ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2021, том 55, № 1, с. 96–97

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ФОТОНИКА

УДК 539.194:535.37

ЭНЕРГИЯ НИЗШЕГО ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ ЦИТОЗИНА В РАСТВОРЕ ВОДЫ

© 2021 г. С. Н. Цеплина[a], *, Е. Е. Цеплин[a]

[a] Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, пр. Октября, 151, Уфа, 450075 Россия

*E-mail: SN_Tseplina@mail.ru

Поступила в редакцию 05.08.2020 г.
После доработки 24.08.2020 г.
Принята к публикации 02.09.2020 г.

DOI: 10.31857/S0023119321010137

Свойства цитозина, как структурного элемента нуклеотидов, продолжают привлекать к себе повышенное научное внимание [1–3]. Сравнительно недавно были определены вертикальные энергии двух низших триплетных состояний цитозина в газовой фазе – 3.50 и 4.25 эВ методом потери электронной энергии [3]. В этой же работе [3] был также проведен анализ величин синглет-триплетного расщепления для вертикальных и адиабатических переходов, но экспериментальные значения адиабатических переходов в триплетные состояния были не известны. Кроме этого наличие вокруг молекулы среды может существенно изменить энергии электронных переходов [4], поэтому экспериментальное определение энергий триплетных переходов цитозина в естественной (водной) среде является важным для многих дальнейших исследований.

Наличие в структуре молекулы карбонильной группы, наряду с тяжелыми атомами, увеличивает спин-орбитальное взаимодействие [5, 6], что в ряде случаев позволяет наблюдать в спектрах поглощения таких соединений полосы, соответствующие запрещенным синглет-триплетным переходам [7, 8]. Молекула цитозина в своей структуре содержит карбонильную группу, что позволяет предположить о возможности обнаружения в ее спектре полос синглет-триплетного поглощения и определить их энергии.

В работе был записан спектр оптического поглощения цитозина (Aldrich, 99%) в растворе нейтральной воды на спектрофотометре Shimadzu UV-2401. Расчет электронного спектра цитозина был выполнен методом TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) для 80 возбужденных состояний с использованием модели поляризуемого континуума (PCM) после предварительной оптимизации геометрии молекулы методом PCM B3LYP/6-311+G(d,p).

Спектр оптического поглощения цитозина, полученный в настоящей работе в водном растворе, показан на рис. 1а. Синглетная часть спектра в области энергий 4.3–6.4 эВ соответствует спектру поглощения цитозина, полученному ранее другими авторами [9, 10]. Впервые в спектре оптического поглощения цитозина зарегистрированы две слабоинтенсивные полосы в области энергий 3.37–4.15 эВ. Первая очень слабоинтенсивная полоса с максимумом при энергии 3.50 эВ имеет молярный коэффициент поглощения 0.4 м^2/моль, что соответствует интенсивности триплетных переходов в спектрах поглощения соединений с карбонильной группой [7, 8]. Расчет электронного спектра цитозина методом PCM TDDFT B3LYP/6-311+G(d, p) воспроизводит спектр поглощения и дает энергию первого триплета 3.59 эВ (рис. 1б). Максимум энергии этой полосы также соответствует максимуму энергии первого триплета, определенного в газовой фазе с помощью спектроскопии потери электронной энергии [3]. Таким образом, зарегистрированная полоса в спектре поглощения цитозина в водном растворе в области 3.37–3.9 эВ соответствует электронному переходу в первое триплетное состояние T_1. Адиабатическая энергия перехода равна 3.37 эВ, вертикальная – 3.50 эВ. Согласно расчетным данным эта полоса соответствует электронному $\pi\pi^*$ переходу между молекулярными орбиталями с преимущественной локализацией электронной плотности на C=C связи кольца: $\pi_{(C=C)} \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$. Начало второй слабоинтенсивной полосы поглощения (на рис. 1а, обозначенной X) регистрируется в области 3.92–4.15 эВ. Далее она перекрывается первой интенсивной синглетной полосой. Согласно данным расчета (4.24 эВ) и работы [3], в этой области энергий должен располагаться переход $\pi_{(C=N)} \rightarrow \pi^*_{(C=C)}$ во второе триплетное состояние T_2. С другой стороны, расчет PCM TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) электронного спек-

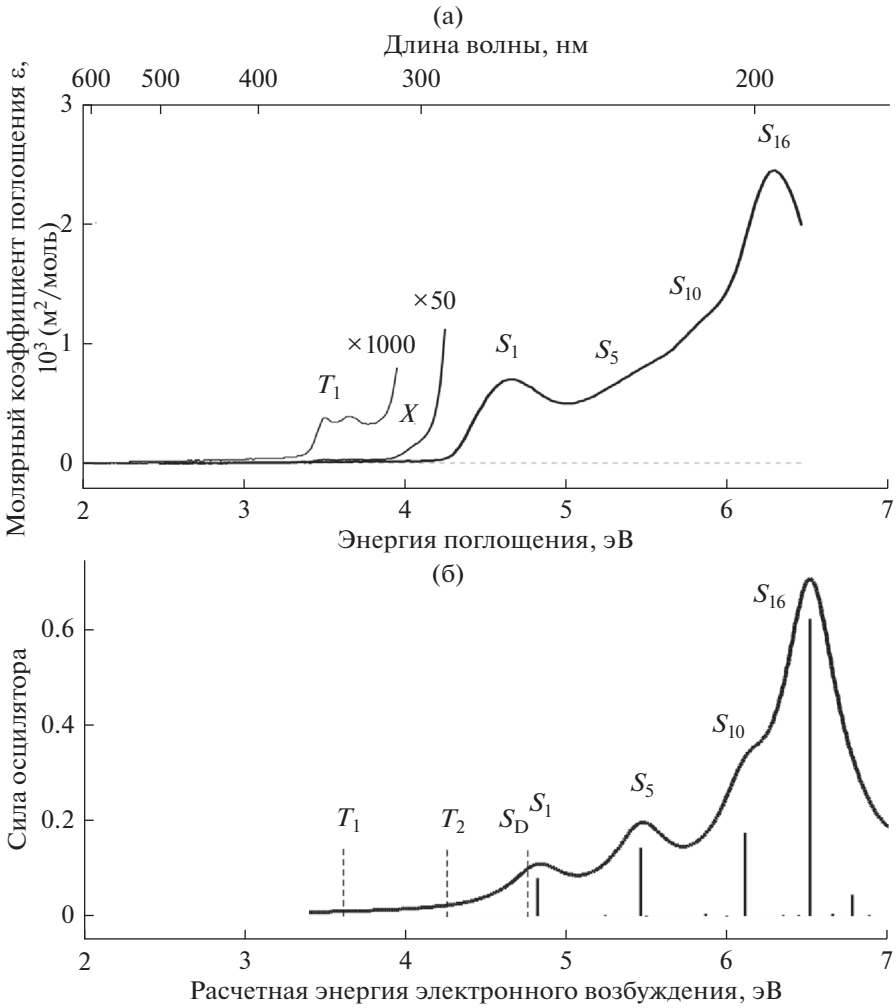

Рис. 1. (а) спектр оптического поглощения цитозина в растворе воды; (б) расчет электронного спектра цитозина методом PCM TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p); T_1, S_1, S_5, ... – нумерация электронных переходов цитозина приведена согласно данным расчета; S_D – рассчитанная методом PCM TDDFT B3LYP/6-311+G(d,p) энергия первого синглетного электронного перехода димера цитозина с C=O· · ·HNH/NH· · ·N водородными связями, экспериментально регистрируемого в газовой фазе [11].

тра экспериментально регистрируемого димера цитозина с C=O· · ·HNH/NH· · ·N водородными связями [11] показывает, что ниже по энергии первого синглетного перехода (на 0.07 эВ) расположен синглетный электронный переход димера с силой осциллятора 0.0513 (на рис. 1б, обозначенный S_D). Поскольку интенсивность зарегистрированной полосы X в 20 раз больше интенсивности первой триплетной полосы, то более вероятно, отнести эту полосу к электронному переходу димера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martinez-Fernandez L., Banyasz A., Esposito L., Markovitsi D., Improta R.* // Sig. Transduct. Target. Ther. 2017. V. 2. № 17021.
2. *Fogarasi G., Szalay P.G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. № 44. P. 29880.
3. *Abouaf R., Pommier J., Dunet H., Quan P., Nam P.-C., Nguyen M.T.* // J. Chem. Phys. 2004. V.121. № 23. P. 11668.
4. *Reichardt C., Welton T.* Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Weinheim WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2011. 718 p.
5. *Sun W., Wang Z., Wang T., Yang L., Jiang J., Zhang X., Luo Y., Zhang G.* // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. № 22. P. 4225.
6. *Zhang G., Chen J., Payne S.J., Kooi S.E., Demas J.N., Fraser C.L.* // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 29. P. 8942.
7. *Itoh T.* // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 7. P. 2351.
8. *Tseplin E.E., Tseplina S.N.* // Chem. Phys. Lett. 2019. V. 716. P. 142.
9. *Zaloudek F., Novros J.S., Clark L.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 25. P. 7344.
10. *Voet D., Gratzer W.B., Cox R.A., Doty P.* // Biopolymers. 1963. V. 1. № 3. P. 193.
11. *Nir E., Hünig I., Kleinermannsb K., de Vries M.S.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. № 21. P. 4780.