

## Низькочастотні Раманівські спектри полікристалічних рибонуклеозидів

Д. М. Говорун<sup>1,2</sup>, Я. Р. Міщук<sup>1</sup>, Є. П. Юренко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут молекулярної біології і генетики НАН України  
Вул. Академіка Заболотного, 150, 03143, Київ, Україна

<sup>2</sup> Національний університет «Києво-Могилянська академія»  
Вул. Григорія Сковороди, 2, 04070, Київ, Україна

E. mail: dhovorun@imbg.org.ua

---

*Представлено вперше отримані низькочастотні Раманівські спектри всіх чотирьох канонічних рибонуклеозидів — аденозину, гуанозину, уридину і цитидину, а також дезокситимідину у полікристалічному стані при кімнатній температурі. На основі отриманих даних робиться висновок про походження низькочастотної коливальної моди ДНК, що спостерігається в її Раманівському спектрі на частоті  $\sim 20$   $\text{см}^{-1}$ .*

---

Вступ. Відомо, що динамічні властивості нуклеїнових кислот, зокрема ДНК, є важливим фізико-хімічним чинником їхнього функціонування [1—3]. Вважається, що найбільшу біологічну значущість мають саме низькочастотні коливальні рухи, частоти яких лежать нижче  $200 \text{ см}^{-1}$  (див. [4] і наведену там бібліографію): це пов'язано з тим, що такі коливальні стани заселені при фізіологічній температурі, а самі колювання мають велику амплітуду, яка суттєво залежить від температури. Прикладом такого колювання є низькочастотна мода ДНК, яка спостерігається в її Раманівському спектрі на частоті  $\sim 20 \text{ см}^{-1}$  [5] і з приводу природи якої в літературі точиться тривала дискусія, оскільки їй приписують найтісніше відношення до функціонування ДНК.

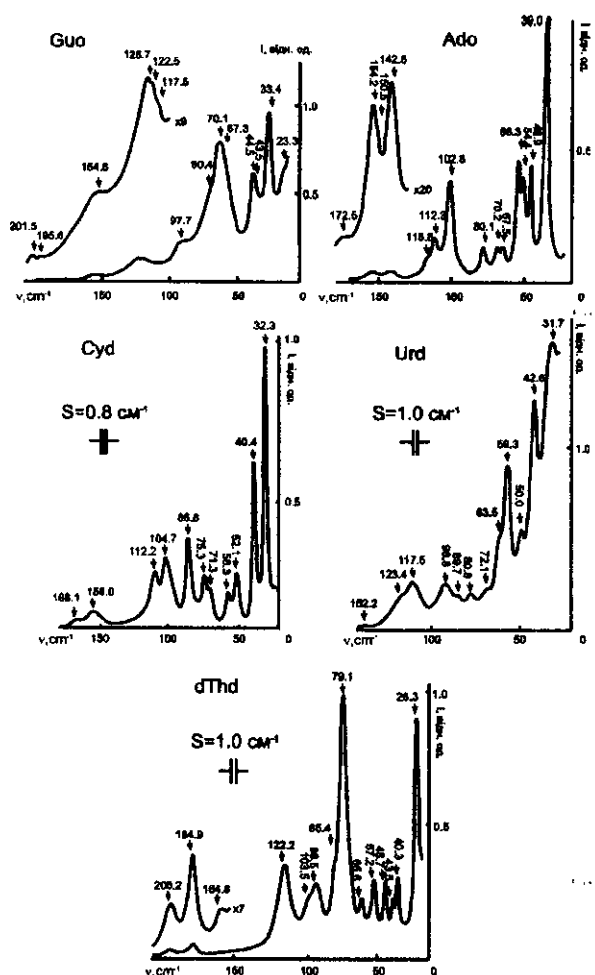
Свого часу у зв'язку з цією проблемою нами було започатковане дослідження низькочастотних Раманівських спектрів складових частин ДНК, які послідовно ускладнюються: під цим кутом зору були ретельно вивчені нуклеотидні основи [6, 7], а також їхні аналоги, метильовані по місцю глікозидного азоту [8, 9], що є, як відомо, найпростішими моделями нуклеозидів [10].

Ця стаття є логічним продовженням попередніх праць [6—9] і присвячена дослідженню низькочастотних Раманівських спектрів канонічних рибонуклеозидів — Ado, Guo, Cyd і Urd, а також канонічного дезоксинуклеозиду dThd у полікристалічному стані.

Матеріали і методи. Методику експеримента детально викладено в попередніх наших роботах [6—9]. Для дослідження використано полікристалічні зразки нуклеозидів (усі від «Fluka», Швейцарія) без будь-якого додаткового очищення, перекристалізації чи висушування. Всі досліди проведені при кімнатній температурі.

Результати і обговорення. Одержані результати дослідження основних параметрів (частоти, напівширини та інтегральної інтенсивності) смуг, які спостерігаються у низькочастотних ( $\nu \leq 200 \text{ см}^{-1}$ ) Раманівських спектрах полікристалічних нуклеозидів, а також їхнє порівняння з літературними даними, отриманими, зокрема, методом ІЧ спектроскопії, представлено в табл. 1—5 та на рисунку.

Ado. Отримані нами дані для смуг колювань у низькочастотному Раманівському спектрі Ado в полікристалічному стані (рисунок, табл. 1) не лише узгоджуються з наведеними у роботі [11], а й істотно їх доповнюють. Найінтенсивнішими в спектрі є смуги на частотах 39,0; 48,9; 58,3 та 102,8  $\text{см}^{-1}$ . Вперше зареєстровано вісім смуг, яких раніше



Низькочастотні Раманівські спектри нуклеозидів у полікристалічному стані при кімнатній температурі.  $S$  — спектральна ширина щільності

не було виявлено [11], мабуть, через погану роздільну здатність (смуги при  $54,4$  та  $70,2$   $\text{cm}^{-1}$ ) або ж недостатню високу чутливість (смуги при  $118,6$ ;  $142,5$ ;  $150,5$ ;  $172,5$ ;  $185,1$  та  $189,5$   $\text{cm}^{-1}$ ). Характерно, що всі смуги, які спостерігаються в Раманівському спектрі *Ado*, реєструються також у спектрі ІЧ поглинання [13—15] (табл. 1).

Вище  $200$   $\text{cm}^{-1}$  у Раманівському спектрі *Ado* зареєстровано смуги на частотах  $209,5$ ;  $229,5$ ;  $243,8$ ;  $271,3$  (п);  $273,5$ ;  $281,1$ ;  $288$ ;  $300,2$ ;  $309,6$ ;  $321,8$ ;  $350,8$  (п) та  $353,6$   $\text{cm}^{-1}$  (на спектрограмі (рисунок) та в табл. 1 вони не представлені). Інтенсивність найслабшої серед них смуги при  $281,1$   $\text{cm}^{-1}$  складає  $0,1$  % від інтенсивності най-

сильнішої моди  $39,0$   $\text{cm}^{-1}$ . Раніше в цій області зареєстровано лише смуги  $230$ ;  $275$ ;  $290$  та  $320$   $\text{cm}^{-1}$  [11], які відповідають найбільш інтенсивним з вищеперахованих мод:  $229,5$ ;  $273,5$ ;  $288$  та  $321,8$   $\text{cm}^{-1}$ .

Питання стосовно природи коливань у низькочастотному Раманівському спектрі *Ado* в літературі практично не обговорювалося. Це пов'язано, скоріше за все, з відсутністю інтерпретації низькочастотних внутрішньомолекулярних коливань *Ado*. Так, нам відома лише робота [12], присвячена розрахунку частот усіх внутрішньомолекулярних коливань молекули *Ado*. Згідно з цими даними [12], у частотний інтервал ґраткових коливань  $\nu < 160$   $\text{cm}^{-1}$  (за оцінками, зробленими в роботі [13], максимальна частота ґраткових коливань аденозини приблизно дорівнює  $160$   $\text{cm}^{-1}$ ) потрапляють шість внутрішньомолекулярних коливань з частотами  $49$ ;  $61$ ;  $77$ ;  $99$ ;  $100$  та  $149$   $\text{cm}^{-1}$ . Це, зокрема, повинно спричинювати взаємодію таких коливань з ґратковими, про що свідчать зміни (перерозподіл інтенсивностей деяких низькочастотних смуг), які спостерігаються у ІЧ спектрі *Ado* при зниженні температури кристалу [14]. Такі ж закономірності характерні для всіх нуклеозидів (див. нижче).

До речі, верхня межа ґраткового спектра *Ado* вища, ніж у *m<sup>9</sup>Ade*, майже на  $40$   $\text{cm}^{-1}$ . Це можна пояснити набагато більшою кількістю Н-зв'язків (11 на молекулу [13] у кристалі *Ado*), оскільки в них втягнута не лише основа, а й рибоза.

Характерною особливістю Раманівського спектра *Ado* є наявність на частоті хвилі  $39,0$   $\text{cm}^{-1}$  інтенсивного найнижкочастотнішого коливання, яке ми інтерпретуємо як лібрацію *Ade* навколо глікозидного зв'язку. В рамках подібної інтерпретації відповідна торсійна силова константа ( $\sim 5$  ккал·моль $^{-1}$ ·рад $^2$ ) добре узгоджується з такою для *m<sup>9</sup>Ade*.

*Guo*. Низькочастотний Раманівський спектр полікристалічного *Guo* отримано нами вперше. Він містить 13 смуг коливань (рисунок, табл. 2), при цьому найінтенсивніші смуги зареєстровано на частотах  $70,1$ ;  $33,4$  та  $44,5$   $\text{cm}^{-1}$ . Характерно, що моди  $43,5$ ;  $97,7$  та  $122,5$   $\text{cm}^{-1}$  в ІЧ спектрі *Guo* не спостерігаються [13—15].

Згідно з оцінками, наведеними в роботі [13], верхня межа ґраткового спектра *Guo* приблизно дорівнює  $170$   $\text{cm}^{-1}$ . Отже, дублет  $195,6+201,5$   $\text{cm}^{-1}$  відповідає внутрішнім коливанням нуклеозиду.

Найвища межа ґраткового спектра *Guo* серед досліджених нуклеозидів обумовлена максимальною кількістю міжмолекулярних Н-зв'язків (13), які припадають на одну молекулу [13]. Порівняно з самою високочастотною смугою у ґратковому

Таблиця 1  
 Параметри низькочастотних смуг у коливальному спектрі полікристалічного Ado

Раманівське розсіяння					ІЧ поглинання				
Дана робота, 300 К			[11], 307 К		$\nu, \text{см}^{-1}$				[15]**
$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2}, \text{см}^{-1}$	$I, \text{в. о.}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$I, \text{в. о.}$	[14]*		[13]*		
					300 К	80 К	293 К	98 К	
—	—	—	—	—	22	23	—	—	22
—	—	—	—	—	26	27	—	—	26
—	—	—	—	—	29	32	30	32	—
—	—	—	—	—	32	36	33	34	—
39,0	3,1	100	39	10	—	41	—	39	38
—	—	—	—	—	46	45	—	45	—
48,9	2,6	33,0	49	1	51	52	50	53	50
54,4	3,3	29,0	—	—	—	55	—	—	—
58,3	2,9	41,0	55	2	59	62	—	—	—
67,5	3,9	7,5	68	1	67	69	66	70	66
70,2	3,3	7,0	—	—	—	76	—	—	74 (п)
80,1	4,9	12,5	80	1	—	81	—	—	83 (п)
—	—	—	—	—	—	86	—	—	—
—	—	—	—	—	90	89	—	—	—
—	—	—	—	—	96	97	—	98	—
102,8	5,4	60,0	102	10	102	104	102	105	102
112,3	5,8	20,0	113	3	112	115	112	115	112
—	—	—	—	—	—	117	—	—	—
118,6 (п)	—	3,5	—	—	119	122	—	120	119 (п)
—	—	—	—	—	—	126	—	—	—
—	—	—	—	—	—	130	—	130	—
—	—	—	—	—	133	138	—	—	134 (п)
142,5	7,5	4,5	—	—	138	145	—	—	—
150,5 (п)	—	0,3	—	—	150	152	149	153	150
—	—	—	—	—	159	160	—	—	—
—	—	—	—	—	—	165	—	—	—
—	—	—	—	—	168	171	168	171	169
172,5	—	0,3	—	—	174	176	—	—	173 (п)
—	—	—	—	—	—	182	—	—	—
185,1	3,9	0,6	—	—	184	191	—	—	—
189,5	4,7	0,9	—	—	—	194	—	—	191 (п)

П р и м і т к а. Тут і в табл. 2—5  $\nu$  — частота коливання,  $\Delta\nu_{1/2}$  — напівширина його смуги,  $I$  — інтегральна інтенсивність смуги у відносних одиницях (в. о.); \*порошок у поліетиленовій таблетці; \*\*частоти визначено зі спектрограми, люб'язно наданої автором (O. F. Nielsen) роботи [15], температура кімнатна; п — плече.

Раманівському спектрі  $m^9\text{Gua}$  вона зсунута на  $\sim 60 \text{ см}^{-1}$  у бік високих частот.

Інтенсивне найнижкочастотніше коливання лібраційного типу при  $33,4 \text{ см}^{-1}$  має таку ж природу,

що й аналогічна смуга при  $39,0 \text{ см}^{-1}$  у Раманівському спектрі Ado.

Суд. У Раманівському спектрі зовнішніх коливань кристала Суд з 21 дозволеного правилами

Таблиця 2  
Параметри низькочастотних смуг у коливальному спектрі полікристалічного *GyO*

Раманівське розсіяння			ІЧ поглинання				
Дана робота, 300 К			$\nu, \text{см}^{-1}$				
$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu/2, \text{см}^{-1}$	$I, \text{в. о.}$	[14]*		[13]*		[15]**
			300 К	80 К	293 К	98 К	
23,3 (п)	—	5,5	29	—	—	—	21
33,4	4,2	35,5	32	33	—	33	34
43,4 (п)	—	1,7	36	—	—	—	—
44,5	5,8	24,0	—	47	46	44	—
—	—	—	48	52	—	53	49
—	—	—	54	56	—	61	—
67,3 (п)	—	9,0	65	66	—	70	64
70,1	13,4	100,0	—	—	—	—	72 (п)
80,4 (п)	—	6,5	80	84	—	—	84 (п)
—	—	—	—	88	—	—	—
97,7 (п)	—	11,0	88	92	—	95	88
—	—	—	103	102	—	—	102 (п)
—	—	—	107	109	—	—	108
—	—	—	—	113	—	—	—
117,5 (п)	—	1,0	119	121	—	—	119
122,5 (п)	—	1,5	—	—	—	—	—
125,7 (п)	9,5	15,0	126	127	—	—	126
—	—	—	129	—	—	—	—
—	—	—	137	136	—	—	137 (п)
—	—	—	—	149	—	—	145 (п)
—	—	—	—	155	—	—	—
154,6 (п)	—	7,0	154	160	145	160	155
—	—	—	—	163	—	—	—
—	—	—	172	—	—	—	177 (п)
—	—	—	182	184	—	180***	182
195,6	—	0,3	194	192	—	—	197 (п)
201,5	—	0,8	—	—	—	—	—

Примітка. \*Порошок у поліетиленовій таблетці; \*\*частоти визначено із спектрограми, люб'язно наданої автором (O. F. Nielsen) роботи [15], температура кімнатна; \*\*\*частоту визначено зі спектрограми; п — плече.

відбору коливання оптичного типу зареєстровано 11 (рисунок, табл. 3). Ці дані узгоджуються з наявними в літературі [11, 16] (табл. 3). Окрім того, вперше зареєстровано смуги при 71,3 і 168,1  $\text{см}^{-1}$ , що мають слабку інтенсивність. Всі смуги, які спостерігаються в Раманівському спектрі, мають аналоги в ІЧ спектрі *GyO* [13—15, 17] (табл. 3). Це, зокрема, може свідчити про те, що фонони типу *A* і *B* мають близькі частоти.

Верхня межа ґраткового спектра *GyO*, за оцінками, зробленими в роботі [13], відповідає частоті  $\sim 165 \text{ см}^{-1}$ , тобто зареєстровані нами смуги лежать в області ґраткових коливань. Дані щодо ІЧ спектрів поглинання [13—15, 17] (табл. 3) свідчать про те, що спектр внутрішньомолекулярних коливань *GyO* перекриває спектр ґраткових коливань. Беручи до уваги результати робіт [18, 19], можна стверджувати, що принаймні декілька з них по-

Таблиця 3  
 Параметри низькочастотних смуг у коливальному спектрі полікристалічного Суд

Раманівське розсіювання						ІЧ поглинання						
Дана робота, 300 К			[11], 307 К		[16]*	$\nu, \text{см}^{-1}$						
$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu/2, \text{см}^{-1}$	I, в. о.	$\nu, \text{см}^{-1}$	I, в. о.	$\nu, \text{см}^{-1}$	[14]**		[17]**		[13]**		[15]***
						300 К	80 К	297 К	7 К	293 К	98 К	
—	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	25	27	—	—	—	—	24
32,3	2,2	100	35	5	—	33	34	30,0	38,0	—	—	—
40,0	2,4	63	43	5	—	44	40	—	43,1; 47,5	40	43	44 (п)
52,1	4,4	34	55	2	—	52	54	52,3	52,5	—	—	53 (п)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	56,0	—	55	—
58,3	4,9	19	—	—	60	58	59	58,4	56,7; 62,5	56	60	57
71,3 (п)	—	9	—	—	—	—	—	70,6	66,0; 74,0	68	73	70
75,3	5,9	45	76	1	75	—	—	—	75,9	—	—	—
—	—	—	—	—	—	84	87	84,5	80,3; 86,9	83	88	83
86,8	5,1	74	91	5	90	—	—	86,9	88,2	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	90,5; 93,3	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	96	—	95,6	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	98,4	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	108,6	—	—	—
104,7	7,0	82	108	5	110	106	109	—	109,7; 111,9	—	107	—
112,2	7,4	56	115	5	—	—	113	—	115,0; 119,3	—	—	—
—	—	—	—	—	—	123	125	122,0	—	—	—	122 (п)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	126,8; 128,8	127	128	—
—	—	—	—	—	—	129	136	131	136,8	—	—	131
—	—	—	—	—	—	134	140	—	141,0	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	147	—	145,2	—	—	—
—	—	—	—	—	—	152	152	—	—	—	—	—
156,0	11	30	158	1	158	158	160	—	158,0	—	—	156
—	—	—	—	—	—	163	166	—	163,8	—	—	167 (п)
168,1	—	6	—	—	—	—	171	—	172,0	—	—	—
—	—	—	—	—	—	178	178	178,0	179,0; 182,7	—	—	176
—	—	—	—	—	—	186	185	187	188,3	—	—	184 (п)
—	—	—	—	—	—	192	193	—	196,0	—	—	194 (п)
—	—	—	—	—	—	199	199	—	—	—	—	202 (п)

П р и м і т к а. \*Температури не наведено; \*\*порошок у поліетиленовій таблетці; \*\*\*частоти визначено зі спектрограми, люб'язно наданої автором (O. F. Nielsen) роботи [15], температура кімнатна; п — плече.

трапляють в область ґраткових коливань і сильно з ними взаємодіють.

В ІЧ спектрі Суд при температурі 300 К в області коливань ґратки ( $\nu < 165 \text{ см}^{-1}$ ) також спо-

стерігається менша кількість смуг, ніж це передбачено теоретико-груповим аналізом [16]. Однак при температурі 7 К у спектрі ІЧ поглинання Суд проявляються як мінімум 37 смуг з надзвичайно

Таблиця 4  
Параметри низькочастотних смуг у коливальному спектрі полікристалічного Urd

Раманівське розсіяння					ІЧ поглинання					
Дана робота, 300 К			[11], 307 К		$\nu, \text{см}^{-1}$					
$\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu/2, \text{см}^{-1}$	$I, \text{в. о.}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$I, \text{в. о.}$	[14]*		[13]*		[17]*, 297 К	[15]**
					300 К	80 К	293 К	98 К		
—	—	—	—	—	27	24	—	—	—	22
31,7	7,5	73,0	—	—	29	31	—	—	—	34
—	—	—	—	—	38	36	—	33	—	—
42,6	4,2	73,0	—	—	42	43	45	—	42,6	43
50,0 (п)	—	14,5	—	—	49	47	—	44	—	51 (п)
59,3	27,5	100	60	4	57	56	—	54	—	57 (п)
63,5 (п)	—	11,5	—	—	65	63	65**	66	64,5	64
72,1 (п)	—	9,0	—	—	78	83	—	—	74,9	75
80,8	3,7	13,5	—	—	81	—	—	—	82,0	82
89,7 (п)	—	5,5	—	—	92	—	—	—	—	—
96,8	14,0	51,0	95	2	99; 100	100	98	101	99,3	99
—	—	—	—	—	105	105; 114	—	—	—	—
117,5	20,0	73,0	120	2	119	120	—	—	120,0	120
123,4 (п)	—	12,0	—	—	—	123	—	—	—	—
—	—	—	—	—	131	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	136	135	134	—	135,0	137
152,2	—	1,8	—	—	140	140	—	140	—	—
—	—	—	—	—	160	163; 167	160**	—	—	—
—	—	—	—	—	—	171	—	—	—	—
—	—	—	—	—	174	179	—	—	—	178 (п)
—	—	—	194	—	192	190	192	194	—	193
—	—	—	—	—	196	198	—	—	—	—

П р и м і т к а. \*Порошок у поліетиленовій таблетці; \*\*частоти визначено зі спектрограми, наведеної в цій роботі; \*\*\*частоти визначено з спектрограми, люб'язно наданої автором (О. F. Nielsen) роботи [15], температура кімнатна; п — плече.

малою напівшириною [17]. Одним з можливих пояснень цього вельми цікавого факту є, на наш погляд, інверсне розщеплення частот, викликане інверсією аміногрупи Cud та (або) інтерконверсією рибози [18].

Urd. Отримані характеристики смуг коливань у низькочастотному Раманівському спектрі Urd (рисунки), зокрема, частоти та відносні інтенсивності добре узгоджуються з наведеними в роботі [11] (табл. 4) та суттєво їх доповнюють. Найінтенсивнішими в спектрі є смуги на частотах 59,3; 31,7 та 42,6  $\text{см}^{-1}$ . Вперше зареєстровано дев'ять смуг, які раніше не спостерігалися [11] через близькість до збуджуючої лінії (смуги при 31,7 та 42,6  $\text{см}^{-1}$ ) або

ж до значно сильніших смуг (50,0; 63,5; 72,1; 89,7 та 123,4  $\text{см}^{-1}$ ), а також через слабку інтенсивність (80,8 та 152,2  $\text{см}^{-1}$ ).

Найбільш високочастотним гратковим, згідно з оцінками, зробленими в роботі [13], повинно бути коливання з частотою 123,4  $\text{см}^{-1}$ . Граткові коливання  $m^1\text{Urd}$  та  $\text{Urd}$  розташовуються в одному й тому ж частотному діапазоні, причому, як видно з даних ІЧ поглинання Urd [13—15] (табл. 4), внутрішньомолекулярні коливання сильно перекриваються. Проте відсутність даних щодо інтерпретації низькочастотних внутрішньомолекулярних коливань Urd не дозволяє виокремити серед зареєстрованих смуг власне граткові коливання.

Таблиця 5  
 Параметри низькочастотних смуг у коливальному спектрі полікристалічного dThd

Раманівське розсіяння			ІЧ поглинання	
Дана робота*, 300 К			[13]**	
$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu/2$ , $\text{cm}^{-1}$	$I$ , в. о.	293 К	98 К
26,3	1,8	28,5	—	—
—	—	—	36	38
40,3	1,8	9,0	40	42
43,5	2,9	7,5	—	45
49,7	3,7	11,0	—	—
57,2	3,7	16,5	—	58
66,6	3,4	8,0	—	—
79,1	5,8	100	74	77
—	—	—	—	84
85,4 (п)	—	3,5	84	87
—	—	—	—	93
98,5	8,9	29,0	100	111
103,5 (п)	—	3,0	—	—
122,2	11,0	38,0	—	—
164,8 (п)	—	0,5	—	—
184,8	6,0	1,5	—	192
200,2	12,0	1,0	200	208

П р и м і т к а. \*Усі смуги коливань отримано вперше; \*\*порошок у поліетиленовій таблетці; п — плече.

Смугу з відносно невеликою інтенсивністю  $117,5 \text{ cm}^{-1}$  можна, мабуть, віднести до розтягування—стискування міжмолекулярних Н-зв'язків.

Інтенсивне найнижкочастотніше коливання при  $31,7 \text{ cm}^{-1}$  має ту ж саму лібраційну природу, що й аналогічні смуги в спектрах інших нуклеозидів.

dThd. Низькочастотний Раманівський спектр dThd отримано нами вперше. В ньому зареєстровано 14 смуг коливань (рисунок, табл. 5) з 21 коливання оптичного типу, які дозволені у Раманівському спектрі правилами відбору. Найбільш інтенсивні смуги спостерігаються на частотах 79,0; 122,2; 98,5 та  $26,3 \text{ cm}^{-1}$ . При цьому моди 26,3; 49,7; 66,6; 103,5 та  $122,2 \text{ cm}^{-1}$  не фіксуються в ІЧ спектрі dThd [13] (табл. 5). Це дозволяє приписати їм симетрію типу А.

Верхня межа ґраткового спектра дезокситимідину, за [13], лежить при  $148 \text{ cm}^{-1}$ . Однак сильна взаємодія ґраткових коливань з низькочастотними внутрішньомолекулярними коливаннями dThd не дозволяє виокремити серед спостережених смуг

ґраткові без розрахунку фононного спектра кристалу. За аналогією з віднесенням ліній у Раманівському спектрі m<sup>1</sup>Thy можна попередньо інтерпретувати смуги при 98,5 та  $103,5 \text{ cm}^{-1}$  як такі, що відповідають розтягуванню—стискуванню міжмолекулярних Н-зв'язків.

Інтенсивне найнижкочастотніше коливання при  $26,3 \text{ cm}^{-1}$  має ту ж саму природу, що й аналогічні смуги в спектрах інших нуклеозидів.

Таким чином, викладені вище результати щодо інтерпретації самої низькочастотної добротної моди, яка спостерігається в Раманівських спектрах нуклеозидів, як колективної лібрації нуклеотидних основ відносно глікозидного зв'язку, проливають світло на походження аналогічної моди в Раманівських спектрах ДНК при  $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$  [5]. На наш погляд, ця мода є не що інше, як колективне повздожне коливання оптичного типу, що являє собою лібрації основ відносно глікозидних зв'язків. Окрім того, отримано переконливе експериментальне підтвердження стосовно зв'язку цієї моди (особливо її інтенсивності і добротності) з стекінгом

нуклеотидних основ — у кристалах піримідинових нуклеозидів, де стекинг між сусідніми основами відсутній, ця мода, на відміну від їхніх пуринових аналогів, є дифузною і не такою інтенсивною.

Нарешті, характерною ознакою ДНК як динамічної системи є сильний міжмодовий зв'язок між низькочастотними коливаннями, що мають внутрішньоланцюгове походження, з міжланцюговими коливаннями, зумовленими наявністю комплементарних Н-зв'язків та стекингу. Очевидно, така ситуація є функціонально значущою і визначає необхідні [20] умови для існування в ДНК солітонів, відповідальних за перенесення без помітного затухання на великі відстані вздовж макромолекули сигналів далекодії [21].

Насамкінець автори висловлюють щирю подяку проф. О. Ф. Нільсену (O. F. Nielsen) за люб'язно надані спектрограми ІЧ спектрів полікристалів рибонуклеозидів.

D. M. Hovorun, Ya. R. Mishchuk, Ye. P. Yurenko

Low-frequency Raman spectra of polycrystalline ribonucleosides

Summary

Firstly obtained low-frequency Raman spectra of all four canonical ribonucleosides — adenosine, guanosine, uridine and thymidine — and desoxythymidine in the polycrystalline state at room temperature are presented. On the basis of the data obtained the conclusion is made about the nature of low-frequency vibrational mode of DNA Raman spectrum, with the frequency about 20 cm<sup>-1</sup>.

Д. Н. Говорун, Я. Р. Мищук, Е. П. Юренко

Низькочастотные Рамановские спектры поликристаллических рибонуклеозидов

Резюме

Представлены впервые полученные низкочастотные Рамановские спектры всех четырех канонических рибонуклеозидов — аденозина, гуанозина, уридина и цитидина, а также дезоксицитидина в поликристаллическом состоянии при комнатной температуре. На основе полученных данных сделан вывод о происхождении низкочастотной колебательной моды ДНК, наблюдаемой в ее Рамановском спектре на частоте ~ 20 см<sup>-1</sup>.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Sinden R. R. DNA structure and function.—London: Acad. press, 1994.—398 p.
2. Calladine C. R., Drew H. R. Understanding DNA. The molecule and how it works.—San Diego; Toronto: Acad. press, 1997.—283 p.
3. Dynamics and the problem of recognition in biological macromolecules / Eds O. Jardetzky, J.-F. Lefevre.—New York; London: Plenum press, 1996.—311 p.
4. Говорун Д. Н., Мищук Я. Р., Желтовский Н. В. К вопросу о природе низкочастотных спектров комбинационного рассеяния света биополимеров // Биополимеры и клетка.—1990.—6, № 4.—С. 79—83.
5. Urabe H., Tomimaga Y. Low-lying collective modes of DNA double helix by Raman spectroscopy // Biopolymers.—1982.—21, N 12.—P. 2477—2481.

6. Говорун Д. Н., Мищук Я. Р., Желтовский Н. В. Низкочастотные фононные спектры комбинационного рассеяния света компонентов нуклеиновых кислот: пириимидиновые основания // Биополимеры и клетка.—1990.—6, № 3.—С. 31—39.
7. Говорун Д. Н., Мищук Я. Р., Желтовский Н. В. Низкочастотные фононные спектры комбинационного рассеяния света компонентов нуклеиновых кислот: пуриновые основания // Биополимеры и клетка.—1990.—6, № 3.—С. 24—31.
8. Говорун Д. Н., Мищук Я. Р., Желтовский Н. В. Низкочастотные спектры КР некоторых метилзамещенных компонентов нуклеиновых кислот: 1-метилпроизводные пириимидиновых оснований // Биополимеры и клетка.—1991.—7, № 1.—С. 55—62.
9. Говорун Д. Н., Мищук Я. Р., Желтовский Н. В. Низкочастотные спектры КР некоторых метилзамещенных компонентов нуклеиновых кислот: 9-метилпроизводные пуриновых оснований // Биополимеры и клетка.—1991.—7, № 2.—С. 5—8.
10. Говорун Д. М., Данчук В. Д., Мищук Я. Р., Кондратюк І. В., Желтовський М. В. Про неплоскоцильність та дипольну нестійкість канонічних нуклеотидних основ, метильованих по глікозидному азоту // Доповіді НАН України.—1995.—№ 6.—С. 117—119.
11. Lord R. C., Thomas G. J. Raman spectral studies of nucleic acids and related molecules. 1. Ribonucleic acid derivatives // Spectrochim. acta.—1967.—23A, N 9.—P. 2551—2591.
12. Espinosa-Muller A. W., Bravo Nunez A. R. Extended force field method and statistical mechanical model applied to large polyatomic molecules. Part 1. Adenosine // J. Mol. Struct.—1984.—110, N 3.—P. 341—347.
13. Малеев В. Я., Станевич А. Е. Длинноволновые инфракрасные спектры поглощения кристаллов нуклеозидов // Оптика и спектроскопия.—1968.—25, № 1.—С. 72—76.
14. Berreby L., Freymann R. Donnees preliminaires sur l'etude de la liaison hydrogene dans les bases azotees et les nucleosides par cryospectroscopie dans l'infrarouge lointain // C. r. Acad. Sci.—1971.—272B, N 13.—P. 111—114.
15. Nielsen O. F., Lund P.-A., Praestgaard E. Low frequency vibrations of some mononucleosides in aqueous solution // J. Raman Spectrosc.—1980.—9, N 5.—P. 286—290.
16. 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.
17. Beetz C. P., Ascarelli G. The low frequency vibrations of the nucleosides: uridine, cytidine and inosine. Determination of vibrations associated with the ribose ring // Spectrochim. acta.—1980.—36A, N 6.—P. 525—534.
18. Говорун Д. М. Як структурна мінливість азотистих основ відбивається на макроскопічних властивостях їхніх кристалів // Биополимеры и клетка.—1998.—14, № 5.—С. 419—427.
19. Мищук Я. Р., Говорун Д. М. Взаємозалежні внутрішньомолекулярні водневі зв'язки в цитидині і дезоксицитидині та їхня стереохімічна нежорсткість // Доповіді НАН України.—1999.—№ 5.—С. 193—199.
20. Єремко О. О. Самоузгоджені стани квазічастинок та деформації ґратки в одновимірних молекулярних системах: Автореф. дис. ... д-ра фіз.-мат. наук.—Київ: ІТФ ім. М. М. Боголюбова НАН України, 1996.—45 с.
21. Говорун Д. М., Мищук Я. Р. Далекодія в ДНК: нові модельні уявлення і підходи // Доповіді НАН України.—1999.—№ 7.—С. 161—165.

УДК 577.3

Надійшла до редакції 21.03.01