

Особенности конформационных структур 2'-дезоксиуридина, изолированных в низкотемпературных матрицах Ar и Kr

А.Ю. Иванов

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 14 марта 2008 г., после переработки 12 мая 2008 г.

С помощью низкотемпературной ИК фурье-спектроскопии матричной изоляции и квантово-химических расчетов методами DFT и MP2 исследовано конформационное равновесие молекул нуклеозида 2'-дезоксиуридина (dU) в низкотемпературных матрицах Ar и Kr. Установлено, что в низкотемпературных матрицах доминируют два *анти*-конформера dU с разными структурами сахарного кольца: C2'-эндо и C3'-эндо. Основной *син*-конформер стабилизирован внутримолекулярной водородной связью O5'H—O2, а C2'-эндо является доминирующей конформацией его дезоксирибозного кольца в низкотемпературных матрицах Ar и Kr. Продемонстрирована возможность присутствия в матричных образцах минорных *син*-конформеров без внутримолекулярной водородной связи O5'H—O2. Обнаружено влияние матрицы на ориентацию гидроксильной группы O3'H сахарного кольца основного *син*-конформера.

За допомогою низькотемпературної ІЧ фур'є-спектроскопії матричної ізоляції та квантово-хімічних розрахунків методами DFT та MP2 досліджено конформаційну рівновагу молекул нуклеозиду 2'-дезоксиуридину (dU) у низькотемпературних матрицях Ar та Kr. Встановлено, що у низькотемпературних матрицях домінують два *анти*-конформера dU з різними структурами цукрового кільця: C2'-ендо та C3'-ендо. Основний *син*-конформер стабілізовано внутрішньо-молекулярним водневим зв'язком O5'H—O2, а C2'-ендо є домінуючою конформацією його дезоксирибозного кільця у низькотемпературних матрицях Ar та Kr. Продемонстровано можливість присутності у матричних зразках міночних *син*-конформерів, які не мають внутрішньо-молекулярного водневого зв'язку O5'H—O2. Виявлено вплив матриці на орієнтацію гідроксильної групи O3'H цукрового кільця основного *син*-конформера.

PACS : 33.15.-e Свойства молекул;
67.80.-s Квантовые кристаллы.

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

Исследование структуры изолированных молекул, составляющих основу живых организмов, является важным направлением современной науки [1,2]. Как правило, такие молекулы являются непростыми объектами для спектральных исследований из-за низкой термостабильности и лабильной структуры. Это в полной мере относится к структурным составляющим ДНК — нуклеозидам, которые ранее изучали только в кристаллическом состоянии и растворах, а также квантово-химическими расчетными методами [3–6].

Впервые экспериментальные исследования нуклеозидов в изолированном состоянии были начаты с помощью усовершенствованной методики ИК фурье-спектроскопии матричной изоляции [7–10]. Также в последнее время нуклеозиды стали изучать с помощью других современных спектральных методов, использующих сверхзвуковые пучки и перестраиваемые лазеры [2]. Появление экспериментальных данных стимулировало проведение нескольких расчетных работ, посвященных конформационной

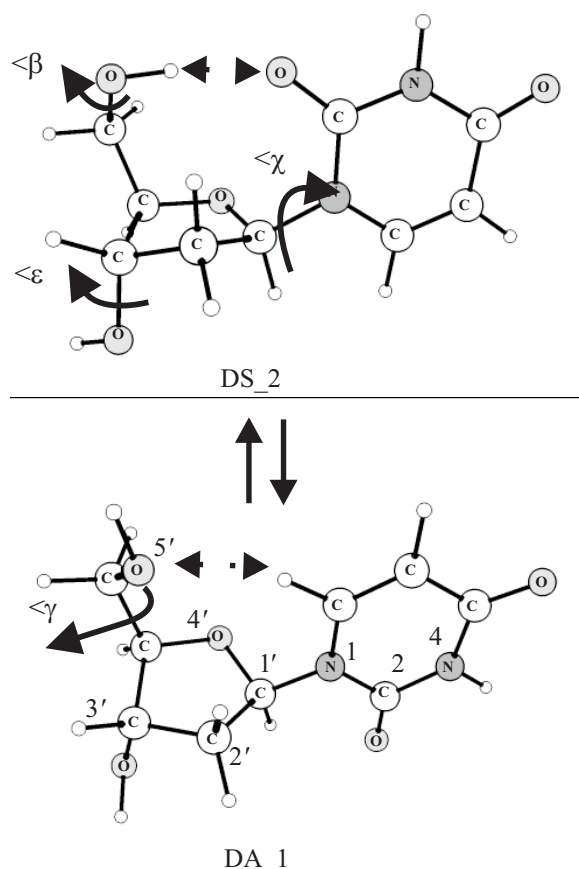


Рис. 1. Нумерация атомов, торсионные углы и структуры основных *син*-(ds₂) и *анти*-(da₁) конформационных изомеров dU. Пунктиром показаны внутримолекулярные водородные связи.

структуре нуклеозидов [11–17], в частности 2-дезоксидуридина (dU) [11,14,15]. В наиболее подробном исследовании конформаций dU [14,15] авторы описали структуры 94 конформаций и провели анализ топологии электронной плотности внутримолекулярных водородных связей в рамках теории Бейдера [18]. К сожалению, до сих пор квантово-химические расчеты не могли полностью объяснить результаты эксперимента. В частности, расчеты методами HF/6–31G(d,p), MP2/6–31G(d,p) [9] и DFT//B3LYP/6–31G(d,p) [11,14,15] предсказывают доминирование *син*-конформаций с внутримолекулярной водородной связью O5'Н...O2 (dU_{s2}, рис. 1), однако в низкотемпературных инертных матрицах [9] доминируют конформации с анти-ориентацией пиримидинового кольца (dU_{a1}, рис. 1). Несмотря на появление новых спектральных методов, ИК фурье-спектроскопия матричной изоляции сохраняет большие возможности для исследования структуры сложных термически нестабильных биоорганических молекул, благодаря гибким условиям формирования образца и широкому спектральному диапазону. Варьирование температуры и материала матрицы позволяет найти условия, при которых кон-

формационное равновесие газовой фазы можно зафиксировать в матрице и определить заселенность конформеров по интенсивности характеристических полос. Поэтому в настоящей работе были получены ИК фурье-спектры dU, изолированного в Kr матрицах, и проведено их сравнение со спектрами dU в Ar матрицах. Для количественной оценки влияния матриц на конформационное равновесие использовалась аппроксимация экспериментальных спектров функциями Гаусса. Сравнение экспериментальных данных и расчетов было проведено для расширенного ряда конформаций с использованием более точных методов квантово-химических расчетов, чем применялись ранее [11,12,14,15,17].

Экспериментальные и расчетные методы

Основные детали низкотемпературного эксперимента были описаны в предыдущих работах [10–12]. В настоящей работе спектральные измерения производили с аподизированным разрешением $0,4 \text{ см}^{-1}$ в диапазонах $450\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$ и $1400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$.

Молекулярные потоки нуклеозида и инертных газов измеряли с помощью низкотемпературных кварцевых микровесов [19]. Система испарения позволяла получать поток dU на уровне $60\text{--}70 \text{ нг/с/см}^2$ без термодеструкции нуклеозида при температуре $420\text{--}430 \text{ К}$. В качестве подложки для осаждения криптоновых матриц использовали не только плоское зеркало, но и угольный отражатель (ретрорефлектор) при температуре 6 К [20]. Чистота инертных газов (Ar, Kr) превышала $99,99\%$.

Квантово-химические расчеты колебательных спектров и энергий конформационных структур выполняли с помощью программы GAMESS [21], адаптированной А. Грановским [22] для персональных компьютеров (версия PC GAMESS 7,1). Стандартные возможности программы GAMESS: расчет относительной энергии колебаний при 0 К (ΔZPE), а также температурно-зависимых компонентов свободной энергии ΔC , ΔS , в приближении жесткий ротор–гармонические колебания–идеальный газ, использовали для оценки относительных свободных энергий (ΔG) конформеров. Размерность корреляционно-согласованных базисов [23] cc-pvdz, aug-cc-pvdz, cc-pvtz для dU составляла 300, 509 и 740 базисных функций соответственно. Расчеты выполняли методами функционала плотности (DFT//B3LYP) и теории возмущений второго порядка Меллера–Плессета (MP2). Обозначения конформационных структур dU_{a(s)n} соответствуют предыдущим работам [9,20], вновь рассматриваемые структуры обозначены как dU_{a(s)n_p}. Названия торсионных углов C4'C5'O5'H ($\langle\beta\rangle$), C3'C4'C5'O5' ($\langle\gamma\rangle$), O4'C1'N1C2 ($\langle\chi\rangle$), C4'C3'O3'H' ($\langle\epsilon\rangle$)

и угла псевдотворения рибозного кольца ($\langle P \rangle$) даны согласно монографии Зенгера [1].

Результаты и обсуждение

Хорошо известно, что конформационное равновесие газовой фазы может быть точно зафиксировано в низкотемпературной матрице или в сверхзвуковом пучке только при достаточно высоком барьере между конформерами [24–27]. Для расчетной проверки величины переходного барьера между конформерами dU_a1 и dU_s2 (рис. 1) была построена карта поверхности потенциальной энергии в координатах углов χ и β , которые варьировались с шагом в 30° (рис. 2). На рис. 2 видно, что барьер перехода между dU_a1 и dU_s2 по наиболее выгодной траектории превышает 4 ккал/моль. Зная величину барьера, можно сделать приближенную оценку времени интерконверсии половины молекул $T_{1/2}$ [20] на основе классической теории переходного состояния и уравнения Эйринга [28]:

$$T_{1/2} = h \ln 2 / [k_B T \exp(-\Delta G^\ddagger / RT)], \quad (1)$$

где ΔG^\ddagger — свободная энергия переходного барьера между конформерами, h and k_B — постоянные Планка и Больцмана, T — температура инертной матрицы, R — универсальная газовая постоянная.

Расчеты с помощью уравнения (1) показывают, что даже для более низких барьеров (1–1,5 ккал/моль) и нашего температурного диапазона инертных матриц, 6–11 К, $T_{1/2}$ превышает 10^{10} с и, следовательно, за время реального эксперимента (3000–6000 с) сдвигом конформационного равновесия можно пренебречь. На

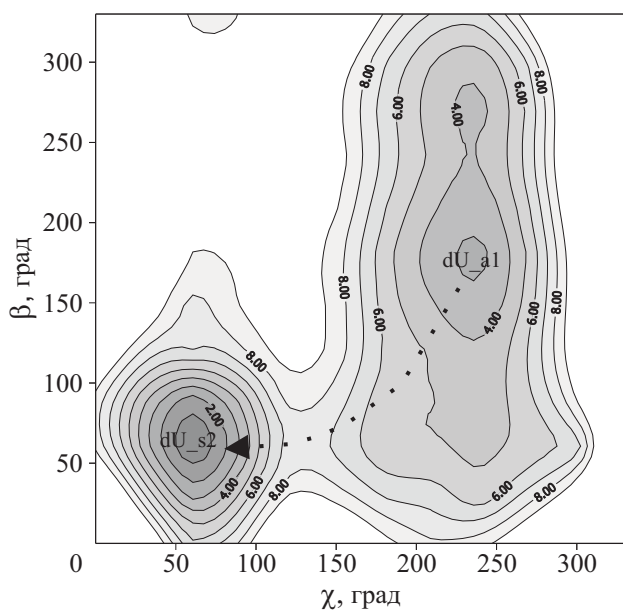


Рис. 2. Карта поверхности потенциальной энергии конформеров dU, обладающих конформацией дезоксирибозного кольца C2'-эндо. Маркировка изолиний на карте дана в ккал/моль.

качественном уровне этот результат согласуется с предыдущим экспериментом [20], где было показано, что отжиг образцов dU в Ag матрицах при 30 К не влияет существенно на интенсивности характеристических полос. Экстраполяция экспериментальных результатов для конформеров других молекул [24–27] на эту температуру (30 К) позволяет оценить граничную величину барьера на уровне 2,5–3 ккал/моль. Поэтому можно было бы считать, что в наших условиях формирования образца интерконверсия между *син*- и *анти*-структурами практически исключена. Однако конформационное равновесие также может зависеть от скорости охлаждения примесной молекулы при попадании из газовой фазы в матрицу. Влияние матрицы на релаксацию энергии примесной молекулы уже наблюдалось экспериментально [26,27] и обсуждалось в нашей предыдущей статье [20]. Поэтому, чтобы исключить влияние матрицы мы провели сравнение относительных интенсивностей характеристических полос dU в матрицах Ag и Kr (рис. 3, 4). Полоса водо-

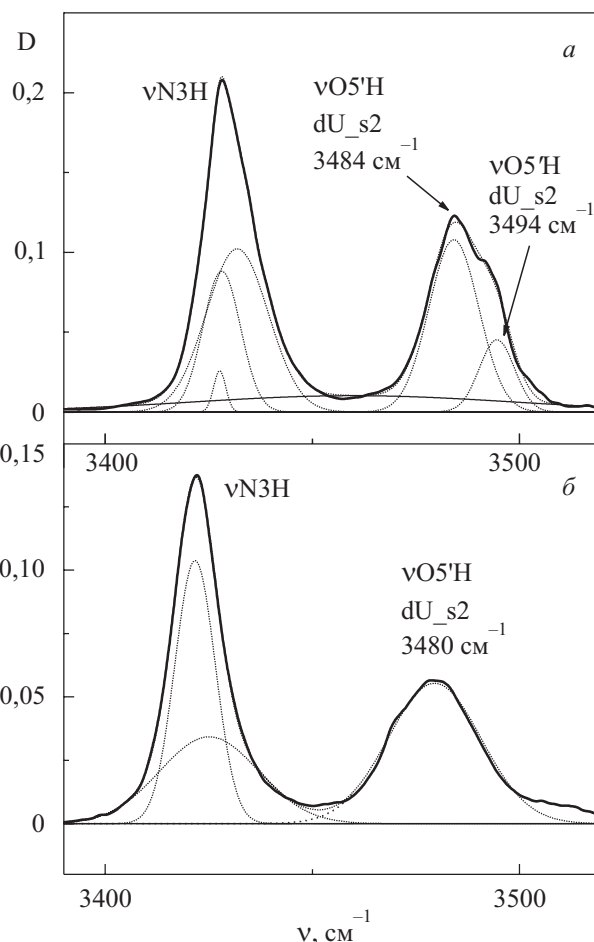


Рис. 3. Аппроксимация функциями Гаусса (пунктирные линии) спектральных полос валентных колебаний OH и NH групп dU в ИК спектрах Фурье (сплошные линии): Ag матрица, $T = 11$ К (а), Kr матрица, $T = 6$ К (б). D — оптическая плотность.

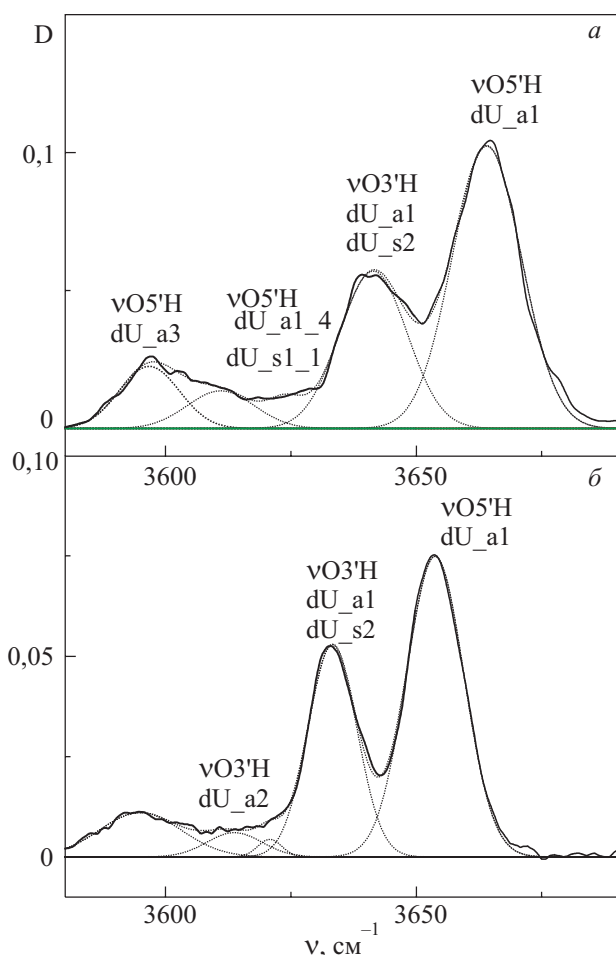


Рис. 4. Аппроксимация функциями Гаусса (пунктирные линии) спектральных полос валентных колебаний OH групп конформеров dU в ИК спектрах Фурье (сплошные линии): Ag матрица, $T = 11$ К (а), Kr матрица, $T = 6$ К (б).

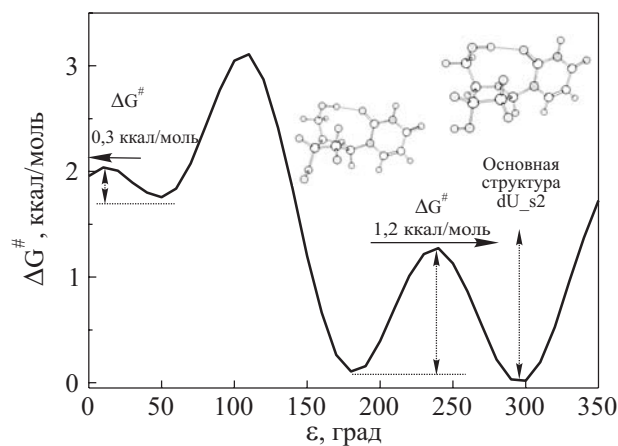


Рис. 5. Профиль конформационного барьера, рассчитанный методом DFT//B3LYP//cc-pvdz с шагом 10° вдоль угла поворота (ϵ) гидроксильной группы O3'H.

родно-связанного колебания O5'H конформера dU_s2 в Ag матрице (рис. 3,а) имеет плечо на 3496 см^{-1} , которое отсутствует в Kг матрице (рис. 3,б). Расщепление полосы O5'H конформера dU_s2 в Ag матрице на полосы 3486 см^{-1} и 3496 см^{-1} можно объяснить существованием двух устойчивых модификаций структуры dU_s2 с различной ориентацией гидроксильной группы O3'H (табл. 1). Расчеты методом DFT//B3LYP//cc-pvdz показывают, что величина барьера между этими структурами не превышает 1,3 ккал/моль (рис. 5). Очевидно, при такой величине барьера в Kг матрице возможен полный переход одной структуры в другую при формировании матричного образца даже при 6 К. Подобное поведение низкобарьерных конформеров в Kг матрицах согласуется с

Таблица 1. Экспериментальные (Ag, Kг) и расчетные (DFT/aug-cc-pvdz) частоты и интенсивности колебательных спектров основных конформеров dU.

Колебательная мода	Эксперимент				Конформеры											
	Ag		Kг		da1		da1_4		da2		da3		ds2		ds1_1	
	$\nu, \text{см}^{-1}$	I	$\nu, \text{см}^{-1}$	I	$\nu, \text{см}^{-1}$	I^a	$\nu, \text{см}^{-1}$	I^a	$\nu, \text{см}^{-1}$	I^a	$\nu, \text{см}^{-1}$	I^a	$\nu, \text{см}^{-1}$	I^a	$\nu, \text{см}^{-1}$	I^a
vO5'H	3664	1,20	3654	1,08	3654	46			3662	59						
vO3'H	3641	0,66	3633	0,65	3637	36	3653	51			3638	46	3639	34	3634	34
n hb_O5'H	3624	0,05	3620	0,03				3629	31						3623	35
v hb_O3'H	3611	0,15	3613	0,09					3601	80						
v hb_O5'H	3597	0,24	3595	0,22							3591	63				
v hb_O5'H	3486	1,69	3480	1,57									3486	322*		
	3496												3494			
vN3H	3428	2,29	3422	2,29	3418	67	3417	71	3417	59	3416	68	3414	71	3414	66

Примечание: I — относительные интегральные интенсивности. I^a — абсолютные интегральные интенсивности [км/моль]. vhb_OH — гидроксильная группа, участвующая во внутримолекулярной водородной связи. Масштабирование расчетных частот проведено по Kг матрице с множителем = 0,9535. * — интенсивность скорректирована согласно экспериментальным данным [9].

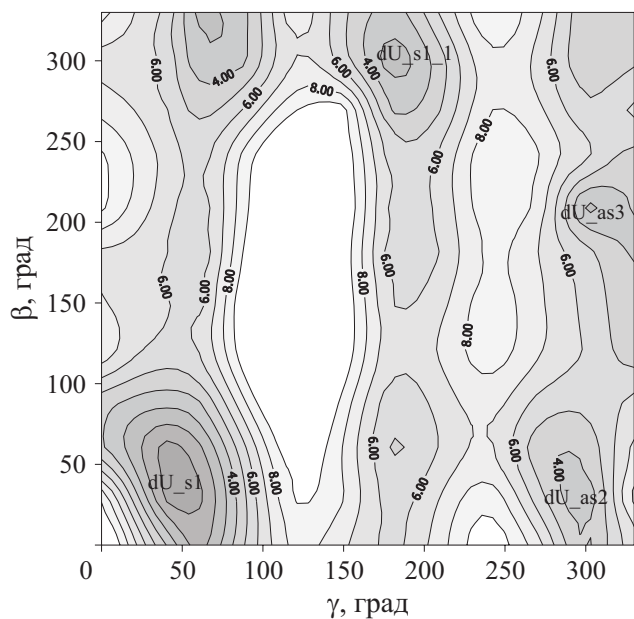


Рис. 6. Карта поверхности потенциальной энергии конформеров dU, обладающих конформацией рибозного кольца C3'-эндо. Маркировка изолиний дана в ккал/моль.

известными литературными данными [27]. Для дальнейшего анализа спектральные полосы в области характеристических колебаний 3400–3650 см⁻¹ были аппроксимированы функциями Гаусса (рис. 3, 4), а потом их интенсивность нормирована на интенсив-

ность полосы валентного колебания νN3H, общего для всех конформеров. Результаты нормировки и сравнения показывают, что существенного перераспределения интенсивностей не происходит (табл. 1). На основании этого сделан вывод, что вышеупомянутое расхождение между расчетами и экспериментом в оценке заселенности *син/анти* связано с методическими погрешностями расчетов. Возможно, из-за сложности поиска локальных минимумов на многомерной поверхности потенциальной энергии нуклеотида не были рассмотрены какие-то более выгодные *анти*-конформации [9,14,15].

Поиск дополнительных конформаций dU мы начали среди конформеров с C3'-эндо структурой рибозного кольца, предполагая, что конкурирующие конформации могли быть причиной отсутствия в матричных образцах полос поглощения *син*-конформера dU_sl, поиску которого была посвящена предыдущая работа [20]. Для C3'-эндо структур была построена карта поверхности потенциальной энергии, в которой с шагом в 30° варьировались углы γ и β (рис. 6). На этой карте, кроме локального минимума уже известной из предыдущих работ структуры dU_sl, можно видеть локальные минимумы, относящиеся к структурам dU_sl_1, dU_as2 и dU_as3. Структуры dU_as2 и dU_as3 являются *син*-аналогами минорных *анти*-конформаций dU_a2 и dU_a3, с внутримолекулярными водородными связями O5'H...O3' и O3'H...O5' соответственно [10]. Они несколько проигрывают этим

Таблица 2. Структурные параметры (характеристические углы) и относительные энергии (ΔE, ΔG) в ккал/моль основных конформеров 2'-дезоксиримидина.

Торсионные углы Методы расчета	Конформеры									
	da1	da1_1	da1_2	da1_3	da1_4	da2	da3	ds1	ds1_1	ds2
<P	166	151	135	15	25	25	22	39	?27	166
<χ	-129	-143	-124	-155	-133	-163	-166	60	?68	62
<γ	52	174	57	?50	65	-58	-69	43	179	44
<β	177	-49	84	167	72	178	42	42	-57	64
<ε	74	178	-179	-87	-167	-55	-86	-86	-160	-65
ΔE DFT/cc-pvdz	2,1	4,6	4,0	3,1	2,8	3,8	4,6	1,9	4,5	0
ΔE MP2/cc-pvdz	2,1	*	4,1	3,5	2,9	3,9	5,0	2,6	5,1	0
ΔE DFT/cc-pvtz	1,6	3,3	2,4	2,6	2,1	3,1	4,3	1,6	3,1	0
ΔE MP2/cc-pvtz	1,8	4,3	3,5	3,2	2,9	3,6	4,9	2,5	4,2	0
ΔE DFT/aug-cc-pvdz	1,3	2,6	*	2,3	1,9	2,6	4,0	1,6	2,6	0
ΔE MP2/aug-cc-pvdz	1,7	4,1	3,3	2,6	2,6	3,5	4,6	2,0	3,6	0
ΔG (420K) cc-pvdz ^a	0,6			1,2	0,5	1,5	2,5	1,1	3,1	0
ΔG (420K) cc-pvtz ^a	0,1			0,9	0,1	1,1	2,3	0,8	2,1	0
ΔG (420K) aug-cc-pvdz ^a	0			0,6	0	0,9	2,1	0,6	1,8	0,1
ΔG (420K) Experiment	0				0	1,7	1		1,9	0,7

Примечание: * — конформация неустойчива при данном методе расчета;
^a — усреднение ΔE по результатам расчета методами DFT/B3LYP и MP2.

конформациям по энергиям, и поэтому здесь не рассматриваются. Характеристические торсионные углы конформации dU_s1_1, а также других рассмотренных в этой статье структур представлены в табл. 2. Особенностью dU_s1_1 является то, что водород гидроксильной группы O5'H может взаимодействовать с O4', возможно, через очень слабую внутримолекулярную водородную связь. Расчеты колебательных спектров этой структуры показали, что полоса поглощения валентного колебания ν O5'H сдвигается на частоту 3624 см^{-1} (табл. 1). В этой частотной области ($3575\text{--}3625 \text{ см}^{-1}$) могут быть расположены полосы водородно-связанных OH групп конформеров dU_a2 и dU_a3 [10]. Результаты аппроксимации экспериментального спектра функциями Гаусса показывают присутствие в области $3575\text{--}3625 \text{ см}^{-1}$ минимум трех полос поглощения минорных конформеров (рис. 4). Экспериментальные данные по УФ облучению матричного образца, проведенные по нашей предыдущей схеме [10,20], показывают, что число полос возможных конформаций (рис. 7) может быть еще большим, и эти полосы могут перекрываться с ν O3'H.

Поэтому представляло интерес рассмотреть более широкий набор *анти*-конформаций, где, как и в dU_s1_1, окружающие группы незначительно понижают частоту валентного колебания O5'H. Было найдено, что другой возможной конформацией, чья характеристическая полоса ν O5'H попадает в этот спектральный диапазон, является структура dU_a1_1 (табл. 2), которая имеет C2'-эндо конформацию сахар-

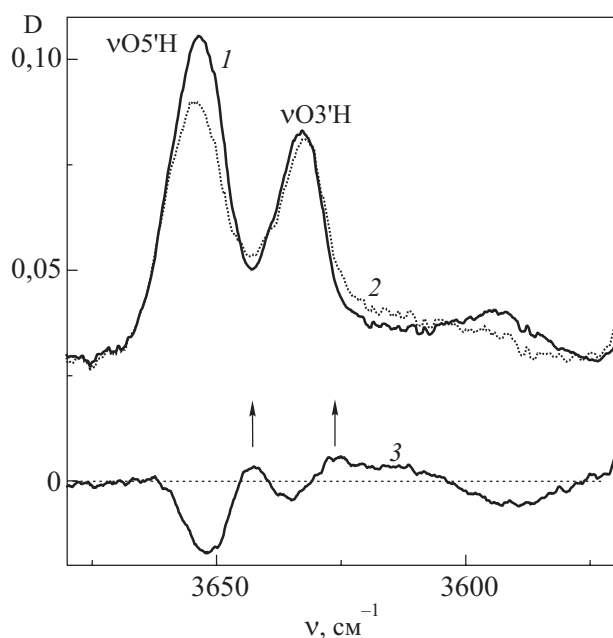


Рис. 7. Изменение заселенности конформеров dU в KBr матрице под действием УФ облучения матричного образца ($\lambda = 200\text{--}350 \text{ нм}$, $T = 20 \text{ мин}$); спектр до облучения (1), после облучения (2), разностный спектр (3).

ного кольца. В этой структуре взаимодействие O5'H с атомом O4' также приводит к понижению частоты валентного колебания ν O5'H, аналогичного dU_s1_1. Выбор конформации dU_a1_2 (табл. 2) был сделан на основании литературных данных [14, 15]. Особенностью этой конформации является слабая внутримолекулярная водородная связь O5'H...HC6 и незначительное отличие по свободной энергии от dU_a1 [14]. Возможность существования слабых ди-водородных XH...HC связей хорошо известна из литературы [29,30]. Для нуклеозидов стабильная конформация с такой ди-водородной связью впервые была рассчитана методом DFT//B3LYP//6-31G(d,p) [14,15]. Наши расчеты этой структуры показали, что при использовании метода DFT//B3LYP//cc-pvdz она также сохраняет устойчивость.

Далее мы продолжили поиск энергетически выгодных *анти*-конформеров с C3'-эндо структурой сахарного кольца. Очевидно, к ним можно отнести структуру dU_a1_3, которая энергетически близка к dU_a1 (табл. 2). Расчет показывает практически полное перекрывание характеристических спектральных полос OH групп для этих конформаций (табл. 1). По аналогии с dU_a1_2 методом DFT//B3LYP//cc-pvdz была получена структура dU_a1_4 (табл. 2), которая также может иметь ди-водородную связь O5'H...HC6. Согласно расчетам, у этой структуры полоса поглощения валентного колебания ν O5'H попадает в диапазон $3575\text{--}3625 \text{ см}^{-1}$, а полоса ν O3'H смещается вверх, перекрываясь с полосой ν O5'H конформации dU_a1 (табл. 1).

Всем рассмотренным выше конформациям присуще перекрывание характеристических полос, что существенно затрудняет их четкое экспериментальное обнаружение в Ag или KBr матрицах. В этом случае выбор наиболее выгодных структур следует выполнить на основе расчета относительных электронных (ΔE) и свободных энергий (ΔG) (табл. 2). Для повышения достоверности таких расчетов, кроме метода DFT, мы использовали учет электронной корреляции по методу MP2 и увеличенные наборы базисных функций. Конформационные структуры, полученные методом DFT//cc-pvdz, являлись стартовыми для последующей оптимизации одним из методов: MP2//cc-pvdz, MP2//cc-pvtz, DFT//cc-pvtz, DFT//aug-cc-pvdz, MP2//aug-cc-pvdz (табл. 2). Как видно из результатов этих расчетов, не все конформации сохраняют стабильность при смене метода расчета (табл. 2). Так, при оптимизации структуры с использованием метода MP2//cc-pvdz конформация dU_a1_1 преобразуется в новую структуру с водородной связью O5'H...O4' (расстояние H...O4' = $2,15 \text{ \AA}$), наподобие конформера, полученного ранее методом DFT//B3LYP//6-31G(d,p) [5]. Использование метода DFT//aug-cc-pvdz приво-

дит к неустойчивости конформации dU_a1_2. Поэтому конформации dU_a1_1 и dU_a1_2 были пропущены в дальнейших расчетах относительной свободной энергии Гиббса $\Delta G(T)$. Результаты расчета можно сравнить с величинами $\Delta G(T)$, которые получают из экспериментальных спектральных данных с помощью уравнения

$$\Delta G_{AB}(T) = -RT \ln K_{AB} = -RT \ln (I_{A_E} I_{B_C} / I_{A_C} I_{B_E}), \quad (2)$$

где I_{A_E} , I_{B_E} — экспериментальные интенсивности характеристических полос конформеров *A* и *B*, а I_{A_C} и I_{B_C} — расчетные интенсивности, приведенные в табл. 1.

Поскольку из эксперимента известна только суммарная интенсивность характеристических полос конформаций dU_a1, dU_a1_3 и dU_a1_4, то расчет экспериментальных значений ΔG сделан на основании некоторых упрощений. Заселенность минорной конформации dU_a1_3 была выбрана равной нулю, а дальнейший расчет проводили в предположении о равной заселенности dU_a1 и dU_a1_4 на основании (2) и данных об интенсивностях спектральных полос из табл. 1. Относительные электронные энергии ΔE , рассчитанные методами MP2 и DFT, усреднялись для одинаковых базисов. Как видно из данных табл. 2, при температуре испарения 420 К и базисе cc-pvdz, свободные энергии структур dU_a1 и dU_a1_4 существенно уступают dU_s2. Однако использование расширенного базиса cc-pvtz уже значительно улучшает согласование с экспериментом, уменьшая разницу энергий между этими тремя конформациями до 0,1 ккал/моль. Расчет ΔE с использованием базиса с диффузными функциями aug-cc-pvdz приводит к качественному согласованию с экспериментом, поскольку теперь уже dU_s2 проигрывает 0,1 ккал/моль основным *анти*-конформациям (табл. 2). Необходимо отметить, что равенство свободных энергий конформаций dU_a1 и dU_a1_4 сохраняется для всех методов расчета (табл. 2). Также стабильны и незначительно проигрывают по энергии остальным конформациям dU_a1_3 и dU_s1, однако их характеристические полосы не были обнаружены в экспериментальном спектре. Возможно, экспериментальная регистрация отдельных характеристических полос может быть достигнута при дальнейшем снижении температуры (<4 К) и использовании молекулярных матриц. Как уже обсуждалось [20], водородные матрицы являются перспективными для дальнейшего улучшения разрешающей способности метода матричной изоляции.

Выводы

С помощью ИК фурье-спектроскопии матричной изоляции и квантово-химических расчетов показано, что равновесие газовой фазы между основными *анти*- и *син*-конформерами dU сохраняется при замораживании в инертных матрицах Ag и Kг при температурах 6–12 К. Экспериментальные и расчетные оценки нижней границы высот барьеров конформационных переходов превышают 12 кДж/моль.

Установлено влияние матрицы на устойчивость структурных модификаций основного *син*-конформера dU_s2 с различной ориентацией гидроксильной группы ОЗ'Н. Показано, что при величине барьера 1–1,3 ккал/моль в Kг матрице возможен полный переход одной структуры dU_s2 в другую при формировании матричного образца при 6 К.

Суммарные заселенности *анти*- и *син*-конформеров в инертных матрицах Ag и Kг при температурах 6–12 К распределены на уровне 80(±5)% и 20% соответственно. Доминируют два *анти*-конформера с примерно равными заселенностями, отличающиеся структурами рибозного кольца: С2'-эндо и С3'-эндо. В то же время конформация рибозного кольца С2'-эндо является доминирующей для *син*-конформеров.

Результаты квантово-химических расчетов относительных свободных энергий удовлетворительно согласуются с низкотемпературным экспериментом при использовании базисов с диффузными функциями (aug-cc-pvdz).

Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины. Автор благодарит А.М. Плохотниченко за полезные дискуссии в процессе написания статьи.

1. В. Зенгер, *Принципы структурной организации нуклеиновых кислот*, Мир, Москва (1987).
2. R. Weinkauff, J.-P. Schermann, M.S. de Vries, and K. Kleiner, *Eur. Phys. J.* **D20**, 309 (2002).
3. S.N. Rao, *Nucleosides&Nucleotides* **14**, 1179 (1995).
4. F. Seela, H. Debelak, H. Reuter, G. Kastner, and I.A. Mikhailopulo, *Tetrahedron* **55**, 1295 (1999).
5. N. Leulliot, M. Ghomi, G. Scalmani, and G. Berthier, *J. Phys. Chem.* **A103**, 8716 (1999).
6. N. Leulliot, M. Ghomi, H. Jobic, O. Bouloussa, V. Baumruk, and C. Coulombeau, *J. Phys. Chem.* **B103**, 10934 (1999).
7. S.A. Krasnokutski, A.Yu. Ivanov, V. Izvekov, G.G. Sheina, and Yu.P. Blagoi, *XXIV European Congress on Molecular Spectroscopy*, Prague, Czech Republic (1998).
8. S.A. Krasnokuski, A.Yu. Ivanov, V. Izvekov, G.G. Sheina, and Yu.P. Blagoi, *J. Mol. Struct.* **482–483**, 249 (1998).
9. A.Yu. Ivanov, S.A. Krasnokutski, G.Sheina, and Yu.P. Blagoi, *Spectrochim. Acta* **A59**, 1959 (2003).
10. A.Yu. Ivanov, S.A. Krasnokutski, and G.G. Sheina, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 1065 (2003).

11. A. Hocquet and M. Ghomi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 5351 (2000).
12. O.V. Shishkin, A. Pelmenschikov, D.M. Novorun, and J. Leszczynski, *J. Mol. Struct.* **526**, 329 (2000).
13. A. Hocquet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 3192 (2001).
14. P.O. Жураківський, Д.М. Говорун, *Біополімери і клітина* **22**, 465 (2006).
15. P.O. Жураківський, Д.М. Говорун, *Ukr. Bioorg. Acta* **4**, 34 (2006).
16. P.O. Жураківський, С.П. Юренко, Д.М. Говорун, *Доповіди НАН України*, № 8, 207 (2006).
17. Y.P. Yurenko, R.O. Zhurakivsky, M. Ghomi, S.P. Samijlenko, and D.M. Novorun, *J. Phys. Chem.* **B111**, 9655 (2007).
18. P. Бейдер, *Атомы в молекулах. Квантовая теория*, Мир, Москва (2001).
19. A.Yu. Ivanov, A.M. Plokhotnichenko, E.D. Radchenko, G.G. Sheina, and Yu.P. Blagoi, *J. Mol. Struct.* **372**, 91 (1995).
20. A.Yu. Ivanov and V.A. Karachevtsev, *Fiz. Nizk. Temp.* **33**, 772 (2007).
21. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. 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).
22. Alex.A. Granovsky, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
23. T.H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
24. P. Felder and Hs.H. Gunthard, *Chem. Phys.* **71**, 9 (1982).
25. A.J. Barnes, *J. Mol. Struct.* **113**, 161 (1984).
26. R.S. Ruoff, T.D. Klots, T. Emilsson, and H.S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **93**, 3142 (1990).
27. I.D. Reva, S.G. Stepanian, L. Adamowicz, and R. Fausto, *Chem. Phys. Lett.* **374**, 631 (2003).
28. J.H. Jensen and M.S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7917 (1991).
29. P.L.A. Popelier, *J. Phys. Chem.* **A102**, 1873 (1998).
30. S.J. Grabowski, *J. Phys. Chem.* **A105**, 10739 (2001).

The peculiarities of conformational structures of 2'-deoxyuridine isolated in the low-temperature matrices of Ar and Kr

A.Yu. Ivanov

The conformational equilibrium of 2'-deoxyuridine (dU) in the low-temperature matrices of Ar and Kr was investigated by using FTIR matrix isolation spectroscopy and quantum chemical calculations with the DFT and MP2 methods. It is found that two *anti*-conformers of dU with different structures of the sugar ring (*C2'-endo* and *C3'-endo*) are dominated. The main *syn*-conformer is stabilized by the intramolecular hydrogen bond O5'H...O2 and has a *C2'-endo* conformation of the deoxyribose ring in the inert Ar and Kr matrices. It is demonstrated that in the low-temperature matrices there may occur minor minor *syn*-conformers without intramolecular hydrogen bond O5'H...O2. The orientation of hydroxyl group O3'H of the sugar ring is found to depend on matrix.

PACS : **33.15.-e** Properties of molecules;
67.80.-s Quantum solids.

Keywords: FTIR-spectroscopy, low-temperature matrix isolation, nucleosides.