

УДК 539.193; 539.194

А.А. Барта, О.І. Чобаль, Г.В. Різак, І.П. Заячук, В.М. Різак

ДВНЗ „Ужгородський національний університет”, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

e-mail: thebartabela@gmail.com

АВ ІНІТІО РОЗРАХУНКИ РІВНОВАЖНОЇ ГЕОМЕТРИЧНОЇ БУДОВИ, ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ ТА КОЛИВАЛЬНИХ СПЕКТРІВ МОЛЕКУЛИ АДЕНІНУ

Представлено результати *ab initio* розрахунків рівноважної геометричної будови, електронної структури та коливних спектрів для молекули аденіну. Для розрахунків використано обмежений за спіном метод Хартрі-Фока (RHF) і теорію функціоналу густини (DFT) з базисним набором 6-31. На основі аналізу результатів розрахунків встановлено, що досліджувана молекула є стабільна в умовах структурної оптимізації. Проведено розрахунки повних та парціальних густин електронних станів для молекули аденіну. Розраховані частоти та інтенсивності спектральних коливальних ліній добре узгоджуються із наявними експериментальними даними.

Ключові слова: *ab initio*, аденін, оптимізована геометрія, електронна густина, ІЧ та КР спектри.

Вступ

Дослідження будови і властивостей багатоатомних молекул і молекулярних комплексів є одним з найважливіших завдань фізики, хімії та молекулярної біології. У даний час молекулярна спектроскопія має цілий ряд методів, які дозволяють проводити подібні дослідження складних молекул. Особливе місце серед них займають сучасні квантово-хімічні методи. Для дослідження складових нуклеїнових кислот було виконано безліч експериментальних та теоретичних робіт [1], однак поведінку молекули аденіну досі незрозуміло. Основною причиною цієї проблеми мабуть є те, що перші три збуджені стани аденіну знаходяться дуже близько один до одного, і це призводить до їх перемішування, що значно ускладнює спектри і поверхні потенціальної енергії [1]. Теоретичні розрахунки часто відрізняються від результатів вимірювань, що також ускладнює інтерпретацію коливних спектрів. Тому доцільно використовувати квантово-хімічні методи на більш високому рівні, що приведе до більш точних результатів.

Інформація про структуру молекул

необхідна для розуміння ролі фізичних процесів у забезпеченні функціонування біосистем та для розробки нових біотехнічних пристроїв, зокрема, в галузі молекулярної електроніки [2]. Від геометричних і конфірмаційних властивостей біомолекул сильно залежить їх біологічна поведінка. Аденін входить до складу багатьох природних біологічно активних сполук, важливих внутрішньоклітинних інтермедіатів і лікарських препаратів. [3]. Поєднання біотехнології та матеріалознавства дає величезні можливості для створення нових матеріалів та інтегрованих компонентів [4-5]. На даний час незаперечним є твердження про те, що формування стабільної структури нуклеїнових кислот і її конформаційна мінливість значною мірою визначається гідратним оточенням. У зв'язку з цим особливе значення мають дослідження коливальних спектрів нуклеотидних основ і їх похідних, оскільки взаємодія водневих зв'язків відіграють важливу роль у стабілізації подвійної спіралі ДНК та її конформаційній рухливості. Зокрема, визначення основних структурних і енергетичних характеристик молекули аденіну, представляє істотний інтерес для опису процесів формування

гідратного оточення в цілому. Отримані дані про розподіл електронної густини, коливних спектрів, характеристики водневих зв'язків, для молекули аденіну може служити основою для моделювання різних процесів, в яких бере участь ця сполука. Зокрема вони є основою для уточнення параметризації силових полів молекулярної динаміки, за допомогою яких описується динаміка нуклеїнових кислот. Але, на відміну від інших основ ДНК, динамічні і структурні властивості молекули аденіну були вивчені неемпіричними методами значно менше. Таким чином, вивчення можливостей сучасних методів теоретичної спектроскопії, пошук нових областей їх застосування і дослідження, з їх допомогою особливостей структури і закономірностей розподілу інтенсивностей в коливальних спектрах складних циклічних молекул, видається актуальним.

Методика розрахунку

У роботі представлено результати *ab initio* розрахунків просторової рівноважної геометричної будови, повної енергії і електронної структури, а також частот та інтенсивностей інфрачервоних (ІЧ) коливальних спектрів та спектрів комбінаційного розсіювання (КР) світла молекули аденіну. Дослідження проводились у рамках обмеженого за спіном методу Хартрі-Фока (RHF) [6] і теорії функціоналу густини (DFT) з тричленним обмінним функціоналом Беке і нелокальним кореляційним функціоналом Лі-Янга-Парра (B3LYP) за допомогою комплексу квантово-хімічних програм GAMESS (US) [7] з використанням базисного набору 6-31.

При побудові парціальної електронної густини станів молекулярних орбіталей інтенсивність кожної лінії відповідної орбіталі приймалась рівною сумі квадратів коефіцієнтів при атомних орбітах у розкладі МО ЛКАО (молекулярна орбіталь, як лінійна комбінація атомних орбіталей) цієї молекулярної орбіти.

Розрахунок нормальних коливань і контроль досягнення мінімуму на поверхні потенціальної енергії досліджуваної молекули проведено шляхом побудови та

аналізу матриці Гессе других похідних повної енергії молекул. Для аналізу та візуалізації результатів проведених *ab initio* розрахунків використовувалась програма ChemCraft [8].

Результати та їх обговорення

У результаті оптимізації геометрії молекули аденіну (рис. 1) двома різними квантово-хімічними методами виявлено, що вона енергетично є стабільною конфігурацією, яка повністю розташована в площині за рахунок багатьох ковалентних зв'язків, які є відповідальними за жорсткість молекули і її пурінову форму. У молекулі поєднуються структури шести- і п'ятичленних гетероциклів, що містять по два атоми азоту. Також молекула аденіну проявляє амфотерні властивості. Слабкі основні властивості пов'язані з атомами азоту шестичленного (піримідинового) циклу. Слабкі кислотні властивості обумовлені групою NH п'ятичленного циклу. Відмітимо, що аміногрупа (NH₂) трохи виходить з площини молекули (пірамідалізація), це також підтверджено в експериментальних роботах [9-10]. Енергетично стабільна конфігурація отримана при досягненні мінімуму енергії $-464.2958115Ha$. Порівняння міжатомних відстаней та валентних кутів для аденіну представлено в таблицях 1 і 2.

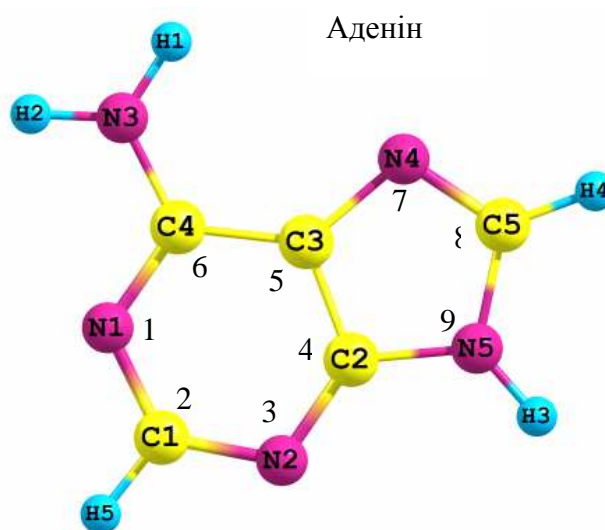


Рис. 1. Вигляд стабільної конфігурації молекули аденіну при оптимізації.

Таблиця 1

**Міжатомні відстані для молекули аденіну та порівняння їх
з експериментальними і теоретичними даними**

Аденін зв'язок	Наші (Å) RHF	Наші (Å) DFT	Теорія (Å) [12, 13, 14, 15]	Експеримент (Å) [16]	Експеримент (Å) X-ray [11]	Відхилення від [11] RHF	DFT
N1-C1	1.339	1.345	1.34,1.34,1.32,1.34	0.72+0.62=1.34	1.340	-0.07%	0.37%
C1-N2	1.325	1.337	1.34,1.33,1.32,1.34	0.72+0.62=1.34	1.332	-0.52%	0.37%
N2-C2	1.337	1.339	1.34,1.34,1.36,1.34	0.72+0.62=1.34	1.344	-0.52%	-0.37%
C2-C3	1.382	1.400	1.40,1.38,1.40,1.44	0.72+0.67=1.39	1.385	-0.21%	1.08%
C3-C4	1.399	1.411	1.39,1.41,1.40,1.38	0.72+0.67=1.39	1.406	-0.49%	0.35%
C4-N1	1.339	1.345	1.34,1.35,1.32,1.34	0.72+0.62=1.34	1.351	-0.88%	-0.44%
C3-N4	1.391	1.386	1.37,1.39,1.32,1.32	0.62+0.67=1.29	1.387	0.28%	-0.07%
N4-C5	1.295	1.311	1.32,1.31,1.32,1.28	0.62+0.67=1.29	1.311	-1.2%	0%
C5-N5	1.382	1.382	1.37,1.37,1.33,1.37	0.70+0.67=1.37	1.372	0.72%	0.72%
N5-C2	1.366	1.379	-, 1.38,1.37,1.36	0.72+0.70=1.42	1.336	2.2%	3.2%
C4-N3	1.342	1.360	1.34,1.35,1.34,-	0.72+0.70=1.42	-	-	-
N3-H1 N3-H2 N5-H3	0.990	1,011	1.010 [9]	-	1.464 ?	-32.3%	-30.9%
C1-H5	1.068	1.088	-	-	-	-	-
C5-H4	1.065	1.082	-	-	-	-	-

Таблиця 2

**Рівноважні валентні кути для молекули аденіну та порівняння їх
з експериментальними даними**

Аденін	Валентні кути, град. НАШІ RHF	Валентні кути, град. НАШІ DFT	експеримент X-ray град. [11]	Відхилення від [11] RHF	DFT
N1-C1-N2	126.71	129.01	129.2	-1.92 %	-0.14%
C1-N2-C2	113.12	111.06	110.6	2.27%	0.41%
N2-C2-C3	125.34	126.97	126.7	-1.07%	0.21%
C2-C3-C4	117.20	115.76	117.0	0.17%	-1.05%
C3-C4-N1	117.79	119.00	117.6	0.16%	1.19%
C4-N1-C1	119.84	118.19	118.5	1.13%	-0.26%
C2-C3-N4	110.14	111.55	110.6	-0.41%	0.85%
C3-N4-C5	105.23	103.89	103.9	1.28%	-0.009%
N4-C5-N5	112.26	113.46	113.8	-1.35%	-0.29%
C5-N5-C2	107.00	106.74	105.8	1.13%	0.88%
N5-C2-C3	105.36	104.35	105.8	-0.41%	-1.37%
N2-C2-N5	129.30	128.68	127.3	1.57%	1.08%
C4-C3-N4	132.66	132.69	132.5	0.12%	0.14%
N1-C4-N3	119.02	118.89	118.5	0.43%	0.32%
C3-C4-N3	123.18	122.10	123.6	-0.33%	-1.21%
C5-N5-H3	127.36	127.40	127.6	-0.18%	-0.15%
C2-N5-H3	125.64	125.85	125.9	-0.20%	-0.03%
C4-N3-H2	117.34	117.34	117.5[13]	-0.13%	-0.13%
C4-N3-H1	118.58	118.58	118.8[13]	-0.18%	-0.18%

Як бачимо наші розрахунки дуже добре співпадають з попередніми теоретичними і експериментальними результа-

тами. Відносне відхилення від експерименту [11] показано в відсотках, з таблиці 1 видно, що отримані відстані методом

Хартрі-Фока відрізняються мінімально -1.2%, максимально 2.2%, а DFT/B3LYP методом мінімально -0.44%, а максимально 3.2%.

Побудований енергетичний спектр молекули, в якому кожна молекулярна орбіталь (МО) представлялась у вигляді лінії. На рис. 2 показано щілину між заселеними і незаселеними рівнями орбіталей. Відносно велика щілина HOMO - LUMO в молекули аденіну, яка є однією з основ ДНК, говорить про те, що молекулу важко переводити в збуджений стан, а отже менш імовірною буде мутація (за рахунок проходження фотохімічних реакцій, які призводять до функціональних і морфологічних змін клітин) в організмах, на які потрапляє сонячний промінь.

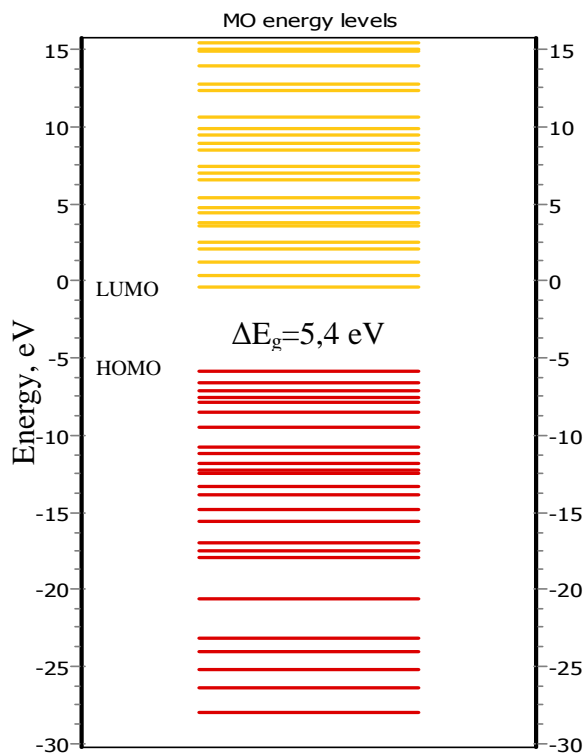


Рис. 2. Енергетичний спектр для молекули аденіну.

Розрахована в процесі електронна густина, яка дає інформацію про реактивність молекул, показана на рис. 3.

Одним із головних і важливих розрахунків, без сумніву, є знаходження частот та інтенсивностей інфрачервоних коливальних спектрів (рис. 4) та спектрів комбінаційного розсіювання (КР) світла (рис. 5) досліджуваної молекули аденіну.

Інфрачервоний спектр виникає за рахунок теплових коливань атомів і є характерним для кожної молекули. Аналіз показує, що в низькочастотній області коливаються, в основному, атоми водню і трохи атоми азоту і карбону. Головний, дуже інтенсивний пік проявляється в околі 1650 cm^{-1} , який вказує на присутність C-C зв'язків у молекули аденіну. Використовуючи DFT/B3LYP метод було ідентифіковано в інфрачервоному спектрі коливання симетричних водневих зв'язків частотою 3050 cm^{-1} , які не зафіксовані в другому методі. Цікаво відмітити, що при порівнянні літературних даних, в деяких присутня смуга, а в деяких ні. У верхній частині спектра наявні смуги за рахунок коливання атомів водню, які в свою чергу можуть коливатися симетрично і асиметрично відносно один одного. Середню і верхню частину спектра більш точно описує DFT/B3LYP метод.

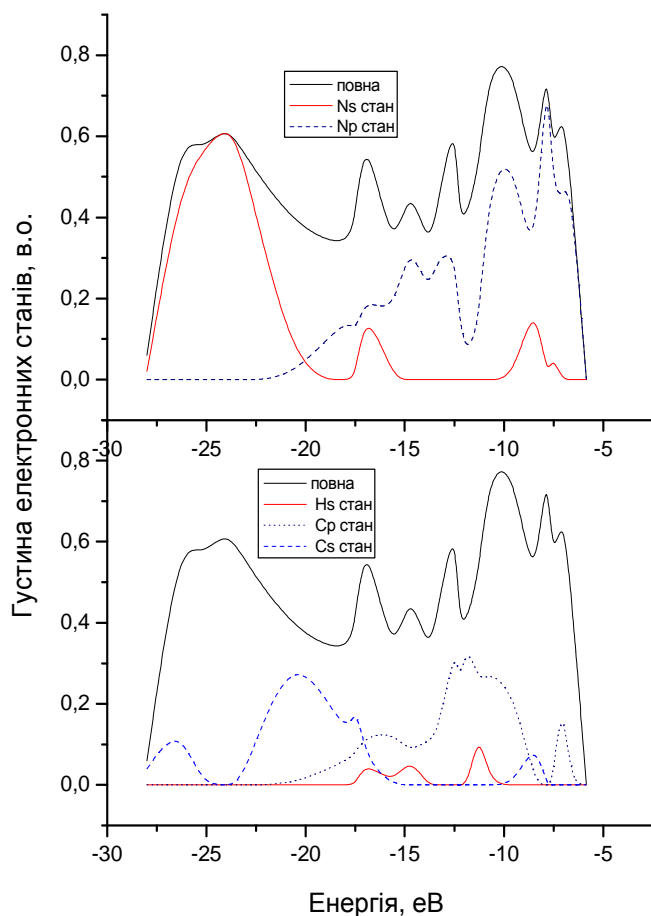


Рис. 3. Повна і парціальна густина електронних станів для молекули аденіну на заселених рівнях.

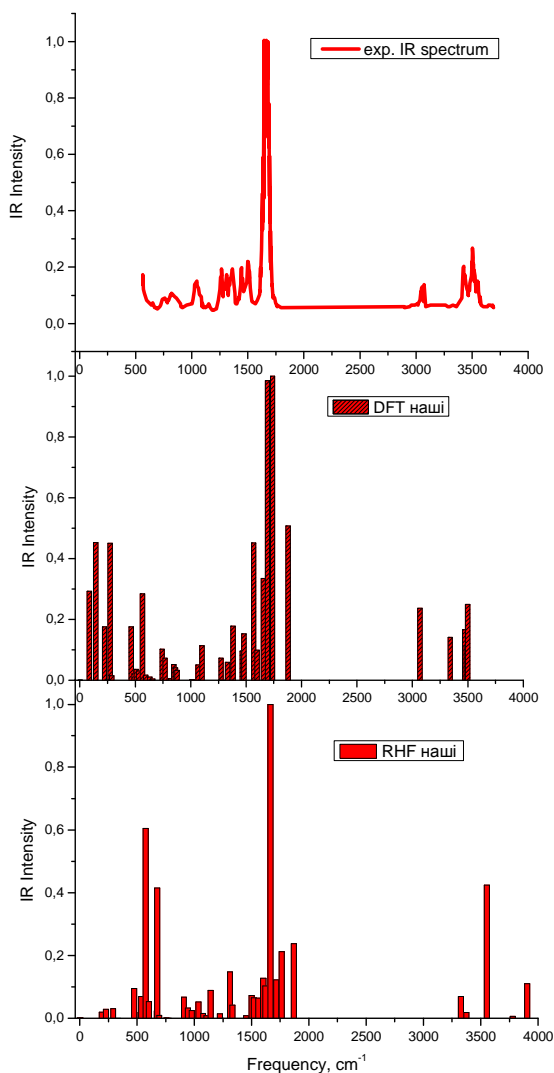


Рис. 4. Експериментальний ІЧ спектр [17] для молекули аденіну та розраховані ІЧ спектри.

Висновки

Розраховані в процесі оптимізації геометрії значення міжатомних відстаней і кутів молекули аденіну практично відтворюють наявні теоретичні і експериментальні результати.

Виявлено, що міжатомні відстані нітрогену-гідрогену є меншими, ніж карбону-гідрогену за рахунок більшої електро-негативності нітрогену. Нітроген, як більш електронегативний елемент відтягує електрони на себе і знижує щільність електронної хмари в кільцях.

Аналіз результатів розрахунку електронної структури дозволяє зробити висновок про вклад конкретних молекулярних орбіталей або структурних комп

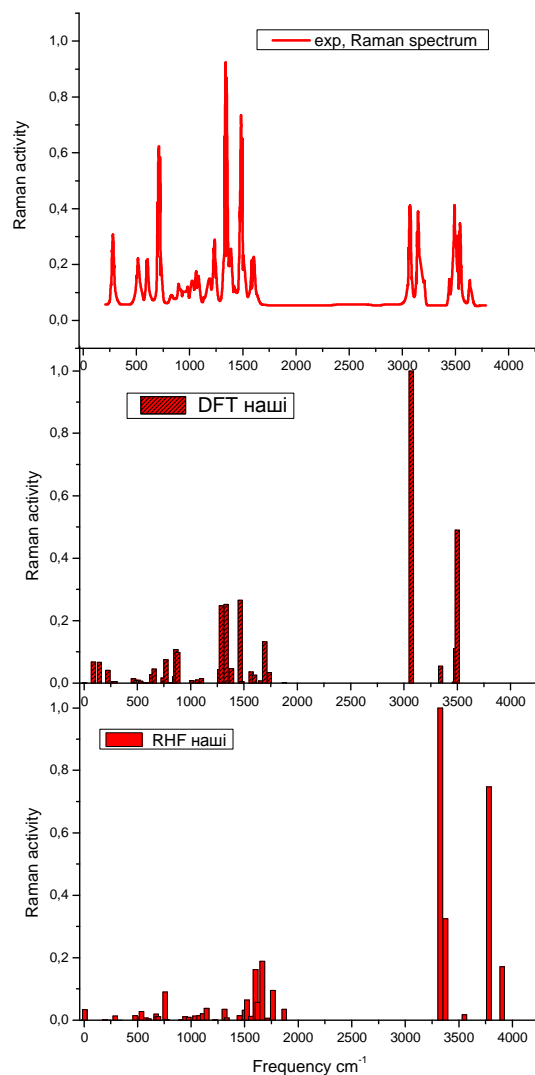


Рис. 5. Експериментальний КР спектр [18] для молекули аденіну та розраховані КР спектри.

лексів у формування енергетичної структури молекули аденіну.

Розраховані коливальні частоти спектрів комбінаційного розсіювання світла та інфрачервоних спектрів. Найбільш низькочастотна частина спектру відповідає лібраціям і трансляціям цілої молекули. Коливальні лінії розрахованого ІЧ спектру, які проявляються в діапазоні частот (87 cm^{-1} - 650 cm^{-1} і 3067 cm^{-1} - 3498 cm^{-1}), відповідають інтра- та інтермолекулярним коливанням водневих зв'язків. Також смуга в межах 1380 cm^{-1} - 1879 cm^{-1} , що поглинається більш інтенсивно, зумовлена наявністю C-N і C-C зв'язків у структурі шести- і п'ятичленних гетероциклів молекули аденіну.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Barbatt M., Lan Z., Crespo-Otero R., Szymczak J.J., Lischka H.W. Thiel W. Critical appraisal of excited-state nonadiabatic dynamics simulations of 9H-adenine // *J. Chem. Phys.* - 2012. - Vol. 137.
2. Шваб Р.Л., Минда І.Ю., Стецович В.В., Стукалов О.М., Суховія М.І., Шафраньош І.І. Експериментальне та квантово-хімічне моделювання процесів утворення позитивних і негативних іонів аденіну електронним ударом // *Вісник Черкаського університету.* – 2010. – Випуск 175.
3. Суханов О.С. Теоретичне дослідження структури та властивостей моно- і полігідратів гуаніну та аденіну. Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, дис. кан. хім. наук, 2008.
4. Niemeyer Ch. M. Nanopartikel, Proteine und Nucleinsäuren: Die Biotechnologie begegnet den Materialwissenschaften. // *Angewandte Chemie.* - 2001. - Vol. 22. - P. 4254–4287.
5. Fazal M.A., Bidhan C.R. Übergangsmetallkomplexe, die mehrere Kupferionen enthalten, binden spezifisch an komplementäre Muster aus Histidinresten auf der Oberfläche von Proteinen // *Journal of American Chemical Society.* – 2001. - Vol. 10. - P. 6283–6290.
6. Hartree D.R. The Calculation of Atomic Structures // *N. Y.-London: John Wiley,* 1957. – 305 p.
7. Schmidt M.W. General atomic and molecular electronic structure system / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz [et al.] // *J. Comput. Chem.* – 1993. – Vol. 14. – P. 1347 - 1363.
8. Zhurko G.A. Chemcraft. <http://www.chemcraftprog.com>.
9. Zierkiewicz Wiktor, Komorowski Ludwik and Michalska Danuta, Cerny Jiri and Hobza J. The Amino Group in Adenine: MP2 and CCSD(T) Complete Basis Set Limit Calculations of the Planarization Barrier and DFT/B3LYP Study of the Anharmonic Frequencies of Adenine // *Phys. Chem.* - 2008. - Vol. 112, №51. - P. 16734-16740.
10. Keresztury Gábor. The role of vibrational transition moment directions in IR spectroscopic structural research // *Magyar Kémiai Folyóirat – Összefoglaló közlemények.* - 2006. - P. 129-136
11. Clowney L., Jain S.C., Srinivasan A.R., Westbrook J., Olson W. K., Berman H.M. Geometric Parameters in Nucleic Acids: Nitrogenous Bases // *J. Am. Chem. Soc.* - 1996. – Vol. 118. - P. 509–518.
12. Preuss M. Schmidt G. Seino K. et al. Ground- and excited-state properties of DNA base molecules from plane-wave calculations using ultrasoft pseudopotentials // *J. Comput. Chem.* – 2004. - Vol. 25. - P. 112.
13. Nucleic acid database. <http://ndbserver.rutgers.edu>.
14. Lehninger A.L. *Biochemistry.* Worth Publishers, Inc., New York, 1975.
15. a) Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond.* Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1960;
b) <http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/3311/3390919/blb0702.htm>
16. Raji Heyrovska Structures of the Molecular Components in DNA and RNA with Bond Lengths Interpreted as Sums of Atomic Covalent Radii // *The Open Structural Biology Journal.* – 2008. - Vol. 2. - P. 1-7.
17. PluËtzer Chr. and Kleinermanns K. Tautomers and electronic states of jet-cooled adenine investigated by double resonance spectroscopy // *The Owner Societies.* - 2002. - Vol. 4. - P. 4877–4882.
18. Chemisch - Geowissenschaftlichen facultet Friedrich-Schiller-Universität Jena, Characterization of bacteria, antibiotics of the fluoroquinolone type and their biological targets DNA and gyrase utilizing the unique potential of vibrational spectroscopy, diss. dr. rer. nat., 2012.

A.A. Barta, O.I. Chobal, G.V. Rizak, I.P. Zayachuk, V.M. Rizak
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

AB INITIO CALCULATIONS OF THE EQUILIBRIUM GEOMETRIC STRUCTURE OF THE ELECTRON'S CONSTRUCTION AND THE VIBRATIONAL SPECTRA OF ADENINE MOLECULES

Ab initio Hartree-Fock (RHF) and density functional (DFT/ B3LYP) methods with various basis sets 6-31 have been used to calculate the optimized geometric structure, the electron's construction and vibrational spectra of adenine molecules. Based on the analysis of simulation results revealed that the studied molecule is stable in terms of structural geometry optimization. Calculated total and partial density of electronic states. The theoretical results show excellent agreement with the available experimental data.

Keywords: *ab initio*, adenine, optimized geometry, electron density, IR and Raman spectra.

А.А. Барта, А.И. Чобаль, Г.В. Ризак, И.П. Заячук, В.М. Ризак
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

AB INITIO РАСЧЕТЫ РАВНОВЕСНОГО ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ, ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛЫ АДЕНИНА

Представлены результаты *ab initio* расчетов равновесного геометрического строения, электронной структуры и колебательных спектров для молекулы аденина. Для расчетов использован ограниченный по спине метод Хартри - Фока (RHF) и метод функционала плотности (DFT) с базисным набором 6-31. На основе анализа результатов расчетов установлено, что исследуемая молекула является стабильной в условиях структурной оптимизации геометрии. Проведены расчеты полных и парциальных плотностей электронных состояний. Рассчитанные частоты и интенсивности спектральных колебательных линий хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Ключевые слова: *ab initio*, аденин, оптимизированная геометрия, электронная плотность, ИК и КР спектры.