

25. Susi H., Ard J. S. Planar valence force constants and assignments for pyrimidine derivatives // *Ibid.*—1974.—30A, N 9.—P. 1843—1853.
26. Mailhouthi M., Seuvre A. M., Koenig J. L. F. T.-I.R. and laser-Raman spectra of cytosine and cytidine // *Carbohydr. Res.*—1986.—146, N 1.—P. 1—13.
27. Susi A., Ard J. S. Vibrational spectra of nucleic acid constituents—I. Planar vibrations of uracil // *Spectrochim. acta.*—1971.—27A, N 9.—P. 1549—1562.
28. Малеев В. Я., Станевич А. Е. Спектры поглощения кристаллов азотистых оснований в дальней инфракрасной области // *Спектроскопия твердого тела.*—Л.: Наука, 1969.—Т. 4.—С. 95—100.
29. Bectz C. P., Ascarelli G. The low frequency vibrations of pyrimidine and purine bases // *Spectrochim. acta.*—1980.—36A, N 3.—P. 299—313.
30. Shimanouchi T., Harada I. Far-infrared spectra of cyanuric acid, uracil and diketopiperazine // *J. Chem. Phys.*—1964.—41, N 9.—P. 2651—2655.
31. Infrared and Raman spectra of adenine and its ¹⁵N and ¹³C substitution products / A. Y. Hirakawa, H. Okada, S. Sasagawa, M. Tsuboi // *Spectrochim. acta.*—1985.—41A, N 1/2.—P. 209—216.
32. Говорун Д. Н., Желтовский Н. В. Аппаратурный комплекс для исследования спектров комбинационного рассеяния биополимеров // Тез. докл. 6-й конф. спектроскопии биополимеров.—Харьков, 1988.—С. 98—99.
33. Бобров А. В., Мулдахметов З. М. Спектроскопия комбинационного рассеяния света.—Алма-Ата: Наука, 1981.—153 с.
34. Калинкина И. Н., Гречушников Б. П. Методы разложения сложного спектрального контура на индивидуальные компоненты // *Спектроскопия молекул и кристаллов: Материалы 5-й респ. школы-семинара.*—Киев: Наук. думка, 1983.—С. 193—199.
35. Tanabe K., Hiraiishi J. Correction of finite slit width effects on Raman line widths // *Spectrochim. acta.*—1980.—36A, N 2.—P. 341—344.
36. Третьяк С. М., Миткевич В. В., Суходуб Л. Ф. Структуры аденина, его алкилпроизводных и их кристаллогидратов // Тез. докл. 7-го Всесоюз. симпоз.—Пуццоно, 1986.—С. 125—126.
37. Harada I., Lord R. C. Low-frequency infrared and Raman spectra of some adenine and uracil crystals // *Spectrochim. acta.*—1970.—26A, N 12.—P. 2305—2318.
38. ИК спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями / Л. М. Бабков, Г. А. Пучковская, С. П. Макаренко, Т. А. Гаврилко.—Киев: Наук. думка, 1989.—160 с.

Ин-т молекуляр. биологии и генетики АН УССР, Киев

Получено 21.08.89

УДК 535.3:543.423:577.1

© Д. П. Говорун, Я. Р. Мищук, Н. В. Желтовский, 1990

НИЗКОЧАСТОТНЫЕ ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ КР СВЕТА КОМПОНЕНТОВ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ: ПИРИМИДИНОВЫЕ ОСНОВАНИЯ

Выполнено детальное исследование низкочастотных ($10\text{--}15\text{ см}^{-1} < \nu < 200\text{ см}^{-1}$) спектров КР света поликристаллических цитозина, урацила и тимина при 300 К. Отождествлены полосы, соответствующие колебаниям кристаллической решетки; в ряде случаев они отнесены по типам симметрии. Обсуждаются возможные приложения полученных результатов в биофизике. Авторы приходят к выводу о перспективности использования спектроскопии КР света на внешних степенях свободы для изучения структурно-динамических свойств твердотельных биомолекулярных комплексов, а также в аналитических целях.

Настоящее сообщение является продолжением предыдущей нашей работы [1] и посвящено исследованию НЧ фононных спектров КР пиримидиновых оснований — цитозина, урацила и тимина, находящихся в поликристаллическом состоянии, при $T = 300\text{ К}$.

Методика эксперимента и используемые вещества описаны ранее [1].

В спектре внешних колебаний кристалла цитозина, имеющего орторомбическую структуру (пространственная группа $P 2_1 2_1 2_1 (D_2^4)$), количество формульных единиц (молекул) в элементарной ячейке $Z = 2$ [2], правилами отбора разрешено 21 колебание оптического типа [3—5]: $\Gamma = 6A_1(\text{КР}) + 5B_1(\text{КР, ИК}) + 5B_2(\text{КР, ИК}) + 5B_3(\text{КР, ИК})$, из которых нами зарегистрировано большинство — 15 (рис. 1, табл. 1). Остальные 6 полос имеют, вероятно, более низкую интенсивность и перекрываются с интенсивными близлежащими полосами колебаний

других типов симметрии. (По этой же причине в решеточном ИК-спектре поглощения цитозина [5, 6] (табл. 2) наблюдаются только 6 из 15 разрешенных правилами отбора колебаний.) При этом наиболее интенсивными в спектре КР являются полосы при 122,4; 59,2; 90,9; 71,5; 92,1; 101,7; 110,3; 75,1 и 56,1 см^{-1} . Только эти полосы колебаний, за исключением полос на частотах 92,1; 75,1 и 56,1 см^{-1} , наблюдались ранее другими авторами [3, 7, 8]. Семь полос, зарегистрированных нами впервые, расположены в труднодоступной спектральной области, примыкающей к возбуждающей линии (полоса при 46,9 см^{-1}), или

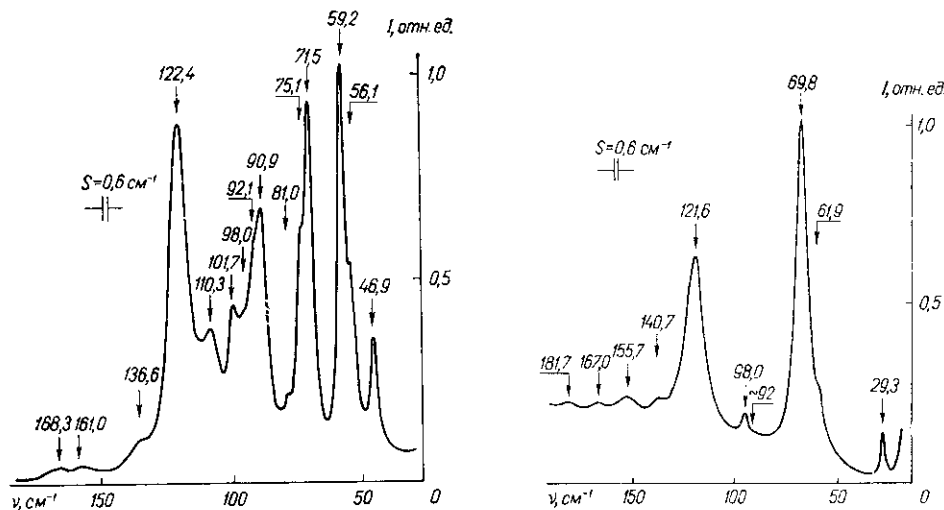


Рис. 1. Низкочастотный ($10 \text{ см}^{-1} < \nu < 200 \text{ см}^{-1}$) фонный спектр КР света поликристаллического цитозина при 300 К

Fig. 1. Low-frequency ($10 \text{ см}^{-1} < \nu < 200 \text{ см}^{-1}$) phonon Raman spectrum of polycrystalline cytosine at 300 K

Рис. 2. Низкочастотный ($15 \text{ см}^{-1} < \nu < 200 \text{ см}^{-1}$) фонный спектр КР света поликристаллического урацила при 300 К

Fig. 2. Low-frequency ($15 \text{ см}^{-1} < \nu < 200 \text{ см}^{-1}$) phonon Raman spectrum of polycrystalline uracil at 300 K

перекрываются с более интенсивными близлежащими полосами (полосы на частотах 56,1; 75,1; 81,0; 92,1; 98,0 и 168,3 см^{-1}). Записанный нами ИЧ-спектр КР цитозина коррелирует с данными других авторов [3, 7, 8] (см. табл. 1).

В ИЧ-спектре КР цитозина, так же как и во внутримолекулярном спектре, полосы колебаний имеют большой разброс интенсивностей, достигая 66-кратных различий. Так, интенсивность наиболее слабой в спектре полосы при 161,0 см^{-1} составляет всего лишь 1,5% интенсивности наиболее сильной полосы на частоте 122,4 см^{-1} . При этом интенсивность межмолекулярных колебаний сравнима с таковой для внутримолекулярных [3, 7]. Полуширины полос в ИЧ-спектре КР цитозина лежат в довольно узком интервале 3,0—4,4 см^{-1} . Исключение составляет полоса при 122,4 см^{-1} , полуширина которой равна 8,5 см^{-1} . Это может свидетельствовать о том, что она не является одиночной.

Надежное отождествление всех внутримолекулярных колебаний в фонном спектре цитозина [3—8] позволяет рассматривать зарегистрированные нами колебания (см. рис. 1 и табл. 1) как межмолекулярные колебания кристаллической решетки. Это отнесение подтверждается также ИК-данными [5, 6] (частоты колебаний, располагающиеся в этой области, сильнее зависят от температуры, чем внутримолекулярные), незначительными частотными сдвигами межмолекулярных мод по сравнению с внутримолекулярными при изотопозамещении цитозин→цитозин- d_3 [3], а также теоретическими расчетами [6] (см. табл. 2).

Сравнение полученных нами данных (табл. 1) с решеточными спектрами ИК-поглощения [5, 6] (табл. 2) позволяет выделить во внешнем спектре КР цитозина колебания на частотах 56,1; 59,2; 71,5; 81,0; 90,9; 98,0; 101,7; 122,4 и 168,3 см^{-1} , не имеющие аналогов в ИК-спектре, шесть из которых относятся к типу А. Остальные колебания, наблюдающиеся одновременно в ИК- и КР-спектрах на близких (совпадающих) частотах, относятся к типам B_1 , B_2 и B_3 .

Изотопозамещение цитозин→цитозин- d_3 практически не сказывается на частотах межмолекулярных колебаний — сдвиги частот не выходят за пределы 2 см^{-1} ; более заметным эффектом при этом является перераспределение интенсивностей [3, 5]. Однако эти экспериментальные данные не позволяют без теоретических расчетов подразделить внешние колебания цитозина на трансляционные и либрационные.

В фоновом спектре цитозина области частот, где располагаются внутри- и межмолекулярные колебания, сопредельны. Так, наиболее высокочастотное внешнее колебание имеет частоту 168,3 см^{-1} , при этом наиболее низкочастотная внутримолекулярная полоса наблюдается при 197 см^{-1} [5, 6]. В такой ситуации обычно наблюдается сильное ангармоническое взаимодействие внутри- и межмолекулярных колебаний [9], сопровождающееся сильной трансформацией спектра. Этот эффект необходимо учитывать при интерпретации фонового (особенно высокочастотного) спектра цитозина [3—5]. Отметим, что последовательная интерпретация фонового спектра цитозина возможна лишь на основе поляризационных измерений на монокристаллическом образце и теоретических расчетов. Такие данные в настоящее время в литературе, к сожалению, отсутствуют.

Интересно сравнить НЧ-спектр КР цитозина с аналогичным спектром кристалла моногидрата цитозина, полученным в работе [10]. Несмотря на различие в симметрийных свойствах (кристалл моногидрата цитозина моноклинный, пространственная группа $P2_1/c(C^5_{2h})$, со-

Таблица 1

Параметры низкочастотных ($10 \text{ см}^{-1} < \nu < 200 \text{ см}^{-1}$) полос колебаний в спектре КР света поликристаллического цитозина

Parameters of low-frequency ($10 \text{ cm}^{-1} < \nu < 200 \text{ cm}^{-1}$) bands of vibrations of Raman spectrum of polycrystalline cytosine. Band frequencies and halfwidths $\Delta\nu_{1/2}$ are given in cm^{-1} , and integral intensities I — in arbitrary units. First-observed bands are marked by asterisk*; n-shoulder

Наличие данных ¹ (300 К)			Работа [7] ² (307—308К)		Работа [3] ³ (77 К)		Работа [8] ⁴
ν , см^{-1}	I , отн. ед.	$\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1}	ν , см^{-1}	I , отн. ед.	ν , см^{-1}	I , отн. ед.	ν , см^{-1}
46,9*	8,5	3,0	—	—	—	—	—
56,1*п	13	—	—	—	—	—	—
59,2	44	3,5	58	1	56 (57)	3,0 (4,3)	—
71,5	40	3,5	73	2	74 (72)	1,8 (2,5)	—
75,1*п	15	—	—	—	—	—	—
81,0*п	1,5	—	—	—	—	—	—
90,9	42	4,4	92	1	90 (91)	4,5 (4,1)	—
92,1*	19	—	—	—	—	—	—
98,0*п	2	—	—	—	—	—	—
101,7	16	—	—	—	100 (100)	2,1 (1,7)	104
110,3	16	—	—	—	112 (110)	1,0 (2,0)	110
122,4	100	8,5	124	6	123 (122)	5,0 (5,0)	122
136,6п	2	—	—	—	—	—	142
161,0	1,5	—	—	—	162 (162)	0,5 (0,5)	162
168,3*	3,5	—	—	—	—	—	—

¹ Интегральная интенсивность самой сильной полосы принята за 100 усл. ед.; ² интегральная интенсивность внутримолекулярной полосы при 1278 см^{-1} принята за 10 усл. ед.; ³ в скобках приведены данные для цитозина- d_3 ; ⁴ температура не указана; * полоса, зарегистрированная впервые; п — плечо.

держит в элементарной ячейке четыре гидратированные молекулы [11]), ИЧ-спектры КР обоих кристаллов достаточно близки и располагаются в одном и том же частотном интервале. При этом большинство полос имеют практически совпадающие частоты: 56,1; 59,2; 71,5; 81,0; 90,9; 92,1; 110,3; 122,4; 136,6 и 168,3 см^{-1} (спектр КР цитозина) и 55,3; 57; 71; 80,8; 88,5; 92,5; 108; 122,4; 138,3 и 169,6 см^{-1} в спектре КР моногидрата цитозина (см. рис. 2 в [10]). Наличие воды в кристаллической решетке приводит к «замыванию» некоторых деталей спектра

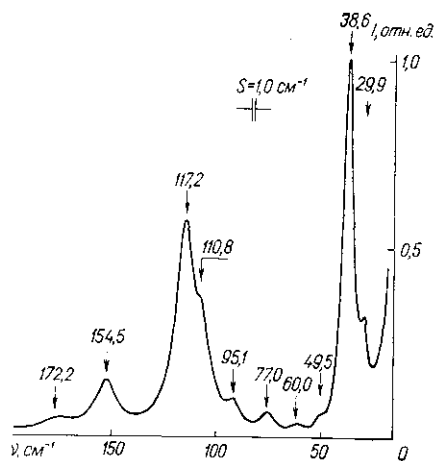


Рис. 3. Низкочастотный ($15 \text{ см}^{-1} < \nu < 200 \text{ см}^{-1}$) фононный спектр КР света поликристаллического тимина при 300 К

Fig. 3. Low-frequency ($15 \text{ см}^{-1} < \nu < 200 \text{ см}^{-1}$) phonon Raman spectrum of polycrystalline thymine at 300 K

полос (наиболее сильно уменьшается пиковая интенсивность полос в области частот 85—105 см^{-1} , в меньшей степени снижаются также относительные пиковые интенсивности полос при 122,4 и 56,1 — 59,2 см^{-1}). Доминирующей по пиковой интенсивности в спектре КР моногидрата цитозина является полоса при 71 см^{-1} ; приблизительно наполовину меньшую интенсивность имеют полосы при 122,4 и 55,3 — 57 см^{-1} [10]. В ИЧ-спектре КР цитозина наибольшую пиковую интенсивность имеет полоса при 59,2 см^{-1} , затем следуют полосы 71,5 и 122,4 см^{-1} , пиковые интенсивности которых ниже на 10 и 15 % соответственно.

Подобие ИЧ-спектров КР кристаллов цитозина и моногидрата цитозина подтверждает точку зрения, высказанную авторами работы [10] о том, что в ИЧ-спектре КР моногидрата цитозина доминирующей является динамика «исходной» решетки кристалла цитозина. Наличие молекул воды можно рассматривать при этом как возмущение.

В решеточном спектре урацила (тимина), имеющего моноклинную кристаллическую структуру [12] (пространственная группа $P 2_1/a$ ($P 2_1/c$ для тимина [13]) (C_{2h}^5), $Z=4$), разрешено правилами отбора 21 оптическое колебание [5]: $\Gamma = 6A_g(\text{КР}) + 6B_g(\text{КР}) + 5A_u(\text{ИК}) + 4B_u(\text{ИК}) - 12$ либрационных ($6A_g + 6B_g$) и 9 трансляционных ($5A_u + 4B_u$). При этом либрационные колебания активны только в спектре КР, а трансляционные — лишь в ИК-спектре (альтернативный запрет).

В ИЧ-спектре КР поликристаллического урацила ($15 \text{ см}^{-1} < \nu < 200 \text{ см}^{-1}$) при 300 К наблюдаются 9 полос колебаний (см. рис. 2 и табл. 3), причем наиболее интенсивными являются полосы при 69,8; 121,6; 155,7; 98,0; 29,3 и 140,7 см^{-1} . Эти полосы наблюдались ранее также и другими авторами [7, 14—16]. Полоса при 167,0 см^{-1} , зарегистрированная нами впервые, имеет слабую интенсивность, что явля-

Таблица 2

Частоты полос колебаний ($\nu < 190 \text{ см}^{-1}$) в спектре ИК-поглощения поликристаллического цитозина (в скобках приведены частоты для цитозина- d_3)

Band frequencies of vibrations ($\nu < 190 \text{ см}^{-1}$) of IR absorption spectrum of polycrystalline cytosine (Frequencies for cytosine- d_3 are given in brackets)

Работа [6]		Работа [5]
293 К	98 К	Комнатная температура
45	46	52,8 (—)
75	85	—
92	95	94 (92)
114	117	114 (113)
137	147	140 (143)
165	173	157 (162)

(в спектре КР моногидрата цитозина [10] отсутствуют аналоги полосам 46,9; 75,1; 98,0; 101,7 и 161,0 см^{-1} в спектре КР цитозина) и к заметному перераспределению интенсивностей

ется причиной ее затрудненного наблюдения. Записанный нами спектр согласуется с данными других авторов [7, 14—16] (табл. 3).

В ИЧ-спектре КР урацила имеет место 200-кратный перепад интенсивностей полос: самая слабая полоса при $\sim 92,0$ см^{-1} в 200 раз менее интенсивна, чем самая сильная полоса при $69,8$ см^{-1} ; интенсивности межмолекулярных полос колебаний сравнимы с таковыми для внутримолекулярных [7, 14]. Полуширины ИЧ-полос составляют в среднем от 2,5 до 6,7 см^{-1} . Большая полуширина полос при 121,6 и 155,7 см^{-1} может свидетельствовать о том, что они не являются одиночными.

Качественный ИЧ-спектр КР тимина зарегистрирован впервые в работе [16]. (Необходимо отметить, что ранее ИЧ-спектры КР тимина и тимина- d_2 получены авторами работы [4], однако, кроме крупномасштабных спектрограмм, носящих исключительно иллюстративный характер и в силу этого непригодных для обработки, никакие количественные характеристики, к сожалению, в работе [4] не приводятся.) Нами в спектре КР тимина в диапазоне частот 15—200 см^{-1} при 300 К отмечены 10 полос колебаний: наиболее интенсивными являются полосы при 117,2 и 38,6 см^{-1} , на их склонах в виде плеч наблюдаются менее интенсивные полосы на частотах 29,9; 49,5; 95,1 и 110,8 см^{-1} (рис. 3 и табл. 5). При этом три полосы при 49,5; 60,0; 110,8 см^{-1} зарегистрированы впервые. Перепады интенсивностей полос достигают двух порядков. Так, интегральная интенсивность наиболее слабой полосы при 49,5 см^{-1} составляет всего лишь 1% от таковой для самой сильной полосы на частоте 117,2 см^{-1} . Обращает на себя внимание, что полуширины полос при 117,2 и 154,5 см^{-1} приблизительно вдвое превосходят таковые для полос при 38,6 и 60,0 см^{-1} соответственно. Это говорит о том, что они, по-видимому, не являются одиночными.

На основе теоретического расчета фонового спектра урацила [15] нами выполнено предварительное отнесение наблюдаемых внешних колебаний по типам симметрии — A_g : 29,3; 61,9 и 121,6; B_g : 29,3; 69,8 и 98,0 см^{-1} , а также отождествлена самая высокочастотная внешняя полоса в спектре КР первого порядка при 121,6 см^{-1} (в спектре ИК-поглощения таковым, по-видимому, является колебание на частоте 128 см^{-1} [6, 17] (129 см^{-1} [5], 127 см^{-1} [16])). По аналогии можно предположить, что самым высокочастотным внешним колебанием в

Таблица 3

Параметры низкочастотных ($15 \text{ см}^{-1} < \nu < 200 \text{ см}^{-1}$) полос колебаний в спектре КР света поликристаллического урацила

Parameters of low-frequency ($15 \text{ cm}^{-1} < \nu < 200 \text{ cm}^{-1}$) Raman bands of polycrystalline uracil. Band frequencies ν and halfwidths $\Delta\nu_{1/2}$ are given in cm^{-1} , and integral intensities I — in arbitrary units. First-recorded band is marked by asterisk; n — shoulder

Налии данные ¹ (300 К)			Работа [7] ² (307—308 К)		Работа [14] ²		Работа [15] ³	Работа [16] ³
ν , см^{-1}	I , отн. ед.	$\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1}	ν , см^{-1}	I , отн. ед.	ν , см^{-1}	I , отн. ед.	ν , см^{-1}	ν , см^{-1}
29,3	4	2,5	—	—	—	—	—	31
61,9п	2,5	—	—	—	—	—	—	63
69,8	100	6,7	72	10	70 (60)	18 (16)	70	72
~ 92 п	0,5	—	—	—	—	—	—	94
98,0	4,5	3,4	—	—	98 (93)	1,5 (1)	98	101
121,6	70	10,0	124	6	124 (114)	9 (20)	124	124
140,7п	3	—	—	—	—	—	140	—
155,7	6,5	9,8	—	—	—	—	153	156
167,0*	3	—	—	—	—	—	—	—

¹ Интегральная интенсивность самой сильной полосы принята за 100 усл. ед.; ² интегральная интенсивность внутримолекулярной полосы при 1237 см^{-1} принята за 10 усл. ед.; ³ в скобках приведены данные для урацила- d_4 , температура не указана; ⁴ см. также библиографию к табл. 3 в работе [15], температура не указана; ⁵ температура не указана; * — полоса, зарегистрированная впервые; п — плечо.

НЧ-спектре КР тимина является полоса при $117,2 \text{ см}^{-1}$ (в ИК-спектре — полоса при 98 см^{-1} [6] (96 см^{-1} [5], 100 см^{-1} [16])). Такое отношение полностью согласуется с интерпретацией решеточных спектров ИК-поглощения урацила и тимина [5, 6, 15—17] (табл. 4 и 6), а также НЧ фоонных спектров 1-метил-урацила [18—20] и 1-метил-тимина [21]. Так, в фоонных спектрах 1-метил-урацила и 1-метил-тимина самые высокочастотные внешние колебания наблюдаются на частотах 121 см^{-1} (КР), 102 см^{-1} (ИК) [18—20] и 104 см^{-1} (КР), 94 см^{-1} (ИК) [21] соответственно. По аналогии со спектрами КР кристаллов 1-метил-урацила [18—20] и 1-метил-тимина [21] можно утверждать, что и в спектрах КР урацила и тимина самые высокочастотные внешние колебания на частотах $121,6$ и $117,2 \text{ см}^{-1}$ соответственно относятся к собственным растяжениям водородных связей.

Следует отметить, что в решеточных спектрах КР урацила и тимина наблюдается меньшее количество полос (6 и 8 соответственно), нежели предсказывают правила отбора (12 полос). Это объясняется тем, что в силу слабости межмолекулярных связей в кристаллах урацила и тимина (по сравнению с остальными каноническими основаниями) [6] спектр их межмолекулярных колебаний сдвинут в более НЧ-область спектра, что значительно повышает вероятность переналожения полос колебаний, принадлежащих к одному или к различным типам симметрии. По этой же причине меньшее количество полос, чем предсказывают правила отбора (9 полос), наблюдается и в решеточных ИК-спектрах поглощения урацила [5, 6, 16, 17] и тимина [5, 6, 16] (см. табл. 4 и 6).

В пользу такого объяснения свидетельствует аналогичная ситуация, наблюдающаяся в НЧ фоонных спектрах кристаллов 1-метил-урацила [18—20] и 1-метил-тимина [21]. В НЧ-спектре КР кристалла 1-метил-урацила наблюдается ряд колебаний различного типа симметрии с совпадающими или близкими частотами: 120 см^{-1} (A_g), 120 см^{-1} (B_{1g}) и 121 см^{-1} (B_{3g}); 86 см^{-1} (A_g) и 85 см^{-1} (B_{2g}); 31 см^{-1} (A_g), 31 см^{-1} (B_{2g}); и 31 см^{-1} (B_{3g}); 60 см^{-1} (B_{2g}) и 58 см^{-1} (B_{3g}) (см. табл. 6 в работе [20]). В НЧ-спектре КР кристалла 1-метил-тимина наблюдается ряд колебаний различных типов с совпадающими или близкими частотами: 72 см^{-1} (A_g) и 72 см^{-1} (B_g), 42 см^{-1} (A_g) и 44 см^{-1} (B_g), 104 см^{-1} (A_g) и 104 см^{-1} (B_g), 61 см^{-1} (A_g) и 61 см^{-1} (B_g), а также различные колебания одного и того же типа симметрии с близкими частотами: 104 см^{-1} (B_g) и 108 см^{-1} (B_g) (см. табл. 3 в работе [21]).

Таблица 4

Частоты полос колебаний ($\nu < 190 \text{ см}^{-1}$) в спектре ИК-поглощения поликристаллического урацила

IR absorption band frequencies of vibrations ($\nu < 190 \text{ см}^{-1}$) of polycrystalline uracil

Работа [17]	Работа [6]		Работа [5]	Работа [16]
	293 К	98 К		
Температура не приведена			Комнатная температура	Температура не приведена
—	37	38	—	—
—	55	57	62	—
—	—	—	76	75
—	—	—	88	89
112	113	120	112	111
128	128	135	129	127
—	—	—	152	~160
—	—	—	167	—

Используя аналогию, можно утверждать, что для НЧ-спектра КР поликристаллических урацила и тимина характерно как бы двойное вырождение — одной экспериментально наблюдаемой полосе соответствуют два колебания с близкими частотами. Все колебания, разре-

шенные правилами отбора, могут быть экспериментально зафиксированы посредством поляризационных спектральных измерений на монокристаллическом образце при достаточно низкой температуре. В настоящее время сведения о таких измерениях в литературе отсутствуют.

Принимая во внимание тождественность симметричных свойств и близость структурных характеристик кристаллов тимина [13] и 1-метил-тимина [22], можно, проводя аналогию в их решеточных спектрах, полагать, что самое низкочастотное внешнее колебание в фононном спектре тимина ($29,9 \text{ см}^{-1}$ в спектре КР и 36 см^{-1} в спектре ИК [6]) представляет собой колебание либрационного (КР) и трансляционного (ИК) типа, порожденное силами кристаллической упаковки без участия водородных связей.

Обращает на себя внимание, что в фононных спектрах урацила и тимина внутри- и межмолекулярные колебания также лежат в сопредельных частотных диапазонах — самые низкочастотные внутримолекулярные колебания, согласно [5, 6], наблюдаются на частотах 194 и 206 см^{-1} соответственно. Это говорит о наличии ангармонической связи между ними. Следует также отметить, что существующая интерпретация низкочастотных внутримолекулярных колебаний кристаллических урацила и тимина [5, 6] нуждается в переосмыслении в свете полученных нами результатов (см. табл. 3 и 5). Первый шаг в этом направлении сделан в работе [15].

Необходимо подчеркнуть, что межмолекулярные спектры КР света исследованных молекул в конденсированном состоянии весьма чувствительны к величине и характеру межмолекулярных взаимодействий. Так, при образовании твердотельных комплементарных комплексов, например, 1-метил-тимин: 9-метил-аденин [23, 24] наибольшая неаддитивность в фононном спектре комплекса по сравнению с фононными спектрами образующих его компонентов наблюдается в ИЧ-области спектра ($\nu < 200 \text{ см}^{-1}$).

Таким образом, в представленном цикле исследований получены наиболее полные ИЧ ($10-15 \text{ см}^{-1} < \nu < 200 \text{ см}^{-1}$) фононные КР-спектры

всех канонических нуклеотидных оснований при 300 К, определены частоты полос колебаний, их интегральные интенсивности и полуширины. Отождествлены полосы, соот-

Таблица 5

Параметры низкочастотных ($15 \text{ см}^{-1} < \nu < 200 \text{ см}^{-1}$) колебаний в спектре КР света поликристаллического тимина

Parameters of low-frequency ($15 \text{ cm}^{-1} < \nu < 200 \text{ cm}^{-1}$) Raman bands of vibrations of polycrystalline thymine. Band frequencies and halfwidths $\Delta\nu_{1/2}$ are given in cm^{-1} and integral intensities I — in arbitrary units. First-observed bands are marked by asterisk*; n-shoulder.

Наши данные (300 К) ¹			Работа [16] ²
$\nu, \text{ см}^{-1}$	$I, \text{ отн. ед.}$	$\Delta\nu_{1/2}, \text{ см}^{-1}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$
29,9п	5	—	34
38,6	80	5,5	42
49,5*п	1	—	—
60,0*	1,5	6,8	—
77,0	6	—	82
95,1п	5	—	98
110,8*п	15	—	—
117,2	100	11,4	121
154,5	22	12,1	157
172,2п	4	—	175

¹ Интегральная интенсивность самой сильной полосы принята за 100 усл. ед.; ² температура не указана.

Таблица 6

Частоты полос колебаний ($\nu < 200 \text{ см}^{-1}$) в спектре ИК-поглощения поликристаллического тимина

IR absorption band frequencies of vibrations ($\nu < 200 \text{ cm}^{-1}$) of polycrystalline thymine

Работа [6]		Работа [5]	Работа [16]
293 К	98 К	Комнатная температура	Температура не приведена
36	39	—	—
46	49	42,5	—
61	71	—	—
75	79	76,0	75
—	95	93,5	—
98	104	96,0	100
—	—	125	—
—	—	—	~152
—	—	—	172

ветствующие колебаниям кристаллической решетки; в ряде случаев они частично отнесены по типам симметрии.

Полученные спектральные данные свидетельствуют о том, что аденин и гуанин являются нецентросимметричными кристаллами, причем в первом случае имеет место разупорядоченность решетки.

Установлено, что в исследованных поликристаллах внешние и внутренние колебания лежат в сопредельных частотных интервалах. Это свидетельствует о существовании сильной ангармонической связи между ними, что делает разделение фононных спектров на внутренние и внешние несколько условным, а также может способствовать развитию и проявлению в их колебательных спектрах таких явлений, как резонанс Ферми, новых составных тонов с участием внутримолекулярных и межмолекулярных колебаний, существенной перестройке колебательного спектра при переходе молекулы из твердого состояния в свободное.

Полученные данные по частотам внешних колебаний могут быть использованы при расчете фононных спектров для восстановления потенциала межмолекулярных взаимодействий, включая водородную связь и др., а также при изучении природы ИЧ колебательных мод НК.

Достаточно большая интенсивность межмолекулярных спектров нуклеотидных оснований, сравнимая с таковой для внутримолекулярных колебаний, небольшая полуширина их фононных полос (в среднем 3—5 см⁻¹ в поликристаллическом состоянии), а также высокая их чувствительность к величине и характеру межмолекулярных взаимодействий позволяют использовать КР на внешних колебаниях для изучения структурно-динамических свойств сложных биомолекулярных комплексов, а также в аналитических целях.

LOW-FREQUENCY PHONON RAMAN SPECTRA OF NUCLEIC ACID CONSTITUENTS: PYRIMIDINE BASES

D. N. Govorun, Ya. R. Mishchuk, N. V. Zheltovsky

Institute of Molecular Biology and Genetics,
Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, Kiev

Summary

Low-frequency ($10-15 \text{ cm}^{-1} < \nu < 200 \text{ cm}^{-1}$) Raman spectra of polycrystalline cytosine, uracil and thymine at 300 K has been investigated in detail. Lattice vibration bands are identified, and types of symmetry are determined in some cases. Possible applications of obtained results in the field of biophysics are discussed. The authors point out the advantage of using Raman spectroscopy on external degrees of freedom to study structural-dynamical properties of the solid biomolecular complexes as well as for analytical purposes.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Govorun D. N., Mishchuk Ya. R., Zheltovsky N. V.* Низкочастотные фононные спектры комбинационного рассеяния света компонентов нуклеиновых кислот: пуримидиновые основания // Биополимеры и клетка.— 1990.— 6, № 3.— С. 24—31.
2. *Barker D. L., Marsh R. E.* The crystal structure of cytosine // *Acta cryst.*— 1964.— 17, N 12.— P. 1581—1587.
3. *Susi H., Ard J. S., Purcell J. M.* Vibrational spectra of nucleic acid constituents. II. Planar vibrations of cytosine // *Spectrochim. acta.*— 1973.— 29A, N 4.— P. 725—733.
4. *Susi H., Ard J. S.* Planar valence force constants and assignments for pyrimidine derivatives // *Ibid.*— 1974.— 30A, N 9.— P. 1843—1853.
5. *Beetz C. P., Ascarelli G.* The low frequency vibrations of pyrimidine and purine bases // *Ibid.*— 1980.— 36A, N 3.— P. 299—313.
6. *Малецв В. Я., Станевич А. Е.* Спектры поглощения кристаллов азотистых оснований в дальней инфракрасной области // Спектроскопия твердого тела.— Л.: Наука, 1969.— Т. 4.— 280 с.
7. *Lord R. C., Thomas G. J.* Raman spectral studies of nucleic acids and related molecules. I. Ribonucleic acid derivatives // *Spectrochim. acta.*— 1967.— 23A, N 9.— P. 2551—2591.

8. Mathlouthi M., Seuvre A. M., Koenig J. L. F. T.-I. R. and laser-Raman spectra of cytosine and cytidine // Carbohydr. Res.— 1986.— 146, N 1.— P. 1—13.
9. ИК спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями / Л. М. Бабков, Г. А. Пучковская, С. П. Макаренко, Т. А. Гаврилко.— Киев: Наук. думка, 1989.— 160 с.
10. Low-frequency vibrational Raman and i. r. spectrum of crystalline cytosine monohydrate / G. E. Kugel, X. Gerbaux, C. Carabatos et al. // Spectrochim. acta.— 1979.— 35A, N 10.— P. 1155—1163.
11. Jeffrey G. A., Kinoshita Y. The crystalline structure of cytosine monohydrate // Acta cryst.— 1963.— 16, N 1.— P. 20—28.
12. Stewart R. F., Jensen L. H. Redetermination of the crystal structure of uracil // Ibid.— 1967.— 23, N 10.— P. 1102—1105.
13. Gerdil R. The crystal structure of thymine monohydrate // Ibid.— 1961.— 14, N 4.— P. 333—345.
14. Susi H., Ard J. S. Vibrational spectra of nucleic acid constituents. I. Planar vibrations of uracil // Spectrochim. acta.— 1971.— 27A, N 9.— P. 1549—1562.
15. Bandekar L., Zundel G. Normal coordinate analysis treatment on uracil in solid state // Ibid.— 1983.— 39A, N 4.— P. 343—355.
16. Wojcik M. J. Low-frequency vibrational spectra of crystalline uracil, thymine and their 1-methyl derivatives // J. Mol. Struct.— 1988.— 189, N 1/2.— P. 239—242.
17. Shimanouchi T., Harada I. Far-infrared spectra of cyanuric acid, uracil and diketopiperazine // J. Chem. Phys.— 1964.— 41, N 9.— P. 2651—2655.
18. Lewis T. P., Miles H. T., Becker E. D. Infrared and Raman spectra and vibrational assignments for 1-methyluracil and isotopic derivatives // J. Phys. Chem.— 1984.— 88, N 15.— P. 3253—3260.
19. Colombo L., Kirin D. Prednost upotrebe monokristaliničnih uzoraka u ramanskoj spektroskopiji. Primjer 1-metil-uracila // Vestn. Sloven. Kem. drus.— 1986.— 33, dod.— P. 31—36.
20. Colombo L., Kirin D. Raman spectrum of 1-methyl-uracil single crystal. Interpretation of internal and external spectra // Spectrochim. acta.— 1986.— 42A, N 4.— P. 557—565.
21. Kirin D., Colombo L., Furic K. Low-frequency vibrational spectrum of the 1-methyl-thymine single crystal // Ibid.— 1975.— 31A, N 11.— P. 1721—1727.
22. Hoosten K. The crystalline structure of 1-methyl-thymine // Acta cryst.— 1963.— 16, N 1.— P. 28—38.
23. Harada I., Lord R. C. Low-frequency infrared and Raman spectra of some adenine and uracil crystals // Spectrochim. acta.— 1970.— 26A, N 12.— P. 2305—2318.
24. Kyogaku Y., Higuchi S., Tsuboi M. Infra-red absorption spectra of the single crystals of 1-methylthymine, 9-methyladenine and their 1:1 complex // Ibid.— 1967.— 23A, N 4.— P. 969—983.

Ин-т молекуляр. биологии и генетики АН УССР, Киев

Получено 21.08.89

УДК 577.322

© А. М. Филенко, В. Л. Зима, В. М. Данилова, В. С. Омелянюк,
Э. Б. Бабийчук, В. С. Трегубов, 1990

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ СУБФРАГМЕНТА 1 МИОЗИНА СКЕЛЕТНЫХ МЫШЦ

Исследования нативные температурозависимые перестройки субфрагмента 1 (С1) миозина скелетных мышц, процесс его плавления и особенности трипсинолиза при различных температурах. Методами спектрофлуориметрии и светорассеяния показано, что тяжелая цепь С1 состоит, по крайней мере, из трех структурных единиц. На основании полученных экспериментальных результатов в совокупности с литературными данными предложена модель трехмерной организации С1.

Введение. Основные функции миозина — расщепление АТФ и взаимодействие с тонкой актиновой нитью в процессе элементарного акта сокращения — связаны с головкой молекулы миозина, называемой в изолированном виде субфрагментом 1 (С1). С1 получают, расщепляя миозиновую молекулу в месте соединения головки со стержневой частью [1]. За АТФазную активность С1 и его взаимодействие с активом практически полностью отвечает тяжелая цепь С1 [2], а легкие цепи играют, по-видимому, вспомогательную роль. При ограниченном воздействии протеаз нативная структура тяжелой цепи С1 расщеп-