

12. Richardson J. S. Handedness of crossover connections in β -sheets // Proc. Nat. Acad. Sci. USA.— 1976.— 73, N 8.— P. 2619—2623.
13. Creighton T. E. Proteins. Structure and molecular principles.— New York: W. H. Freeman and Co., 1983.— 515 p.
14. Richardson J. S. The anatomy and taxonomy of protein structure // Adv. Protein Chem.— 1981.— 34.— P. 167—339.
15. Cohen F. F., Sternberg J. E., Taylor W. R. Analysis and prediction of the packing of α -helices against a β -sheet in the tertiary structure of globular proteins // J. Mol. Biol.— 1982.— 156, N 4.— P. 821—862.
16. Structure of β -sheets. Origin of the right-handed twist and of the increased stability of antiparallel over parallel sheets / K. C. Chou, M. Pottle, G. Nemethy et al. // Ibid.— 162, N 1.— P. 89— 112.
17. Chothia C. Coiling of β -pleated sheets // Ibid.— 1983.— 163, N 1.— P. 107—117.
18. Chothia C. Principles that determine the structure of proteins // Ann. Rev. Biochem.— 1984.— 53.— P. 537—572.
19. Novotny J., Brucoleri R. E., Newell J. Twisted hyperboloid (strophoid) as a model of β -barrel in proteins // J. Mol. Biol.— 1984.— 177, N 3.— P. 567—573.
20. Ефимова А. В. Стереохимия упаковок α -спиралей и β -структуры в компактной глобуле // Докл. АН СССР.— 1977.— 235, № 3.— С. 699— 707.
21. Levitt M., Greer J. Automatic identification of secondary structure in globular proteins // J. Mol. Biol.— 1977.— 114, N 2.— P. 181—239.
22. Shultz G. E., Schirmer R. H. Principles of protein structure.— New York: Springer, 1979.— 354 p.
23. Cohen F. E., Sternberg M. J. E., Taylor W. R. Analysis and predictions of protein β -sheet structure by a combinatorial approach // Nature.— 1980.— 285, N 5764.— P. 378—382.
24. Heijne G., Blomberg C. The β -structure: inter-strand correlations // J. Mol. Biol.— 1977.— 117, N 3.— P. 821—824.
25. Venkatchalam C. M. Stereochemical criteria for polypeptides and proteins. VI. Non bonded energy of polyglycine and poly-L-alanine in the crystalline β -form // Biochim. et biophys. acta.— 1968.— 168, N 3.— P. 411—416.

Ин-т молекуляр. генетики АН СССР, Москва

Получено 06.02.89

УДК 535.3:543.423:577.1

© Д. Н. Говорун, Я. Р. Мищук, Н. В. Желтовский, 1990

НИЗКОЧАСТОТНЫЕ ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА КОМПОНЕНТОВ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ: ПУРИНОВЫЕ ОСНОВАНИЯ

Выполнено детальное исследование низкочастотных ($10\text{ см}^{-1} < \nu < 200\text{ см}^{-1}$) спектров КР света поликристаллических аденина и гуанина при 300 К. Отождествлены полосы, соответствующие колебаниям кристаллической решетки. На основе анализа полученных данных и литературы сделаны заключения о структурных свойствах исследованных веществ. Обсуждаются возможные приложения полученных результатов в биофизике.

Кристаллы компонентов нуклеиновых кислот (НК), в частности азотистых оснований, занимают важное место в иерархии модельных систем НК, так как позволяют на мономерном уровне в условиях пространственной упорядоченности изучать методами колебательной спектроскопии природу межмолекулярных взаимодействий, стабилизирующих структуры полинуклеотидов и определяющих их структурно-динамические свойства [1, 2].

Изучение низкочастотных (НЧ) фононных спектров нуклеотидных оснований, представляя большой самостоятельный интерес, является одним из необходимых этапов в понимании природы низкоэнергетических колебательных возбуждений НК (см. работы [3—16], а также приведенную в них библиографию), имеющих, по-видимому, важное биологическое значение [7, 17, 18]. Систематические экспериментальные исследования в этом направлении методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света до настоящего времени не пред-

принимались. Существует ряд независимых работ [1, 19—27] (где зарегистрированы наиболее интенсивные полосы ИЧ-колебаний в спектрах КР нуклеотидных оснований, достаточно удаленные от возбуждающей линии), косвенно затрагивающих эту проблему. Сравнительно полное изучение ИЧ-спектров азотистых оснований проведено лишь методами ИК-спектроскопии [20, 22, 28—31].

В этой связи в настоящей работе предпринято последовательное экспериментальное изучение ИЧ ($10 \text{ см}^{-1} < \nu < 200 \text{ см}^{-1}$) фононных спектров КР света нуклеотидных оснований, находящихся в поликристаллическом состоянии.

Представленный цикл исследований условно разбит на две части: первая часть посвящена изучению пуриновых оснований (аденина и гуанина), вторая — пиримидиновых (цитозина, урацила и тимина)*.

Измерения выполнены при комнатной температуре ($T=300 \text{ К}$) на двухканальном лазерном КР-спектрометре с автоматической подстройкой чувствительности, собранном на базе двойного монохроматора ДФС-24 [32]. Для снижения в 5—6 раз уровня рассеянного света вблизи возбуждающей линии в спектральном приборе дополнительно установлены светопоглощающие фигурные диафрагмы и развязывающая входной и выходной монохроматоры перегородка, выполненные из черного бархата с коэффициентом обратного рассеяния порядка 0,25 %.

Спектры КР возбуждались He-Ne лазером ЛПН-215, генерирующим в одномодовом режиме световое излучение мощностью $P=90 \text{ мВт}$ ($\lambda=632,8 \text{ нм}$) с линейным (вертикальным) состоянием поляризации. Паразитное излучение лазерной плазмы подавлялось интерференционным светофильтром ($\Delta\lambda_{1/2} \approx 1 \text{ нм}$, $\alpha \approx 75 \%$), установленным на выходе лазера. Применялась традиционная для поликристаллических порошков 0° -геометрия рассеяния на «просвет» [33]; толщина используемой плоскопараллельной цилиндрической кварцевой кюветы 2,0 мм, диаметр — 10 мм. Для исключения поляризационных искажений, вносимых спектральным прибором, перед входной щелью последнего устанавливали придаваемый к спектрометру ДФС-24 смеситель поляризаций (скрамблер). При измерениях спектральная ширина щели ($S_{\text{вх}}=S_{\text{вых}}=S$) не превышала 1 см^{-1} . Точность измерения частот $\pm 0,25 \text{ см}^{-1}$; погрешность фотометрирования $\pm 1 \%$.

Для разделения перекрывающихся полос на индивидуальные использовали методику, предложенную в работе [34]. При этом истинные полуширины полос $\Delta\nu_{1/2}$ определяли из наблюдаемых $\Delta\nu_{1/2}^*$ по формуле

$$\Delta\nu_{1/2} = \Delta\nu_{1/2}^* \left[1 - \left(\frac{S}{\Delta\nu_{1/2}^*} \right)^2 \right].$$

Исследовали вещества фирмы «Calbiochem» (США) без дополнительной очистки.

Полученные результаты приведены в табл. 1 и 3, а также на спектрограммах (рис. 1 и 2). Для сравнения в этих таблицах помещены также данные, полученные ранее другими авторами [19—23]; в табл. 2 и 4 собраны литературные данные по ИЧ-спектрам ИК-поглощения поликристаллических аденина и гуанина, полученные при различных температурах [20, 22, 28, 31].

В ИЧ-спектрах КР поликристаллических аденина и гуанина при $T=300 \text{ К}$ наблюдаются по 12 полос колебаний (см. рис. 1 и 2, табл. 1 и 3), при этом наиболее интенсивными (здесь и далее имеется в виду интегральная, а не пиковая интенсивность) являются полосы при 95,6; 126,8; 29,3; 53,9; 111,6 см^{-1} и 63,4; 94,3; 109,1; 71,1; 168,7; 40,9 см^{-1} соответственно. Эти полосы (за исключением полос на частотах 29,3 см^{-1} в спектре КР аденина и 40,9 см^{-1} в спектре гуанина) наблюдались ранее также и другими авторами [19—23]. Полосы ко-

* См. следующую статью в этом же номере.

лебаний, зарегистрированные нами впервые (8 в спектре аденина и 6 в спектре гуанина), расположены в труднодоступной спектральной области, примыкающей к возбуждающей линии (полосы при 16,5; 29,3; 35,5 см^{-1} и 40,9 см^{-1}), либо на склонах значительно более сильных полос (полосы при 82,0; 89,4; 147,0 см^{-1} и 60,2; 97,8; 170,9 см^{-1}), или же имеют сравнительно малую интенсивность (полосы на частотах 183,7; 194,6 см^{-1} и 123,6; 154,5 см^{-1}

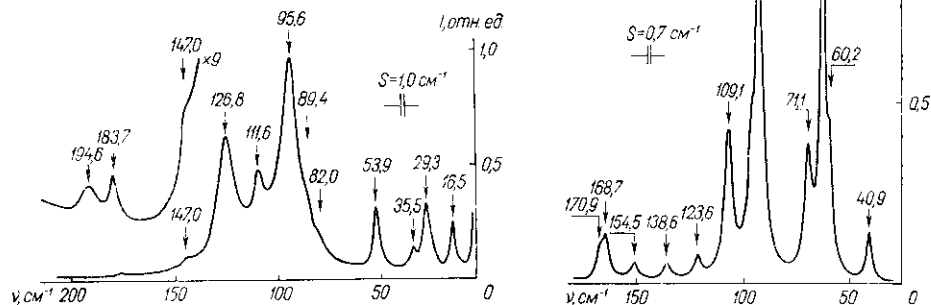


Рис. 1. Низкочастотный ($10 \text{ см}^{-1} < \nu < 200 \text{ см}^{-1}$) фононный спектр КР света поликристаллического аденина при 300 К

Fig. 1. Low-frequency ($10 \text{ см}^{-1} < \nu < 200 \text{ см}^{-1}$) phonon Raman spectrum of polycrystalline adenine at 300 K

Рис. 2. Низкочастотный ($10 \text{ см}^{-1} < \nu < 200 \text{ см}^{-1}$) фононный спектр КР света поликристаллического гуанина при 300 К

Fig. 2. Low-frequency ($10 \text{ см}^{-1} < \nu < 200 \text{ см}^{-1}$) phonon Raman spectrum of polycrystalline guanine at 300 K

соответственно), что, по-видимому, и послужило причиной их затрудненной регистрации в более ранних работах [19—23].

Полученные нами результаты, являясь наиболее полными, коррелируют с известными литературными данными [19—23] (см. табл. 1

Таблица 1

Параметры низкочастотных ($10 \text{ см}^{-1} < \nu < 200 \text{ см}^{-1}$) полос колебаний в спектре КР света поликристаллического аденина

Parameters of low-frequency ($10 \text{ см}^{-1} < \nu < 200 \text{ см}^{-1}$) bands of vibrations of Raman spectrum of polycrystalline adenine. Band frequencies and halfwidths $\Delta\nu_{1/2}$ are given in см^{-1} and integral intensities I are given in arbitrary units. First-observed bands are marked by asterisk*; n-shoulder

Наши данные ¹ (300 К)			Работа [19] ² (307—308 К)		Работа [20] ³ (308 К)	Работа [21] ⁴
ν , см^{-1}	I , отн. ед.	$\Delta\nu_{1/2}$, см^{-1}	ν , см^{-1}	I , отн. ед.	ν , см^{-1}	ν , см^{-1}
16,5*	3,5	2,0	—	—	—	—
29,3*	11	4,1	—	—	—	—
35,5*	2	3,1	—	—	—	—
53,9	9	3,5	55	1	60 (59)	53
82,0* _н	1	—	—	—	77 (77)	—
89,4* _п	1	—	—	—	—	—
95,6	100	9,9	98	8	97 (97)	94
111,6	6	3,3	—	—	—	109
126,8	66	11,4	130	3	125 (125)	125
147,0* _п	2	—	—	—	—	—
183,7*	1,5	5,2	—	—	—	—
194,6*	2	10,0	—	—	—	—

¹ Интегральная интенсивность самой сильной полосы принята за 100 усл. ед.; ² интегральная интенсивность внутримолекулярной полосы при 1332 см^{-1} принята за 10 усл. ед.; ³ в скобках приведены частоты для аденина- d_3 ; ⁴ температура не приведена; * — полоса, зарегистрированная впервые; н — плечо.

и 3). Так, записанный нами ИЧ-спектр КР аденина (рис. 1) хорошо согласуется с аналогичной спектрограммой ($10 \text{ см}^{-1} < \nu < 150 \text{ см}^{-1}$), представленной в работе [31], где, к сожалению, не приведены ее количественные параметры — частоты, интенсивности и др. Следует также подчеркнуть, что из общего ряда известных данных (см. табл. 1) выпадает полоса при 77 см^{-1} , которая наблюдалась в спектре КР аденина лишь в работе [20], по-видимому, она является артефактом. Полученное нами распределение интенсивностей в спектре КР гуанина (см. рис. 2, табл. 3) отличается от литературных данных [22, 23]. Это может быть обусловлено, на наш взгляд, недостаточно корректным учетом поляризационных искажений, однако однозначно судить об этом трудно, так как авторы работ [22, 23] не указывают геометрии возбуждения полученных ими спектров КР.

Таблица 2

Частоты полос колебаний ($\nu < 200 \text{ см}^{-1}$) в спектре ИК-поглощения поликристаллического аденина

Band frequencies of vibrations ($\nu < 200 \text{ cm}^{-1}$) of IR absorption spectrum of polycrystalline adenine

Работа [28]		Работа [20]*		Работа [31]**
295 К	98 К	308 К	93 К	
35	—	—	—	—
53	—	—	—	~ 55
—	—	—	—	71,4
—	87	—	—	~ 85
101	105	103 (100)	108 (106)	102,7
113	120	113 (109)	118 (115)	~ 114
—	—	—	136 (135)	~ 133
140	150	140 (135)	147 (142)	141,8
—	—	189 (—)	190 (—)	~ 186
—	—	—	—	~ 195

* В скобках приведены частоты для аденина-d₃; ** значения частот со знаком ~ оценены из спектрограммы, приведенной в работе [31]; температура не приведена.

Таблица 3

Параметры низкочастотных ($10 \text{ см}^{-1} < \nu < 200 \text{ см}^{-1}$) полос колебаний в спектре КР света поликристаллического гуанина

Parameters of low-frequency ($10 \text{ cm}^{-1} < \nu < 200 \text{ cm}^{-1}$) bands of vibrations of Raman spectrum of polycrystalline guanine. Band frequencies and halfwidths $\Delta\nu_{1/2}$ are shown in cm^{-1} , and integral intensities I — in arbitrary units. First-observed bands are marked by asterisk*; n-shoulder

Наша данные ¹ (300 К)		Работа [22] ²			Работа [23] ³	
$\nu, \text{ см}^{-1}$	I , отн. ед.	$\Delta\nu_{1/2}, \text{ см}^{-1}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	I , отн. ед.	$\nu, \text{ см}^{-1}$	I , отн. ед.
40,9*	9	2,7	— (41)	— (8)	—	—
60,2*н	5	—	—	—	—	—
63,4	100	3,3	65 (65)	—	70	64,4
71,1	26	3,6	73 (71)	13 (14)	76	78,8
94,3	93	4,7	96 (95)	12 (20)	98	43,2
97,8*н	3,5	—	—	—	—	—
109,1	39	4,3	110 (109)	20 (14)	118	85,6
123,6*	3	3,4	—	—	—	—
138,6	3,5	3,9	142 (138)	0 (0)	140	4,5
154,5*	4	4,0	—	—	—	—
168,7	9	4,5	170 (168)	3 (3)	168	16,7
170,9*н	3	4,1	—	—	—	—

¹ Интегральная интенсивность самой сильной полосы принята за 100 усл. ед.; ² в скобках указаны данные для гуанина-d₃, температура не приведена; ³ интегральная интенсивность внутримолекулярной полосы при 642 см^{-1} принята за 100 усл. ед., температура не приведена; * полоса, зарегистрированная впервые; н — плечо.

Так же, как и в спектре КР внутримолекулярных колебаний [19, 20, 22, 23], интенсивности полос внешних колебаний аденина и гуанина различаются в пределах двух порядков (100 и 66 раз соответственно), при этом интенсивность последних сравнима с таковой для внутримолекулярных колебаний. Полуширины полос внешних колебаний в спектре КР составляют единицы см^{-1} , причем в случае гуанина их разброс значительно меньше (от 2,7 до 4,7 см^{-1}), чем для аденина (от 2,0 до 11,4 см^{-1}). Достаточно большая полуширина полос колебаний при 95,6; 126,8 и 194,6 см^{-1} в ИЧ-спектре КР аденина может свидетельствовать, на наш взгляд, об эффекте разупорядочения его кристаллической решетки. К такому же выводу приходят авторы работы [36] на основе рентгеноструктурных данных; в пользу этого эффекта говорит также тот факт, что в решеточном спектре ИК-поглощения кристаллического аденина наблюдается большее количество полос колебаний (10) [31], нежели предсказывает расчет (6) [28], исходящий из упорядоченности решетки.

Отсутствие в литературе сведений по кристаллической структуре аденина и гуанина не позволяет строго интерпретировать их оптические колебательные спектры на основе теоретико-группового анализа. Тем не менее надежное отнесение всех внутримолекулярных колебаний этих веществ (см., например, [22, 31]) позволяет интерпретировать зарегистрированные нами ИЧ-колебания в их спектрах КР (см. рис. 1, 2, табл. 1, 3) как внешние (межмолекулярные) колебания кристаллической решетки. Такая интерпретация подтверждается данными по решеточным ИК-спектрам поглощения [20, 22, 28, 31], полученными при различных температурах (см. табл. 2 и 4, частоты внешних колебаний испытывают более сильную температурную зависимость, чем внутренних), а также незначительными частотными сдвигами ИЧ-мод при изотопозамещении аденин→аденин- d_3 [20] и гуанин→гуанин- d_5 [22] (см. табл. 1—4, частоты внешних колебаний менее чувствительны к эффектам изотопозамещения, чем внутренних).

Таблица 4

Частоты полос колебаний ($\nu < 200 \text{ см}^{-1}$) в спектре ИК-поглощения поликристаллического гуанина (в скобках указаны частоты для гуанина- d_5)
Band frequencies of vibrations ($\nu < 200 \text{ cm}^{-1}$) of IR absorption spectrum of polycrystalline guanine (Frequencies for guanine- d_5 are given in brackets)

Работа [28]		Работа [22]	
293 К	98 К	300 К	90 К
—	33	—	—
48	50	—	—
60	69	71 (64)	72 (68)
83	87	84 (—)	90 (90)
99	102	94 (92)	101 (97)
144	147	144 (—)	150 (148)
159	164	157 (157)	168 (160)
179	180	175 (170)	180 (178)

Сравнение полученных нами данных по ИЧ-спектрам КР с литературными данными по решеточным спектрам ИК-поглощения [20, 22, 28, 31] (см. табл. 2 и 4) позволяет заключить, что аденин и гуанин являются центросимметричными кристаллами, так как в их ИК- и КР-спектрах наблюдаются фононы с практически совпадающими (в пределах погрешностей измерений) частотами: 53,9 см^{-1} (КР) \approx \approx 53 см^{-1} (ИК) [28], 194,6 см^{-1} (КР) \approx 195 см^{-1} (ИК) [31] и др. для аденина; 71,1 см^{-1} (КР) \approx 71 см^{-1} (ИК) [22], 60,2 см^{-1} (КР) \approx 60 см^{-1} (ИК) [28], 94,3 см^{-1} (КР) \approx 94 см^{-1} (ИК) [22] и др. для гуанина.

Интересно отметить, что при дейтерозамещении аденин→аде-

ни- d_3 частоты внешних колебаний, наблюдающихся в ИК-спектре, уменьшаются на $3\text{--}5\text{ см}^{-1}$, одновременно происходит существенное перераспределение интенсивностей полос [20]. Эти данные позволили авторам работы [20] интерпретировать полосы при 103 и 189 см^{-1} в спектре ИК-поглощения аденина как либрационные колебания водородных связей $\text{NH}\dots\text{N}$. К сожалению, аналогичные данные по влиянию изотопозамещения аденин \rightarrow аденин- d_3 и гуанин \rightarrow гуанин- d_3 на спектр КР их внешних колебаний [20, 22] не позволяют сделать однозначных выводов о разделении наблюдающихся в спектре КР колебаний на трансляционные и либрационные. По аналогии с 9-метил-аденином, спектр внешних колебаний которого интерпретирован в работе [37], можно ожидать, что и в спектре КР внешних колебаний аденина наиболее интенсивные полосы принадлежат ко внеплоскостным либрациям, а полосы, соответствующие собственно колебаниям водородных связей, имеют слабую интенсивность. Такой вывод согласуется с отнесенным, предложенным в работе [20].

Необходимо подчеркнуть, что последовательная интерпретация спектров внешних колебаний аденина и гуанина может быть выполнена лишь при наличии поляризованных спектров и данных по их расчету. Такие сведения в настоящее время в литературе отсутствуют.

Обращает на себя внимание, что в аденине нижняя граница фононного КР-спектра существенно сдвинута по сравнению с гуанином в более низкочастотную область спектра. Этот факт заслуживает внимания, так как обычно считается, что в аденине и гуанине колебания кристаллической решетки располагаются приблизительно в одном и том же спектральном диапазоне. Вопрос о том, чем это больше обусловлено — ослаблением собственно водородных связей или же сил кристаллической упаковки, — остается открытым и нуждается в дальнейшем изучении. Для сравнения отметим, что даже для ИЧ-спектра КР 9-метил-аденина [37], кристаллическая структура которого известна и рассчитан решеточный спектр, природа самых низкочастотных колебательных мод остается до конца не выясненной, поскольку в этой спектральной области наиболее сильно сказываются погрешности расчета. Тем не менее, если отталкиваться от теоретических оценок, сделанных в работе [28], напрашивается вывод о том, что этот эффект обусловлен меньшими силами кристаллической упаковки, в частности, меньшими энергиями стеклинг-взаимодействий для аденина по сравнению с гуанином.

В колебательных спектрах поликристаллических аденина и гуанина массивы полос внутри- и межмолекулярных колебаний практически не разделены частотным интервалом. Так, наиболее высокочастотные внешние колебания имеют частоты $194,6\text{ см}^{-1}$ (КР), $\sim 195\text{ см}^{-1}$ (ИК) [31] и $170,9\text{ см}^{-1}$ (КР), 179 см^{-1} [28] (175 см^{-1} [22]) (ИК); наиболее низкочастотные внутримолекулярные полосы наблюдаются при $238,3\text{ см}^{-1}$ (КР) [31] и 214 см^{-1} [22] (205 см^{-1} [28]) (ИК) соответственно. При таких условиях обычно возникают сильные ангармонические взаимодействия между этими колебаниями, приводящие к целому ряду эффектов — появлению составных тонов с участием внутри- и межмолекулярных колебаний, интенсификации резонансов Ферми и др. [38]. Эти обстоятельства необходимо учитывать при интерпретации высокочастотных фононных спектров аденина и гуанина [22, 31]. С другой стороны, необходимо принимать во внимание, что разделение колебаний на внутренние и внешние в условиях их существенного ангармонического взаимодействия носит несколько условный характер.

В заключение отметим, что межмолекулярные спектры КР очень сильно зависят от характера и величины межмолекулярных взаимодействий. Так, например, при образовании ртутно-метильных комплексов аденина в твердом состоянии [21] наибольшие трансформации исходного фононного спектра КР аденина наблюдаются в ИЧ-области ($\nu < 200\text{ см}^{-1}$).

LOW-FREQUENCY PHONON RAMAN SPECTRA
OF NUCLEIC ACID CONSTITUENTS: PURINE BASES

D. N. Govorun, Ya. R. Mishchuk, N. V. Zheltovskiy

Institute of Molecular Biology and Genetics,
Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, Kiev

Summary

Low-frequency ($10\text{ cm}^{-1} < \nu < 200\text{ cm}^{-1}$) Raman spectra of polycrystalline adenine and guanine at 300 K have been studied in detail. Lattice vibration bands are identified. The conclusions about the structural properties of the investigated substances are drawn after the consideration of theoretical and experimental data including those obtained in this work. Possible applications of the obtained results in the field of biophysics are discussed.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штепанек И., Баумрук В. Спектроскопия комбинационного рассеяния света составляющих нуклеиновых кислот // Материалы 2-го координац. семинара Минвузов СССР—ЧССР.— Вильнюс: Мокслад, 1986.— С. 34—42.
2. Елинек О. Модельные системы нуклеиновых кислот // Там же.— С. 84—91.
3. Малеев В. Я. Крутильные колебания оснований в нуклеиновой кислоте // Биофизика.— 1965.— 10, № 5.— С. 729—734.
4. *Low-lying* collective vibrational modes in DNA double helix // H. Urabe, Y. Tominaga, K. Kubota et al. // Proc. 9 Int. conf. Raman spectr.— Tokyo, 1984.— P. 158—159.
5. Weidlich T., Lindsay S. M. Raman study of the low-frequency vibrations of polynucleotides // J. Phys. Chem.— 1988.— 92, N 23.— P. 6479—6482.
6. *Low-frequency* Raman spectra of DNA: a comparison between two oligonucleotide crystals and highly crystalline films of calf thymus DNA/T. Weidlich, S. M. Lindsay, S. A. Lee et al. // J. Phys. Chem.— 1988.— 92, N 12.— P. 3315—3317.
7. *Aspects* of low frequency vibrations ($20\text{--}350\text{ cm}^{-1}$) from Watson-Crick base pairing in an aqueous solution of tRNA/O. F. Nielsen, P.-A. Lund, L. S. Nielsen et al. // Biochem. and Biophys. Res. Commun.— 1983.— 111, N 1.— P. 120—126.
8. Nielsen O. F., Chrystensen D. H. Low frequency Raman spectra ($20\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) of nucleosides, nucleotides and nucleic acids in aqueous solutions // Spectroscopy of biological molecules.— Chichester; New York: John Wiley Sons, 1985.— P. 127—129.
9. *Far-infrared* spectroscopy on oriented films of dry and hydrated DNA/A. Wittlin, L. Genzel, H. Cremer et al. // Phys. Rev. A.— 1986.— 34, N 1.— P. 493—500.
10. *Investigation* of far-infrared vibrational modes in polynucleotides/J. W. Powell, G. S. Edwards, L. Genzel et al. // Ibid.— 1987.— 35, N 9.— P. 3929—3939.
11. Bectz Jr. C. P., Ascarelli G. The low-frequency vibrational modes of an RNA: Poly(I) Poly(C) // Biopolymers.— 1976.— 15, N 11.— P. 2299—2301.
12. Devi Prasad K. V., Prohofsky E. W. Low-frequency lattice mode predictions in A-DNA compared to experimental observations and significance for A-to-B conformational change // Ibid.— 1984.— 23, N 9.— P. 1795—1798.
13. Devi Prasad K. V., Prohofsky E. W. Conformational changes in DNA and soft modes // J. Biomol. Struct. and Dyn.— 1985.— 3, N 3.— P. 551—558.
14. Webb S. J. Laser-Raman spectroscopy of living cells // Phys. Repts.— 1980.— 60, N 4.— P. 201—224.
15. Волков С. Н., Косевич А. М. О конформационных колебаниях ДНК // Молекуляр. биология.— 1987.— 21, № 3.— С. 797—806.
16. Волков С. Н., Косевич А. М., Вайнрейб Г. Е. Теоретическое изучение низкочастотных колебаний ДНК // Биополимеры и клетка.— 1989.— 5, № 6.— С. 32—39.
17. Chou K.-C. Low-frequency collective motion in biomacromolecules and its biological functions // Biophys. Chem.— 1988.— 30, N 1.— P. 3—48.
18. Chou K.-C., Mao B. Collective motion in DNA and its role in drug interaction // Biopolymers.— 1988.— 27, N 11.— P. 1795—1815.
19. Lord R. C., Thomas G. J. Raman spectral studies of nucleic acids and related molecules. 1. Ribonucleic acid derivatives // Spectrochim. acta.— 1967.— 23A, N 9.— P. 2551—2591.
20. Lautié A., Novak A. Spectres infrarouges et Raman de l'adenine, de son sel de sodium et de quelques dérivés deutériés // J. Chim. Phys.— 1974.— 71, N 3.— P. 415—420.
21. Sacoie R., Julier J.-J. Raman and infrared spectra of methylmercury complexes of adenine // Spectrochim. acta.— 1982.— 38A, N 5.— P. 561—568.
22. Delabar J.-M., Majoube M. Infrared and Raman spectroscopic study of ¹⁵N and D-substituted guanines // Ibid.— 1978.— 34A, N 2.— P. 129—140.
23. Mathlouthi M., Seuvre A. M., Koenig J. L. F. T.-I. R. and laser-Raman spectra of guanine and guanosine // Carbohydr. Res.— 1986.— 146, N 1.— P. 15—27.
24. Susi H., Ard J. S., Purcell J. M. Vibrational spectra of nucleic acid constituents—II. Planar vibrations of cytosine // Spectrochim. acta.— 1973.— 29A, N 4.— P. 725—733.

25. Susi H., Ard J. S. Planar valence force constants and assignments for pyrimidine derivatives // *Ibid.*—1974.—30A, N 9.—P. 1843—1853.
26. Mailhouthi M., Seuvre A. M., Koenig J. L. F. T.-I.R. and laser-Raman spectra of cytosine and cytidine // *Carbohydr. Res.*—1986.—146, N 1.—P. 1—13.
27. Susi A., Ard J. S. Vibrational spectra of nucleic acid constituents—I. Planar vibrations of uracil // *Spectrochim. acta.*—1971.—27A, N 9.—P. 1549—1562.
28. Малеев В. Я., Станевич А. Е. Спектры поглощения кристаллов азотистых оснований в дальней инфракрасной области // *Спектроскопия твердого тела.*—Л.: Наука, 1969.—Т. 4.—С. 95—100.
29. Bectz C. P., Ascarelli G. The low frequency vibrations of pyrimidine and purine bases // *Spectrochim. acta.*—1980.—36A, N 3.—P. 299—313.
30. Shimanouchi T., Harada I. Far-infrared spectra of cyanuric acid, uracil and diketopiperazine // *J. Chem. Phys.*—1964.—41, N 9.—P. 2651—2655.
31. Infrared and Raman spectra of adenine and its ¹⁵N and ¹³C substitution products / A. Y. Hirakawa, H. Okada, S. Sasagawa, M. Tsuboi // *Spectrochim. acta.*—1985.—41A, N 1/2.—P. 209—216.
32. Говорун Д. Н., Желтовский Н. В. Аппаратурный комплекс для исследования спектров комбинационного рассеяния биополимеров // Тез. докл. 6-й конф. спектроскопии биополимеров.—Харьков, 1988.—С. 98—99.
33. Бобров А. В., Мулдахметов З. М. Спектроскопия комбинационного рассеяния света.—Алма-Ата: Наука, 1981.—153 с.
34. Калинкина И. Н., Гречушников Б. П. Методы разложения сложного спектрального контура на индивидуальные компоненты // Спектроскопия молекул и кристаллов: Материалы 5-й респ. школы-семинара.—Киев: Наук. думка, 1983.—С. 193—199.
35. Tanabe K., Hiraiishi J. Correction of finite slit width effects on Raman line widths // *Spectrochim. acta.*—1980.—36A, N 2.—P. 341—344.
36. Третьяк С. М., Миткевич В. В., Суходуб Л. Ф. Структуры аденина, его алкилпроизводных и их кристаллогидратов // Тез. докл. 7-го Всесоюз. симпоз.—Пуццоно, 1986.—С. 125—126.
37. Harada I., Lord R. C. Low-frequency infrared and Raman spectra of some adenine and uracil crystals // *Spectrochim. acta.*—1970.—26A, N 12.—P. 2305—2318.
38. ИК спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями / Л. М. Бабков, Г. А. Пучковская, С. П. Макаренко, Т. А. Гаврилко.—Киев: Наук. думка, 1989.—160 с.

Ин-т молекуляр. биологии и генетики АН УССР, Киев

Получено 21.08.89

УДК 535.3:543.423:577.1

© Д. П. Говорун, Я. Р. Мищук, Н. В. Желтовский, 1990

НИЗКОЧАСТОТНЫЕ ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ КР СВЕТА КОМПОНЕНТОВ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ: ПИРИМИДИНОВЫЕ ОСНОВАНИЯ

Выполнено детальное исследование низкочастотных ($10\text{--}15\text{ см}^{-1} < \nu < 200\text{ см}^{-1}$) спектров КР света поликристаллических цитозина, урацила и тимина при 300 К. Отождествлены полосы, соответствующие колебаниям кристаллической решетки; в ряде случаев они отнесены по типам симметрии. Обсуждаются возможные приложения полученных результатов в биофизике. Авторы приходят к выводу о перспективности использования спектроскопии КР света на внешних степенях свободы для изучения структурно-динамических свойств твердотельных биомолекулярных комплексов, а также в аналитических целях.

Настоящее сообщение является продолжением предыдущей нашей работы [1] и посвящено исследованию НЧ фононных спектров КР пириимидиновых оснований — цитозина, урацила и тимина, находящихся в поликристаллическом состоянии, при $T = 300\text{ К}$.

Методика эксперимента и используемые вещества описаны ранее [1].

В спектре внешних колебаний кристалла цитозина, имеющего орторомбическую структуру (пространственная группа $P 2_1 2_1 2_1 (D_2^4)$), количество формульных единиц (молекул) в элементарной ячейке $Z = 2$ [2], правилами отбора разрешено 21 колебание оптического типа [3—5]: $\Gamma = 6A_1(\text{КР}) + 5B_1(\text{КР, ИК}) + 5B_2(\text{КР, ИК}) + 5B_3(\text{КР, ИК})$, из которых нами зарегистрировано большинство — 15 (рис. 1, табл. 1). Остальные 6 полос имеют, вероятно, более низкую интенсивность и перекрываются с интенсивными близлежащими полосами колебаний