



УДК 577.3

Д. П. Плоднік, І. С. Войтешенко,
член-кореспондент НАН України Д. М. Говорун

Квантово-хімічний аналіз усіх можливих пар основ ДНК $m^1\text{Thy} \cdot m^9\text{Ade}$

Вперше квантово-хімічними методами на рівні теорії $MP2/6-311++G(2df,pd)//B3LYP/6-311++G(d,p)$ отримано повне сімейство воднево-зв'язаних пар основ ДНК $m^1\text{Thy} \cdot m^9\text{Ade}$, метильованих за глікозидним атомом азоту, яке нараховує 32 структури. Встановлено, що хугстинівська пара відповідає глобальному мінімуму вільної енергії Гіббса, поруч з яким у діапазоні енергій 0–1,20 ккал/моль знаходяться ще три локальних мінімуми — обернена хугстинівська, вотсон-криківська та обернена вотсон-криківська пара. Їхня сумарна заселеність за нормальних умов становить 99,9%.

Актуальність проблеми, винесеної у заголовок роботи, пов'язана, щонайменше, із кількома причинами. Попри непересічну біологічну значущість таких пар основ ДНК, як аденін (Ade)·тимін (Thy) у чотирьох їхніх конфігураціях (вотсон-криківська, обернена вотсон-криківська, хугстинівська і обернена хугстинівська) [1], нині відсутня інформація про те, чи належать вони до енергетично найвигідніших із усіх можливих, чи ні. Відповідь на це питання цікава також з точки зору глибшого проникнення в сутність комплементарності, особливо під еволюційним кутом зору [2]. Крім того, знання про повну множину пар $m^1\text{Thy} \cdot m^9\text{Ade}$ (m — метильна група, верхній індекс — місце метилування) необхідні для вичерпної інтерпретації модельних біофізичних експериментів [3], а також для кращого розуміння природи специфічних міжмолекулярних взаємодій, що стабілізують ДНК. Нарешті, інформація про всі можливі види Н-зв'язування пуринових основ з піримідиновими необхідна в теорії точкових мутацій [4].

Об'єкти, предмет та методи дослідження. Об'єктами дослідження були всі можливі Н-зв'язані пари основ ДНК $m^1\text{Thy} \cdot m^9\text{Ade}$, метильовані за глікозидним зв'язком. Предмет дослідження — енергетичні та геометричні характеристики цих пар та основні фізико-хімічні параметри Н-зв'язків, які їх стабілізують. Квантово-хімічні розрахунки геометричної та електронної будови досліджуваних об'єктів проводили на рівні теорії $MP2/6-311++G(2df,pd)//B3LYP/6-311++G(d,p)$ у вакуумному наближенні, який для цієї

© Д. П. Плоднік, І. С. Войтешенко, Д. М. Говорун, 2014

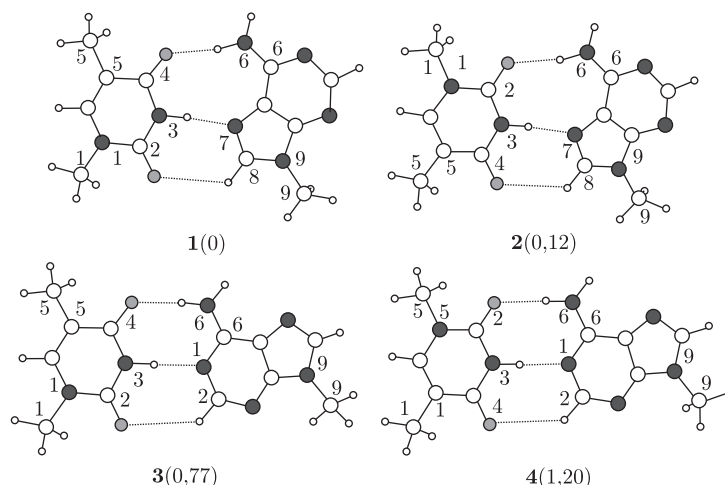


Рис. 1. Енергетично найвигодніші плоскосиметричні пари основ ДНК $m^1\text{Thy} \cdot m^9\text{Ade}$. Пунктиром позначено міжмолекулярні Н-зв'язки. У дужках вказано відносну енергію Гіббса (ккал/моль) пар при температурі 298,15 К. Нумерація атомів основ стандартна

задачі є адекватним [5, 6]. Усі зоптимізовані структури перевірено на стійкість за відсутності уявних частот у їхніх коливальних спектрах. Дослідження проведено із використанням програмного пакета “GAUSSIAN03” для платформи Win32 [7]. Розподіл електронної густини в парах основ аналізували, використовуючи теорію Бейдера “Атомів у молекулах” [8] та хвильові функції, одержані на рівні теорії B3LYP/6-311++G(d,p). Н-зв'язки [9] ідентифікували за наявністю критичної точки (3, -1) між двома валентно незв'язаними атомами та додатного лапласіана електронної густини в цій точці. Топологію електронної густини аналізували за допомогою програмного пакета AIMAll [10], використовуючи стандартні опції.

Результати та їхнє обговорення. Нами вперше отримано повне сімейство Н-зв'язаних пар основ ДНК $m^1\text{Thy} \cdot m^9\text{Ade}$ в основній таутомерній формі, що налічує 32 структури, які лежать у енергетичних межах відносної енергії Гіббса 0 — 10,69 ккал/моль за нормальних умов (рис. 1, табл. 1).

Вперше показано, що глобальному мінімуму вільної енергії Гіббса відповідає хугстинівська пара (1), поруч з нею розміщуються ще три біологічно важливі пари — обернена хугстинівська (2), вотсон-криківська (3) і обернена вотсон-криківська (4) (див. рис. 1, табл. 1). За ними з доволі великим енергетичним відривом знаходиться пара 5 (див. табл. 1), яка стабілізована трьома Н-зв'язками C2H...O2, N3H...N3 і C9H...O4 (табл. 2). Сумарна заселеність пар 1–4 становить $45,0\%(1) + 36,7\%(2) + 12,3\%(3) + 5,9\%(4) = 99,9\%$. Це означає, що результати класичного мас-спектрометричного експерименту [3] треба інтерпретувати в рамках чотирьох співіснуючих пар (див. рис. 1), а не ототожнювати експериментальне значення ентальпії взаємодії лише з вотсон-криківською парою $m^1\text{Thy} \cdot m^9\text{Ade}$ 3, як це традиційно роблять донині.

Усі зафіксовані нами пари є полярними комплексами, дипольний момент яких лежить у межах від 1,81 до 9,11 Д. Серед них структури 1–4 — плоскосиметричні, решта 28 пар мають непланарну будову.

Детально досліджено основні фізико-хімічні характеристики міжмолекулярних Н-зв'язків, що стабілізують пари. Загальна кількість Н-зв'язків становить 65, з-поміж них:

NH...N – 8, NH...O – 8, CH...O – 17, CH...N – 32 зв'язки. При цьому енергія Н-зв'язків $E_{\text{НВ}}$ лежить у межах 0,27 – 12,06 ккал/моль. Три Н-зв'язки виявлено у 6 парах, два – у 21 парі; один зв'язок – у 5 парах.

Найсильніші Н-зв'язки типу NH...N і NH...O мають енергію $E_{\text{НВ}}$ 12,06 і 5,83 ккал/моль та такі геометричні параметри: $d_{\text{АВ}} = 2,887 \text{ \AA}$, $d_{\text{НВ}} = 1,843 \text{ \AA}$, $\angle \text{АНВ} = 178,5^\circ$ та $d_{\text{АВ}} = 2,961 \text{ \AA}$, $d_{\text{НВ}} = 1,947 \text{ \AA}$, $\angle \text{АНВ} = 172,9^\circ$ відповідно. Найслабші ж Н-зв'язки цього типу мають енергію $E_{\text{НВ}}$ 1,55 і 0,86 ккал/моль та такі геометричні параметри: $d_{\text{АВ}} = 3,586 \text{ \AA}$, $d_{\text{НВ}} = 2,509 \text{ \AA}$, $\angle \text{АНВ} = 168,7^\circ$ та $d_{\text{АВ}} = 2,972 \text{ \AA}$, $d_{\text{НВ}} = 2,000 \text{ \AA}$, $\angle \text{АНВ} = 160,1^\circ$ відповідно.

Найсильніші зв'язки CH...O і CH...N мають енергію $E_{\text{НВ}}$ 2,49 і 1,85 ккал/моль та такі геометричні параметри: $d_{\text{АВ}} = 3,273 \text{ \AA}$, $d_{\text{НВ}} = 2,240 \text{ \AA}$, $\angle \text{АНВ} = 158,9^\circ$ та $d_{\text{АВ}} = 3,497 \text{ \AA}$, $d_{\text{НВ}} = 2,414 \text{ \AA}$, $\angle \text{АНВ} = 175,2^\circ$ відповідно. Найслабші зв'язки цього ж типу

Таблиця 1. Енергетичні характеристики всіх можливих комплексів $\text{m}^9\text{Ade} \cdot \text{m}^1\text{Thy}$. Розрахунок на рівні теорії MP2/6-311++G(2df,pd)//B3LYP/6-311++G(d,p) у вакуумі. Усі пари, за винятком пар 1–4, мають неплоскосиметричну будову

Пара	ΔG , ккал/моль	μ , Д	Н-зв'язки
1	0,00	6,57	N3H...N7, C8H...O2, N6H...O4
2	0,12	5,39	C8H...O4, N3H...N7, N6H...O2
3	0,77	1,81	C2H...O2, N3H...N1, N6H...O4
4	1,20	2,41	C2H...O4, N3H...N1, N6H...O2
5	4,64	3,49	C2H...O2, N3H...N3, C9H...O4
6	5,00	4,77	C2H...O4, N3H...N3, C9H...O2
7	6,20	9,11	C6H...N1
8	6,39	6,64	C1H...N7, N6H...O2
9	6,79	6,24	C6H...N7
10	6,84	6,99	C1H...N3, C6H...N3
11	6,97	9,02	C6H...N1
12	7,09	4,26	N6H...O2, C1H...N1
13	7,15	3,32	N6H...O4, C5H...N1
14	7,18	5,58	C1H...N7, C6H...N7
15	7,27	6,66	C6H...N3
16	7,32	8,81	C1H...N1
17	7,35	6,60	C1H...N3, C6H...N3
18	7,47	6,68	C1H...N3, C6H...N3
19	7,49	6,90	C6H...N7, C1H...N7
20	7,61	9,01	C6H...N1, C1H...N1
21	7,61	6,40	C1H...N7, N6H...O2
22	7,65	9,05	C1H...N1, C6H...N1
23	7,95	3,23	C9H...O2, N1H...N3
24	8,08	5,66	C1H...N7, C6H...N7
25	8,40	5,73	C5H...N7, C8H...O4
26	8,45	2,57	C9H...O2, N1H...N3
27	8,48	4,11	C1H...N7, C8H...O2
28	8,48	2,67	C5H...N3, C9H...O4
29	8,61	2,37	C5H...N3, C9H...O4
30	10,13	5,16	C2H...O2, C1H...N1
31	10,61	6,64	C2H...O4, C5H...N3
32	10,69	3,75	C2H...O4, C5H...N1

Примітка. ΔG — відносна енергія Гіббса, μ — дипольний момент.

Таблиця 2. Електронно-топологічні, геометричні, спектрально-коливальні та енергетичні характеристики міжмолекулярних Н-зв'язків у досліджених парах основ ДНК $m^9 Ade \cdot m^1 Thy$. Розрахунок на рівні теорії B3LYP/MP2 у вакуумі

Пара	Н-зв'язок АН...В	ρ , ат. од.	$\Delta\rho$, ат. од.	$d_{A...B}$, Å	$d_{H...B}$, Å	$\angle AN...B$, град	Δd_{AN} , Å	$\Delta\nu$, см ⁻¹	E_{HB} , ккал/моль
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	C8H...O2	0,005	0,016	3,520	2,834	121,4	0,0001	-4,9	0,84
	N3H...N7	0,041	0,099	2,852	1,810	176,5	0,0309	572,4	7,60
	N6H...O4	0,024	0,088	2,963	1,954	171,8	0,0121	139,6	3,29
2	C8H...O4	0,005	0,017	3,493	2,794	122,2	0,0003	-4,0	0,92
	N3H...N7	0,042	0,100	2,847	1,805	176,4	0,0308	572,3	7,61
	N6H...O2	0,022	0,082	2,995	1,986	171,1	0,0107	111,2	2,78
3	C2H...O2	0,004	0,014	3,690	2,871	132,3	0,0002	-6,1	0,77
	N3H...N1	0,039	0,093	2,887	1,843	178,5	0,0323	1375,3	12,06
	N6H...O4	0,026	0,094	2,937	1,920	173,7	0,0144	187,1	4,00
4	C2H...O4	0,005	0,015	3,674	2,846	133,0	0,0002	-6,4	0,81
	N3H...N1	0,039	0,093	2,888	1,844	178,5	0,0318	582,7	7,69
	N6H...O2	0,024	0,089	2,961	1,947	172,9	0,0062	153,4	5,83
5	C2H...O2	0,010	0,031	3,361	2,446	141,2	0,0006	-16,8	1,81
	N3H...N3	0,028	0,079	3,000	1,974	170,9	0,0221	397,7	6,24
	C9H...O4	0,014	0,047	3,298	2,247	161,5	-0,0023	17,8	2,63
6	C2H...O4	0,011	0,033	3,344	2,266	160,2	-0,0004	-15,5	1,92
	N3H...N3	0,028	0,079	3,000	1,973	171,0	0,0220	397,1	6,23
	C9H...O2	0,014	0,045	3,311	2,420	142,2	-0,0014	11,9	2,51
7	C6H...N1	0,012	0,033	3,518	2,433	176,1	0,0022	33,3	1,81
8	C1H...N7	0,012	0,034	3,514	2,423	179,9	0,0072	10,8	1,81
	N6H...O2	0,020	0,082	2,972	2,000	160,1	0,0008	46,9	0,86
9	C6H...N7	0,012	0,035	3,497	2,414	175,2	0,0018	28,6	1,85
10	C1H...N3	0,005	0,014	3,917	2,902	155,3	-0,0040	35,1	0,79
	C6H...N3	0,012	0,033	3,514	2,434	172,8	0,0019	28,6	1,78
11	C6H...N1	0,012	0,033	3,517	2,440	171,6	0,0018	29,5	1,81
12	C1H...N1	0,012	0,034	3,513	2,428	172,5	0,0051	15,9	1,85
	N6H...O2	0,021	0,034	2,977	1,967	173,0	0,0087	79,9	2,08
13	C5H...N1	0,010	0,026	3,623	2,538	170,8	0,0009	26,2	1,49
	N6H...O4	0,022	0,086	2,974	1,969	169,9	0,0094	91,8	2,38
14	C1H...N7	0,006	0,017	3,799	2,768	157,9	-0,0038	40,6	0,99
	C6H...N7	0,010	0,028	3,572	2,509	166,3	0,0016	13,1	1,51
15	C6H...N3	0,012	0,033	3,524	2,452	169,1	0,0017	25,1	1,76
16	C1H...N1	0,011	0,032	3,533	2,450	174,7	0,0016	25,2	1,72
17	C1H...N3	0,005	0,014	4,570	3,721	135,9	-0,0038	37,6	0,80
	C6H...N3	0,011	0,031	3,531	2,461	168,5	0,0012	839,0	1,69
18	C1H...N3	0,004	0,013	3,850	2,823	157,2	0,0019	37,4	0,67
	C6H...N3	0,011	0,030	3,533	2,465	167,7	0,0014	21,9	1,61
19	C1H...N7	0,005	0,014	3,910	2,911	152,7	-0,0039	35,4	0,79
	C6H...N7	0,012	0,035	3,462	2,420	160,3	0,0018	26,5	1,87
20	C1H...N1	0,005	0,014	3,922	2,908	155,0	-0,0039	34,9	0,79
	C6H...N1	0,012	0,033	3,523	2,447	170,7	0,0018	28,7	1,78
21	C1H...N7	0,012	0,033	3,515	2,439	168,4	0,0051	13,5	1,76
	N6H...O2	0,020	0,084	2,971	1,987	162,9	0,0081	61,2	1,51
22	C1H...N1	0,006	0,016	3,848	2,819	157,7	-0,0038	36,7	0,92
	C6H...N1	0,011	0,031	3,542	2,469	169,8	0,0016	24,5	1,70

Таблиця 2. Продовження

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
23	N1H...N3	0,010	0,028	3,586	2,509	168,7	-0,0001	17,8	1,55
	C9H...O2	0,012	0,040	3,390	2,300	178,4	-0,0001	3,5	2,16
24	C1H...N7	0,007	0,020	3,737	2,687	161,7	-0,0036	-41,4	1,13
25	C5H...N7	0,006	0,016	3,797	2,758	158,6	0,0017	37,7	0,92
	C8H...O4	0,014	0,050	3,280	2,216	167,2	0,0018	16,5	2,16
26	N1H...N3	0,009	0,024	3,602	2,573	156,9	-0,0013	1,9	1,34
	C9H...O2	0,011	0,036	3,384	2,352	157,4	-0,001	14,9	1,95
27	C1H...N7	0,009	0,025	3,597	2,550	160,3	-0,0006	8,6	1,37
	C8H...O2	0,013	0,047	3,273	2,240	158,9	0,0016	12,7	2,49
28	C5H...N3	0,008	0,002	3,729	2,652	167,9	0,0008	22,3	1,17
	C9H...O4	0,012	0,041	3,384	2,297	174,5	-0,0001	27,6	2,18
29	C5H...N3	0,007	0,018	3,767	2,708	162,9	0,0087	39,4	1,03
	C9H...O4	0,011	0,039	3,379	2,347	157,2	-0,0006	20,6	1,98
30	C1H...N1	0,010	0,027	3,606	2,523	170,9	-0,0001	3,9	1,49
	C2H...O2	0,009	0,028	3,485	2,456	157,8	-0,0001	-11,3	1,58
31	C2H...O4	0,009	0,029	3,488	2,444	160,9	-0,0001	-13,1	1,59
	C5H...N3	0,008	0,020	3,735	2,655	168,8	0,0022	20,1	1,14
32	C2H...O4	0,009	0,028	3,492	2,447	160,9	-0,0002	-11,9	1,58
	C5H...N1	0,008	0,020	3,734	2,650	170,9	0,0023	22,5	1,18

Примітка. ρ і $\Delta\rho$ — значення електронної густини і лапласіана електронної густини в критичній точці відповідно; $d_{A...B}$, $d_{H...B}$ — відстань між атомами А і В та Н і В відповідно, які беруть участь у Н-зв'язку АН...В; $\angle AHB$ — кут Н-зв'язування; $\Delta\nu$ — зсув частоти валентного коливання $\nu(AN)$ у разі втягування групи АН у Н-зв'язок; Δd_{AH} — подовження зв'язку АН при утворенні Н-зв'язку АН...В; E_{HB} — енергія Н-зв'язку, розрахована за методом Йогансена (у випадку класичних контактів) [13] або за формулою Еспінози [14] (у випадку СН...О/Н).

мають енергію E_{HB} 0,77 і 0,67 ккал/моль та такі геометричні параметри: $d_{AB} = 3,690$ Å, $d_{HB} = 2,871$ Å, $\angle AHB = 132,3^\circ$ і $d_{AB} = 3,850$ Å, $d_{HB} = 2,823$ Å, $\angle AHB = 157,2^\circ$ відповідно. Зауважимо, що для всіх без винятку неканонічних (слабких) Н-зв'язків за участю групи СН як донора протона характерна додатна стала Грюненберга [11] (7,18-102,84 Å/мдин), а також ненульова енергія $E^{(2)}$ (0,25-3,72 ккал/моль) згідно з НВО аналізом [12].

Цікаво, що метильна група, надто в положеннях 1 та 9, є доволі сильним донором Н-зв'язування (див. табл. 2). Це означає, що метилування глікозидних атомів водню основ з метою уникнення утворення “небіологічних” Н-зв'язків не вирішує повністю проблему унеможливлення Н-зв'язків, реально відсутніх у ДНК, бо не зводить нанівель специфічні взаємодії між основами за участю метильних груп.

Ще один цікавий висновок стосується сумарного внеску міжмолекулярних Н-зв'язків у електронну енергію стабілізації пар: виявляється, що у переважній більшості випадків він помітно менший, ніж 100%.

Нарешті, згідно з одержаними даними, залежність енергії неканонічних Н-зв'язків E_{HB} СН...О і СН...Н від електронної густини в критичній точці є лінійною (рис. 2).

Наголосимо також на одну характерну особливість метильної групи як донора Н-зв'язування: при її втягуванні в міжмолекулярний Н-зв'язок частота торсійного коливання метильної групи помітно зростає.

Автори висловлюють щирі вдячність канд. фіз.-мат. наук О. О. Броварець (Інститут молекулярної біології і генетики НАН України) за увагу до роботи.

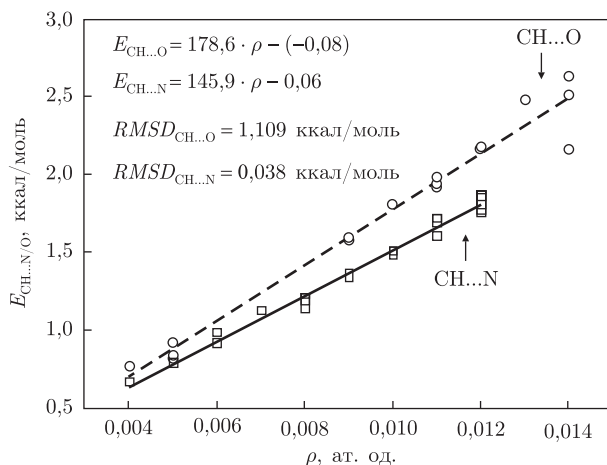


Рис. 2. Залежність енергії міжмолекулярних Н-зв'язків $E_{\text{НВ}} \text{ CH} \dots \text{O/N}$ від величини електронної густини у відповідній критичній точці

1. Броварець О. О. Структурно-енергетичні властивості чотирьох конфігурацій пар основ ДНК А · Т і G · C // Укр. біохім. журн. – 2013. – **85**, № 4. – С. 104–110.
2. Броварець О. О., Говорун Д. М. Молекулярні механізми мутагенної дії 2-амінопурину на ДНК // Ukr. bioorgan. acta. – 2010. – № 1. – С. 11–17.
3. Sukhodub L. F. Interaction and hydration of nucleic acid basis in a vacuum. Experimental study // Chem. Rev. – 1987. – **87**, No 3. – P. 589–606.
4. Brovarets O. O., Hovorun D. M. The physicochemical essence of the purine · pyrimidine transition mismatches with Watson–Crick geometry in DNA: A · C* *versa* A* · C. A QM and QTAIM atomistic understanding // J. Biomol. Struct. Dyn. – to appear. – DOI:10.1080/07391102.2013.852133.
5. Nedderman A. N. R., Stone M. J., Williams D. H. et al. Molecular-basis for methoxyamine-initiated mutagenesis – H-1 nuclear-magnetic-resonance studies of oligonucleotide duplexes containing base-modified cytosine residues // J. Mol. Biol. – 1993. – **230**, No 3. – P. 1068–1076.
6. Petrushka J., Sowers L. C., Goodman M. F. Comparison of nucleotide interactions in water, proteins, and vacuum: Model for DNA polymerase fidelity // Ibid. – 1986. – **83**. – P. 1559–1562.
7. Gaussian 03, Revision C. 02 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, Jr. J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, 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, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
8. Bader R. W. F. Atoms in molecules. A quantum theory. – Oxford: Calendon Press, 1990. – 436 p.
9. Водородная связь / Под ред. Н. Д. Соколова, В. М. Чулановского. – Москва: Наука, 1964. – 340 с.
10. Keith T. A. AIMAll (Version 10.05.04). – 2010. – <http://aim.tkgristmill.com>.
11. Grunenberg J., Barone G. Are compliance constants ill-defined descriptors for weak interactions? // Royal Society of Chem. – 2013. – No 3. – P. 4757–4762.
12. Weinhold F., Landis C. R. Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts // Chem. Educ. Res. Pract. Eur. – 2001. – No 2. – P. 91–104.
13. Iogansen A. V. Direct proportionality of the hydrogen bonding energy and the intensification of the stretching $\nu(\text{XH})$ vibration in infrared spectra // Spectrochim. Acta. Part A. – 1999. – **55**. – P. 1585–1612.

14. Espinosa E., Alkorta I., Rozas I., Elguero J., Molins E. About the evaluation of the local kinetic, potential and total energy densities in closed-shell interactions // Chem. Phys. Lett. – 2001. – **336**, No 5–6. – P. 457–461.

Інститут молекулярної біології
і генетики НАН України, Київ
Інститут високих технологій
Київського національного університету
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 20.12.2013

Д. П. Плодник, И. С. Войтешенко,
член-корреспондент НАН Украины Д. Н. Говорун

Квантово-химический анализ всех возможных пар оснований ДНК $m^1\text{Thy} \cdot m^9\text{Ade}$

Впервые квантово-химическими методами на уровне теории $MP2/6-311++G(2df,pd)//B3LYP/6-311++G(d,p)$ получено полное семейство водородно-связанных пар оснований ДНК $m^1\text{Thy} \cdot m^9\text{Ade}$, метилированных по гликозидному атому азота, насчитывающее 32 структуры. Установлено, что хугстиновская пара соответствует глобальному минимуму свободной энергии Гиббса, рядом с которым в диапазоне энергий 0–1,20 ккал/моль располагаются еще три локальных минимума — обратная хугстиновская, вотсон-криковская и обратная вотсон-криковская пара. Их суммарная заселенность при нормальных условиях составляет 99,9%.

D. P. Plodnik, I. S. Voiteshenko,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine D. M. Hovorun

Quantum-chemical analysis of all possible $m^1\text{Thy} \cdot m^9\text{Ade}$ pairs of DNA bases

The complete family of hydrogen-bound base pairs of DNA $m^1\text{Thy} \cdot m^9\text{Ade}$ methylated by glycosidic linkages is obtained by quantum-chemical methods on $MP2/6-311++G(2df,pd)//B3LYP/6-311++G(d,p)$ levels of theory for the first time. The total number is 32 different structures. It is first found that the Hoogsten pair corresponds to the global minimum of the Gibbs free energy, near which three couples (reverse Hoogsten, Watson–Crick, and reverse Watson–Crick ones) in the energy interval 0–1.20 kcal/mol are located. Their combined occupancy under normal conditions is 99.9%.