

УДК 539.194

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА  
ТАУТОМЕРНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В ДИМЕРЕ 7-АЗАИНДОЛА  
И КОМПЛЕКСЕ 7-АЗАИНДОЛА С МОЛЕКУЛОЙ ВОДЫ  
МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

**Г.Н. Тен<sup>1</sup>, О.Е. Глухова<sup>1</sup>, М.М. Слепченков<sup>1</sup>, Н.Е. Щербакова<sup>2</sup>, В.И. Баранов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия*  
E-mail: TenGN@yandex.ru

<sup>2</sup>*Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб», Саратов, Россия*

<sup>3</sup>*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия*

*Статья поступила 29 мая 2016 г.*

Выполнен расчет электронных, колебательных и электронно-колебательных спектров димера 7-азаиндола, комплекса 7-азаиндола с молекулой воды и их таутомеров. Переходные состояния рассмотрены на основе анализа частот и форм низкочастотных колебаний и перераспределения зарядов по Малликену. Выполненный квантовый расчет химических реакций позволил определить структуру переходных состояний и условия переноса протона. Показано, что в димере 7-AzI перенос протона носит последовательный характер с образованием цвиттер-ионной формы. Рассчитана структура возбужденных состояний и проведена интерпретация спектров флуоресценции первых электронных переходов, которые могут быть использованы в качестве критерия образования таутомеров 7-AzI в результате протекания химических реакций по переносу протона в димере 7-азаиндола и комплексе 7-азаиндола с молекулой воды.

DOI: 10.15372/JSC20170202

**Ключевые слова:** 7-азаиндол, комплекс с водой, димер, таутомер, электронные спектры, низкочастотные колебания, спектры флуоресценции.

#### ВВЕДЕНИЕ

Одной из общепринятых теорий спонтанного возникновения мутаций является способность оснований нуклеиновых кислот (ОНК) переходить в неканонические таутомерные формы, влияющие на характер спаривания оснований [ 1—3 ]. Кроме того, интерес к таутомерным формам ОНК вызван созданием на их основе лекарственных препаратов, в которых структура изомеров играет определяющую роль [ 4, 5 ].

Одной из причин, приводящих к образованию редких таутомерных форм оснований ДНК, является влияние окружающей среды, в том числе воды, поскольку вода является естественной средой для молекул ДНК [ 6, 7 ]. Традиционными и эффективными методами определения качественного и количественного таутомерного состава вещества являются методы оптической спектроскопии [ 8—14 ].

Важным фактором исследования прототропной таутомерии является установление механизма таутомерного превращения, который может иметь как внутримолекулярный, так и межмолекулярный характер переноса протона. Возникающие при этом трудности экспериментального характера можно успешно компенсировать применением методов квантовой химии и мо-

лекулярного моделирования. Например, результаты квантово-химических расчетов энергий и порядков связей позволили определить условия, при которых эффективен тот или иной механизм прототропной таутомерии для широкого класса соединений, в том числе и ОНК, являющейся одной из наиболее важных прототропных систем с точки зрения исследования жизненных процессов [ 15, 16 ].

Молекулярной моделью, позволяющей изучать механизм переноса протона не только в ОНК, но и других молекулярных соединениях, является молекула 7-азаиндола (7-AzI), с помощью которой можно анализировать межмолекулярный механизм переноса протона в димерах (комплементарных парах) и комплексах с молекулами воды [ 17 ].

Ранее для димера 7-AzI был выполнен целый ряд экспериментальных исследований: измерены фотоэлектронные спектры и спектры флуоресценции первого  $\pi\pi^*$ -электронного перехода димера 7-AzI, рассмотрено влияние температуры и концентрации на процесс димеризации 7-AzI [ 18—21 ]. Для кластеров 7-AzI с молекулами воды ( $n = 1\div 3$ ) также были измерены спектры флуоресценции первых  $n\pi^*$ -электронных переходов [ 22 ].

Теоретический анализ механизма переноса протона в димерах 7-AzI методом CASPT2 выполнен авторами работы [ 23 ], где было показано, что перенос протона носит пошаговый характер и реализуется в электронно-возбужденных состояниях. Были рассмотрены три варианта переноса протона, каждый из которых приводит к изменению симметрии димера, но достоверность протекания химических реакций, по мнению авторов, требует дополнительных исследований.

В качестве критерия образования таутомеров 7-AzI в случае переноса протона в димере 7-AzI или его комплексе с молекулой воды целесообразно использовать вибронные спектры, колебательная структура которых очень чувствительна к изменению структуры молекул при возбуждении.

Цель данной работы — выполнить исследование механизма межмолекулярного переноса протона в димере 7-AzI и его комплексе с молекулой воды методами оптической спектроскопии и квантовой химии. Подтвердить образование таутомеров 7-AzI расчетом вибронных спектров и их сравнением с экспериментом.

Расчет структуры, колебательных, электронных и электронно-колебательных спектров проводился по программе Gaussian-09 [ 24 ] с использованием метода DFT в приближении B3LYP и базисного набора 6-31G(*d,p*).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Электронные спектры.** Молекулярные структуры 7-AzI, димеров, образованных молекулами 7-AzI (D) и их таутомерами (DT), а также комплексов 7-AzI (K) и его таутомера (KT) с молекулами воды (w) представлены на рис. 1.

Как показывает расчет электронных спектров, K и KT имеют один (в области 4,4 эВ), а D и DT — два одинаковых энергетических уровня (в области 4,2 и 4,5 эВ), между которыми воз-

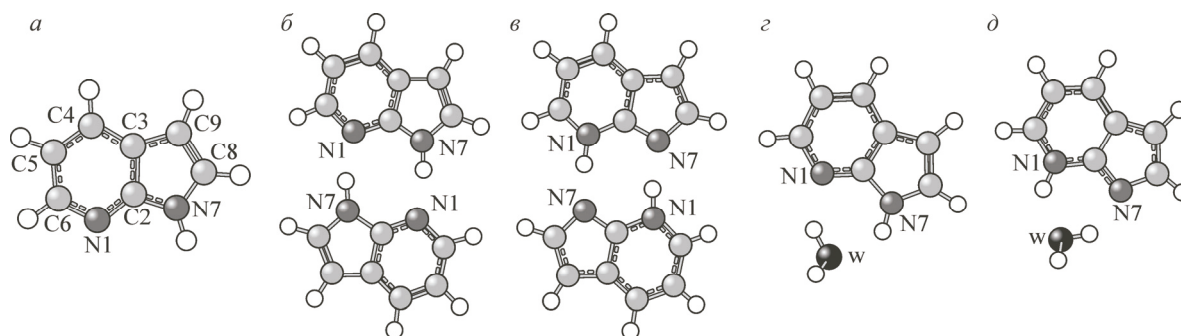


Рис. 1. Молекулярные структуры: 7-AzI с обозначением и нумерацией атомов (а), димера 7-AzI (D) (б), димера таутомеров 7-AzI (DT) (в), комплекса 7-AzI (K) (г) и его таутомера (KT) с молекулой воды (w) (д)

Т а б л и ц а 1

Экспериментальные [ 18, 22 ] и вычисленные значения энергий ( $E$ , эВ) и сил осцилляторов ( $f$ ) первых электронных переходов D, DT, K и KT

D		DT		K		KT	
$E$	$f$	$E$	$f$	$E$	$f$	$E$	$f$
		3,6	0,05				
		3,8	0,003			3,3	0,02
4,2 (4,0)	0,11	4,2	0,005	4,4 (4,1)	0,06	4,4	0,13
4,5	0,003	4,5	0,17	4,7	0,08	4,9	0,0001
4,7	0,12	5,0	0,002	5,2	0,003	5,0	0,001
4,8	0,006			5,4	0,005	5,1	0,001
5,2	0,004			5,6	0,004		

Примечание. В скобках приведены экспериментальные значения энергий первых электронных переходов.

можно неоптические переходы, т.е. химическая реакция таутомерного превращения, а сами состояния можно рассматривать как переходные (табл. 1). О тождественности методов описания химических и оптических процессов впервые было указано в статье Б.И. Степанова [ 25 ], а теория химических изомер-изомерных превращений и метод расчета вероятностей резонансных неоптических переходов представлены в монографии Л.А. Грибова и В.И. Баранова [ 26 ].

**Низкочастотные колебания.** Для проверки предположения о существовании переходных состояний, сделанного на основе анализа электронных спектров, был проведен расчет колебательных спектров рассматриваемых молекулярных структур и выполнен анализ частот и форм низкочастотных колебаний.

В табл. 2 приведены значения шести низкочастотных колебаний D для основного и первых трех электронно-возбужденных состояний. Формы плоских колебаний 3, 5 и 6 отвечают изменению длин и углов водородных мостиков, связывающих молекулы 7-AzI в димер (см. рис. 1, б). При колебании 3 водородные связи  $N_7H...N_1$  колеблются в противофазе — увеличение длины одной водородной связи сопровождается одновременным уменьшением другой. Для колебания 6 характерно синфазное увеличение или уменьшение длин обеих водородных связей — в данном случае межмолекулярная полость димера либо растягивается вдоль водородных связей,

Т а б л и ц а 2

Вычисленные значения частот ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ) колебаний D и K для основного (gr.st.) и первых возбужденных состояний (ex.st.)

№ кол.	D				Отнесение	K			Отнесение
	gr.st.	1 ex.st.	2 ex.st.	3 ex.st.		gr.st.	1 ex.st.	2 ex.st.	
1	26	-52	-51	47	$\tau_s$	70 (76)	-47	115	$\tau_s$
2	35	77	85	92	$\tau_t$	144 (162)	195	167	$\tau_{hb}$
3	80	113	92	120	$\tau_{hb}$	192 (176)	248	209	$\tau_{hb}$
4	91	79	109	111	$\tau_f$				
5	100 (98)*	110	110	105	$\tau_{hb}$				
6	111 (120)	142	135	123	$\tau_{hb}$				

Примечания. Типы колебаний:  $\tau_s$  — ножничное,  $\tau_t$  — крутильное,  $\tau_f$  — вращательное;  $\tau_{hb}$  — плоские колебания, связанные с изменением геометрических параметров (длины и угла) водородных связей.

\* В скобках приведены экспериментальные значения низкочастотных колебаний D и K для основного состояния [ 18, 22 ].

либо сжимается. При колебании 5 происходит синфазное изменение не только длин водородных связей, но и углов.

Три других колебания D (1, 2 и 4) являются неплоскими: колебание 1 — ножничное, колебание 2 — крутильное, а колебание 4 характеризуется вертикальным сдвигом плоскостей молекул 7-AzI относительно друг друга. Согласно выполненному расчету в первом и втором электронно-возбужденных состояниях частота колебания 1 имеет отрицательное значение (см. табл. 2). Как известно, седловая точка первого порядка характеризуется одним мнимым колебанием и имеет более низкое значение энергии, чем текущее, т.е. является переходным состоянием.

Для K (см. рис. 1,  $\varepsilon$ ) первое возбужденное состояние также характеризуется отрицательным значением частоты ( $\nu = 47 \text{ см}^{-1}$ ) ножничного колебания, при котором изменяются длины связей  $O_wH$  и связи  $N_7H$ .

Смещения атомов (или формы колебаний) изображают деформацию молекулы при колебаниях в переходном состоянии. Так как состояние, характеризуемое наличием седловой точки, неустойчиво, то анализ деформаций, отвечающих мнимым колебаниям, позволяет выявить структурные изменения, приводящие к перестройке молекулярной структуры при ее дальнейшем переходе в состояние с минимумом потенциальной энергии.

В первом и втором электронно-возбужденных состояниях D форма мнимых колебаний характеризуется небольшими смещениями атомов азота  $N_7$  и  $N_1$ , участвующих в образовании водородных связей, по направлению друг к другу; такие смещения в основном состоянии отсутствуют ( $\nu = 26 \text{ см}^{-1}$ ).

Для K сравнение формы колебания с частотой  $\nu = -47 \text{ см}^{-1}$  для основного и переходного состояний показывает, что, во-первых, в обоих состояниях наблюдается смещение одного атома водорода молекулы воды в направлении атома азота  $N_1$ ; во-вторых, в переходном состоянии другой атом водорода молекулы воды более значительно, в отличие от основного состояния, смещается в сторону атома азота  $N_7$ , что может привести к образованию таутомера 7-AzI.

Таким образом, характер деформаций в переходных состояниях для D и K показывает, что между атомами азота может произойти перенос протона с образованием как цвиттер-ионной формы, так и таутомеров 7-AzI. При этом надо отметить, что частота мнимого колебания небольшая и соответственно искажения, наблюдающиеся в молекулярной структуре, также небольшие, что требует дальнейшего исследования переходных состояний.

**Заряды по Малликену и параметры водородных мостиков.** Очевидно, что перенос протона должен сопровождаться изменением зарядов на атомах N и геометрических параметров водородных связей, поэтому далее были вычислены заряды по Малликену для атомов, участвующих в образовании водородных связей, а также длины и углы водородных мостиков (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

*Заряды по Малликену для атомов азота  $N_1$ ,  $N_7$  и молекулы кислорода  $O_w$  воды, а также длины (Å) и углы (град.) водородных мостиков для основного (gr.st.) и электронно-возбужденных (ex.st.) состояний D и K*

D					K			
Атом, связь	gr.st.	1 ex.st.	2 ex.st.	3 ex.st.	Атом, связь	gr.st.	1 ex.st.	2 ex.st.
$N_1$	-0,57	-0,59	-0,59	-0,57	$N_1$	-0,56	-0,58	-0,56
$N_7$	-0,58	-0,57	-0,58	-0,58	$N_7$	-0,65	-0,64	-0,65
					$O_w$	-0,81	-0,81	-0,81
$l(N_7H...N_1)$	2,94	2,81	2,84	2,89	$l(N_7H...O_w)$	2,86	2,68	2,82
$\varphi(N_7H...N_1)$	172,1	172,7	173,2	172,4	$l(N_1...HO_w)$	2,82	2,74	2,79
					$\varphi(N_7H...O_w)$	149,1	149,7	148,7
					$\varphi(N_1...HO_w)$	137,3	140,1	139,4

Сравнение зарядов на атомах N, между которыми возможен перенос протона, показывает, что для D в основном и третьем электронно-возбужденном состояниях заряды на атомах N<sub>7</sub> выше зарядов на атомах N<sub>1</sub>, что препятствует переносу протона. Напротив, для первого и второго электронно-возбужденных состояний атом N<sub>1</sub> является более электроотрицательным по сравнению с атомом N<sub>7</sub>, что инициирует перенос протона к более электроотрицательному атому N. Этому способствует и уменьшение длины водородной связи в первом и втором электронно-возбужденных состояниях D на ~0,1 Å.

Для K заряд на атоме N<sub>7</sub> для всех рассматриваемых состояний всегда выше заряда на N<sub>1</sub>, хотя наблюдается небольшое увеличение электроотрицательности атома N<sub>1</sub> в первом электронно-возбужденном состоянии. Длины обеих водородных связей  $l(N_7H...O_w)$  и  $l(N_1...HO_w)$  уменьшается, как и в D, на ~0,1 Å по сравнению с основным состоянием.

**Анализ реакции образования таутомера 7-AzI.** Для исследования условий переноса протона в D и K был выполнен квантово-химический расчет механизма химических реакций. Результаты расчета энергетики химических реакций I—IV, структура реагентов (R), переходных состояний (TS) и продуктов (P) реакций которых изображены на рис. 2, приведены в табл. 4.

Энтальпия, свободная энергия Гиббса и энергия активации прямой реакции были рассчитаны с помощью следующих выражений

$$\Delta H_R^\# = \Delta H_{298}^0(\text{TS}) - \sum \Delta H_{298}^0(\text{R}_i),$$

$$\Delta G_R^\# = \Delta G_{298}^0(\text{TS}) - \sum \Delta G_{298}^0(\text{R}_i).$$

Аналогичные формулы были использованы для расчета обратной реакции:

$$\Delta H_P^\# = \Delta H_{298}^0(\text{TS}) - \sum \Delta H_{298}^0(\text{P}_i),$$

$$\Delta G_P^\# = \Delta G_{298}^0(\text{TS}) - \sum \Delta G_{298}^0(\text{P}_i).$$

Энергия активации связана с энтальпией реакции уравнением  $E_a = \Delta H^\# + nRT$ , где  $n$  — молекулярность реакции.

Тепловой эффект реакции был определен как разность сумм энтальпий образования P и R реакции по формуле

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \Delta H_{298}^0(\text{P}_i) - \sum \Delta H_{298}^0(\text{R}_i).$$

При моделировании структур, используемых в качестве реагентов химических реакций по переносу протона в D или K, необходимо учитывать результаты экспериментальных исследований и квантово-химических расчетов, согласно которым потенциальная функция водородной связи имеет два минимума и один максимум, и что в основном состоянии ее форма сильно асимметрична [27]. Обмен протонами между электроотрицательными атомами, участвующими в образовании водородных связей, возможен посредством туннельного эффекта, для осуществления которого следует, прежде всего, возбудить молекулу хотя бы до первого туннельного уровня.

В качестве исходного R в реакции I был выбран D, структура которого соответствовала основному состоянию (табл. 5) за исключением длин водородных связей, которые брались равными длинам водородных связей первого переходного состояния (см. табл. 3, рис. 2, а). Это связано с тем, что наиболее существенные отличия геометрических параметров D для основного и переходного состояния наблюдаются для геометрических параметров водородного мостика (см. табл. 3 и 5). Согласно результатам выполненного моделирования, учет асимметрично-

Т а б л и ц а 4

Энергетические характеристики (ккал/моль) химических реакций I—IV

Реакция	$\Delta G_R^\#$	$E_{aR}$	$\Delta G_P^\#$	$E_{aP}$	$\Delta H_{298}^0$	Реакция	$\Delta G_R^\#$	$E_{aR}$	$\Delta G_P^\#$	$E_{aP}$	$\Delta H_{298}^0$
I	79,9	81,0	7,6	3,0	80,9	III	179,7	177,0	123,0	123,4	53,6
II	25,4	29,0	28,4	31,4	-2,6	IV	9,0	12,9	104,2	105,0	-92,2



сти потенциальной поверхности приводит к тому, что длины водородных связей  $N_7H...N_1$  отличаются друг от друга на  $\sim 0,05$  Å. Длины водородных связей могут меняться на такую величину, например, в комплементарных парах оснований нуклеиновых кислот при разделении нитей ДНК на две матричные цепи. В этом случае Р реакции отвечает структура, для которой характерен перенос одного протона, т.е. цвиттер-ионная форма. Этот вывод подтверждает последовательный перенос протона в димере 7-AzI, полученный на основе расчета и анализа фемтосекундных спектров, а также спектров флуоресценции 7-AzI и его таутомера [17]. Энергия активации прямой реакции составляла 81, а обратной — 3 ккал/моль. Отметим, что определенная ранее на основе экспериментальных данных величина потенциального барьера относительно более глубокого потенциального минимума для димера муравьиной кислоты составила 19 ккал/моль [28], а для димера бензойной кислоты — 1 ккал/моль [29]. Эти значения, как от-

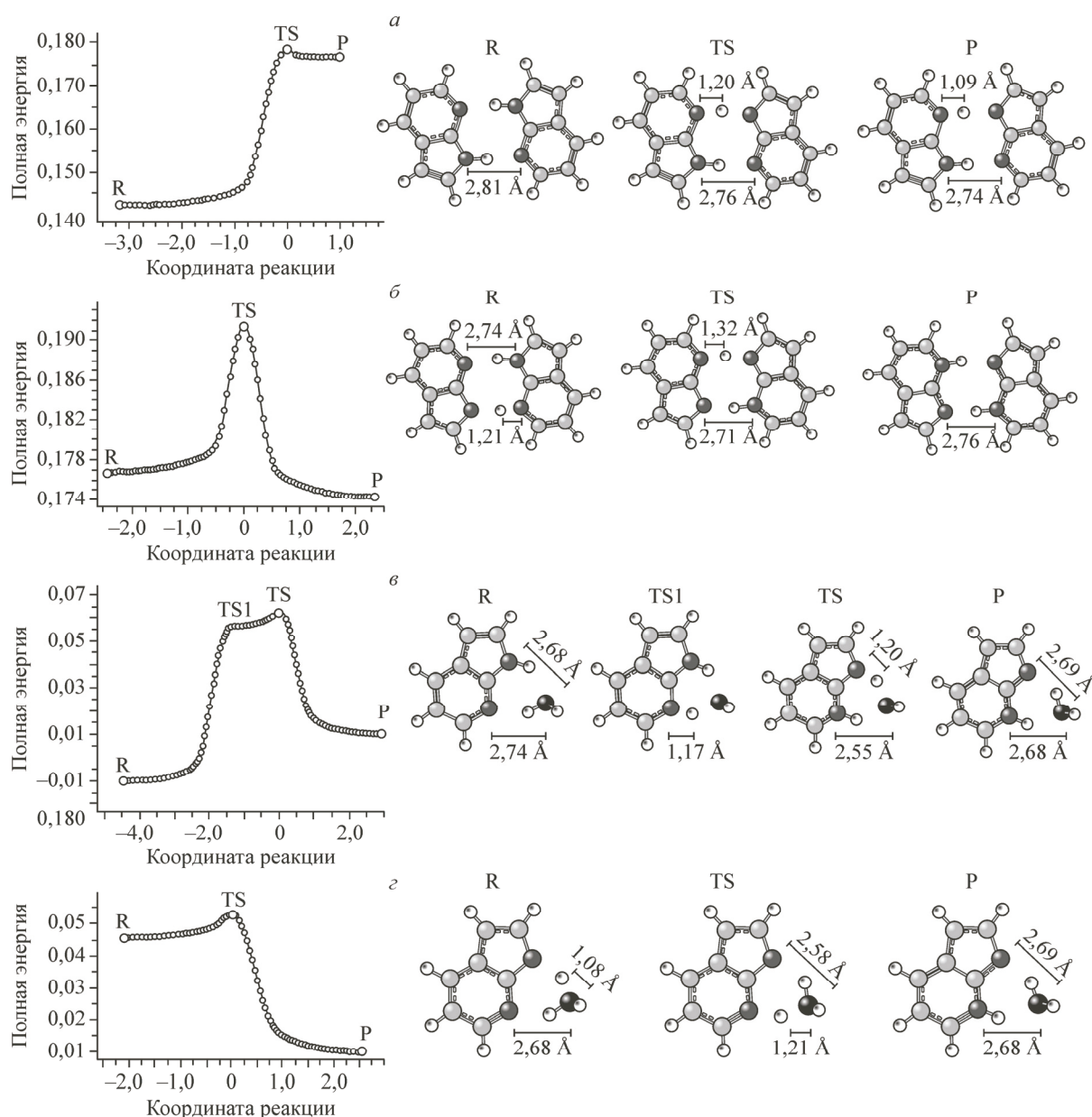


Рис. 2. Изменение энергии реагирующей системы; структура реагента (R), переходного состояния (TS) и продукта (P) реакции I (а), II (б), III (в), IV (z)

Вычисленные значения длин связей  $l$  (Å) D, K, DT и KT для основного состояния ( $l_{gr}$ ) и их изменения ( $\Delta l_{1,2,3}$ ,  $\times 10^{-2}$  Å) при переходе в электронно-возбужденные состояния

Связь	D		K	DT			KT	
	$l_{gr}$	$\Delta l_1 = l_{gr} - l_{1ex}$	$\Delta l_1 = l_{gr} - l_{1ex}$	$l_{gr}$	$\Delta l_1 = l_{gr} - l_{1ex}$	$\Delta l_3 = l_{3ex} - l_{1ex}$	$\Delta l_1 = l_{gr} - l_{1ex}$	$\Delta l_2 = l_{2ex} - l_{1ex}$
N <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	1,34	1	1	1,36	2	0	2	2
C <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	1,43	-2	-1	1,45	-8	-1	-9	8
C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	1,40	1	2	1,39	3	0	4	2
C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	1,39	1	3	1,40	1	-2	1	-2
C <sub>5</sub> C <sub>6</sub>	1,40	1	5	1,39	-1	0	-1	5
C <sub>6</sub> N <sub>1</sub>	1,34	3	6	1,35	4	0	6	-3
C <sub>2</sub> N <sub>7</sub>	1,37	3	-5	1,34	8	-1	7	-8
N <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	1,38	-3	6	1,38	-5	-1	-5	7
C <sub>8</sub> C <sub>9</sub>	1,37	3	6	1,38	4	1	4	-2
C <sub>3</sub> C <sub>9</sub>	1,43	1	2	1,42	5	1	5	6
N <sub>7</sub> H...N <sub>1</sub>	2,94	-13						
N <sub>1</sub> H...N <sub>7</sub>				2,76	12	-1		
N <sub>7</sub> H...O <sub>w</sub>	2,86		-18					
N <sub>1</sub> ...HO <sub>w</sub>				2,80			10	-2

мечают авторы статьи [30], являются заниженными. Например, расчет потенциальных барьеров для водородных связей в паре нуклеотидных оснований дает следующие значения потенциальных барьеров: 29—34 для более глубокого и 15—21 ккал/моль для менее глубокого минимума [31].

Для определения условий переноса второго протона и образования DT был выполнен расчет реакции II, где структура отвечала структуре Р реакции I за исключением длины связи N<sub>1</sub>H, увеличение которой до 1,21 Å предполагает кратковременное нахождение протона в области второй, менее глубокой потенциальной ямы, что возможно в электронно-возбужденных состояниях (см. рис. 2, б). В ходе этой реакции наблюдается образование DT с тепловым эффектом реакции, равным -2,6 ккал/моль (см. табл. 4).

Таким образом, изомер-изомерное превращение D в DT возможно путем последовательного переноса протонов с промежуточным образованием цвиттер-ионной формы и при условии, что длины водородных связей N<sub>7</sub>H...N<sub>1</sub> отличаются друг от друга не менее чем на ~0,05 Å, а один из протонов находится в области второй потенциальной ямы.

Для исследования механизма переноса протона в K были выполнены аналогичные квантово-химические расчеты химических реакций III и IV, в которых, как и при моделировании реакций I и II, структура R соответствовала структуре основного состояния за исключением длин водородных связей: в случае реакции III длины водородных мостиков равны значениям в переходном состоянии, т.е. 2,74 и 2,68 Å для связей N<sub>1</sub>...HO<sub>w</sub> и N<sub>7</sub>H...O<sub>w</sub> соответственно (см. рис. 2, в). Как показал расчет, механизм переноса протона в данном случае состоит из двух этапов: отрыва и переноса протона от молекулы воды к атому N<sub>1</sub> (первый этап, которому соответствует структура TS1), отрыва протона от атома N<sub>7</sub> и присоединения его к молекуле воды (второй этап, которому соответствует структура TS). Энергия активации при этом довольно значительна и составляет 177 ккал/моль для прямой реакции и 57 ккал/моль для обратной.

При выборе длин водородных связей в случае реакции IV были учтены результаты расчета комплексов Ura с молекулами воды, где была показана возможность образования таутомерных форм Ura в водной среде [32]. Условием обмена протона между Ura и водой является уменьшение длины водородной связи NH...O<sub>w</sub> до ~2,68—2,69 Å. Отметим, что в случае комплекса 7-AzI с молекулой воды длина водородной связи N<sub>7</sub>H...O<sub>w</sub> в переходном состоянии имеет такое же значение (см. табл. 3).

Расчет реакции IV, как и реакции II, проводился с учетом того, что в электронно-возбужденном состоянии протон может находиться в области второй, менее глубокой потенциальной ямы (см. рис. 2, *з*). Структура R в химической реакции IV соответствовала структуре P в реакции III. Тепловой эффект реакции IV равен  $-72$  ккал/кмоль, что в 30 раз выше, чем в случае реакции II.

Сравнение энергий активации обратных реакций показывает, что ее величина для реакции IV на  $6,3$  ккал/моль меньше, чем для реакции III (см. рис. 2, *в* и *з*). Учитывая туннельный характер переноса протона в реакции IV, анализ энергетики переходных состояний реакций III и IV позволяет определить расстояние между энергетическими (туннельными) уровнями протона, которое составляет  $\sim 6$  ккал/моль, что согласуется с результатами других расчетов [31].

**Вибронные спектры.** С целью подтверждения образования таутомеров 7-AzI в результате протекания химических реакций I—IV были вычислены вибронные спектры D, K, DT, KT для первых электронных переходов и проведено их сравнение с экспериментальными спектрами флуоресценции, представленными в работах [18, 22].

Как известно, для проведения прямого расчета и интерпретации электронно-колебательных спектров многоатомных молекул с помощью методики [33—35], используемой в программе Gaussian-09, необходима полная информация о частотах и формах их колебаний в комбинированных электронных состояниях. Это требует предварительного построения структурно-динамических моделей, т.е. знания геометрических параметров и колебательных спектров в электронно-возбужденных состояниях.

В табл. 5 приведены вычисленные значения длин связей рассматриваемых молекулярных структур и их изменения, которые оказывают определяющее значение на формирование колебательной структуры вибронных спектров. Согласно результатам расчета, длины связей 7-AzI в D, K и таутомеров 7-AzI в DT, KT для основного состояния отличаются не более чем на  $0,02$  Å.

При выборе геометрических параметров в возбужденных состояниях надо учитывать, что переходные состояния характеризуются небольшими значениями частот мнимых колебаний и, соответственно, небольшими искажениями молекулярных структур. Поэтому теоретические вибронные спектры первых электронных переходов для D и K, вычисленные с использованием геометрических параметров переходных состояний, будут иметь такую же колебательную структуру, как и в экспериментальных электронно-колебательных спектрах.

Для DT рассматриваемое переходное состояние (3 ex. st) расположено ниже первого электронного состояния (1 ex. st.), но их структуры практически совпадают ( $\Delta I_3 \approx 0$ , см. табл. 5), поэтому вибронный спектр флуоресценции, вычисленный на основе геометрических параметров переходного состояния DT, и экспериментальный спектр первого электронного перехода также будут иметь одинаковую колебательную структуру.

Для KT структурные изменения, наблюдающиеся в переходном (2 ex. st) и первом электронном состояниях (1 ex. st), отличаются, что может быть связано с поэтапным переносом протона. В то же время структурные параметры DT и KT в первых электронно-возбужденных состояниях имеют одинаковые значения ( $\Delta I_1$ , см. табл. 5), т.е. экспериментальный электронно-колебательный спектр таутомера 7-AzI, измеренный для первого электронного перехода, может служить критерием образования как DT, так и KT в результате протекания химических реакций I—IV.

В первом возбужденном состоянии основные структурные изменения для D и K наблюдаются для водородных связей  $N_7H \dots N_1$  ( $\Delta I_1 = -0,13$  Å) и  $N_7H \dots O_w$  ( $\Delta I_1 = -0,18$  Å) (см. табл. 5). На рис. 3 представлены вычисленные и экспериментальные спектры флуоресценции первых  $S_1 \rightarrow S_0$  электронных переходов для D и K, структура которых отвечает структуре первых переходных состояний. В колебательной структуре вычисленного спектра флуоресценции D имеются три линии, отвечающие колебаниям с частотами  $80$ ,  $100$  и  $111$   $\text{см}^{-1}$ . Согласно выполненной ранее интерпретации низкочастотного спектра D, все три колебания отвечают колебаниям водородной связи (см. табл. 2). Теоретический спектр хорошо согласуется с экспериментальным спектром флуоресценции первого  $\pi^*$ -перехода димера 7-AzI, в котором согласно интер-



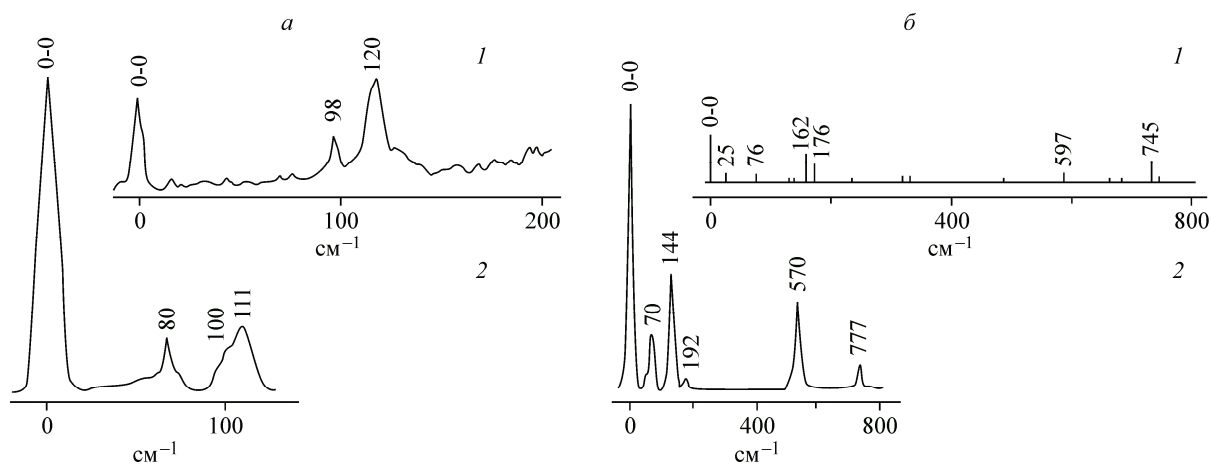


Рис. 3. Экспериментальные (1) [ 18, 22 ] и вычисленные (2) спектры флуоресценции первых  $S_1 \rightarrow S_0$  электронных переходов D (а) и К (б)

претации, выполненной авторами работы [ 22 ], проявляются два колебания ( $\nu = 98$  и  $120$  см<sup>-1</sup>), форма которых отвечает изменению длины и угла водородной связи D (см. рис. 3, а).

В теоретическом спектре флуоресценции К (см. рис. 3, б) наиболее интенсивной является линия, отвечающая колебанию с частотой  $570$  см<sup>-1</sup>, форма которого содержит изменения валентных углов пиридинового кольца. В низкочастотной области проявляются линии, отвечающие колебаниям с частотами  $70$ ,  $144$  и  $192$  см<sup>-1</sup>. Если форма ножничного колебания с частотой  $70$  см<sup>-1</sup>, как уже упоминалось выше, связана с изменением взаимного расположения молекул 7-AzI и воды, то колебания с частотами  $144$  и  $192$  см<sup>-1</sup> характеризуют изменение длин водородных связей  $N_7H \dots O_w$  и  $N_1 \dots HO_w$  (см. табл. 2). На рис. 3, б для сравнения приведен экспериментальный спектр флуоресценции комплекса молекулы 7-AzI с тремя молекулами воды, поскольку увеличение числа молекул воды позволяет уменьшить (по сравнению со спектром комплекса 7-AzI с одной молекулой воды) взаимодействие первого  $\pi\pi^*$ - и второго  $\pi\pi^*$ -возбужденных состояний [ 18 ]. Сравнение вычисленного и экспериментального спектров комплексов 7-AzI с водой показывает их количественное и качественное согласие.

Вычисленные спектры флуоресценции таутомеров DT и КТ приведены на рис. 4. Из-за отсутствия экспериментального спектра для КТ сравнение обоих теоретических спектров с экспериментом проводилось со спектром возбуждения флуоресценции таутомера 7-AzI, представленного в работе [ 22 ]. Основное отличие спектров наблюдается в низкочастотной области.

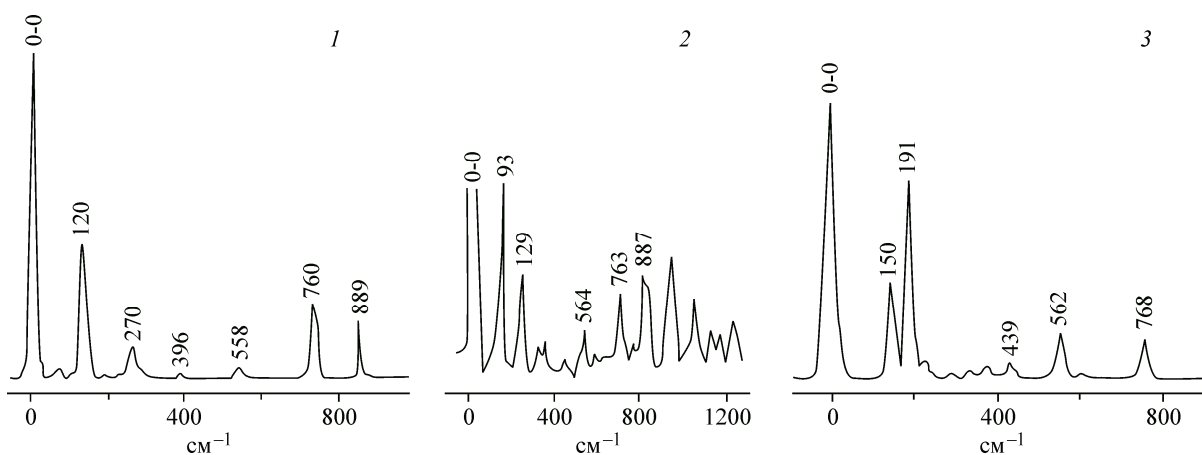


Рис. 4. Экспериментальный спектр флуоресценции Т (2) [ 22 ] и вычисленные спектры флуоресценции первых  $S_1 \rightarrow S_0$  электронных переходов DT (1) и КТ (3)

В спектре ДТ проявляются колебания, форма которых содержит изменения длин и углов водородных связей NH...N (колебания с частотами 120 и 270 см<sup>-1</sup>), а в спектре КТ — колебания, форма которых содержит изменения параметров водородных мостиков NH...O<sub>w</sub> и N...HO<sub>w</sub> (колебания с частотами 150 и 191 см<sup>-1</sup>). Как и следовало ожидать, в спектрах флуоресценции обоих таутомерных структур в области 400—900 см<sup>-1</sup> проявляются деформационные и валентные колебания связей СС и CN таутомера 7-AzI с частотами в области 560 и 760 см<sup>-1</sup>.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, в данной работе был выполнен комплексный анализ механизма переноса протона в димере и комплексе 7-AzI с молекулой воды методами оптической спектроскопии и квантовой химии.

Электронные спектры показывают наличие одного (для К и КТ) или двух (для D и ДТ) одинаковых энергетических уровней, между которыми возможны неоптические переходы, приводящие к образованию таутомеров 7-AzI.

Результаты расчета колебательных спектров первых электронных состояний димера 7-AzI и его комплекса с одной молекулой воды показали существование одной седловой точки на потенциальной поверхности в электронно-возбужденных состояниях, что подтверждает наличие переходных состояний.

Характер изменения заряда Малликена и параметров водородного мостика при электронном возбуждении также указывает на то, что рассматриваемые седловые точки как для димера, так и комплекса 7-AzI с молекулой воды соответствуют переходным состояниям, отвечающим переносу протона и образованию таутомеров 7-AzI.

В результате выполненных квантово-химических расчетов химических реакций по переносу протона в димере и комплексе 7-AzI с молекулой воды и определения энергетики химических реакций были определены структурные параметры реагентов, переходных состояний и продуктов реакции переноса протона. Важно отметить, что протекание химической реакции становится возможным только в том случае, если длины водородных связей равны ~2,68—2,69 Å, а протон находится в области второй, менее глубокой потенциальной ямы (N<sub>1</sub>H ~ 1,20 Å), что возможно в электронно-возбужденных состояниях.

Анализ энергетики химической реакции переноса протона позволил определить расстояние между энергетическими (туннельными) уровнями протона, которое составляет ~6 ккал/моль.

Подтверждением протекания химических реакций I—IV, в результате которых образуются таутомеры 7-AzI, могут служить вибронные спектры флуоресценции первых электронных переходов ДТ и КТ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зенгер В.* Принципы структурной организации нуклеиновых кислот. – М.: Мир, 1987.
2. *Кочетков Н.К., Будовский Э.И., Свердлов Е.Д., Симукова Н.А., Турчинский М.Ф., Шibaев В.Н.* Органическая химия нуклеиновых кислот. – М.: Химия, 1970.
3. *Elguero J., Marzin C., Katritzky A.R., Linda P.* The tautomerism of heterocycles. – New York: Academic Press, 1976.
4. *Соловьева Л.П.* Применение НК, их компонентов и производных на практике и в биологических исследованиях. – М.: Химия, 1977.
5. *Химия и биохимия нуклеиновых кислот / Под ред. И.Б. Збарского и С.С. Дебова.* – Л.: Медицина, 1968.
6. *Chandra A.K., Nguyen M.T., Zeegers-Huyskens Th.* // J. Phys. Chem. – 1998. – **102**. – P. 6010.
7. *Brandl M., Meyer M., Sühnel J.* // J. Am. Chem. Soc. – 1999. – **121**. – P. 2605.
8. *Novak M.J., Lapinski L., Kwiatkowski J.S.* // Chem. Phys. Lett. – 1989. – **157**. – P. 14.
9. *Aatouche A., Ghomi M., Grajcar L. et al.* // J. Phys. Chem. – 1997. – **101A**. – P. 10063.
10. *Тен Г.Н., Баранов В.И.* // Журн. прикл. спектр. – 2004. – **71**. – С. 703.
11. *Тен Г.Н., Баранов В.И.* // Оптика и спектр. – 2004. – **97**. – С. 1.
12. *Burova T.G., Ermolenkov V.V., Ten G.N., Kadrov D.M., Nurlygaianova M.N., Baranov V.I., Lednev I.K.* // J. Phys. Chem. – 2013. – **117A**. – P. 12734.
13. *Morsy M.A., Al-Somal A.M., Suwaiyan A.* // J. Phys. Chem. – 1999. – **103B**. – P. 11205.

14. *Suwaïyan A., Morsy M.A., Odah K.A.* // Chem. Phys. Lett. – 1995. – **237**. – P. 349.
15. *Кереселидзе Дж.А., Заркуа Т.Ш., Кикалишвили Т.Дж., Чургулия Э.Дж., Макаридзе М.С.* // Успехи химии. – 2002. – **71**. – С. 1120.
16. *Тен Г.Н., Баранов В.И.* // Биофизика. – 2009. – **54**. – С. 813.
17. *Ingham K.C., El-Bayoumi M.A.* // J. Am. Chem. Soc. – 1974. – **96**. – P. 1674.
18. *Kim S.K., Bernstein E.R.* // J. Phys. Chem. – 1990. – **94**. – P. 3531.
19. *Nakajima A., Ono F., Kihara Y., Ogawa A., Matsubara K., Ishikawa K., Baba M., Kaya K.* // Laser Chem. – 1995. – **15**. – P. 167.
20. *Carmona C., Carcía-Fernández E., Hidalgo J., Sánchez-Coronilla A., Balón M.* // J. Fluoresc. – 2014. – **24**. – P. 45.
21. *Alkorta I., Elguero J.* // Struct. Chem. – 2014. – **25**. – P. 683.
22. *Fuke K., Kaya K.* // J. Phys. Chem. – 1989. – **93**. – P. 614.
23. *Serrano-Andrés L., Merchán M.* // Chem. Phys. Lett. – 2006. – **418**. – P. 569.
24. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09. Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
25. *Степанов Б.И.* // Вестн. АН БССР. – 1972. – № 3. – С. 67.
26. *Грибов Л.А., Баранов В.И.* Теория и методы расчета молекулярных процессов. Спектры, химические превращения и молекулярная логика. – М.: КомКнига, 2006.
27. *Ладик Я.* Квантовая биохимия для химиков и биологов. – М.: Мир, 1975.
28. *Morita H., Nagakura S.* // J. Mol. Spectrosc. – 1972. – **42**. – P. 536.
29. *Clemens J.M., Hochstrasser R.M., Trommsdorff H.P.* // J. Chem. Phys. – 1984. – **89**. – P. 177.
30. *Graf F., Meyer R., Ha T.-K., Ernst R.R.* // J. Chem. Phys. – 1981. – **75**. – P. 2914.
31. *Biczó G., Ladik J., Gergely J.* // Acta Phys. Acad. Sci. Hung. – 1966. – **20**. – P. 11.
32. *Тен Г.Н., Кадров Д.М., Баранов В.И.* // Биофизика. – 2014. – **59**, № 4. – С. 656.
33. *Santoro F., Improta M., Lami A., Bloino J., Barone V.* // J. Chem. Phys. – 2007. – **126**. – P. 084509.
34. *Santoro F., Lami A., Improta M., Barone V.* // J. Chem. Phys. – 2007. – **126**. – P. 184102.
35. *Santoro F., Improta M., Lami A., Bloino J., Barone V.* // J. Chem. Phys. – 2008. – **128**. – P. 224311.