

# Конформационная структура молекул аденозина, изолированных в низкотемпературных матрицах Ar

А.Ю. Иванов, Ю.В. Рубин, С.А. Егупов, Л.Ф. Белоус, В.А. Карачевцев

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: ivanov@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 10 июня 2015 г., опубликована онлайн 25 сентября 2015 г.

В инфракрасном диапазоне  $3800\text{--}400\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $0,3\text{ см}^{-1}$  получены ИК фурье-спектры молекул аденозина (Ado), изолированных в низкотемпературных матрицах Ar. Квантово-механическими методами MP2 и DFT/B3LYP проведены расчеты заселенности основных структурных изомеров Ado. Показано, что Ado выдерживает длительное испарение при температуре 465 К без термического разложения. Установлены структуры пяти основных конформеров, которые фиксируются в Ar матрицах при 6 К. Обнаружены анти-конформеры Ado с внутримолекулярной водородной связью O2'H–N3. Заселенность этих анти-конформеров более чем в полтора раза превышает заселенность син-конформеров с внутримолекулярной водородной связью O5'H–N3. В низкотемпературных матрицах большинство доминантных конформеров фиксируется с C2'-эндо структурой рибозного кольца. Подобно 2'-дезоксиаденозину (dA), конформеры Ado с внутримолекулярными водородными связями O3'H–O5' или O5'H–O3' не были обнаружены.

У діапазоні  $3800\text{--}400\text{ см}^{-1}$  з розділенням  $0,3\text{ см}^{-1}$  отримані ІЧ фур'є-спектри молекул аденозину (Ado), ізольованих у низькотемпературних матрицях Ar. Квантово-механічними методами MP2 та DFT/B3LYP проведено розрахунки основних структурних ізомерів Ado. Показано, що Ado витримує тривале випаровування при температурі 465 К без термічного розкладу. Встановлено структури п'яти основних конформерів, які фіксуються у Ar матрицях при 6 К. Виявлено анти-конформери Ado з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком O2'H–N3. Заселеність цих анти-конформерів Ado більш ніж у півтори рази перевищує заселеність син-конформерів з внутрішньомолекулярним водневим зв'язком O5'H–N3. У низькотемпературних матрицях більшість доміантних конформерів фіксується з C2'-ендо структурою рибозного кільця. Подібно 2'-дезоксиаденозину (dA), конформери Ado з внутрішньомолекулярними водневими зв'язками O3'H–O5' або O5'H–O3' не було виявлено.

PACS: **33.15.–e** Свойства молекул;  
33.20.Ea Инфракрасные спектры.

Ключевые слова: нуклеозиды, аденозин, матричная изоляция, ИК фурье-спектроскопия.

## 1. Введение

Информация о структурных свойствах составных частей ДНК и РНК (нуклеозидов и нуклеотидов) в изолированном состоянии важна для изучения этих полинуклеотидных молекул в различном внешнем окружении [1]. Современные экспериментальные методы инфракрасной мультифотонной диссоциации (IRMPD), резонансно усиленной двухфотонной ионизации (R2PI) и матричной изоляции позволяют изучать как ионизированные [2,3], так и нейтральные формы нуклеозидов [4–6] в изолированном состоянии. Нуклеозиды являются термически нестабильными молекулами, поэтому

для перевода молекул в газовую фазу в методе IRMPD применяют электроспрей, а в R2PI — лазерное испарение. Однако с помощью усовершенствованного узла испарения [7] и длительного накопления молекул в низкотемпературных матрицах можно регистрировать ИК фурье-спектры изолированных нуклеозидов. Ранее нами были получены низкотемпературные ИК фурье-спектры таких нуклеозидов, как тимидин, 2'-дезоксиринидин [7–10], уридин [11], 2'-дезоксиаденозин (dA) [12]. В данной работе исследована конформационная структура молекулы эндогенного пуринового нуклеозид аденозина (Ado), который является структурной единицей РНК. Наличие гидроксильных групп сахар-

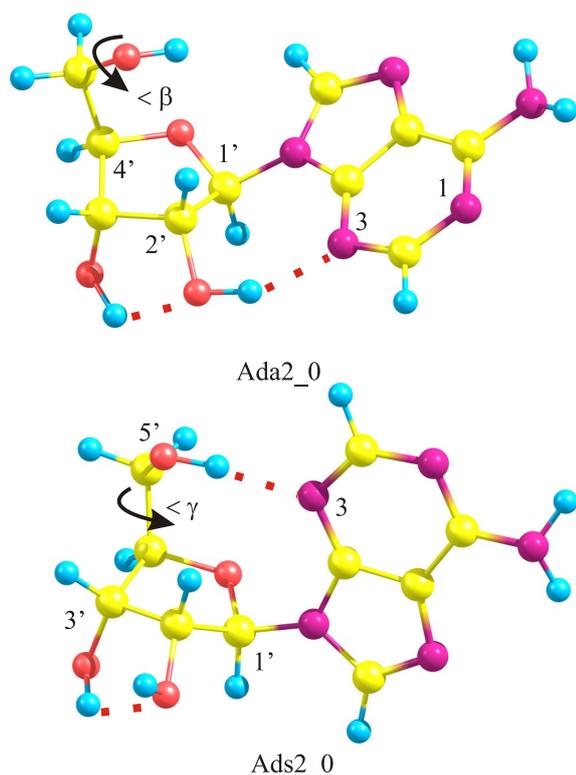


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Молекулярная структура и нумерация атомов двух наиболее заселенных анти- и син-конформеров Ado. Пунктиром показаны внутримолекулярные водородные связи.

ного кольца (O2'N) отличает молекулы РНК от ДНК и может быть основным фактором, определяющим многообразие функций РНК [13]. Группа O2'N в молекуле Ado (рис. 1) позволяет формировать дополнительные внутримолекулярные водородные связи. Квантово-механические расчеты [14] показывают, что в молекулах Ado увеличено число конформеров по сравнению с dA [15]. Быстрое охлаждение молекул в методе матричной изоляции позволяет фиксировать наиболее выгодные энергетически конформеры. Благодаря высокой разрешающей способности метод матричной изоляции является эффективным инструментом для определения групп, участвующих во внутримолекулярных водородных связях. Во многих случаях полосы поглощения OH и NH групп, участвующих во внутримолекулярной водородной связи, однозначно характеризуют молекулярную структуру. Для поиска нужной структуры проводят сравнение расчетных и экспериментальных колебательных спектров. В данном исследовании для уменьшения рассогласования между расчетными и экспериментальными частотами колебательного спектра использована полиномиальная коррекция с применением метода наименьших квадратов [16].

## 2. Экспериментальные и расчетные методы

Описание особенностей низкотемпературного эксперимента приведено в работах [7–12,17,18]. ИК фурье-спектры Ado были получены в диапазоне 3800–400  $\text{cm}^{-1}$  с аподизированным разрешением 0,3  $\text{cm}^{-1}$ . Низкотемпературные кварцевые микровесы [18] измеряли молекулярные потоки вещества (Sigma) и инертного газа (Ar, чистота больше 99,99%). Для удаления сорбированной воды вещество отжигалось в вакууме при температуре 100–120 °С. Испарение Ado из ячейки Кнудсена проходило при температуре 465 К. Одновременная конденсация молекулярных потоков вещества и инертного газа формировала матрицу на плоском медном зеркале при температуре 6 К. Фрагменты ранее полученных ИК фурье-спектров аденина [19] и dA [12] использованы для сравнения со спектрами Ado. Аппроксимация спектральных полос поглощения с помощью программы «Fityk» [20] применялась для измерения их интегральных интенсивностей.

Для квантово-химических расчетов были использованы программы Gaussian 09 [31], а также программы Firefly (версия 8.0) [21], которая частично использует код программы GAMESS (US) [22]. Часть расчетов выполнялась на персональной рабочей станции, а основной их объем — на объединенном Грид-кластере Института монокристаллов, Института сцинтилляционных материалов НАН Украины и Грид-кластере ФТИНТ им. Б.И. Веркина НАН Украины и виртуальной организации Gaussian польского грид. Для оптимизации молекулярных структур использован метод теории возмущений MP2 и метод теории функционала плотности DFT/B3LYP с базисными наборами cc-pVDZ и 6-311++G(df,pd) соответственно. Конформации с анти-структурой рибозного кольца [1] и с син-структурой [1] обозначены как: Adan\_x и Adsn\_x, где «n» указывает на конформацию рибозы (2 - C2'-endo или 3 - C3'-endo), а x представляет номера, упорядоченные по возрастанию относительной энергии конформеров. Для повышения точности расчета энергий молекулярных структур метод DFT использован в сочетании с эмпирической дисперсионной коррекцией D3 и D3(BJ) [23,24]. Кроме того, ранее мы показали, что применение D3(BJ) улучшает согласование расчетных и экспериментальных частот полос поглощения  $\nu\text{OH}$ ,  $\nu\text{NH}$  валентных колебаний нуклеозидов [12]. Для дальнейшего уменьшения рассогласования между расчетными и экспериментальными частотами также использован метод полиномиальной коррекции [16,19]. Сравнение эксперимента и расчетов проводили с помощью синтеза спектров поглощения программой SYNSPEC [25].

### 3. Результаты и обсуждение

Температура испарения Ado (465 К) существенно превышает температуру испарения других нуклеозидов: 420 К для тимидина и 2-дезоксисуридина [7–10], 440 К для dA [12]. Во всех этих экспериментах и в данной работе температуры испарения были существенно ниже соответствующих температур плавления. Например, температура плавления Ado составляет 510 К [26]. Следовательно, при температуре 465 К происходит сублимация Ado. Надежный контроль термического разрушения гликозидной связи в нуклеозиде можно осуществить по мониторингу полос поглощения соответствующего основания. Спектральные полосы оснований нуклеиновых кислот в инертных матрицах заметно уже, чем полосы поглощения конформационно-подвижных нуклеозидов [8]. Сравнение ИК спектров аденина и аденозина показывает, что узкие полосы поглощения валентных колебаний N9H и NH<sub>2</sub> группы аденина полностью отсутствуют в спектре Ado (рис. 2). Это факт согласуется с результатами исследований методами гравиметрии и дифференциального термоанализа, которые показывают, что термодеструкция Ado начинается при температурах, больших 510–512 К [26].

Известно, что конформационное равновесие газовой фазы нуклеозидов может существенно измениться при фиксации в матрице [9,10]. В процессе замораживания низкобарьерные конформеры переходят в более энергетически выгодные структуры. Для температуры матрицы 10–12 К критической является высота барьера около 8 кДж/моль [27–29]. Несмотря на взаимную фиксацию кольца рибозы и основания внутримолекулярными водородными связями, некоторые фрагменты конформеров Ada2\_0 и Ads2\_0 (рис. 1) являются под-

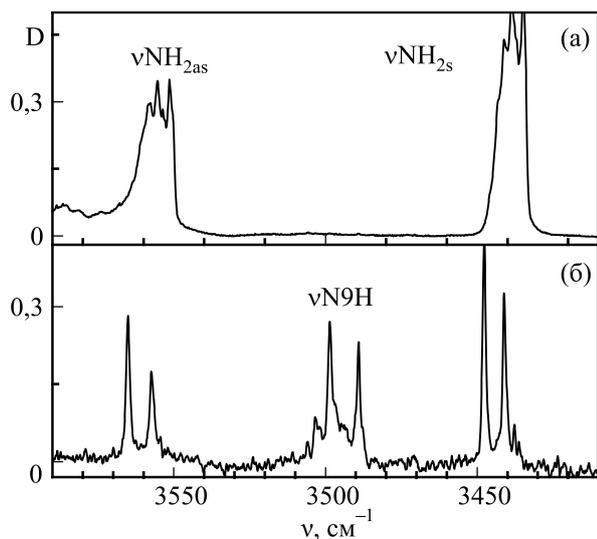


Рис. 2. Сравнение колебательных спектров аденозина (Ado) и аденина в области валентных колебаний νNH: Ado в Ar матрице ( $T = 8$  К, отношение матрица/образец  $M/S = 700$ ) (а); аденин в Ar матрице ( $T = 12$  К,  $M/S = 800$ ) (б).

вижными и могут формировать дополнительные структуры. Для оценки их устойчивости при замораживании были проведены расчеты оценки высоты барьеров методами MP2 и DFT. Для конформации Ada2\_0 (рис. 1) вращение гидроксиметильной группы ( $\langle \gamma \rangle$ ) и O5'H группы ( $\langle \beta \rangle$ ) формирует подмножество анти-конформеров Ada2\_1–Ada2\_4 (рис. 3). Благодаря незначительному барьеру (высота около 3 кДж/моль) при замораживании Ada2\_1 должна полностью перейти в основную структуру Ada2\_0 (рис. 3(а)). У конформации Ada2\_3 прямой переход в Ada2\_0 затруднен барьером, высота которого превышает 12 кДж/моль (рис. 3(а)). Из этого следует, что при температуре холодного зеркала 6 К переход Ada2\_3 в Ada2\_0 может происходить только через конформацию Ada2\_1. Очевидно, такой не прямой переход является более медленным процессом. Можно предположить, что при суммарной высоте барьеров  $\geq 8$  кДж/моль при быстром охлаждении молекулы конформация Ada2\_3 могла бы частично зафиксироваться в матрице как Ada2\_1. Однако высота барьера между ними заметно меньше 3 кДж/моль (рис. 3(а)). Поэтому присутствие конфор-

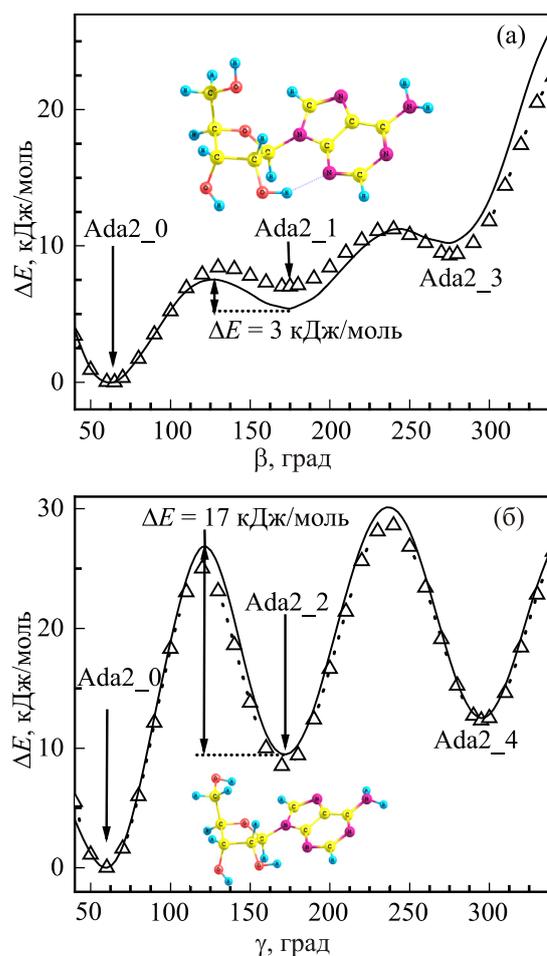


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Энергетические профили подмножества анти-конформеров Ado, рассчитанные методами MP2/cc-pVDZ (сплошная линия), DFT/B3LYP/cc-pVDZ (символьная линия) для торсионных углов  $\beta$  (а) и  $\gamma$  (б).

мера Ada2\_3 в матрице можно не рассматривать. При изменении угла  $\gamma$  возникают существенно более высокие барьеры между структурами (рис. 3(б)). Например, высота барьера между Ada2\_2 и Ada2\_0 или между Ada2\_4 и Ada2\_0 превышает 15 кДж/моль (рис. 3(б)). Следовательно, обе конформации Ada2\_2 и Ada2\_4 могут быть зафиксированы в матрице при 6 К. Конформация Ada2\_4 демонстрирует заметный проигрыш Ada2\_2 в энергии (рис. 3(б)) и далее не рассматривалась.

Сахарное фуранозное кольцо нуклеозидов в основном находится в двух конформациях: C2'-эндо и C3'-эндо [1], где эндо-атом смещен из плоскости кольца в ту же сторону, что и атом C5' (рис. 1). Для Ada2\_0 конформации переход сахарного кольца из C2'-эндо в C3'-эндо структуру приводит к существенному проигрышу в энергии (рис. 4(а)). Кроме того, барьер обратного перехода значительно меньше 8 кДж/моль (рис. 4(а)). Для Ada2\_1 конформации барьер обратного перехода заметно выше (рис. 4(б)). Однако C3'-эндо структура Ada2\_1 с разорванной внутримолекулярной водородной связью O2'H-N3 также является энергетически невыгодной (рис. 4(б)). Отметим, что изломы кривых на графиках (рис. 4) связаны с резким поворо-

том пуринового кольца. Исходя из сказанного выше, при анализе спектральных данных присутствием анти-конформеров с C3'-эндо структурой сахарного кольца в матрицах можно пренебречь.

Подмножество син-конформеров Ado формирует взаимный поворот групп O2'H, O3'H и переход сахарного кольца из конформации C2'-эндо в C3'-эндо. Конформация Ads2\_0 имеет C2'-эндо структуру сахарного кольца и внутримолекулярные водородные связи O5'H-N3 и O3'H-O2' (рис. 1). Отметим, что именно такой разворот группы O3'H показывает рентгеноструктурный анализ [30]. У конформации Ads2\_1 группы O2'H и O3'H повернуты и формируют внутримолекулярную водородную связь O2'H-O3'. Для конформации Ads2\_0 переход из C2'-эндо в C3'-эндо структуру демонстрирует резкий излом кривой энергетического профиля (рис. 5(а)). Это связано с разрывом внутримолекулярной водородной связи O3'H-O2' и образованием водородной связи O2'H-O3'. Следовательно, далее нужно рассматривать устойчивость C3'-эндо структуры Ads3\_0 по отношению к Ads2\_1. В отличие от расчета методом DFT, расчет методом MP2 демонстрирует достаточно высокий барьер обратного перехода из

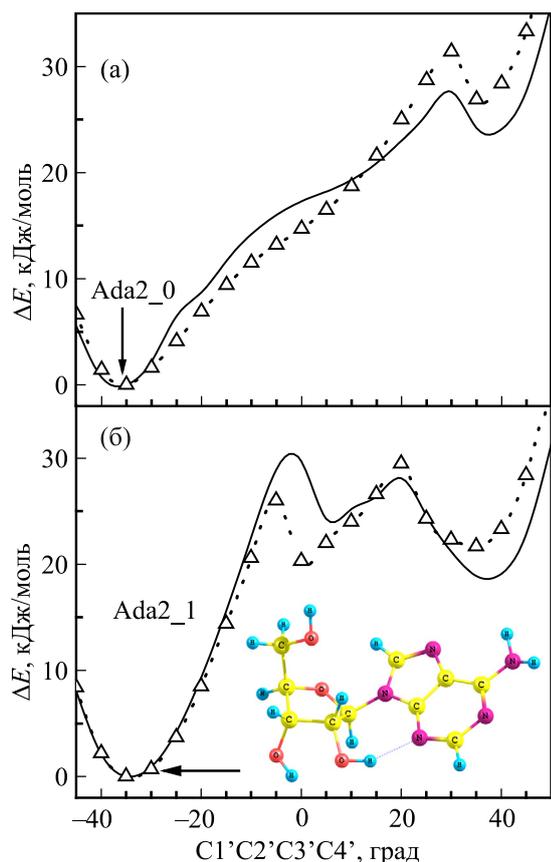


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Энергетические профили подмножества анти-конформеров Ado, рассчитанные методами MP2/сс-pVDZ (сплошная линия), DFT/B3LYP/сс-pVDZ (символьная линия) для торсионного угла C1'C2'C3'C4' конформеров Ada2\_0 (а) и Ada2\_1 (б).

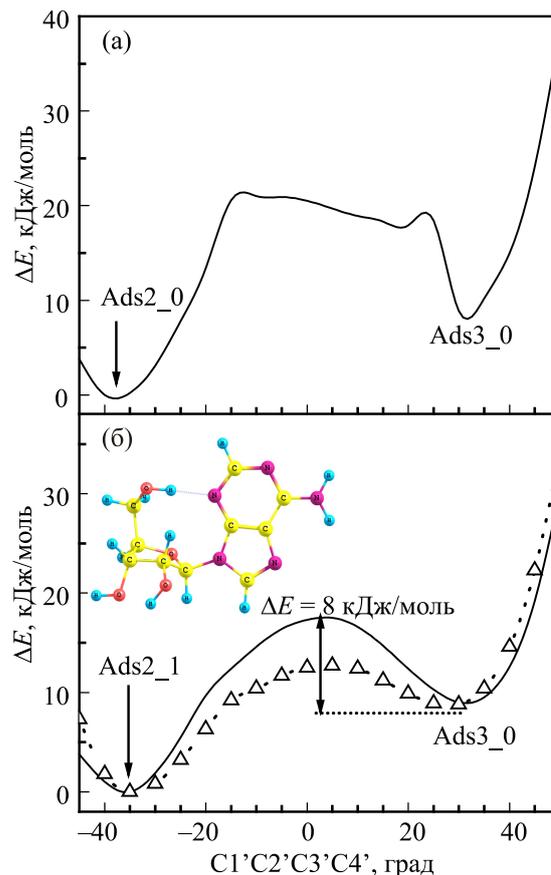


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Энергетические профили подмножества син-конформеров Ado, рассчитанные методами MP2/сс-pVDZ (сплошная линия), DFT/B3LYP/сс-pVDZ (символьная линия) для торсионного угла C1'C2'C3'C4' конформеров Ads2\_0 (а) и Ads2\_1 (б).

Ads3\_0 в Ads2\_1 (рис. 5(б)). Поэтому можно предположить, что Ads3\_0 фиксируется в матрице при 6 К. Кроме того, конформации со структурой рибозного кольца C3'-эндо могут быть стабилизированы внутримолекулярными водородными связями O3'H-O5' или O5'H-O3'. Ранее мы регистрировали характеристические полосы поглощения подобных конформаций в спектрах 2-дезоксигуанидина в диапазоне 3620–3590 см<sup>-1</sup> [10]. Однако в спектрах Ado такие полосы поглощения не были обнаружены.

На основе проведенного выше анализа шесть конформаций (из 8 отмеченных на рис. (3)–(5)) были выбраны для более детального расчета относительных и свободных энергий (табл. 1). Расчеты электронных энергий показывают энергетический выигрыш син-конформера Ads2\_0 (табл. 1). С учетом свободной энергии этот конформер остается наиболее заселенным и при комнатной температуре (табл. 1). Однако при повышении температуры конформационное равновесие газовой фазы заметно сдвигается в сторону анти-конформеров (табл. 1). При температуре испарения 465 К наиболее заселенным становится анти-конформер Ada2\_0 (табл. 1). Похожий температурный сдвиг конформационного равновесия для Ado демонстрируют и другие расчеты [15].

В таблице 2 представлены частоты и интенсивности колебаний пяти наиболее энергетически выгодных конформеров, которые сохраняются при замораживании в матрицу. Для согласования расчетных и экспериментальных частот был использован метод полино-

миальной коррекции в сочетании с методом наименьших квадратов, ранее показавший хорошие результаты [16]. В относительно узком спектральном интервале 3400–3670 см<sup>-1</sup> для эффективной коррекции достаточно полинома нулевой степени. В данном случае корректирующая константа определялась методом наименьших квадратов для валентных колебаний νOH, νNH каждого конформера. Усредненная величина корректирующего множителя (0,951) была использована для масштабирования расчетных частот (табл. 2) в спектральной области 3670–3100 см<sup>-1</sup>, наиболее четко характеризующей конформационную структуру нуклеозидов. Отметим, что экспериментальные спектры Ado и dA очень похожи (рис. 6). У этих молекул симметричные и асимметричные колебания NH<sub>2</sub> группы имеют практически одинаковые частоты и интенсивности (рис. 6). Однако отнесение колебаний для OH групп существенно различается. В спектрах dA наиболее высокочастотная полоса поглощения относится к свободной группе O5'H [12]. Напротив, в спектрах Ado наиболее высокочастотными являются полосы поглощения групп O3'H, O2'H в син-конформациях (табл. 2). У этих групп атомы кислорода являются акцепторами протона во внутримолекулярных водородных связях O3'H-O2' или O2'H-O3'. Группа O5'H поглощает в этой области только у конформации Ada2\_1 (табл. 2), которая не фиксируется в Ag матрице. Внутримолекулярные водородные связи O3'H-O2', O2'H-O3' понижают частоты валентных колебаний.

Таблица 1. Полные (*E*, атом. ед.<sup>A</sup>), относительные энергии ( $\Delta E$ ,  $\Delta G^*$ , кДж/моль) и заселенности в газовой фазе основных конформеров Ado, рассчитанные методами MP2 и DFT

Конформер Метод расчета	Ada2_0	Ada2_1	Ada2_2	Ads2_0	Ads2_1	Ads3_0
<i>E</i>	2,89	7,09	8,14	-963,932217	1,05	9,72
$\Delta E$				0		
DFT/6-311++G(df,pd)						
<i>E</i>	0,26	5,78	9,72	-960,903471	1,58	10,51
$\Delta E$				0		
MP2/cc-pVDZ						
<i>E</i>	3,34	5,50	10,25	-961,650492	3,03	10,83
$\Delta E$				0		
MP2/6-311++G(df,pd)						
$\Delta G$ (298 K)	0,25	1,5	6,41	0	2,78	7,17
Заселенность (%) в газовой фазе (298 K)	30	18	3	33	11	2
$\Delta G$ (465 K)	0	1,03	6,14	1,59	3,80	6,97
Заселенность (%) в газовой фазе (465 K)	29	23	6	20	11	5
Заселенность (%) в Ag матрице	58**	0	6	20	11	5

Примечание: <sup>A</sup> — атом. ед. энергии = 27,2116 электрон-вольт. \* — для расчета  $\Delta G$  использовались величины  $\Delta E$ , полученные методом MP2/6-311++G(df,pd), а также расчеты частот методом DFT/6-311++G(df,pd). \*\* — заселенность Ada2\_0 увеличена на 6% из-за перехода Ada2\_3 → Ada2\_1 → Ada2\_0.

Таблица 2. Экспериментальные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) и интенсивности полос поглощения диапазона валентных колебаний  $\nu\text{OH}$ ,  $\nu\text{NH}$  в матрицах Ar, а также частоты и интенсивности колебаний основных конформеров Ado, рассчитанные методом DFT/B3LYP/6-311++G(df,pd)\*.

Конформер	Ada2_0		Ada2_2		Ads2_0		Ads2_1		Ads3_0		Агматрица	
	$\nu, \text{см}^{-1}$	$I_c$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$I_c$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$I_c$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$I_c$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$I_c$	Ar	$I_e$
$\nu\text{O}3'\text{H}$							3674	66,3 7,3	3683	69,3 3,5	3664	1,03
$\nu\text{O}2'\text{H}$					3672	64,8 13,0						
$\nu\text{O}5'\text{H}$	3632	36,5 21,2	3630	38 2,3							3636	0,90
$\nu\text{O}3'\text{H}$ - водородная связь с $\text{O}2'$	3577	63,9 37,1	3572	61,7 3,7	3584	54,4 10,9					3587	1,6
$\nu\text{O}2'\text{H}$ - водородная связь с $\text{O}3'$							3578	85,1 9,4	3561	94,7 4,7		
$\nu\text{NH}_{2\text{as}}$	3560	66,5 38,6	3559	67,1 3,4	3561	65,7 13,1	3562	65,6 7,2	3560	64,7 3,2	3555	4,1
$\nu\text{NH}_{2\text{sym}}$	3434	119 69	3432	120 7,2	3434	115 23	3436	116 12,8	3433	110 5,5	3439	5,2
$\nu\text{O}2'\text{H}$ - водородная связь с $\text{N}3$	3269	872 506	3242	931 56					3355	807 40	3265	22,9
$\nu\text{O}5'\text{H}$ - водородная связь с $\text{N}3$					3274	1078 216	3230	1190 131				

Примечание:  $I_c$  — расчетные интенсивности км/моль.  $I_e$  — относительные экспериментальные интенсивности. \* — все расчетные частоты умножены на корректирующий коэффициент 0,951. Курсивом показаны расчетные интенсивности, нормированные на заселенность конформеров в Ar матрице.

$\text{O}3'\text{H}$  и  $\text{O}2'\text{H}$  на несколько десятков  $\text{см}^{-1}$  (табл. 2). Такое снижение частоты хорошо согласуется с расчетом (табл. 2). Так, у конформации Ads3\_0 частота колебания  $\nu\text{O}2'\text{H}$  совпадает с частотой колебания  $\nu\text{NH}_{2\text{as}}$  (табл. 2). Это совпадение частот объясняет более высокую интенсивность  $\nu\text{NH}_{2\text{a}}$  в сравнении с интенсивностью водородносвязанных  $\text{O}3'\text{H}$  и  $\text{O}2'\text{H}$  в экспериментальном спектре (табл. 2, рис. 6). В свою очередь такое соотношение интенсивностей подтверждает присутствие конформера Ads3\_0 в матрице.

Наибольший сдвиг частоты OH групп вызывают внутримолекулярные водородные связи  $\text{O}5'\text{H}-\text{N}3$  в син-конформациях, и  $\text{O}2'\text{H}-\text{N}3$  в анти-конформациях (табл. 2). Как и для спектров dA, применение D3(BJ) коррекции [23,24] в DFT/B3LYP методе позволило получить хорошее согласование расчетных и экспериментальных частот для этих OH групп (табл. 2). Эти внутримолекулярные водородные связи в син- и антиконформациях приводят к достаточно близкому сдвигу частот соответствующих OH групп (табл. 2). Суммарная полоса поглощения этих OH групп в экспериментальном спектре существенно шире подобной полосы в спектре dA (рис. 6).

Визуализация расчетных спектров была выполнена с учетом заселенности отдельных конформеров (табл. 1). Нормирование расчетных интенсивностей по заселенности конформеров и сравнение с экспериментальными интенсивностями позволяет оценить, что заселенность анти-конформеров примерно в 1,5–1,7 раза превышает заселенность син-конформеров (табл. 2). На визуальном уровне модельный спектр демонстрирует хорошую корреляцию с экспериментальным спектром (рис. 6).

#### 4. Выводы

Молекулы аденозина выдерживают длительное сублимационное испарение в вакууме при температуре 465 К без разрыва гликозидной связи. Установлены структуры пяти основных конформеров, которые фиксируются в Ar матрицах при 6 К.

По сравнению со структурой молекул dA, благодаря внутримолекулярной водородной связи  $\text{O}2'\text{H}-\text{N}3$ , значительно возрастает заселенность анти-конформеров Ado. При температуре испарения 465 К, заселенность этих конформеров более чем в полтора раза превышает за-

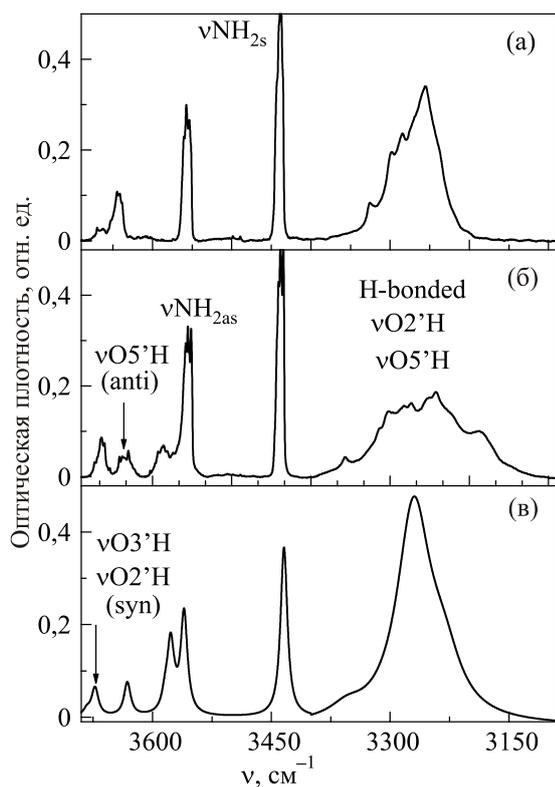


Рис. 6. Экспериментальные и расчетные колебательные спектры области валентных колебаний OH, NH dA и Ado: (а) dA в Ag матрице ( $T = 12$  К,  $M/S = 700$ ); (б) Ado в Ag матрице ( $T = 12$  К,  $M/S = 600$ ); (в) суммарный спектр конформеров Ada2\_0, Ada2\_2, Ads2\_0, Ads2\_1, Ads3\_0, рассчитанный методом DFT/B3LYP/6-311++G(df,pd) с коррекцией частот (множитель 0,951) и учетом заселенностей.

селенность син-конформеров с внутримолекулярной водородной связью O5'H–N3. Внутримолекулярные водородные связи O2'H–N3 и O5'H–N3 демонстрируют практически равный сдвиг частоты валентных колебаний OH групп Ado.

В Ag матрицах при 6 К подмножества син- и анти-конформеров в основном замораживаются с C2'-эндо структурой дезоксирибозного кольца. Так же как и для молекул dA, в матрицах отсутствуют конформеры Ado с внутримолекулярными водородными связями O3'H–O5' или O5'H–O3'.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национальной академии наук Украины (грант №0114U001070 и частично грант №15/15Н), а также Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант N 54.1/044). Авторы благодарят С.Г. Степаньяна за обсуждение работы и полезные советы, а также кластеры ИСМ, ФТИНТ НАН Украины и виртуальной организации Gaussian польского грид за предоставленные программы и машинное время.

1. W. Saenger, *Principles of Nucleic Acids Structure*, Springer-Verlag, New York (1984).
2. F. Schinle, P.E. Crider, M. Vonderach, P. Weis, O. Hampe and M. M. Kappes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 6640 (2013).
3. R.R. Wu, Bo Yang, G. Berden, J. Oomens, and M.T. Rodgers, *J. Phys. Chem. B* **119**, 2795 (2015).
4. E. Nir, Ch. Plutzer, K. Kleinermanns, and M. de Vries, *Eur. Phys. J. D* **20**, 317 (2002).
5. J.P. Simons, R.A. Jockusch, P. Carcabal, I. Hunig, R.T. Kroemer, N.A. Macleod, and L.C. Snoek, *Inter. Rev. Phys. Chem.* **24**, 489 (2005).
6. M.S. de Vries and P. Hobza, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 585 (2007).
7. A.Yu. Ivanov, S.A. Krasnokutski, and G.G. Sheina, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 1065 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 809 (2003)].
8. A.Yu. Ivanov, S.A. Krasnokutski, G. Sheina, and Yu.P. Blagoi, *Spectrochim. Acta A* **59**, 1959 (2003).
9. A.Yu. Ivanov and V.A. Karachevtsev, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 772 (2007) [*Low Temp. Phys.* **33**, 590 (2007)].
10. А.Ю. Иванов, *ФНТ* **34**, 962 (2008) [*Low Temp. Phys.* **34**, 762 (2008)].
11. A.Yu. Ivanov, *Fiz. Nizk. Temp.* **36**, 571 (2010) [*Low Temp. Phys.* **36**, 468 (2010)].
12. А.Ю. Иванов, *ФНТ* **40**, 727 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 565 (2014)].
13. P. Acharya and J. Chattopadhyaya, *J. Org. Chem.* **67**, 1852 (2002).
14. Р.О. Жураківський, Д.М. Говорун, *Біополімери і клітина* **23**, 45 (2007).
15. Р.О. Жураківський, Д.М. Говорун, *Ukrainica Bioorganica Acta* **2**, 44 (2007).
16. A.Yu. Ivanov, Yu.V. Rubin, S.A. Egupov, L.F. Belous, and V.A. Karachevtsev, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 704 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 546 (2013)].
17. A.Yu. Ivanov, A.M. Plokhotnichenko, E.D. Radchenko, G.G. Sheina, and Yu.P. Blagoi, *J. Mol. Struct.* **372**, 91 (1995).
18. A.Yu. Ivanov and A.M. Plokhotnichenko, *Instr. Experim. Techn.* **52**, 308 (2009).
19. А.Ю. Иванов, *ФНТ* **39**, 1405 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 1096 (2013)].
20. M. Wojdyr, *J. Appl. Cryst.* **43**, 1126 (2010).
21. A.A. Granovsky, Firefly, version 7.1G, <http://classic-chem.msu.su/gran/firefly/index.html>, (2009).
22. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, and J.A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
23. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
24. S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **32**, 1456 (2011).
25. K. Irikura, *Program SYNSPEC*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD20899, USA (1995).
26. Y. Tanaka, *Thermochemica Acta* **144**, 177 (1989).

27. A.J. Barnes, *J. Mol. Struct.* **113**, 161 (1984).
28. I.D. Reva, S.G. Stepanian, L. Adamowicz, and R. Fausto, *Chem. Phys. Lett.* **374**, 631 (2003).
29. S.G. Stepanian, A.Yu. Ivanov, D.A. Smyrnova, and L. Adamowicz, *J. Mol. Struct.* **1025**, 6 (2012).
30. T.F. Lai and R.E. Marsh, *Acta Cryst. B* **28**, 1982 (1972).
31. Gaussian 09, Revision A.02, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, 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, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT (2009).

## The conformational structure of adenosine molecules isolated in the low temperature Ar matrices

A.Yu. Ivanov, Yu.V. Rubin, S.A. Egupov, L.F. Belous, and V.A. Karachevtsev

The FTIR spectra of adenosine (Ado) molecules isolated in low temperature Ar matrices were obtained in the range of 3800–400  $\text{cm}^{-1}$  with resolution 0.3  $\text{cm}^{-1}$ . The populations of main structural isomers of Ado were estimated by using of the MP2 and DFT/B3LYP methods of quantum-mechanical calculations. It was shown that Ado may be evaporated over a long period at 465 K without thermodestruction. The structures of the five main Ado conformations were established. The Ado anti-conformers with intramolecular H-bond O2'H–N3 were found. The population of these Ado anti-conformers is more by a factor of 1.5 than syn-conformers intramolecular H-bond O5'H–N3. The majority of Ado dominant conformers are frozen in low temperature matrices with C2'-endo structure of the ribose ring. Like the 2''-deoxyadenosine (dA), the Ado conformers with the intramolecular H-bond O3'H–O5' or O5'H–O3' were not found.

PACS: **33.15.-e** Properties of molecules;  
33.20.Ea Infrared spectra.

Keywords: nucleosides, adenosine, matrix isolation, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy.