

新型鸟嘌呤类似物 γ -鸟嘌呤及其异构体电子光谱性质的理论研究

张来斌 任廷琦

Theoretical study on the photophysical properties of the newly designed guanine analog γ -guanine and its tautomers

Zhang Lai-Bin Ren Ting-Qi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 077101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.077101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

N/Cu 共掺杂锐钛矿型 TiO₂ 第一性原理研究

First-principles study of N/Cu co-doped anatase TiO₂

物理学报.2015, 64(4): 047101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.047101>

MoSi₂ 薄膜电子性质的第一性原理研究

Firstprinciples study of electronic properties of MoSi₂ thin films

物理学报.2015, 64(4): 047102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.047102>

金属 Fe 与间隙 H 原子相互作用的密度泛函研究

First principles investigation of interaction between interstitial hydrogen atom and Fe metal

物理学报.2014, 63(22): 227101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227101>

应力对硅烯上锂吸附的影响

Effect of strain on Li adsorption on silicene

物理学报.2014, 63(21): 217101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.217101>

Ti 掺杂 W₁₈O₄₉ 纳米线的电子结构与 NO₂ 敏感性能的第一性原理研究

First-principles study of the electronic structure and NO₂-sensing properties of Ti-doped W₁₈O₄₉ nanowire

物理学报.2014, 63(20): 207101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207101>

新型鸟嘌呤类似物 y -鸟嘌呤及其异构体电子光谱性质的理论研究*

张来斌¹⁾ 任廷琦^{1)2)†}

1)(曲阜师范大学物理工程学院, 曲阜 273165)

2)(山东科技大学电子通信与物理学院, 青岛 266590)

(2014年9月24日收到; 2014年11月17日收到修改稿)

荧光核酸碱基类似物的设计合成是众多研究领域的热点课题. 本文利用密度泛函理论 (DFT) 和含时密度泛函理论 (TDDFT) 考察了新型鸟嘌呤类似物 y -鸟嘌呤 ($yG-t1$) 及其五个异构体 ($yG-t2$ 到 $yG-t6$) 的结构性质、电子性质和光谱性质, 同时考察了甲醇溶剂和碱基配对对其光谱性质的影响. 研究表明, 气相中 y -鸟嘌呤的标准结构并不是最稳定的结构, 其具有三个能量相近的异构体, y -鸟嘌呤最有可能以这三种形式存在. 光谱性质研究表明 y -鸟嘌呤的最大吸收波长比天然鸟嘌呤大得多, 人们可以对其进行选择性激发. y -鸟嘌呤的标准结构与其异构体显示出不同的光谱特性, 因此可以利用其电子光谱指纹对它们进行区分. 研究发现甲醇溶剂将使 y -鸟嘌呤标准结构的最大吸收波长和荧光发生蓝移, 而使其他异构体相应值发生红移; 与胞嘧啶配对将使 $yG-t1$, $yG-t2$, $yG-t5$ 和 $yG-t6$ 的最大吸收波长和荧光波长发生蓝移, 表明 y -鸟嘌呤的电子光谱性质受环境影响较大.

关键词: y -鸟嘌呤, 电子光谱, 密度泛函理论, 溶剂效应

PACS: 71.10.Li, 71.15.Mb, 71.20.Rv

DOI: 10.7498/aps.64.077101

1 引言

在过去的几十年中, 对核酸的改良修饰成为一个非常重要而活跃的研究领域^[1]. 整体上讲, 对核酸的修饰策略可包括以下两个方面: 对骨架进行修饰^[2] 和对碱基进行修饰^[3-9]. 近年来, 人们把更多的精力投入到设计与合成新型非天然碱基上来, 因为非天然碱基在生物技术、医学和材料科学领域具有重要应用. 荧光技术具有直接、快速和灵敏度高等特点, 在核酸研究中有重要应用. 然而, 为了利用荧光技术首先需要在核酸中引入相应的荧光团, 因为天然碱基不具有荧光活性. 因此, 碱基修饰领域的一个重要目的是寻找具有高荧光活性的碱基类似物. 一般来讲, 这些碱基类似物应具有同构性, 即在结构和功能上与天然碱基相类似, 把它

们嵌入到核酸中对核酸的结构影响较小. 近年来, 一系列新型荧光碱基被设计合成出来, 并应用到核酸结构和功能研究中. 其中, 通过在天然碱基中融入芳香环而得到的大尺寸碱基受到广泛关注^[7-9]. 而且, 由于芳香环的引入, 增大了碱基的 π 共轭程度, 也带来了较强的荧光活性, 使它们在核酸研究方面具有潜在的应用价值. 例如, x -碱基已经被证明可以用来进行DNA测序和核酸动力学研究^[10]. 理论模拟技术是实验方法的有益补充, 利用理论方法可以解释实验现象和预测材料性质, 在许多领域具有广泛应用. 采用理论模拟方法对新型碱基的光谱等性质进行研究也有诸多报道^[11-13]. 例如, Varsano等采用理论方法研究了 x -碱基的光谱性质等^[11]. Zhang等研究了 y -碱基^[12]及 x -腺嘌呤^[13]的光谱性质, 并考察了生物微环境对其光谱性质的影响. 以上研究有助于理解这些新型DNA多聚物

* 山东省自然科学基金 (批准号: ZR2011BQ026) 和曲阜师范大学科研启动基金 (批准号: BSQD20100107) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: rentingqi@163.com

的光谱性质. 众所周知, 核酸碱基在不同环境下会表现出不同的异构现象, 而且微量异构体(稀有碱基)在许多生物过程中具有重要作用^[14]. 虽然 *y*-碱基标准结构的光谱性质已有报道^[12], 但是对其异构体性质研究较少. 本文我们利用理论模拟方法对鸟嘌呤类似物 *y*-鸟嘌呤(*y*G) 及其可能异构体的性质进行了研究. 首先对 *y*G 的异构化特性进行了分析, 得到了最稳定的异构体, 确认了其最可能的存在形式; 其次, 对这些碱基的电子光谱性质进行了考察, 探讨了它们最低激发态的性质和几何结构特征; 最后, 考察了溶剂效应和碱基配对对这些碱基光谱性质带来的影响. 实验上关于 *y*G 电子光谱数据还未见报道, 因此本研究结果可作为相关实验和理论研究的有益补充, 有助于理解新型核酸的光谱性质及鉴别 *y*-鸟嘌呤的异构体和存在形式.

2 理论与计算方法

所有计算均利用 Gaussian03^[15] 计算程序完成. 除特别说明之外, 所有计算均采用了 6-31+G(d) 基组. 基态结构优化(包括 *y*G 的六个互变异构体和碱基对)采用了密度泛函理论中的 B3 LYP^[16,17] 方法, 而激发态结构优化采用了 CIS^[18] 方法, 并进行了频率分析, 以确认所得到的结构是稳定结构. 以基态几何结构为基础, 碱基单体和碱基对的电子吸收光谱计算均利用了含时密度泛函理论(TDDFT), 其中碱基单体光谱性质计算利用了 TDB3 LYP 方法, 而碱基对光谱性质计算利用了 TDBHandHLYP 方法. 此外, 溶剂的影响利用了自洽场理论(SCRF)^[19-20] 的连续极化模型(PCM).

电子光谱的计算处理采用了 SWizard 程序^[21], 处理中采用的是高斯模型.

3 结果与讨论

3.1 *y*-鸟嘌呤的异构化和基态的电子性质

如前所述, 基态结构优化采用了 B3 LYP/6-31+G(d) 方法, 图 1 给出了在此水平上得到的 *y*G 六个可能的互变异构体的基态几何结构, 分别命名为 *y*G-t1 到 *y*G-t6, 其中 *y*G-t1 是 *y*G 的标准形式. *y*G-t1, *y*G-t2, *y*G-t3 和 *y*G-t4 具有非平面的基态结构, 主要是由氨基的角锥化造成的. 表 1 给出了计算得到的 HOMO(H) 和 LUMO(L) 轨道能量、H-L 能级差、电离势和各异构体之间的相对能量差值. 计算表明, 异构体 *y*G-t2 直到 *y*G-t6 在能量上都比标准形式 *y*G-t1 能量低. 也就是说, *y*G 的标准形式 *y*G-t1 在能量上并不是最稳定的结构, 这一点与相关实验^[8] 和计算结果一致^[22]. 能量分析表明, *y*G-t2, *y*G-t5 和 *y*G-t6 具有相近的稳定性, 它们的能量差小于 1 kcal/mol (1 cal = 4.184 J), 尤其 *y*G-2 和 *y*G-t6 的能量几乎相等. 这些结果表明 *y*G 最有可能以这三种形式存在. 观察表 1 可以发现, 标准形式 *y*G-t1 具有最低的 H-L 能级差 (3.75 eV), 比前述最稳定三个异构体相应值小 0.8—1.0 eV. 鉴于标准形式 *y*G-t1 的 H-L 能级差比其他异构体小得多, 可以预见其最低激发态的激发能量应该是所有异构体中最低的, 理论计算也证明了这一点. 进一步分析表明, *y*G-t1 具有最低的电离势, 这表明这种扩环修饰并没有改变鸟嘌呤是核酸碱基中最容易被氧化的碱基这一特性.

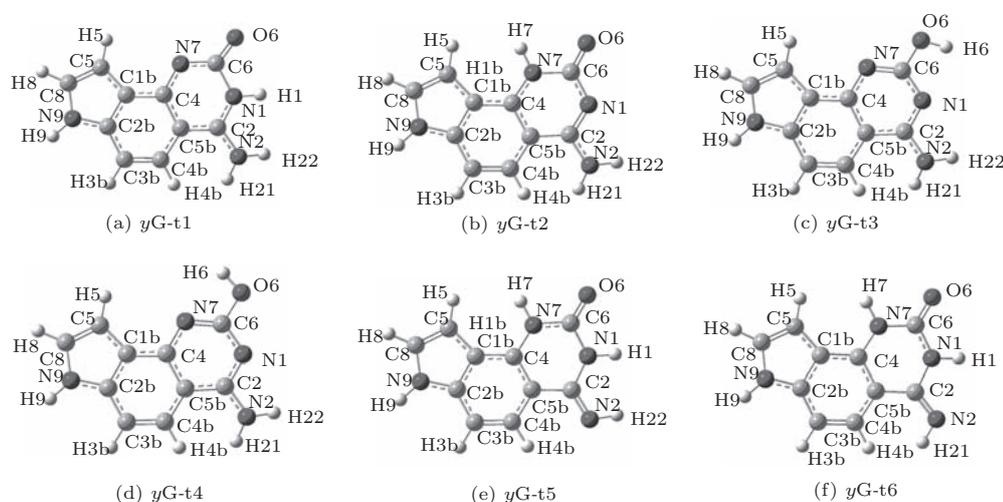


图 1 在 B3 LYP/6-31+G(d, p) 水平上优化得到的 *y*G 及其五个同分异构体的稳定结构

*y*G-t1 和其最稳定的三个异构体 *y*G-t2, *y*G-t5 和 *y*G-t6 均可与胞嘧啶 (C) 形成碱基对, 其中 *y*G-t1-C, *y*G-t5-C 和 *y*G-t6-C 对应于 Watson-Crick 模式, 而 *y*G-t2-C 对应于 Wobble 模式. 图 2 给出了优化得到的碱基对的几何结构, 从中可以看出 *y*G-t1-C, *y*G-t2-C 和 *y*G-t5-C 具有平面几何结构, 而 *y*G-t6-C 具有高度非平面的结构, 主要是由亚氨基和羰基上孤对电子的排斥作用造成的. 我们同时计算了这四个碱基对的相互作用能, 并考虑了基组叠加误差, 计算表明 *y*G-t1-C, *y*G-t2-C, *y*G-t5-C 和 *y*G-t6-C 的相互作用能分别为 -32.54, -19.88, -18.05 和 -10.11 kcal/mol. 由于 *y*G-t6-C 上亚氨

基和羰基上孤对电子的排斥作用, 其相互作用能也是四个碱基对中最底的.

表 1 在 B3 LYP/6-31+G(d, p) 水平上计算得到的 HOMO 和 LUMO 轨道能量 (eV), H-L 能级差 (eV)、电离势 (eV) 和气相条件下异构体之间的能量差 (ΔG_{gas} , kcal/mol)

碱基	HOMO	LUMO	H-L 能级差	垂直电离势	绝热电离势	ΔG_{gas}
<i>y</i> G-t1	-5.37	-1.62	3.75	6.99	6.82	0.0
<i>y</i> G-t2	-5.90	-1.34	4.56	7.55	7.39	-11.6
<i>y</i> G-t3	-5.62	-1.17	4.45	7.27	7.05	-8.5
<i>y</i> G-t4	-5.66	-1.17	4.49	7.31	7.08	-9.2
<i>y</i> G-t5	-5.90	-1.04	4.86	7.56	7.39	-10.9
<i>y</i> G-t6	-6.02	-1.16	4.86	7.67	7.51	-11.5

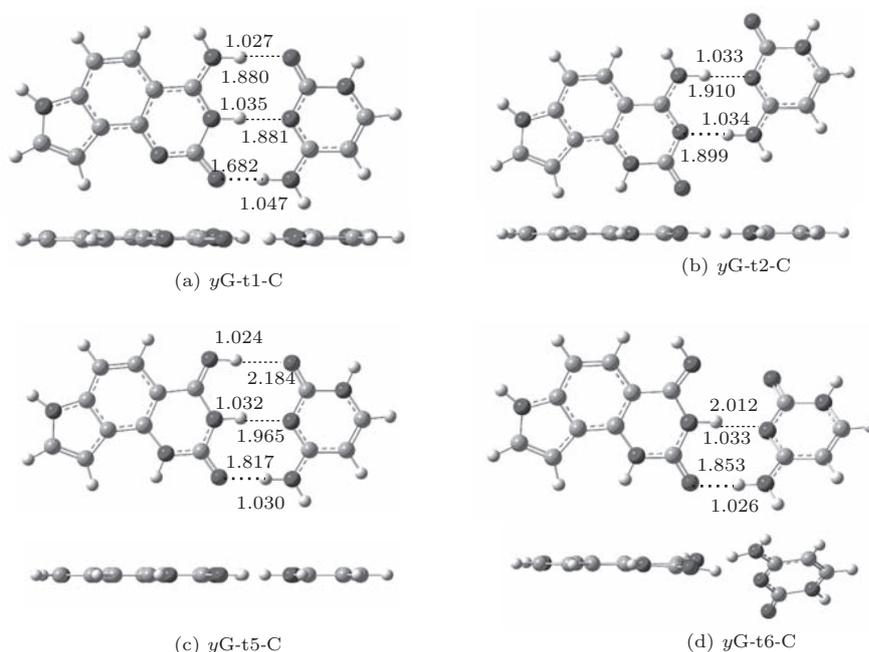


图 2 在 B3 LYP/6-31+G(d, p) 水平上优化得到的碱基对的稳定结构 (键长: Å)

表 2 在 TDB3 LYP/6-31+G(d, p) 水平上计算得到的 *y*-鸟嘌呤及其五个异构体的最低激发态的垂直激发能 (E/eV)、振子强度 (f) 和跃迁归属 (assign.)

碱基	气相			甲醇溶液		
	$E/eV(\text{nm})$	f	assign.	$E/eV(\text{nm})$	f	assign
<i>y</i> G-t1	3.26 (380)	0.102	$\pi_{\text{H}}\pi^*_{\text{L}}$ (86%)	3.51 (353)	0.130	$\pi_{\text{H}}\pi^*_{\text{L}}$ (88%)
<i>y</i> G-t2	3.98 (312)	0.113	$\pi_{\text{H}}\pi^*_{\text{L}}$ (85%)	3.88 (319)	0.142	$\pi_{\text{H}}\pi^*_{\text{L}}$ (88%)
<i>y</i> G-t3	3.97 (312)	0.157	$\pi_{\text{H}}\pi^*_{\text{L}}$ (89%)	3.96 (313)	0.180	$\pi_{\text{H}}\pi^*_{\text{L}}$ (92%)
<i>y</i> G-t4	4.01 (309)	0.165	$\pi_{\text{H}}\pi^*_{\text{L}}$ (89%)	3.96 (313)	0.187	$\pi_{\text{H}}\pi^*_{\text{L}}$ (92%)
<i>y</i> G-t5	4.26 (291)	0.050	$\pi_{\text{H}}\pi^*_{\text{L}}$ (43%) $-\pi_{\text{H}}\pi^*_{\text{L}+1}$ (37%) $\pi_{\text{H}}\pi^*_{\text{L}+1}$ (69%)	4.13 (298)	0.092	$\pi_{\text{H}}\pi^*_{\text{L}}$ (83%)
<i>y</i> G-t6	4.25 (292)	0.072	$-\pi_{\text{H}-1}\pi^*_{\text{L}}$ (17%) $+\pi_{\text{H}}\pi^*_{\text{L}}$ (10%)	4.13 (300)	0.102	$\pi_{\text{H}}\pi^*_{\text{L}}$ (86%)

3.2 yG 的电子吸收光谱及甲醇溶剂的影响

表 2 给出了 yG 六个异构体气相和甲醇溶液中最低激发态 (S_1) 所对应的垂直激能量、振子强度和跃迁归属. 图 3 给出了各异构体第一激发态 (S_1) 所对应的轨道. 从表 2 和图 3 可以看出, 各异构体的 S_1 态均为 $\pi\pi^*$ 态, 对应的轨道均为 π 轨道. 对 $yG-t1$, $yG-t2$, $yG-t3$ 和 $yG-t4$ 来说, 它们的 S_1 态均对应于 $H \rightarrow L$ 跃迁. 而 $yG-t5$ 和 $yG-t6$ 的 S_1 态均有多个轨道成分. 如图 3 所示, 对 $yG-t5$ 来说, 其 S_1 态主要对应于 $H \rightarrow L(43\%)$ 和 $H \rightarrow L+1(37\%)$ 跃迁, 而 $yG-t6$ 的 S_1 态对应于 $H \rightarrow L+1(69\%)$, $H-1 \rightarrow L(17\%)$ 和 $H \rightarrow L(10\%)$ 跃迁. 分析 S_1 态的激发能可以发现, $yG-t1$ 的激发能最小 (其值为 3.26 eV), 与前述分析 H-L 能差时得出结论一致. $yG-t2$, $yG-t3$ 和 $yG-t4$ 的 S_1 态对应的激发能相差不大 (约 0.4 eV), 但其对应的振子强度是逐渐增大的, 即 $yG-t2 < yG-t3 < yG-t4$, 因此可以从吸收强度上对这三者进行区分. $yG-t5$ 和 $yG-t6$ 的 S_1 态对应

的激发能也是相互接近的 (约 4.25 eV), 其相应的振子强度大小的顺序为 $yG-t5 < yG-t6$. 图 4 给出了这些碱基的紫外吸收光谱, 其中吸收峰主要对应于 $\pi\pi^*$ 跃迁, 孤对电子跃迁 ($n\pi^*$) 和里德堡跃迁 ($\pi\sigma^*$) 的振子强度很小, 一般来讲很难在实验上观测到. 通过图 4, 人们可以很容易地从其光谱特征上对这些异构体进行鉴别和区分: $yG-t1$ 的最大吸收波长出现在 380 nm 处, 而 $yG-t2$, $yG-t3$ 和 $yG-t4$ 的最大吸收波长出现在 310 nm 左右, 但其吸收强度满足 $yG-t2 < yG-t3 < yG-t4$; $yG-t5$ 和 $yG-t6$ 的最大吸收波长出现在 290 nm 附近, 但是吸收强度遵循 $yG-t5 < yG-t6$.

考虑甲醇溶剂的影响之后可以发现, $yG-t1$ 的 S_1 态蓝移至 3.51 eV, 蓝移量为 0.25 eV. 而其他碱基的 S_1 态均发生了不同程度的红移, 其中 $yG-t2$, $yG-t5$ 和 $yG-t6$ 的红移大于 0.1 eV, 而 $yG-t3$ 和 $yG-t4$ 的红移量较小, 其甲醇溶液中 S_1 态的激发能与气相中的值差别不大.

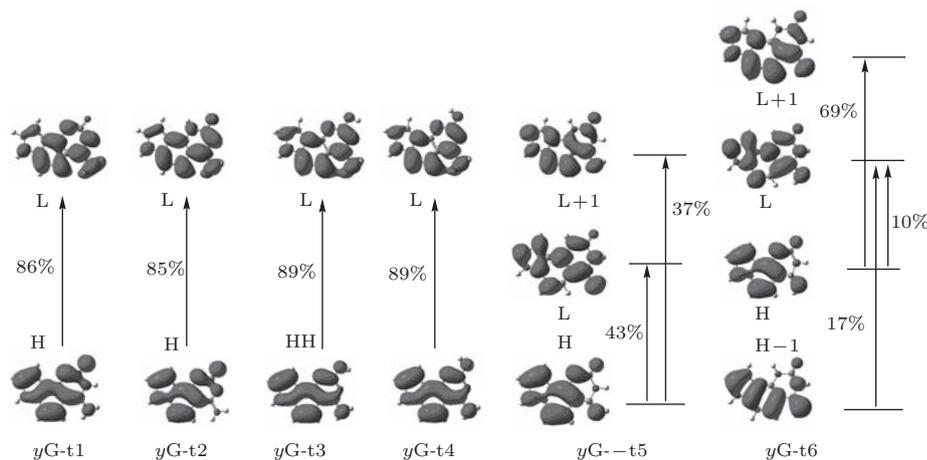


图 3 yG 及其五个异构体最低激发态对应的轨道和主要的贡献

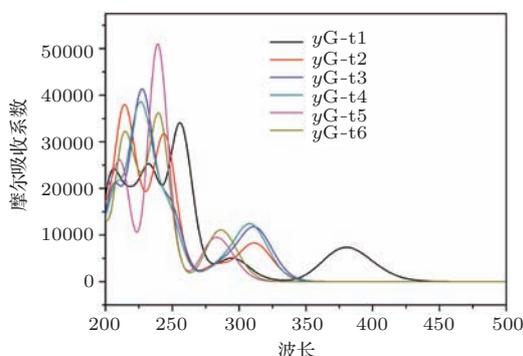


图 4 (网刊彩色) 在 TD-B3 LYP/6-31+G(d, p) 水平上计算得到的 yG 及其五个异构体气相中的电子吸收光谱

3.3 第一激发态的结构和荧光发射光谱

图 5 给出了在 CIS/6-31+G(d, p) 水平优化得到的 $S_1(\pi\pi^*)$ 态的几何结构. 研究表明, $yG-t1$, $yG-t2$, $yG-t3$ 和 $yG-t4$ 的 S_1 态具有非平面结构, 主要是由氨基的角锥化及环的扭曲造成的, 而 $yG-t5$ 和 $yG-t6$ 的 S_1 态具有平面结构. 进一步分析表明, 那些在基态时是双键的化学键, 在激发态几何结构中键长都增大了; 相反地, 在基态是单键的化学键, 在激发态结构中都缩短了.

基于上述得到的 S_1 结构, 利用 TDB3 LYP/6-31+G(d) 方法计算了这些碱基的垂直激发能, 其

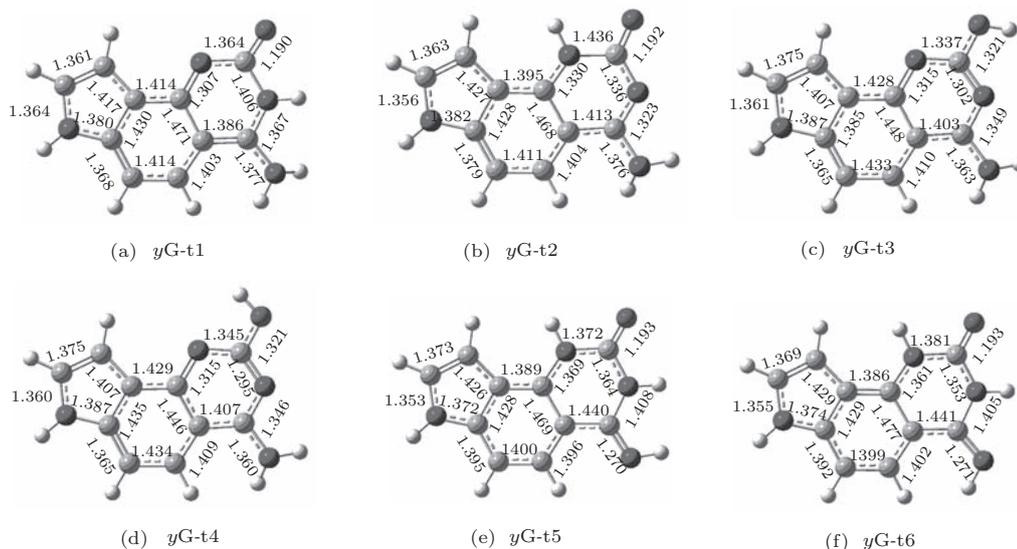


图5 在 CIS/6-31+G(d, p) 水平上优化得到的 *yG* 及其异构体的 S_1 态分子结构 (键长: Å)

对应于荧光发射光谱, 计算表明 *yG-t1* 直到 *yG-t6* 气相中的荧光波长分别为 430, 348, 348, 345, 307 和 309 nm. 以上结果表明, *yG-t2*, *yG-t3* 和 *yG-t4* 的荧光波长相差不大, 而 *yG-t5* 和 *yG-t6* 的荧光波长也相互接近, 这一特点与它们的最大吸收波长的特点类似. 考虑甲醇溶剂的影响之后, 这些碱基的荧光波长分别为 403, 358, 351, 352, 316 和 320 nm. 以上结果表明, 甲醇溶剂将使 *yG-t1* 的荧光波长发生较大蓝移, 而使其他异构体的荧光波长发生不同程度的红移, 这一现象与其对这些碱基的最大吸收波长的影响相同.

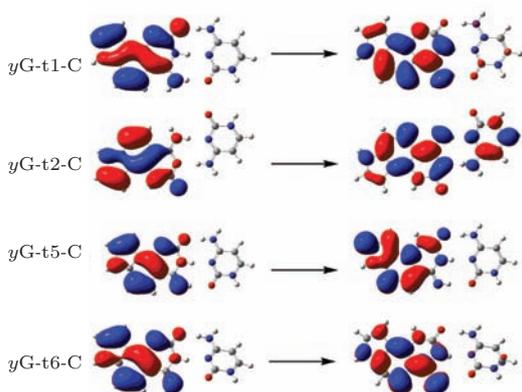


图6 (网刊彩色) 在 TD-BHandHLYP/6-31+G(d, p) 水平上计算得到的碱基对最低激发态对应的轨道

3.4 碱基配对对 S_1 态的影响

如前所述, *yG-t1*, *yG-t2*, *yG-t5* 和 *yG-t6* 均可与胞嘧啶 (C) 形成碱基对, 我们也考察了碱基配对对这四个碱基光谱特性的影响. 我们只探讨

与胞嘧啶形成碱基对给 *yG* 单体的最低 $\pi\pi^*$ 态带来的影响. 值得注意的是, 虽然 TDDFT 方法是目前非常流行的计算激发态性质的方法, 但是利用 TDDFT 理论结合局域相关泛函 (例如 B3 LYP) 却不能正确描述电荷转移激发态^[23]. 因此利用 TDDFT 方法研究分子复合体系 (如含有氢键的体系) 时要注意依据研究体系选取不同泛函. 这里, 我们采用 BHandHLYP 泛函来研究碱基对的激发态性质, 该泛函已被证明能在一定程度上克服 TDDFT 方法的缺陷并得到与实验值接近的结果. TDBHandHLYP 计算表明这四个碱基对的最低激发态都具有 $\pi\pi^*$ 特征, 因为其对应的跃迁轨道均为 π 轨道, 见图 6. 进一步分析表明, 这些轨道主要分布在嘌呤部分, 分别对应于单体的 HOMO 和 LUMO 轨道, 因此该跃迁实质上是嘌呤单体局域激发态. 表 3 给出了碱基对最低激发态对应的垂直激发能、振子强度和跃迁归属, 从中可以看出, 配对使这四个碱基的 S_1 态发生了一定程度的蓝移, 它们的 S_1 态分别蓝 0.17, 0.08, 0.06 和 0.05 eV, 而且配对对 *yG-t5* 和 *yG-t6* 两碱基 S_1 态的振子强度影响较大, 与单体相比, 配对后振子强度分别增大了 72% 和 27%.

图 7 给出了在 CIS/6-31+G(d, p) 方法水平上优化得到的碱基对的 S_1 态的几何结构, 从中可以看出除了 *yG-t5-C* 的 S_1 态具有平面几何结构之外, 其他三个碱基对的 S_1 态的几何结构都是非平面的, 其中 *yG-t1-C* 和 *yG-t2-C* 的非平面性主要是由嘌呤环上氨基的角锥化以及环的非平面性造成的, 而

*y*G-t6-C 的非平面性还是主要来自于孤对电子的排斥作用. 比较基态与激发态键长和键角的几何参数的变化可以发现结构变化主要发生在嘌呤部分上, 而且其变化特点与未形成碱基对时一致. 基于 S_1 态的几何结构, 我们用 TDBHandHLYP 方法计算了由 $S_1 \rightarrow S_0$ 的跃迁, 其对应于碱基对的荧光发

射, 所得结果列于表 4 中. 计算表明, 碱基配对将使这四个碱基的荧光波长发生蓝移, 这一特点也前述发现的对它们最大吸收波长的影响类似. 其中, *y*G-t1 受到的影响最大, 配对后其荧光蓝移了约 30 nm. 进一步分析表明, 配对还会使这四个碱基荧光发射过程的振子强度得到加强 (11%—152%).

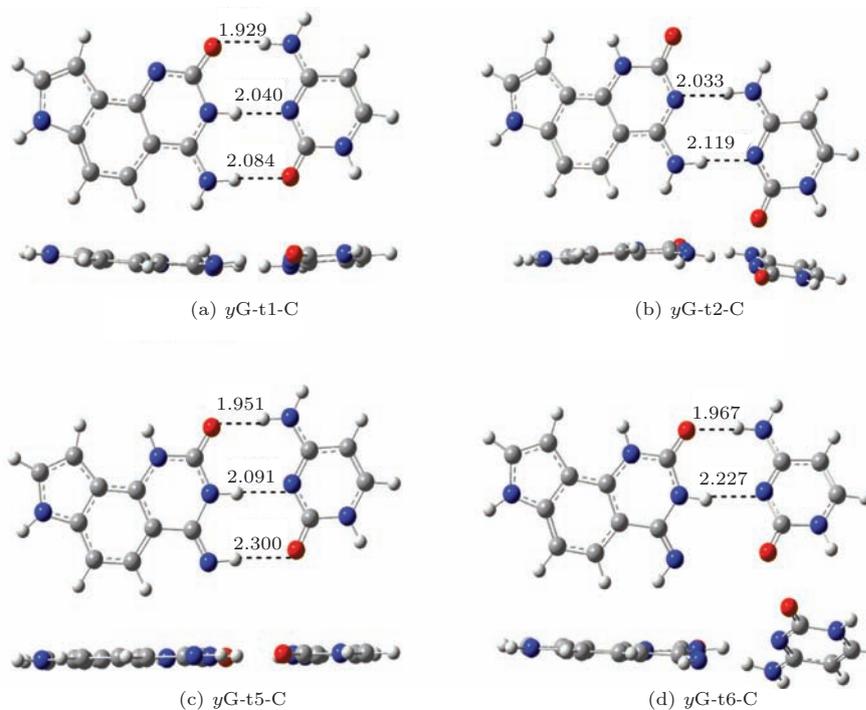


图7 (网刊彩色) 在 CIS/6-31+G(d, p) 水平上优化得到的碱基对的 S_1 态分子结构 (键长: Å)

表3 在 TDBHandHLYP/6-31+G(d, p) 水平上计算得到的碱基对的 S_1 态的激发能量 (E/eV)、振子强度 (f) 和跃迁归属 (assign.)

	碱基对			<i>y</i> -鸟嘌呤		
	E/eV	f	assign.	E/eV	f	assign.
<i>y</i> G-t1-C	3.99	0.147	$\pi\pi^*$	3.72	0.152	$\pi\pi^*$
<i>y</i> G-t2-C	4.57	0.139	$\pi\pi^*$	4.49	0.129	$\pi\pi^*$
<i>y</i> G-t5-C	4.81	0.098	$\pi\pi^*$	4.75	0.057	$\pi\pi^*$
<i>y</i> G-t6-C	4.78	0.093	$\pi\pi^*$	4.73	0.073	$\pi\pi^*$

表4 在 TDBHandHLYP/6-31+G(d, p) 水平上计算得到的碱基对 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁过程的能量 (E/eV)、振子强度 (f) 和跃迁归属 (assign.)

	碱基对			<i>y</i> -鸟嘌呤		
	E/eV	f	assign.	E/eV	f	assign.
<i>y</i> G-t1-C	354	0.204	$\pi\pi^*$	384	0.174	$\pi\pi^*$
<i>y</i> G-t2-C	305	0.176	$\pi\pi^*$	312	0.158	$\pi\pi^*$
<i>y</i> G-t5-C	272	0.254	$\pi\pi^*$	279	0.105	$\pi\pi^*$
<i>y</i> G-t6-C	274	0.311	$\pi\pi^*$	281	0.123	$\pi\pi^*$

4 结 论

本文采用密度泛函理论 (DFT) 和含时密度泛函理论方法 (TDDFT) 研究了鸟嘌呤类似物 *y*-鸟嘌呤及其五个异构体的基态性质和电子光谱性质. 研究表明, *y*-鸟嘌呤的标准结构并不是最稳定的结构, 在能量上其有三个稳定性相差不大的异构体, *y*-鸟嘌呤最有可能以这三种形式存在. 紫外光谱性质分析表明 *y*-鸟嘌呤的最大吸收波长比天然鸟嘌呤大得多, 在实际应用中可以对其选择性激发. 而且 *y*-鸟嘌呤的标准结构与其异构体具有不同的光谱特性, 因此可以利用它们的光谱指纹对它们进行鉴定和区分. 甲醇溶剂将使 *y*-鸟嘌呤标准结构的最大吸收波长和荧光波长发生蓝移, 而使其他异构体相应值发生红移; 与胞嘧啶配对将使 *y*G-t1, *y*G-t2, *y*G-t5 和 *y*G-t6 的最大吸收波长和荧光波长发生蓝移, 表明 *y*-鸟嘌呤的电子光谱性质受环境影响较大. 以上结果有助于考察 *y*DNA 的光谱性质和鉴定 *y*-鸟嘌呤的存在形式.

参考文献

- [1] Wilhelmsson L M 2010 *Quarter. Rev. Biophys.* **43** 159
- [2] Schoning K, Scholz P, Guntha S, Wu X, Krishnamurthy R, Eschenmoser A 2000 *Science* **290** 1347
- [3] Liu H, Song Q, Yang Y, Li Y, Wang H 2014 *J. Mol. Model.* **20** 2100
- [4] Lu H, He K, Kool E T 2004 *Angew. Chem., Int. Ed.* **43** 5834
- [5] Zhang L, Zhou L, Tian J, Li X 2014 *Chem. Phys. Lett.* **597** 69
- [6] Wojciechowski F, Leumann C 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 5669
- [7] Liu H, Gao J, Kool E T 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 1396
- [8] Zhang L, Ren T, Tian J, Yang X, Zhou L, Li X 2013 *J. Phys. Chem. B* **117** 3983
- [9] Sharma P, Lait L A, Wetmore S D 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 15538
- [10] Krueger A T, Kool E T 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3989
- [11] Varsano D, Garbesi A, Felice R D 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 14012
- [12] Zhang L, Li H, Chen X, Cukier R I, Bu Y 2009 *J. Phys. Chem. B* **113** 1173
- [13] Zhang L, Ren T 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 107102 (in Chinese) [张来斌, 任廷琦 2013 物理学报 **62** 107102]
- [14] Laxer A, Major D T, Gottlieb H E, Fischer B 2001 *J. Org. Chem.* **66** 5463
- [15] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B *et al* 2003 *Gaussian 03*, Revision B. 03, Gaussian, Inc., Pittsburgh, P A
- [16] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [17] Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* **37** 785
- [18] Foresman J B, Head-Gordon M, Pople J A, Frisch M J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 135
- [19] Miertus S, Scrocco E, Tomasi J 1981 *Chem. Phys.* **55** 117
- [20] Miertus S, Tomasi J 1982 *Chem. Phys.* **65** 239
- [21] Gorelsky, S.I. *SWizard Program*, CCRI, University Of Ottawa: Ottawa, Canada 2008 <http://www.sg-chem.net/>
- [22] Fuentes-Cabrera M, Sumpter B G, Lipkowski P, Wells J C 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 6379
- [23] Dreuw A, Head-Gordon M 2005 *Chem. Rev.* **105** 4009

Theoretical study on the photophysical properties of the newly designed guanine analog *y*-guanine and its tautomers*

Zhang Lai-Bin¹⁾ Ren Ting-Qi^{1)2)†}

1) (School of Physics and Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

2) (College of Electronic Communication and Physics, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

(Received 24 September 2014; revised manuscript received 17 November 2014)

Abstract

Recently, newly created unnatural fluorescent nucleobase analogs have gained increasing attention. In the present work, a comprehensive theoretical study on the structural, electronic, and excited-state properties of *y*-guanine (*y*G-t1) and its five possible tautomers (*y*G-t2, *y*G-t3, *y*G-t4, *y*G-t5 and *y*G-t6) is performed. Tautomerization analysis reveals that the canonical form of *y*G is not the most stable tautomer in the gas phase since it has three tautomers with the same stabilities. The spectroscopic properties are investigated: It is found that these tautomers have different absorption spectra, and so we can distinguish them by their spectroscopic signatures. In addition, effects of methanol solution and hydrogen bonding with cytosine on the absorption and emission spectra are examined. The methanol solution is found to red-shift both the absorption and emission maxima of the studied bases except for *y*G-t1, for which the absorption and emission maxima are blue-shifts after solvation. On the other hand, hydrogen bonding with cytosine is found to blue-shifted both the absorption and emission maxima of *y*G-t1, *y*G-t2, *y*G-t5, and *y*G-t6. Theoretical predictions here are helpful for the investigation of the tautomerism of *y*G and the optical properties of *y*DNA.

Keywords: *y*-guanine, electronic spectra, DFT, solvent effects

PACS: 71.10.Li, 71.15.Mb, 71.20.Rv

DOI: 10.7498/aps.64.077101

* Project supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province (Grant No. ZR2011BQ026), and the Science Research Starting-up Foundation from QFNU (Grant No. BSQD20100107).

† Corresponding author. E-mail: rentingqi@163.com