

ТИМИН И АДЕНИН: РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИИ ДЛЯ ДИМЕРОВ И КЛАСТЕРОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ

Гринева О.В.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991, Россия

Пиримидиновые и пуриновые основания различного строения имеют важное биологическое значение и как самостоятельные соединения, и как части более крупных молекул (нуклеиновых кислот, коферментов), что обуславливает стабильно высокий интерес к исследованию их структуры и межмолекулярных взаимодействий с их участием.

В [1] были впервые, по мнению авторов публикации, синтезированы кристаллы, содержащие два канонических основания (аденин (А) и тимин (Т) в соотношении 2:1). Рентгеноструктурные данные были получены при охлаждении кристалла до 90 К с последующим нагреванием (информация для расшифровки была собрана при 313 К). В целом, изменения строения, обнаруженные в этом интервале температур, можно считать незначительными, но произошла потеря воды: при 90 К на комплекс приходилось 4, а при 313 К – 3 молекулы воды.

В настоящей работе обнаружено, что согласно расчетам методом атом-атомных потенциалов с потенциалами [2] в этой структуре существует шесть пар молекул с достаточно близкими значениями энергии (~55–40 кДж/моль по абсолютной величине). В трех парах молекулы находятся примерно в одной плоскости и между ними есть водородные связи (А1 и А2, А1 и Т и А2 и Т; А1 и А2 – симметрически независимые молекулы аденина), и три пары со стэкингом молекул (А2 и А2 и два варианта А1 и Т).

С помощью квантово-химических расчетов (в основном методом DFT с разными базисами; программы Gaussian и GAMESS) проведен поиск минимумов энергии для этих шести димеров и для кластеров, включающих молекулы воды. Найдено, в частности, что стэкинг-димеры не сохраняются (Gaussian 09 DFT B3PW91/6-31G(d,p)): плоскости двух молекул А оказываются в одной плоскости (но это расположение не совпадает с полученным для исходно почти плоского димера), а плоскости молекул А и Т в конфигурации, полученной из стэкинг-димеров, находятся под углом ~40°.

Литература.

1. Chandrasekhar S., Naik T.R.R., Nayak S.K., Row T.N.G. Crystal structure of an intermolecular 2:1 complex between adenine and thymine. Evidence for both Hoogsteen and 'quasi-Watson-Crick' interactions. // Bioorg. Med. Chem. Lett. **Volume 20**, N 12, 2010. P. 3530-3533.
2. Gavezzotti A., Filippini G. Geometry of the Intermolecular X–H...Y (X, Y = N, O) Hydrogen Bond and the Calibration of Empirical Hydrogen-Bond Potentials. // J. Phys. Chem. **Volume 98**, N 18, 1994. P. 4831-4837.