy dinamiki tsitozina metodom funktsionala plotnosti [Quantum-mechanical analysis of molecular dynamics of cytosine by functional density method]. *Problemy opticheskoy fiziki. Materialy SFM-2006* [Problems of optical physics. Proceedings of SFM-2006]. Saratov, 2007, pp. 241–247.
9. Chandra A. K., Nguyen M. T., Zeegers-Huyskens T. H. Theoretical study of the protonational and deprotonational of cytosine. *Mol. Structure*, 2000, vol. 519, pp. 1–11.
10. Civcir P. U. A theoretical study of tautomerism of cytosine, thymine, uracil theie 1-methyl analogues in the gas and aqueous phase using AM1 and PM3. *Mol. Structure*, 2000, vol. 532, pp. 157–169.
11. Frish M.J. et al. *Gaussian 03. Revision B.3*. Pittsburgh PA., Gaussian Inc., 2003.
12. Rosenberg M., Shohan G., Reva I., Fausto R. Low temperative FTIR spectroscopy and hydrogen bonding in cytosine polycrystales. *Spectrochim. Acta*, 2004, vol. 60A, pp. 463–470.
13. Sahu P.K., Mishra R. K., Lee S. L. A Density Functional Theory study for the hydrogen-bonded nucleic acid Base pair: cytosine dimmer. *Phys. Chem*, 2005, vol. 109, pp. 2887–2893.
14. Subramanian V, Chitra K., Venkatesh K., Sanker S., Ramasan T. Comparative study on the vibrational IR spectra of cytosine and thiocytosine by various semi-empirical quantum methods. *Chem. Physics Letter*, 1997, vol. 264, pp. 92–100.