

Квантово-хімічний аналіз усіх можливих пар основ ДНК $m^1\text{Thy}\cdot m^9\text{Ade}$ в рідкісній таутомерній формі, асоційованих водневими зв'язками

Д.П. Плоднік^{1*}, І.С. Войтешенко¹, Д.М. Говорун^{1,2}

¹ Інститут високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка
просп. Академіка Глушкова, 2г, Київ, 03022, Україна

² Інститут молекулярної біології і генетики НАН України
вул. Академіка Заболотного, 150, Київ, 03680, Україна

Резюме. Методами квантової хімії на рівні теорії MP2/6-311++G(2df,pd)//B3LYP/6-311++G(d,p) уперше отримано повне сімейство пар основ ДНК $m^1\text{Thy}\cdot m^9\text{Ade}$ в рідкісній таутомерній формі, асоційованих міжмолекулярними Н-зв'язками, яке налічує 78 різних структур. Досліджено їхні основні фізико-хімічні, зокрема структурні, властивості. Описано міжмолекулярні водневі зв'язки, що їх стабілізують; при цьому основну увагу звернено на Н-зв'язки СН...О/Н.

Ключові слова: нуклеотидні основи, пари основ, водневі зв'язки, метилування, квантово-хімічні дослідження.

Вступ. У нашій попередній роботі [1] з використанням квантово-хімічних методів уперше досліджено повне сімейство воднево (Н)-зв'язаних пар $m^1\text{Thy}\cdot m^9\text{Ade}$ в основній (канонічній) таутомерній формі, яке налічує 32 різні структури. Уперше показано, що за нормальних умов у вільному стані співіснують чотири пари — хугстинівська (57,4 %), обернена хугстинівська (32,3 %), вотсон-криківська (6,8 %) і обернена вотсон-криківська (3,2 %).

Ця праця є логічним продовженням роботи [1]. Її основною метою є виявлення всіх можливих Н-зв'язаних пар $m^1\text{Thy}\cdot m^9\text{Ade}$ в рідкісній таутомерній формі. Наскільки нам відомо з літератури, до цього часу таке завдання дослідниками ще не розв'язувалося. У той же час вона не виглядає як виключно академічна, бо дає змогу, на наше переконання, пролити світло на природу спонтанних точкових мутацій, які ви-

никають під час біосинтезу ДНК [2], а також краще зрозуміти, як підтримується просторова будова РНК і незвичних (нестандартних) конформацій ДНК [3].

Об'єкти, предмет і методи дослідження. Об'єктами дослідження слугували всі можливі воднево (Н)-зв'язані пари основ ДНК $m^1\text{Thy}\cdot m^9\text{Ade}$ в рідкісній таутомерній формі, метильовані за глікозидним атомом азоту. При цьому враховано, що $m^1\text{Thy}$ має 4 рідкісні, окрім канонічного, молекулярні таутомери [4], а $m^9\text{Ade}$ — 6 рідкісних молекулярно-цвітеріонних таутомерів та 1 канонічний [5]. Предмет дослідження — енергетичні й геометричні характеристики цих пар і 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, яке для цієї задачі є адекватним [6, 7]. Усі зоптимізовані структури перевірено на стійкість за відсутності уявних частот у їхніх коливальних спектрах. Дослідження проведено з

* Corresponding author.

Tel.: +38044-5260582

E-mail address: dimkamystery@ukr.net

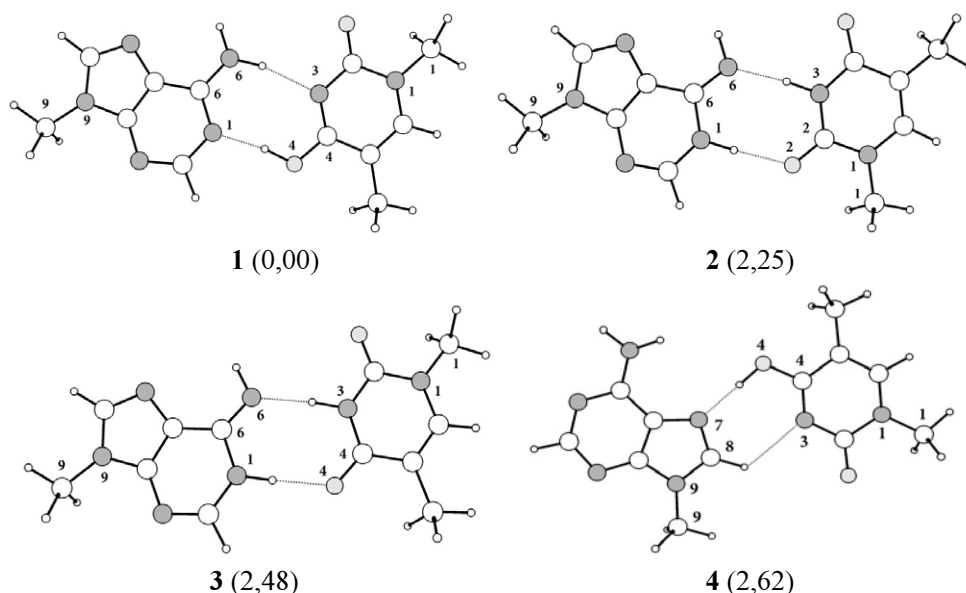


Рис. 1. Енергетично найвигідніші плоскосиметричні пари основ ДНК $m^1\text{Thy}-m^9\text{Ade}$ в рідкісній таутомерній формі. Пунктиром позначено міжмолекулярні Н-зв'язки. У дужках вказано відносну енергію Гіббса (ккал/моль) пар за температури 298,15 К. Нумерація атомів основ стандартна.

використанням програмного пакета «GAUSSIAN03» для платформи Win32 [8]. Розподіл електронної густини в парах основ аналізували, застосовуючи теорію Бейдера «Атоми в молекулах» [9] та хвильові функції, одержані на рівні теорії B3LYP/6-311++G(d,p). Н-зв'язки [10] ідентифікували за наявністю критичної точки (3,-1) між двома валентно незв'язаними атомами й додатного лапласіану електронної густини в цій точці. Топологію електронної густини аналізували за допомогою програмного пакета «AIMAll» [11], використовуючи стандартні опції.

Результати та їх обговорення. Нами вперше отримано повне сімейство Н-зв'язаних пар основ ДНК $m^1\text{Thy}-m^9\text{Ade}$ в рідкісній таутомерній формі, що налічує 78 структур. Отримані структури лежать в енергетичних межах відносної енергії Гіббса 0–86,05 ккал/моль за нормальних умов (рис. 1, табл. 1).

Показано, що глобальному мінімуму вільної енергії Гіббса відповідає плоскосиметрична пара **1**, у якій $m^9\text{Ade}$ знаходиться в основній, а $m^1\text{Thy}$ в рідкісній таутомерній формі (рис. 1, табл. 1). Наступними в шкалі енергій з доволі великим енергетичним відривом розташовуються пари **2** і **3**, у яких $m^1\text{Thy}$ знаходиться в основній, а $m^9\text{Ade}$ в рідкісній таутомерних формах. За ними розміщується пара **4** (табл. 1), яка стабілізована двома Н-зв'язками — $\text{O4H}\dots\text{N7}$ і $\text{C8H}\dots\text{N3}$ (табл. 2). Сумарна засе-

леність пар **1-4** становить 94,9 % (**1**) + 2,1 % (**2**) + 1,4 % (**3**) + 1,1 % (**4**) = 99,5 %.

Усі зафіксовані нами пари є полярними комплексами, дипольний момент яких лежить у доволі широких межах — від 1,34 до 25,04 D. Серед них 32 структури — плоскосиметричні, решта 46 пар мають непланарну будову.

Детально досліджено основні фізико-хімічні характеристики міжмолекулярних Н-зв'язків, що стабілізують пари (табл. 2). Загальна кількість Н-зв'язків становить 190, а саме: $\text{NH}\dots\text{N}$ — 43, $\text{NH}\dots\text{O}$ — 24, $\text{OH}\dots\text{N}$ — 22, $\text{CH}\dots\text{O}$ — 54 і $\text{CH}\dots\text{N}$ — 47 зв'язків. При цьому енергія Н-зв'язків $E_{\text{НВ}}$ лежить у межах 0,47–17,91 ккал/моль. Чотири Н-зв'язки спостере-

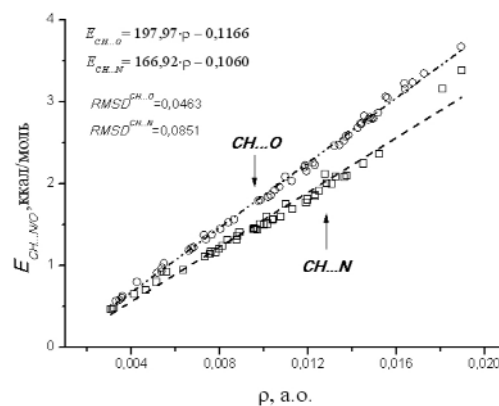


Рис. 2. Залежність енергії міжмолекулярних Н-зв'язків $E_{\text{CH}\dots\text{O}/\text{N}}$ від величини електронної густини ρ у відповідній критичній точці.

Енергетичні характеристики всіх можливих Н-зв'язаних пар основ ДНК $m^{\circ}Ade-m^{\circ}Thy$ в рідкісній таутомерній формі. Розрахунок на рівні теорії $MP2/6-311++G(2df,pd)//B3LYP/6-311++G(d,p)$ у вакуумі

Пара	ΔG , ккал/моль	μ , D	Н-зв'язки
1	2	3	4
1	0,00	2,75	N6H...N3, O4H...N1
2	2,25	5,77	N3H...N6, N1H...O2
3	2,48	3,49	N3H...N6, N1H...O4
4	2,62	4,63	O4H...N7, C8H...N3
5	3,82	5,56	N6H...N3, O2H...N1
6	3,94	9,55	O2H...N7, N6H...N3
7	4,62	1,48	O4H...N6, N3H...N1, C2H...O2
8	5,02	3,46	O4H...N1, C2H...N3
9	6,90	4,28	C8H...O2, N3H...N7, N6H...O4
10	8,26	9,09	C2H...O2, N3H...N3, C9H...O4
11	8,39	3,88	N6H...O2, C1H...N1
12	9,80	6,42	O2H...N1, C2H...N3
13	9,92	1,97	C5H...N6, N1H...O4
14	14,54	10,57	C2H...O2, N3H...N3, C9H...O4
15	14,79	12,90	C6H...N7, C1H...N6
16	14,81	10,51	C2H...O2, N3H...N3, C9H...O4
17	15,09	1,34	C8H...O4, N3H...N7
18	15,15	12,38	C9H...O4, C8H...O4
19	15,16	10,25	N6H...O4, C5H...N7
20	15,51	12,51	C6H...N6, C1H...N7
21	15,55	3,69	C8H...O2, N3H...N7
22	16,58	11,98	N3H...N6, N7H...O2
23	17,26	5,92	C8H...O2, C1H...N7
24	18,17	10,81	C5H...N3, C2H...O2
25	18,35	3,02	C8H...O4, C5H...N7
26	18,94	5,73	O4H...N6, N6H...N3, N1H...N3, N1H...O2
27	19,38	8,44	C2H...O2, C1H...N3
28	22,10	6,65	N7H...O4, C5H...N6
29	25,78	8,26	C8H...O4, N3H...N7, N6H...O2
30	26,10	8,44	N6H...O2, N3H...N1, C2H...O4
31	26,39	10,84	N6H...O4, N3H...N1, C2H...O2
32	26,63	15,96	C1H...N6, C6H...N6, C1H...N7, C6H...N7
33	26,66	17,19	C5H...N1, C6H...N1, C6H...N6, C1H...N6
34	26,75	10,63	C8H...O2, N3H...N7, N6H...O4
35	27,09	16,29	C6H...N6, C1H...N7
36	27,58	17,91	C6H...N6, C1H...N1
37	27,98	7,39	N3H...N7, C8H...O4
38	28,26	9,85	N3H...N7, C8H...O2
39	28,53	6,50	N6H...O2, N3H...N1, C2H...O4
40	28,70	9,07	C2H...O2, N3H...N3, C9H...O4
41	28,75	7,09	C8H...O2, C1H...N7
42	29,01	11,24	C2H...O4, N3H...N3, C9H...O2
43	29,03	14,33	N1H...O4, C2H...N3
44	29,93	6,50	N6H...O4, N3H...N1, C2H...O2
45	30,21	5,19	C8H...O4, C5H...N7
46	30,68	6,63	C5H...N1, C2H...O4
47	30,92	6,10	C2H...O2, C1H...N1
48	32,19	6,54	O4H...N1, C2H...N3
49	33,51	10,22	C1H...N1, C2H...O2
50	33,67	10,60	C5H...N6, N6H...O4, N7H...O4
51	33,88	6,95	O4H...N1, C2H...N3
52	34,82	8,31	C5H...N1, C2H...O4
53	35,07	9,29	N6H...O4, C5H...N1
54	36,88	8,26	O4H...N1, C2H...N3
55	37,75	20,44	C1H...N6, C6H...N1
56	37,97	20,26	C6H...N6, C1H...N1

1	2	3	4
57	38,10	13,50	C9H...O2, N3H...N3, C2H...O4
58	38,62	17,53	C9H...O4, N3H...O4, C2H...N3
59	44,21	16,69	C2H...O4, C5H...N3
60	45,41	6,04	C8H...O4, N3H...N7, N6H...O2
61	49,40	3,03	C9H...O2, N3H...N3, C2H...O4
62	51,38	6,16	C9H...O4, N3H...N3, C2H...O2
63	52,17	18,76	O2H...N3, C2H...N3
64	53,09	10,30	O4H...N6, N3H...N1, C2H...O2
65	58,40	13,68	C8H...O2, N3H...N7, O4H...N6
66	62,40	9,66	N6H...O2, N3H...N1, C2H...O4
67	63,93	8,34	N6H...O4, N3H...N7, C8H...O2
68	65,73	16,08	O2H...N6, N3H...N7, C8H...O4
69	67,46	7,71	N6H...O4, C5H...N1
70	69,55	17,43	O4H...N6, N3H...N1, C2H...O2
71	74,86	11,44	O2H...N6, N3H...N6
72	76,07	18,07	O2H...N6, N3H...N1, C2H...O4
73	77,58	8,97	N3H...N3, C2H...O4
74	79,01	22,30	O4H...N6, N3H...N1, C2H...O2
75	79,14	17,50	N3H...N1, O4H...N1
76	79,16	17,49	N3H...N1, O4H...N1
77	82,75	11,68	O4H...N6, N3H...N1, C2H...O2
78	86,05	25,04	O2H...N6, N3H...N1, C2H...O4

Позначення: ΔG — відносна енергія Гіббса ($T=298,15\text{ K}$), μ — дипольний момент.

жено в 3 парах, три — у 29 парах, по два Н-зв'язки — у 46 парах.

Охарактеризовано також найсильніші та найслабші Н-зв'язки кожного типу, що стабілізують досліджувані пари основ (табл. 3).

Зазначимо, що для всіх без винятку Н-зв'язків за участі групи СН як донора протона характерна додатна стала Грюненберга [12] (10,15-239,03 Å/мдин), а також ненульова енергія $E^{(2)}$ (0,03-6,6 ккал/моль) згідно з НВО-аналізом [13].

Залежність енергії неканонічних Н-зв'язків $E_{\text{НВ}} \text{CH...O}$ і CH...N від електронної густини у критичній точці демонструє лінійну залежність (рис. 2).

Варто звернути увагу на характерну особливість метильної групи як донора Н-зв'язування: при її втягуванні в міжмолекулярний Н-зв'язок частота торсійного коливання у всіх без винятку випадках помітно зростає.

Висновок. Уперше на квантово-хімічному рівні отримано повне сімейство пар основ ДНК m¹Thy-m⁹Ade в рідкісній таутомерній формі, що підтримуються міжмолекулярними Н-зв'язками, яке налічує 78 різних структур. Отримано дані щодо їхніх структурних і фізико-хімічних параметрів, а також проаналізовано міжмолекулярні Н-зв'язки, що їх стабілізують.

Quantum-chemical analysis of all possible m¹Thy-m⁹Ade pairs of DNA bases including rare tautomers, associated with hydrogen bonds

D.P. Plodnik¹, I.S. Voiteshenko¹, D.M. Hovorun^{1,2}

¹ Institute of Molecular Biology and Genetics, NAS of Ukraine
150, Zabolotnoho Str., Kyiv, 03680, Ukraine

² Institute of High Technologies, Taras Shevchenko National University of Kyiv
2g, Hlushkova Ave, Kyiv, 03022, Ukraine

Summary. A complete family of pairs bases of DNA m¹Thy-m⁹Ade in rare tautomeric forms associated with intermolecular H-bonds, which has 78 different structures, was obtained at first time by the methods of quantum chemistry at the level of theory MP2/6-311++G(2df,pd)//B3LYP/6-311++G(d,p). Was investigated their basic physical and chemical properties and, particularly, structural properties. We describe the intermolecular hydrogen bonds that stabilize them, with the main attention is paid to the H-bonds CH...O/N.

Keywords: nucleotide bases, hydrogen bonds, methylation, quantum-chemical studies.

Електронно-топологічні, геометричні, спектрально-коливальні й енергетичні характеристики міжмолекулярних водневих зв'язків у досліджених парах основ ДНК т^oAde-т^oThy.

Розрахунок на рівні теорії B3LYP/6-311++G(d,p) у вакуумі

Пара	H-зв'язок AH...B	ρ , ат.од.	$\Delta\rho$, ат.од.	$d_{A...B}$, Å	$d_{H...B}$, Å	$\angle AH...B$, град	Δd_{AH} , Å	E_{HB} , ккал/моль
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	N6H...N3	0,030	0,087	2,953	1,944	167,3	0,0198	10,27
	O4H...N1	0,058	0,096	2,688	1,676	170,5	0,0514	5,23
2	N3H...N6	0,042	0,095	2,854	1,806	174,1	0,0393	8,47
	N1H...O2	0,034	0,115	2,845	1,815	177,0	0,0184	5,62
3	N3H...N6	0,043	0,951	2,844	1,793	174,4	0,0413	8,69
	N1H...O4	0,036	0,118	2,825	1,793	177,6	0,0211	6,08
4	O4H...N7	0,052	0,102	2,717	1,707	178,7	0,0409	9,20
	C8H...N3	0,013	0,041	3,145	2,429	122,5	0,0013	2,13
5	N6H...N3	0,032	0,090	2,926	1,915	166,9	0,0223	5,67
	O2H...N1	0,068	0,090	2,638	1,620	171,2	0,0674	11,70
6	O2H...N7	0,059	0,099	2,658	1,652	167,4	0,0535	10,35
	N6H...N3	0,029	0,086	2,975	1,953	176,6	0,0168	4,67
7	O4H...N6	0,083	0,071	2,585	1,523	174,9	0,0957	10,84
	N1H...N3	0,045	0,100	2,821	1,783	171,2	0,0332	17,91
	C2H...O2	0,004	0,012	3,719	2,986	125,2	-0,0005	0,61
8	O4H...N1	0,055	0,100	2,703	1,696	171,5	0,0438	9,54
	C2H...N3	0,009	0,026	3,405	2,613	129,2	-0,0006	1,41
9	C8H...O2	0,007	0,023	3,374	2,644	124,3	0,0003	1,24
	N3H...N7	0,038	0,097	2,875	1,841	173,3	0,0264	7,01
	N6H...O4	0,012	0,040	3,296	2,284	170,4	0,0031	0,75
10	C2H...O2	0,014	0,046	3,203	2,272	142,6	0,00055	2,60
	N3H...N3	0,028	0,079	3,001	1,981	169,1	0,0200	5,93
	C9H...O4	0,012	0,040	3,343	2,324	155,2	-0,0008	2,23
11	N6H...O2	0,024	0,097	2,929	1,915	174,2	0,0111	3,02
	C1H...N1	0,012	0,034	3,515	2,428	173,6	0,0014	1,85
12	O2H...N1	0,061	0,097	2,670	1,652	173,0	0,0538	10,55
	C2H...N3	0,010	0,030	3,352	2,544	130,5	-0,0006	1,61
13	C5H...N6	0,012	0,033	3,517	2,437	168,2	0,0018	1,62
	N1H...O4	0,026	0,101	2,897	1,896	165,4	0,0109	4,04
14	C2H...O2	0,014	0,048	3,194	2,258	143,2	0,0005	2,69
	N3H...N3	0,027	0,078	3,010	1,991	169,0	0,0196	5,86
	C9H...O4	0,012	0,038	3,353	2,341	154,0	-0,0017	2,16
15	C6H...N7	0,010	0,029	3,546	2,493	163,6	0,0006	1,50
	C1H...N6	0,010	0,029	3,564	2,489	168,9	0,0027	1,57
16	C2H...O4	0,015	0,051	3,175	2,231	144,0	0,0009	2,87
	N3H...N3	0,027	0,078	3,005	1,986	168,8	0,0071	6,76
	C9H...O2	0,011	0,036	3,372	2,366	153,0	-0,0019	2,04
17	C8H...O4	0,016	0,056	3,074	2,214	134,9	0,0004	3,05
	N3H...N7	0,023	0,071	3,045	2,044	162,7	0,0198	5,71
18	C9H...O4	0,010	0,033	3,422	2,410	153,9	-0,0005	1,84
	C8H...O4	0,011	0,041	3,278	2,315	147,5	-0,0001	2,09
19	N6H...O4	0,022	0,092	2,912	1,952	156,5	0,0093	2,12
	C5H...N7	0,010	0,027	3,625	2,534	175,3	0,0008	1,45
20	C6H...N6	0,012	0,037	3,466	2,389	171,3	0,0020	1,87
	C1H...N7	0,009	0,024	3,633	2,582	161,9	-0,0036	1,32
21	C8H...O2	0,015	0,052	3,087	2,246	133,2	-0,0001	2,83
	N3H...N7	0,023	0,070	3,052	2,054	162,1	0,0193	5,60
22	N3H...N6	0,058	0,093	2,750	1,674	175,0	0,0664	10,95
	N7H...O2	0,049	0,144	2,700	1,654	176,6	-0,0351	8,04
23	C8H...O2	0,012	0,041	3,260	2,301	146,7	0,0013	2,21
	C1H...N7	0,013	0,039	3,424	2,373	160,9	-0,0003	2,01
24	C5H...N3	0,004	0,012	3,946	2,951	151,4	0,0001	0,66
	C2H...O2	0,015	0,053	3,274	2,194	172,8	0,0003	2,81
25	C8H...O4	0,012	0,047	3,266	2,244	156,8	0,0017	2,47
	C5H...N7	0,010	0,027	3,578	2,516	163,3	0,0007	1,47

1	2	3	4	5	6	7	8	9
26	O4H...N6	0,040	0,091	2,775	1,796	164,0	0,0346	8,45
	N6H...N3	0,014	0,047	2,956	2,467	108,7	-0,0011	2,50
	N1H...N3	0,012	0,042	3,056	2,422	119,5	0,0080	2,76
	N1H...O2	0,009	0,028	3,384	2,469	149,1	0,0080	2,76
27	C2H...O2	0,014	0,052	3,267	2,200	167,0	0,0004	2,74
	C1H...N3	0,008	0,021	3,666	2,639	156,5	-0,0013	1,17
28	N7H...O4	0,035	0,125	2,777	1,773	163,4	0,0194	5,84
	C5H...N6	0,015	0,043	3,410	2,315	175,8	0,0043	2,37
29	C8H...O4	0,011	0,035	3,560	2,562	165,3	0,0009	1,96
	N3H...N7	0,035	0,094	2,903	1,877	170,5	0,0235	6,57
	N6H...O2	0,007	0,021	3,220	2,415	130,2	0,0010	4,26
30	N6H...O2	0,007	0,020	3,618	2,599	174,5	0,0012	9,89
	N3H...N1	0,037	0,092	2,901	1,867	172,0	0,0272	7,12
	C2H...O4	0,013	0,043	3,217	2,299	140,8	0,0011	2,48
31	N6H...O4	0,008	0,022	3,558	2,538	175,4	0,0015	1,63
	N3H...N1	0,036	0,092	2,905	1,871	172,6	0,0268	7,06
	C2H...O2	0,012	0,040	3,242	2,339	139,2	0,0006	2,26
32	C1H...N6	0,007	0,020	3,732	2,704	157,5	0,0011	1,12
	C6H...N6	0,013	0,038	3,775	3,176	115,5	0,0015	2,01
	C1H...N7	0,003	0,011	3,775	3,176	115,5	0,0011	0,47
	C6H...N7	0,003	0,011	3,702	3,162	111,6	0,0015	0,50
33	C5H...N1	0,003	0,009	4,085	3,152	144,0	0,0024	0,47
	C6H...N1	0,006	0,017	3,737	2,788	146,2	0,0013	0,93
	C6H...N6	0,010	0,027	3,562	2,525	159,8	0,0051	1,45
	C1H...N6	0,010	0,027	3,603	2,542	154,3	0,0018	1,46
34	C8H...O2	0,010	0,032	3,249	2,457	129,1	0,0005	1,79
	N3H...N7	0,035	0,094	2,904	1,877	170,7	0,0233	6,54
	N6H...O4	0,007	0,022	3,530	2,533	164,9	0,0013	1,80
35	C6H...N6	0,014	0,041	3,428	2,343	176,1	0,0028	2,08
	C1H...N7	0,008	0,021	3,665	2,656	153,9	-0,0041	1,15
36	C6H...N6	0,014	0,041	3,426	2,340	177,3	0,0030	2,11
	C1H...N1	0,008	0,022	3,690	2,622	167,0	-0,0041	1,21
37	N3H...N7	0,022	0,068	3,063	2,065	162,0	0,0190	5,54
	C8H...O4	0,016	0,059	3,054	2,190	135,3	0,0007	3,23
38	N3H...N7	0,021	0,066	3,082	2,086	161,9	0,0182	5,39
	C8H...O2	0,016	0,057	3,061	2,211	134,0	-0,0001	3,07
39	N6H...O2	0,013	0,038	3,320	2,304	172,1	0,0021	9,98
	N3H...N1	0,041	0,094	2,871	1,824	177,0	0,0356	8,12
	C2H...O4	0,007	0,023	3,480	2,609	136,5	-0,0003	1,32
40	C2H...O2	0,008	0,026	3,437	2,535	139,7	-0,0008	1,53
	N3H...N3	0,032	0,085	2,953	1,921	171,9	0,0265	6,91
	C9H...O4	0,017	0,060	3,214	2,146	165,6	0,0009	3,35
41	C8H...O2	0,012	0,042	3,242	2,297	144,9	0,0014	2,23
	C1H...N7	0,013	0,041	3,431	2,342	179,9	0,0027	2,10
42	C2H...O4	0,009	0,026	3,431	2,524	140,2	-0,0008	1,57
	N3H...N3	0,032	0,085	2,952	1,920	172,0	0,0263	6,89
	C9H...O2	0,016	0,057	3,232	2,167	164,8	0,0005	3,16
43	N1H...O4	0,030	0,105	2,892	1,869	175,2	0,0149	4,85
	C2H...N3	0,005	0,013	3,790	2,944	135,1	-0,0004	0,71
44	N6H...O4	0,013	0,041	3,301	2,284	172,8	0,0026	2,34
	N3H...N1	0,041	0,093	2,872	1,825	177,2	0,0355	8,12
	C2H...O2	0,007	0,022	3,510	2,651	135,5	-0,0003	1,25
45	C8H...O4	0,014	0,049	3,251	2,226	157,4	0,0019	2,58
	C5H...N7	0,010	0,028	3,561	2,501	162,9	0,0007	1,51
46	C5H...N1	0,008	0,022	3,677	2,626	160,8	0,0007	1,25
	C2H...O4	0,015	0,051	3,275	2,202	168,7	0,0001	2,79
47	C2H...O2	0,014	0,051	3,534	2,478	162,4	0,0001	1,66
	C1H...N1	0,015	0,030	3,263	2,206	163,2	0,0053	2,74
48	O4H...N1	0,049	0,097	2,748	1,739	177,3	0,0411	9,16
	C2H...N3	0,019	0,061	3,071	2,214	133,9	0,0006	3,39

1	2	3	4	5	6	7	8	9
49	C1H...N1	0,012	0,035	3,465	2,423	158,8	0,0011	1,92
	C2H...O2	0,007	0,020	3,604	2,617	150,5	-0,0001	1,19
50	C5H...N6	0,009	0,025	3,617	2,582	157,5	0,0011	1,37
	N6H...O4	0,004	0,012	3,856	2,895	157,2	-0,0013	2,63
	N7H...O4	0,035	0,126	2,800	1,772	177,1	0,0198	5,77
51	O4H...N1	0,051	0,097	2,735	1,723	178,8	0,0424	9,38
	C2H...N3	0,018	0,058	3,102	2,237	134,8	0,0029	3,17
52	C5H...N1	0,010	0,028	3,593	2,511	169,5	0,0031	1,56
	C2H...O4	0,008	0,024	3,549	2,525	156,5	-0,0004	1,38
53	N6H...O4	0,010	0,035	3,343	2,334	169,4	0,0014	1,72
	C5H...N1	0,011	0,029	3,588	2,499	173,3	0,0014	1,61
54	O4H...N1	0,061	0,096	2,673	1,651	174,3	0,0597	10,64
	C2H...N3	0,011	0,024	3,323	2,499	131,8	-0,0011	1,76
55	C1H...N6	0,012	0,034	3,505	2,423	171,7	-0,0026	1,82
	C6H...N1	0,011	0,032	3,517	2,441	170,7	0,0016	1,70
56	C6H...N6	0,014	0,044	3,394	2,309	175,6	0,0034	2,26
	C1H...N1	0,010	0,028	3,599	2,516	172,7	-0,0032	1,52
57	C9H...O2	0,017	0,058	3,230	2,158	167,1	0,0001	3,24
	N3H...N3	0,031	0,085	2,955	1,924	171,5	0,0256	6,79
	C2H...O4	0,008	0,024	3,460	2,563	139,2	-0,0007	1,45
58	C9H...O4	0,005	0,019	3,571	2,708	135,7	-0,0026	1,03
	N3H...O4	0,031	0,010	2,886	1,863	175,1	0,0184	5,58
	C2H...N3	0,005	0,015	3,589	2,952	117,8	-0,0015	0,81
59	C2H...O4	0,007	0,022	3,617	2,573	160,5	-0,0004	1,23
	C5H...N3	0,008	0,021	3,723	2,636	171,7	0,0010	1,17
60	C8H...O4	0,004	0,016	3,495	2,840	119,1	-0,0006	0,80
	N3H...N7	0,042	0,096	2,856	1,809	178,3	0,0354	9,30
	N6H...O2	0,026	0,098	2,917	1,907	171,3	0,0124	3,42
61	C9H...O2	0,015	0,050	3,283	2,218	164,7	-0,0006	2,80
	N3H...N3	0,032	0,085	2,953	1,920	172,7	-0,0272	6,93
	C2H...O4	0,007	0,024	3,412	2,589	132,0	-0,0009	1,38
62	C9H...O4	0,010	0,032	3,469	2,413	163,0	-0,0019	1,81
	N3H...N3	0,030	0,082	2,966	1,940	169,5	0,0257	6,70
	C2H...O2	0,010	0,033	3,319	2,424	138,9	-0,0007	1,93
63	O2H...N3	0,060	0,099	2,669	1,651	172,8	0,0544	10,56
	C2H...N3	0,008	0,024	3,437	2,647	129,0	-0,0013	1,32
64	O4H...N6	0,025	0,072	2,986	2,022	168,5	0,0125	4,86
	N3H...N1	0,029	0,084	2,971	1,952	170,5	0,0169	5,55
	C2H...O2	0,003	0,012	3,723	3,022	122,9	-0,0011	0,57
65	C8H...O2	0,005	0,019	3,416	2,799	116,1	0,0002	0,97
	N3H...N7	0,041	0,105	2,862	1,837	171,2	0,0209	6,24
	O4H...N6	0,047	0,099	2,781	1,818	161,9	0,0299	7,68
66	N6H...O2	0,011	0,040	3,277	2,293	165,1	0,0015	2,95
	N3H...N1	0,041	0,092	2,875	1,829	175,3	0,0353	5,68
	C2H...O4	0,010	0,032	3,343	2,433	140,5	-0,0001	1,86
67	N6H...O4	0,003	0,010	4,129	3,197	153,1	-0,0012	9,88
	N3H...N7	0,031	0,088	2,946	1,919	173,1	0,0205	6,13
	C8H...O2	0,014	0,045	3,179	2,287	138,4	0,0022	2,53
68	O2H...N6	0,047	0,099	2,724	1,745	163,0	0,0410	9,05
	N3H...N7	0,041	0,105	2,839	1,812	173,0	0,0206	6,29
	C8H...O4	0,005	0,019	3,404	2,782	116,5	0,0006	0,97
69	N6H...O4	0,022	0,086	2,967	1,969	166,7	0,0096	2,43
	C5H...N1	0,006	0,016	3,840	2,783	162,3	-0,0004	0,95
70	O4H...N6	0,044	0,096	2,778	1,779	174,3	0,0377	8,72
	N3H...N1	0,040	0,103	2,854	1,824	176,9	0,0192	6,12
	C2H...O2	0,005	0,017	3,518	2,784	124,7	-0,0003	0,91
71	O2H...N6	0,048	0,083	2,612	1,567	174,3	0,0815	12,66
	N3H...N6	0,010	0,034	3,204	2,531	123,6	-0,002	2,21
72	O2H...N6	0,055	0,095	2,708	1,690	174,9	0,0541	10,42
	N3H...N1	0,042	0,106	2,833	1,802	179,2	0,0181	6,04
	C2H...O4	0,005	0,017	3,515	2,774	125,2	0,0002	0,93

1	2	3	4	5	6	7	8	9
73	N3H...N3	0,027	0,078	3,016	1,990	174,8	0,0167	5,44
	C2H...O4	0,019	0,063	3,142	2,125	154,1	0,0040	3,68
74	O4H...N6	0,050	0,101	2,722	1,720	172,7	0,0423	9,29
	N3H...N1	0,037	0,095	2,899	1,866	179,7	0,0222	6,46
75	C2H...O2	0,004	0,013	3,714	2,969	126,0	-0,0013	0,63
	N3H...N1	0,012	0,040	3,196	2,405	134,4	0,0012	4,46
76	O4H...N1	0,053	0,100	2,719	1,712	176,5	0,0434	9,49
	N3H...N1	0,012	0,040	3,196	2,404	134,4	0,0012	1,92
77	O4H...N6	0,005	0,017	3,812	2,880	162,2	0,0026	0,53
	N3H...N1	0,036	0,091	2,907	1,880	170,7	0,0246	6,81
78	C2H...O2	0,015	0,049	3,172	2,242	142,1	0,0013	2,81
	O2H...N6	0,063	0,095	2,652	1,629	173,3	0,0619	11,11
78	N3H...N1	0,037	0,097	2,894	1,862	177,6	0,0202	6,20
	C2H...O4	0,003	0,012	3,743	2,999	126,1	-0,0012	0,59

Позначення: ρ і $\Delta\rho$ — значення електронної густини і лапласіану електронної густини у 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; $\angle\text{АН}...В$ — кут Н-зв'язування; $\Delta\nu$ — зсув частоти валентного коливання $\nu(\text{АН})$ у разі втягування групи АН у Н-зв'язок; $\Delta d_{\text{АН}}$ — подовження зв'язку АН при утворенні Н-зв'язку АН...В; $E_{\text{НВ}}$ — енергія Н-зв'язку, розрахована за методом Йогансена (у випадку класичних контактів) [14], або за формулою Еспінози [15] (у випадку Н-зв'язків СН...О/Н).

Таблиця 3

Нижні та верхні значення основних фізико-хімічних характеристик міжмолекулярних Н-зв'язків, що стабілізують усі можливі пари $m^3\text{Ade}-m^1\text{Thy}$ в рідкісній таутомерній формі

Н-зв'язок	Значення	$E_{\text{НВ}}$, ккал/моль	$d_{A...B}$, Å	$d_{H...B}$, Å	$\angle\text{АН}...В$, град
NH...N	Min	1,92	3,196	2,404	134,4
	Max	17,91	2,821	1,783	171,2
NH...O	Min	0,75	3,296	2,284	170,4
	Max	9,98	3,320	2,304	172,1
OH...N	Min	0,53	3,812	2,880	162,2
	Max	12,66	2,612	1,567	174,3
CH...O	Min	0,57	3,723	3,022	122,9
	Max	3,68	3,142	2,125	154,1
CH...N	Min	0,47	3,775	3,176	115,5
	Max	3,39	3,071	2,214	133,9

Примітка: $E_{\text{НВ}}$ — енергія Н-зв'язку, розрахована за методом Йогансена (у випадку класичних контактів) [15] або за формулою Еспінози [16] (у випадку Н-зв'язків СН...О/Н); $d_{A...B}$, $d_{H...B}$ — відстань між атомами А і В та Н і В відповідно, які беруть участь у Н-зв'язку АН...В; $\angle\text{АН}...В$ — кут Н-зв'язування.

Перелік літератури

1. Пліднік Д.П., Войтешенко І.С., Говорун Д.М. Квантово-хімічний аналіз усіх можливих пар основ ДНК $m^1\text{Thy}-m^3\text{Ade}$ // Доповіді НАН України. — 2014. — Подано до друку.
2. Brovarets O.O., Hovorun D.M. The physicochemical essence of the purine-pyrimidine transition mismatches with Watson-Crick geometry in DNA: AC* versa A*C. A QM and QTAIM atomistic understanding // J. of Biomol. Struct. and Dynam. — 2013. — <http://dx.doi.org/10.1080/07391102.2013.852133>.
3. Chou S.H., Chin K.H., Wang A.H. Unusual DNA duplex and hairpin motifs // Nucleic Acids Res. — 2003. — Vol. 31, No. 10. — P. 2461-2474.
4. Kim N.J. DFT study of water-assisted intramolecular proton transfer in the tautomers of thymine radical cation // Bull. Korean Chem. Soc. — 2006. — Vol. 27, No. 7. — P. 1009-1014.
5. Gu J.D., Leszczynski J. A DFT study of the water-assisted intramolecular proton transfer in the tautomers of adenine // J. of Phys. Chem. — 1999. — Vol. 103, No. 15. — P. 2744-2750.
6. 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. — Vol. 230, No. 3. — P. 1068-1076.
7. 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.
8. Gaussian 03, Revision C. 02, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery Jr. J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C.,

- Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., and Pople J.A. / Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
9. Bader R.W.F. Atoms in molecules. A quantum theory. — Oxford: Calendon Press, 1990. — 436 p.
10. Водородная связь / ред. Соколов Н.Д., Чулановский В.М. — М.: Наука, 1964. — 340 с.
11. Keith T.A. AIMAll (Version 10.05.04). — 2010. — <http://aim.tkgristmill.com>.
12. Grunenberg J., Barone G. Are compliance constants ill-defined descriptors for weak interactions? // Royal Society of Chem. — 2013. — No. 3. — P. 4757-4762.
13. 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.
14. 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.
15. 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. — Vol. 336, No. 5-6. — P. 457-461.