6-*N,N*-二甲基腺嘌呤激发态结构动力学的共振拉曼光谱

刘 崇 杜 蕊 赵彦英 王惠钢 郑旭明*

(浙江理工大学化学系, 先进纺织材料与加工技术教育部重点实验室, 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘要: 采用共振拉曼光谱技术和密度泛函理论方法研究了 6-*N,N*-二甲基腺嘌呤(DMA)的 *A* 带和 *B* 带电子激发和 Franck-Condon 区域结构动力学。 $\pi_{\text{H}} \rightarrow \pi_{\text{L}}^*$ 跃迁是 *A* 带吸收的主体, 其振子强度约占整个 *A* 带吸收的 79%。由弥散轨道参与的 $n \rightarrow \text{Ryd}$ 和 $\pi_{\text{H}} \rightarrow \text{Ryd}$ 跃迁在 *B* 带跃迁中扮演重要角色, 其振子强度约占 *B* 带吸收的 62%, 而在 *A* 带吸收中占主导的 $\pi_{\text{H}} \rightarrow \pi_{\text{L}}^*$ 跃迁的振子强度在 *B* 带吸收中仅占 33%。嘌呤环变形伸缩+C8H/N9H 面内弯曲振动 ν_{23} 和五元环变形伸缩+C8H 弯曲振动 ν_{13} 的基频、泛频和合频占据了 *A* 带共振拉曼光谱强度的绝大部分, 说明 ${}^1\pi_{\text{H}}\pi_{\text{L}}^*$ 激发态结构动力学主要沿嘌呤环的变形伸缩振动, N9H/C8H/C2H 弯曲振动等反应坐标展开, 而 ν_{10} , ν_{29} , ν_{21} , ν_{26} 和 ν_{40} 的基频、泛频和合频占据了 *B* 带共振拉曼光谱强度的主体部分, 它们决定了 *B* 带激发态的结构动力学。*A* 带共振拉曼光谱中 ν_{26} 和 ν_{12} 被认为与 ${}^1n\pi^*/{}^1\pi\pi^*$ 势能面锥型交叉有关。*B* 带共振拉曼光谱中 ν_{21} 的激活与 ${}^1\pi\pi^*/{}^1\pi\sigma_{\text{N9H}}^*$ 势能面锥型交叉相关。

关键词: 6-*N,N*-二甲基腺嘌呤; 激发态结构动力学; 共振拉曼光谱; 电子激发

中图分类号: O643

Resonance Raman Spectroscopy of the Excited State Structural Dynamics of 6-*N,N*-Dimethyladenine

LIU Chong DU Rui ZHAO Yan-Ying WANG Hui-Gang ZHENG Xu-Ming*

(Key Laboratory of Advanced Textiles Materials and Manufacture Technology, and Engineering Research Center for Eco-dyeing and Finishing of Textiles, Ministry of Education, Department of Chemistry, Zhejiang Science and Technology University, Hangzhou 310018, P. R. China)

Abstract: The *A*- and *B*-band electronic excitations and the excited state structural dynamics of 6-*N,N*-dimethyladenine (DMA) were studied by resonance Raman spectroscopy and density functional theory calculations. The $\pi_{\text{H}} \rightarrow \pi_{\text{L}}^*$ transition is the main part of the *A*-band absorption and its calculated oscillator strength occupies 79% of the *A*-band absorption. $n \rightarrow \text{Ryd}$ and $\pi_{\text{H}} \rightarrow \text{Ryd}$ transitions where Ryd denotes the diffuse Rydberg orbital play important roles in the *B*-band electronic transitions and their calculated oscillator strengths occupy about 62% of the *B*-band absorption. The oscillator strength for the $\pi_{\text{H}} \rightarrow \pi_{\text{L}}^*$ transition, which dominates the *A*-band electronic transition only occupies about 33% of the *B*-band absorption. The fundamental vibrations of the purine ring deformation stretch plus the C8H/N9H bend mode ν_{23} and the 5 member ring deformation stretch plus the C8H bend mode ν_{13} , and their overtones and combination bands occupy most of the *A*-band resonance Raman intensities. Therefore, the ${}^1\pi_{\text{H}}\pi_{\text{L}}^*$ excited state structural dynamics of DMA is mainly along the ν_{23} and ν_{13} reaction coordinates. The majority of the *B*-band resonance Raman intensities are dominated by the fundamental vibrations of ν_{10} , ν_{29} , ν_{21} , ν_{26} , ν_{40} , and their overtones and combination bands. This suggests the *B*-band excited state structural dynamics of DMA is mostly along the purine ring deformation, the C6N10 stretch, the N9H/C8H/C2H bend and the

Received: August 13, 2010; Revised: October 13, 2010; Published on Web: December 13, 2010.

*Corresponding author. Email: zxm@zstu.edu.cn; Tel: +86-571-86843699.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2007CB815203), National Natural Science Foundation of China (21033002, 20573097), and Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (R405465).

国家重点基础研究发展规划(973) (2007CB815203), 国家自然科学基金(21033002, 20573097)和浙江省自然科学基金(R405465)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ antisymmetric stretch. The appearance of ν_{26} and ν_{12} in the A-band resonance Raman spectrum is correlated to the Franck-Condon region ${}^1\pi\pi^*/{}^1\pi\pi^*$ conical intersection. The activation of ν_{21} in the B-band resonance Raman spectrum is correlated to the Franck-Condon region ${}^1\pi\pi^*/{}^1\pi\sigma_{\text{N9H}}^*$ conical intersection.

Key Words: 6-*N,N*-dimethyladenine; Excited state structural dynamics; Resonance Raman spectrum; Electronic transition

核酸光稳定性与核酸碱基激发态超快内转换过程密切相关^[1]. 在腺嘌呤光稳定机制的理论和光谱实验研究中, Domcke^[2]和 Sobolewski 等^[3-4]首先提出 ${}^1\sigma\pi^*$ 激发态在吡咯等杂芳烃激发态势能面交叉和超快内转换中的重要性. 随后, 用时间分辨质谱 (TR-MS)^[5-9]、多普勒光谱^[10]、时间分辨光电子光谱^[11] 和其他手段^[12]发现和证实了激发态腺嘌呤的 H-原子消除反应及其与激光波长的依赖关系. Wells 等^[8-9]注意到, 采用 200 nm (*B* 吸收带) 光激发时, ${}^1\sigma\pi^*/{}^1\pi\pi^*$ 势能面锥形交叉成为腺嘌呤激发态能量衰减的一条重要通道, 而采用 266 nm (*A* 吸收带) 光激发时, 这一通道的作用则很小. 通过 H-原子消除反应的时间响应函数拟合, 腺嘌呤显示 $\tau_1=(110\pm 63)$ fs 和 $\tau_2=(265\pm 135)$ fs 两个时间常数, 而 6-*N,N*-二甲基腺嘌呤 (DMA) 仅显示 $\tau_1=(95\pm 21)$ fs 一个时间常数. 这些实验研究明确了激发态 ${}^1\sigma\pi^*/{}^1\pi\pi^*$ 势能面锥形交叉在腺嘌呤光化学中的作用, 确认了腺嘌呤 N9 和 N6 原子上两个 H-原子消除反应通道. 飞秒时间分辨光谱研究同时揭示, 腺嘌呤在激发态发生内转换过程的时间尺度约为皮秒-亚皮秒量级^[6-9,12-15].

腺嘌呤有 9H-和 7H-两种异构体, 基态时以 9H 形式存在^[16-17], 而荧光发射体为 7H-异构体^[17-18]. DMA 也存在 9H-和 7H-异构体, 但 7H-DMA 含量要比 9H-DMA 少得多^[19]. Parusel 等^[19]的研究结果表明, 与腺嘌呤 7H 异构体发射单一的荧光光谱带不同, DMA 的 9H 异构体在不同极性的溶剂中发射双荧光, 即 *A* 带和 *B* 带荧光. *A* 带荧光能量较低, 由扭曲的分子内电荷转移 (TICT) 态的辐射失活引发, *B* 带荧光能量较高, 由嘌呤环的局域激发态的发射引起. 显然, 环外氨基的 *N,N*-二甲基化改变了腺嘌呤的激发态结构动力学和荧光发射过程. 最近, Schwalb 和 Temps^[20]采用飞秒时间分辨荧光光谱实验, 对 DMA 的 *A* 带荧光动力学机制提出了新解释, 把 *A* 带荧光归属于 ${}^1\pi\pi^*$ 态的发射.

DMA 激发态动态结构研究至今未见报道. 原理上, 振动分辨的电子光谱学能提供分子激发态结

构动力学的具体信息, 但在凝聚态和超短激发态寿命等条件下, 光谱展宽使得这一目的难以实现. 共振拉曼光谱学作为激发态结构动力学研究的强有力探针技术, 通过获取反应坐标信息, 可以在研究 Franck-Condon (FC) 区域势能面交叉和电子态耦合等方面发挥独特的作用. 因此, 本文采用共振拉曼光谱技术, 研究 DMA 在水和乙腈中 *A* 带和 *B* 带电子激发条件下的 FC 区域结构动力学, 考察环外氨基的甲基化对腺嘌呤不同激发态结构动力学或反应坐标的影响, 并以此为依据洞察势能面交叉和电子态耦合信息.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

DMA (纯度 98%, Toronto Research Chemical 公司). 乙腈试剂 (光谱纯, 纯度为 99.9%, 安徽时联特种试剂股份有限公司).

1.2 实验方法

分别用乙腈和水做溶剂, DMA 的浓度约为 4.00×10^{-3} mol·L⁻¹. 共振拉曼光谱实验装置和方法参照文献^[21]. 由 Nd:YAG 纳秒脉冲激光器产生 532.0、354.7 和 266.0 nm 激光, 它们经氢气受激拉曼位移管产生 282.4、273.9、266.0、239.5、217.8、208.8 nm 激光. 采用流动循环方式进样. 拉曼散射信号采用背向散射几何结构, 经椭球镜等聚焦于单色仪的入口狭缝, 由光栅分光后进入液氮冷却的电荷-耦合装置 (CCD) 探测器搜集. 信号经多次 (20-30 个) 累加, 最后得到拉曼光谱. 共振拉曼光谱的振动频率通过与乙腈拉曼谱带的已知频率值比较进行校正. 从样品溶液的共振拉曼光谱减去纯乙腈溶剂 (或水) 的拉曼光谱, 得到 6 个激发波长下 DMA 分别在乙腈和水溶剂中的共振拉曼光谱. 其中, 共振拉曼光谱的自吸收校正和实验装置中信号收集系统的强度校正原理见文献^[22], 具体校正通过 Origin 软件的自编程程序完成.

2 理论计算

电子基态几何结构和简正振动频率用密度泛函理论在 B3LYP/6-31++G(*df*, *pd*) 水平计算获得. 电子跃迁能在 B3LYP-TD/6-31++G(*df*, *pd*) 水平计算得到. 本文所有量子化学计算均由 Gaussian 03W 程序包^[23]完成.

3 结果和讨论

3.1 基态几何结构

图 1 为 9H-DMA 的几何结构. Parusel 等^[19]利用 AM1 半经验量子力学方法对 9H-和 7H-异构体的基态结构进行了优化计算. 结果表明, 常温下 9H-异构体与 7H-异构体的能差为 $17.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 9H-异构体占据绝对优势(分子数比 1000:1). 本文在 B3LYP/6-31++g(*df*, *pd*) 计算水平下获得的 9H-和 7H-异构体的能差为 $37.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (零点能校正后为 $34.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), 与 AM1 结果定性一致, 但能差进一步拉大, 说明基态时 DMA 以 9H-异构体形式存在. 9H-DMA 两甲基之间的相对扭转产生构象异构体, 主要有交叉式和重叠式两种构象. 在 B3LYP/6-31++G(*df*, *pd*) 计算水平下, 交叉式构象为鞍点结构, 重叠式构象为能量最低结构. 重叠式构象可进一步细分为平面结构和锥形化结构. 锥形化结构起因于二甲基氨基中氮原子对嘌呤环平面的偏离. 结构优化和频率计算显示平面分子为鞍点结构, 而非平面分子较平面分子的能量低 $0.185 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 扭转角(与平面分子的二面角之差值)为 7.8° – 11.1° , 表明非平面的重叠式构象为能量最低结构. 这一结果与二甲基苯胺中氨基约 7.5° 的非平面角相似^[24].

3.2 振动光谱

图 1 9H-DMA 的几何结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of the geometry structure of 9H-DMA

DMA 振动光谱指认尚无文献报导. 为了指认共振拉曼光谱, 对 DMA 的 9H-和 7H-构象异构体的拉曼光谱进行了计算研究. 图 2 显示 B3LYP/6-31++G(*df*, *pd*) 计算获得的 9H-DMA 和 7H-DMA 异构体拉曼光谱, a 和 b 谱分别表示 9H-异构体的重叠构象和交叉构象, c 和 d 谱表示 7H-异构体的重叠构象和交叉构象. b 和 c 谱表示各有一个虚频, 表明是鞍点结构的振动光谱. a 和 d 谱分别为 9H-异构体非平面重叠构象和 7H-异构体非平面交叉构象的拉曼光谱. 由图 2 可见, 在 1250 – 1700 cm^{-1} 区域, 9H-DMA 和 7H-DMA 拉曼光谱的强度模式差别很大, 它们当中 a 光谱与实验拉曼光谱最吻合. 这从拉曼光谱的角度证明 DMA 主要以 9H-异构体形式存在, 与 AM1 计算^[19]和本文 B3LYP/6-31++G(*df*, *pd*) 计算预示的稳定性结果一致. 在计算的 9H-DMA 重叠构象拉曼光谱中, 1400 – 1550 cm^{-1} 区域的强度模式受基组的影响比较明显. 结果表明, 在所选的 6-31G(*d*), 6-31+G(*d*, *p*), 6-311+G(2*df*, *p*), 6-31++G(*df*, *pd*), 6-311++G(3*df*, 3*pd*) 5 个基组中, 除 6-31G(*d*) 基组外, 其它基组都能较好地重现实验结果. 其中, 后三个基组的计算光谱差别甚微, 这表明对 9H-DMA 重叠构象采用 B3LYP/6-31++G(*df*, *pd*) 计算水平既可以获得与实验拉曼光谱相吻合的计算拉曼光谱, 又可以节省计算成本. 表 1 列出了 9H-DMA 非平面重叠构象的

图 2 实验拉曼光谱(FT-Raman)与计算拉曼光谱(a, b, c, d)比较

Fig.2 The comparison of the experimental Raman spectrum (FT-Raman) to the calculated Raman spectra (a, b, c, d)

(a) and (b) are the eclipsed conformation and the staggered conformation of 9H-DMA, respectively. (c) and (d) are eclipsed conformation and staggered conformation of 7H-DMA, respectively.

表1 9H-DMA 理论振动频率和实验谱带的指认

Table 1 Assignment of theoretical vibrational frequencies and experimental bands of 9H-DMA

Mode	Calc.		Expt.		Assignment
	a	b	FT-Raman	R.Raman	
ν_1	3668	3572			N9H stretch
ν_2	3253	3169			C8H stretch
ν_3	3173	3092			C2H stretch
ν_4	3172	3091			C15H20/C14H17/C2H stretch
ν_5	3169	3088			C14H17/C15H20/C2H stretch
ν_6	3066	2988			H16C14H18 asym stretch
ν_7	3050	2973			H19C15H21 asym stretch
ν_8	2998	2922			H19C15/C14H18 stretch
ν_9	2991	2915			CH ₃ stretch
ν_{10}	1632	1597	1603m	1594	PR deform+C6N10 stretch+N9H/C2H bend+CH ₃ scissor
ν_{11}	1617	1582	1586w		PR deform+C6N10 stretch+N9H/C8H bend+CH ₃ scissor
ν_{12}	1559	1526	1529w	1545	C6N10 stretch+CH ₃ scissor+PR deform+C2H/C8H bend
ν_{13}	1518	1486	1474s	1489	R5 deform+C8H bend+CH ₃ rock
ν_{14}	1505	1474			CH ₃ (C15) twist
ν_{15}	1504	1473			CH ₃ (C15) twist
ν_{16}	1494	1463			CH ₃ (C14) twist
ν_{17}	1481	1451			CH ₃ (C14) twist
ν_{18}	1464	1434			CH ₃ (C15) umbrella+C6N10 stretch
ν_{19}	1445	1416			PR deform(C4)+C2H bend
ν_{20}	1435	1406			CH ₃ (C14) umbrella
ν_{21}	1421	1392		1432	N9H/C2H bend + PR deform(N1,N9)
ν_{22}	1387	1359	1364w	1376	C2H bend+PR deform
ν_{23}	1362	1335	1337vs	1343	PR deform+C8H/N9H bend
ν_{24}	1334	1308	1302w		PR deform+C8H bend
ν_{25}	1283	1259			N1C6/C14N10 stretch+CH ₃ (C15) rock+N9H/C8H/C2H bend
ν_{26}	1277	1253	1253s	1266	PR deform+N(CH ₃) ₂ asym stretch+CH ₃ rock+N9H/C8H bend
ν_{27}	1231	1208	1211w	1224	PR deform+CH ₃ rock+C8H bend
ν_{28}	1173	1152			CH ₃ wag
ν_{29}	1156	1135		1143	PR deform+N(CH ₃) ₂ asym stretch+C8H bend
ν_{30}	1125	1105			CH ₃ twist
ν_{31}	1108	1089			CH ₃ (C15) rock+C4N9 stretch+N9H/C2H bend
ν_{32}	1093	1074		1097	C8N9 stretch+N9H/C2H bend
ν_{33}	1084	1065			CH ₃ rock
ν_{34}	981	966			C2H out-plane wag
ν_{35}	958	943	940m	957	PR deform(N7,N9)+N(CH ₃) ₂ sym stretch
ν_{36}	929	915			PR deform(N1,N7)+N(CH ₃) ₂ sym stretch+C8H bend
ν_{37}	872	860		880	PR deform+N(CH ₃) ₂ sym stretch
ν_{38}	848	837			C8H out-plane wag
ν_{39}	797	787			PR out-plane deform+C8H out-plane wag
ν_{40}	693	686	689s	701	purine ring deform
ν_{41}	683	677			PR out-plane deform(C4,C6)
ν_{42}	666	660			R5 out-plane wag N9H/C8H out-plane wag
ν_{43}	633	628	628m	642	purine ring deform
ν_{44}	577	574			N9H/C2H out-plane wag+C5 centered umbrella
ν_{45}	534	532			N9H/C2H out-plane wag
ν_{46}	533	531	534m	545	R6 deform+N9H out-plane wag
ν_{47}	516	515			N(CH ₃) ₂ scissor+R6 breath
ν_{48}	382	385	389m		(C15)CH ₃ bend+N7C5C6 scissor
ν_{49}	376	379	374m		(C14)CH ₃ bend
ν_{50}	304	309			N(CH ₃) ₂ wag+PR butterfly
ν_{51}	250	257			N(CH ₃) ₂ wag
ν_{52}	231	238	235w	245	N(CH ₃) ₂ rock
ν_{53}	227	234			butterfly
ν_{54}	137	147			(C15)CH ₃ twist+PR out-plane deform
ν_{55}	105	116			CH ₃ twist
ν_{56}	87	98			CH ₃ twist
ν_{57}	40	53			CH ₃ twist

a) B3LYP/6-31++G(df, pd) calculated, b) scaled = calc. $\times 0.985-12$ (method see Ref.[25]);

R6: six-membered ring; R5: five-membered ring, sym: symmetrical, asym: antisymmetrical,

PR: purine ring, vs: very strong, s: strong, m: middle, w: weak

实验(FT-Raman 和 R. Raman)和计算所得振动频率及其光谱指认. 表 1 中 b 列数据是由 Rauhut 的线性标度法, 通过 FT-Raman 光谱实验值对计算频率(a 列)进行校正获得的^[25].

3.3 电子光谱

图 3 为 9H-DMA 在水和乙腈溶剂中的紫外吸收光谱. 208.8、217.8、239.5、266.0、273.9 和 282.4 nm 为共振拉曼实验所用的激光波长. 图 3 中最大吸收波长为 275 和 212 nm 的两个强吸收峰, 分别被称为 A 带和 B 带吸收. 质子性溶剂(水)和非质子性溶剂(乙腈)对紫外光谱的吸收强度和谱峰位移影响不大. 表 2 列出在 B3LYP-TD/6-31++G(df, pd) 计算水平下 9H-DMA 的电子跃迁能(ΔE)和振子强度(f). 由表 2 可见, 在 200–400 nm 紫外光谱区域, 计算给出 8 个振子强度 $f > 0.01$ 的电子跃迁带, 其中 266–249 nm 吸收带(A 带)和 212–199 nm 吸收带(B 带)的振子强度分别为 $\Sigma f_i = 0.33$ 和 $\Sigma f_i = 0.30$, 分别略低于对应的实验值 $f = 0.37$ 和 $f = 0.33$. 溶剂效应对振子强度稍有影响, 采用 SCIPCM 溶剂模型获得的 A 带和 B 带的振子强度分别为 $\Sigma f_i = 0.39$ 和 $\Sigma f_i = 0.36$, 分别略高于实验值.

为了便于理解激发态的电子结构, 有必要对前线轨道的特征做一简要讨论. 这里, 我们借用了 Marian 等^[26]对弥散轨道的描述. 最高占有分子轨道(HOMO)和第三最高占有分子轨道(HOMO–2)是 π 成键轨道, 分别表示为 π_H 和 π_{H-2} . 第二最高占有分子轨道(HOMO–1)是面内非键轨道 n , 其主要特征为 N1、N3 和 N7 的孤对电子轨道. 最低空价键轨道

(LUMO)和第二最低空价键轨道(LUMO+1)是 π^* 反键轨道(π_L^* 和 π_{L+1}^*). 在 π_L^* 和 π_{L+1}^* 能隙之间, 有四个弥散轨道. 第一、三弥散轨道(Ryd₁)的密度涵盖 H13 和 H12 的环外区域, 第二、四弥散轨道(Ryd₂ 和 Ryd₄)的密度包含 N(CH₃)₂ 基团四个面外 H 原子的区域, 而第五弥散轨道(Ryd₅)的密度包含嘌呤环上下空间和 H11 和 H19,20,21 的外部区域.

轨道系数和振子强度数据表明, 在真空条件下, $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$ 跃迁是 A 带吸收的主体, 其振子强度占整个 A 带吸收的计算振子强度的 79%, $\pi_H \rightarrow \text{Ryd}_2$ 跃迁也相当重要, 占总振子强度的 19%. 而与 N9-H 原子消除反应通道有关的 $\pi_H \rightarrow \text{Ryd}_1$ 跃迁和与 $n\pi^*/\pi^*$ 内转换有关的 $n_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$ 跃迁占总振子强度的 2%, 它们对 A 带吸收作用微小, 但作为暗态或暗结构, 它们可能在激发态势能面交叉方面发挥重要作用. B 带跃迁的一个显著特征是弥散轨道扮演重要角色, 概括起来 $n \rightarrow \text{Ryd}$ 跃迁和 $\pi_H \rightarrow \text{Ryd}$ 跃迁占总振子强度的 62%, 而在 A 带吸收中占主导的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁在 B 带吸收中仅占 33%. 剩余的 5% 为 $n_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ 跃迁吸收. 值得注意的是, 尽管 $\pi_H \rightarrow \text{Ryd}_3$ 跃迁对 B 带电子跃迁吸收的贡献可以忽略, 但由于弥散轨道 Ryd₃ 具有 σ_{N9H}^* 特征, 已有研究提出的激发态 N9-H 原子消除反应的 ${}^1\pi\pi^*/{}^1\pi\sigma_{N9H}^*$ 锥形交叉机制可能使得这一跃迁在激

表 2 计算获得的 9H-DMA 的电子跃迁能(ΔE)和振子强度(f)

Table 2 Calculated electronic transition energies (ΔE) and oscillator strengths (f) for 9H-DMA

State	Orbital (coefficient)	Character	$\Delta E/\text{nm}$		f	
			Calc.	Expt.	Calc.	Expt.
S_1	43→44(0.62)	$\pi_H \rightarrow \pi_L^*$	266		0.2606	0.3727
S_2	43→45(0.67)	$\pi_H \rightarrow \text{Ryd}_1$	256	275	0.0026	(A band)
S_3	42→44(0.68)	$n_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$	253		0.0033	
S_4	43→46(0.55)	$\pi_H \rightarrow \text{Ryd}_2$	249		0.0614	
S_{10}	43→49(0.69)	$\pi_H \rightarrow \text{Ryd}_3$	212		0.0034	0.3338
S_{11}	43→51(0.61)	$\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$	212		0.0392	(B band)
S_{12}	41→44(0.31)	$\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$	209		0.0428	
	42→45(0.49)	$n_{H-1} \rightarrow \text{Ryd}_1$				
S_{13}	42→45(0.42)	$n_{H-1} \rightarrow \text{Ryd}_1$	208		0.0194	
	43→52(0.50)	$\pi_H \rightarrow \text{Ryd}_4$				
S_{14}	42→46(0.26)	$n_{H-1} \rightarrow \text{Ryd}_2$	204	212	0.1076	
	42→47(0.13)	$n_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$				
	43→47(0.12)	$\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$				
	43→51(0.14)	$\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$				
	43→53(0.35)	$\pi_H \rightarrow \text{Ryd}_5$				
S_{15}	43→53(0.57)	$\pi_H \rightarrow \text{Ryd}_5$	203		0.0385	
S_{16}	42→46(0.52)	$n_{H-1} \rightarrow \text{Ryd}_2$	199		0.0518

图 3 9H-DMA 在水(虚线)和乙腈(实线)溶剂中的紫外吸收光谱

Fig.3 Absorption spectra of 9H-DMA in water (dashed line) and acetonitrile (solid line) solvents

The excitation wavelengths used for the resonance Raman experiments are indicated above the absorption spectra.

发态反应动力学中具有重要意义. 水的溶剂效应对不同类型的跃迁有不同程度的影响. 总体上, 在SCIPCM溶剂模型^[27]下, 溶剂化对 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi_{\text{H}} \rightarrow \text{Ryd}_3$ 、 $\pi_{\text{H}} \rightarrow \text{Ryd}_4$ 、 $\pi_{\text{H}} \rightarrow \text{Ryd}_5$ 的跃迁能影响不大. 在A带吸收中, 溶剂效应使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁变得更重要, 其振子强度占整个A带计算振子强度的95%, 而 $\pi_{\text{H}} \rightarrow \text{Ryd}_2$ 跃迁不再起作用. 在B带吸收中, 溶剂效应使 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁在计算振子强度中占据更大比重.

3.4 共振拉曼光谱和激发态结构动力学

经过强度校正和溶剂扣减后的9H-DMA在水和乙腈中的208.8、217.8、239.5、266.0、273.9和282.4 nm激发波长下的共振拉曼光谱示于图4, 其中208.8和217.8 nm的共振拉曼光谱强度模式主要反映B吸收带电子跃迁时的动态结构信息, 而266.0、273.9和282.4 nm共振拉曼光谱强度模式则主要体现A吸收带电子跃迁的动态结构信息. 图4可见, A和B吸收带的共振拉曼光谱的强度模式有很大差异, 说明它们激发态动态结构差别较大. 与溶剂对紫外光谱的弱小影响一样, 溶剂对共振拉曼光谱的影响不大, 表明水和乙腈对FC区域激发态势能面的调控效应不明显.

图5示出9H-DMA在水溶液中的266.0 nm(A带)和217.8 nm(B带)共振拉曼光谱和它们的光谱指认. 光谱中的绝大部分拉曼谱带可以分别被指认为

图4 9H-DMA分别在水(a)和乙腈(b)中的共振拉曼光谱
Fig.4 Overall view of resonance Raman spectra of 9H-DMA in water (a) and acetonitrile (b) solvents

The spectra were obtained with the excitation wavelengths (in nm) indicated next to each spectrum. The spectra have been intensity-corrected and solvent-subtracted. * Solvent subtraction artifacts are present.

15–17个FC区域活性振动模的基频、泛频和合频. 我们注意到, 某些拉曼谱带可能由多条拉曼位移十分相近的拉曼谱带组成, 但由于溶液相拉曼光谱有限的分辨率, 图5仅列出了那些贡献最大的拉曼谱带的指认. 由图5可见, A带和B带共振拉曼光谱的强度模式有着重大差别. 首先, A吸收带共振拉曼光谱中对激发态动态结构起决定作用的是嘌呤环变形伸缩+C8H/N9H弯曲振动 ν_{23} 和五元环变形伸缩+C8H弯曲振动 ν_{13} , 其次是 ν_{26} 和 ν_{10} , 它们的基频、泛频和合频占据了共振拉曼光谱强度的绝大部分. 这说明 $^1\pi\pi^*$ 激发态动态结构变化主要沿着嘌呤环的伸缩变形振动, N9H/C8H/C2H弯曲振动等反应坐标展开, 并符合79%的 $\pi_{\text{H}} \rightarrow \pi_i^*$ 跃迁和19%的 $\pi_{\text{H}} \rightarrow \text{Ryd}_2$ 跃迁的A带吸收特征. 而B吸收带共振拉曼光谱中对激发态动态结构起决定作用的是 ν_{10} 和 ν_{29} , 其次是 ν_{21} 、 ν_{26} 和 ν_{40} 等, 它们的基频、泛频和合频占据了共振拉曼光谱强度的绝大部分.

特别值得关注的是, 原本在A带共振拉曼光谱中强度很弱的振动模式 ν_{29} (嘌呤环伸缩变形+二甲基

图5 9H-DMA在水溶液中的266.0 nm (a)和217.8 nm (b)共振拉曼光谱指认

Fig.5 Tentative vibrational assignments of the 266 nm (a) and 217.8 nm (b) resonance Raman spectra of 9H-DMA in water

The spectra have been intensity-corrected and solvent-subtracted.

氨基对称伸缩振动+C8H弯曲振动)和强度中等的振动模式 ν_{10} (嘌呤环伸缩变形+C6N10伸缩振动+N9H/C2H弯曲振动+CH₃剪式振动),在B带光谱中成为强度最大的振动模式. 原本在A带共振拉曼光谱中弱强度的振动模式 ν_{40} (嘌呤环伸缩变形)和极弱强度的 ν_{37} (嘌呤环伸缩变形+二甲基氨基对称伸缩振动),连同中等强度的振动模式 ν_{26} (嘌呤环伸缩变形+二甲基氨基不对称伸缩振动+C8H/N9H弯曲振动+CH₃rock)和 ν_{21} (N9H/C2H弯曲+嘌呤环伸缩变形),成为B带光谱中相当强的振动模. 这六个振动模决定了9H-DMA激发态动态结构变化. 相反,原本在A带共振拉曼光谱中强度最大的振动模 ν_{23} (主特征为嘌呤环伸缩变形+C8H/N9H弯曲振动)和 ν_{13} (嘌呤环伸缩变形+C8H弯曲振动)在B带共振拉曼光谱中成为强度很弱的振动模,在该激发态动态结构变化中作用不大. 总体上,A带和B带共振拉曼光谱的这种基频强度的变化与它们各自的泛频和合频的强度变化规律基本一致,说明B带共振增强效应对A带共振拉曼光谱强度的贡献不大. 因此,用它们各自的强度模式来提取A和B带激发态动态结构信息是安全的.

A带共振拉曼光谱中 ν_{26} 和 ν_{12} 的强度来源令人关注. 在A带电子跃迁的五个跃迁轨道中,除了轨道42(*n*轨道)外,其它43、44、45和46轨道之间的电子跃迁难以引起二甲基氨基不对称伸缩振动 ν_{26} 和C₆N₁₀伸缩振动 ν_{12} . 尽管A带共振拉曼光谱中 ν_{26} 以及 ν_{10} 、 ν_{21} 、 ν_{22} 、 ν_{29} 等的基频强度有可能来自于V带预共振增强效应的贡献,因为这些振动模在B带共振拉曼光谱中具有很大强度,但由于B带的预共振增强效应一般仅对A带共振拉曼光谱中的基频有贡献,而我们注意到在A带共振拉曼光谱中出现了相当强的合频 $\nu_{13}+\nu_{26}$ 、 $\nu_{12}+\nu_{13}$ 和明显的泛频 $2\nu_{26}$ 、 $2\nu_{12}$. 这些合频和泛频的出现说明 ν_{26} 和 ν_{12} 的拉曼强度来自于A带电子跃迁本身. 因此,结合最近关于FC区域势能面交叉的共振拉曼光谱强度分析研究^[28]和Marian等^[26]关于腺嘌呤激发态势能面交叉的理论计算结果,我们认为它们的出现与 ${}^1n_{H-1}\pi^*$ 态,或 ${}^1n\pi/{}^1\pi\pi$ 势能面锥型交叉有关. 我们注意到, Schwalb 和 Temps^[20]近期对DMA的A带荧光动力学机制开展了飞秒时间分辨荧光上转换光谱实验研究. 通过考察A带荧光的上升时间随泵浦激光波长的变化情况,发现A带荧光的产生几乎是即刻完成的和无能垒的过程,并把A荧光归属为 ${}^1n\pi^*$ 态的发射,这与本文揭示的“DMA

存在 Franck-Condon 区域 ${}^1n\pi/{}^1\pi\pi$ 势能面锥型交叉”结论相一致.

相对于A带共振拉曼光谱, ν_{21} 振动模(主特征为N9H/C2H弯曲)在B带共振拉曼光谱中的强度大大增强. ν_{21} 的泛频及其与 ν_{10} 、 ν_{29} 、 ν_{26} 、 ν_{37} 、 ν_{40} 合频的出现说明 ν_{21} 的共振拉曼活性来自于B带电子跃迁本身,而非高激发态的预共振效应. 由于 ν_{21} 反应坐标的激活与弥散轨道Ryd₃的 σ_{N9H}^* 特征相关,但难以直接从 $\pi_H \rightarrow \text{Ryd}_3$ 跃迁中产生,因为其振子强度太小($f=0.0034$),也难以从表2中其它轨道的电子跃迁中产生,因为轨道特征不符合. 我们注意到, CASPT2//CASSCF 计算研究显示,腺嘌呤在沿N9-H反应坐标上存在 $S_0/\pi\sigma_{N9H}^*$ 的锥形交叉^[29]. 超快时间分辨光谱实验揭示^[9],由于 ${}^1\pi^*/{}^1\pi\sigma_{N9H}^*$ 锥形交叉机制的存在,B带电子激发导致9H-DMA的N9-H解离. 因此,B带共振拉曼光谱中 ν_{21} 振动模强度大大增强,一种合理的解释是,在 Franck-Condon 区域存在 ${}^1\pi\pi^*$ (或 ${}^1\pi\text{Ryd}$)/ ${}^1\pi_H\text{Ryd}_3$ 锥形交叉.

4 结 论

采用共振拉曼光谱技术和密度泛函理论方法研究了6-*N,N*-二甲基腺嘌呤(DMA)的A带和B带电子激发、Franck-Condon区域结构动力学和势能面非绝热交叉,得出如下结论:

(1) 9H-异构体非平面重叠构象和7H-异构体非平面交叉构象是DMA基态势能面上两个能量最低点结构. 在B3LYP/6-31++g(df,pd)计算水平下,9H-异构体和7H-异构体的能差为37.38 kJ·mol⁻¹(零点能校正后为34.40 kJ·mol⁻¹).

(2) $\pi_H \rightarrow \pi^*$ 跃迁是A带吸收的主体,其振子强度约占整个A带吸收的79%. 由弥散轨道参与的 $n \rightarrow \text{Ryd}$ 和 $\pi_H \rightarrow \text{Ryd}$ 跃迁在B带跃迁中扮演重要角色,其振子强度约占B带吸收的62%,而在A带吸收中占主导的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的振子强度在B带吸收中仅占33%.

(3) 嘌呤环变形伸缩+C8H/N9H弯曲振动 ν_{23} 和五元环变形伸缩+C8H弯曲振动 ν_{13} 的基频、泛频和合频占据了A带共振拉曼光谱强度的绝大部分,说明 ${}^1\pi_H\pi^*$ 激发态结构动力学主要沿嘌呤环的变形伸缩振动、N₉H/C8H/C2H弯曲振动等反应坐标展开,而 ν_{10} 、 ν_{29} 、 ν_{21} 、 ν_{26} 和 ν_{40} 的基频、泛频和合频占据了B带共振拉曼光谱强度的主体部分,它们决定了B带激发态的结构动力学.

(4) *A* 带共振拉曼光谱中 ν_{26} 和 ν_{12} 的出现与 ${}^1n\pi/{}^1\pi\pi$ 势能面锥型交叉有关. *B* 带共振拉曼光谱中 ν_{21} 的激活与 ${}^1\pi\pi^*/{}^1\pi\sigma_{\text{NH}}^*$ 势能面锥型交叉相关. Franck-Condon 区域 ${}^1n\pi/{}^1\pi\pi$ 势能面锥型交叉的结论, 得到了近期荧光上转换实验结果的支持. 这一事实表明, 从势能面非绝热交叉的视角, 通过深入分析核酸碱基及其衍生物的共振拉曼光谱强度模式, 可以有效探索分子激发结构动力学、识别和获取激发态势能面绝热和非绝热交叉动力学信息, 为核酸碱基激发态超快动力学研究提供新信息.

References

- 1 Crespo-Hemández, C. E.; Cohen, B.; Hare, P. M.; Kohler, B. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*: 1977
- 2 Sobolewski, A. L.; Domcke, W.; Dedonder-Lardeux, C.; Jouvet, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*: 1093
- 3 Perun, S.; Sobolewski, A. L.; Domcke, W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*: 6257
- 4 Perun, S.; Sobolewski, A. L.; Domcke, W. *Chem. Phys.*, **2005**, *313*: 107
- 5 Kang, H.; Jung, B.; Kim, S. K. *J. Chem. Phys.*, **2003**, *118*: 6717
- 6 Canuel, C.; Mons, M.; Piuze, F.; Tardivel, B.; Dimicoli, I.; Elhanine, M. *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*: 074306
- 7 Samoylova, E.; Lippert, H.; Ullrich, S.; Hertel, I. V.; Radloff, W.; Schultz, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*: 1782
- 8 Wells, K. L.; Roberts, G. M.; Stavros, V. G. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, *446*: 20
- 9 Wells, K. L.; Hadden, D. J.; Nix, M. G. D.; Stavros, V. G. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*: 993
- 10 Zierhut, M.; Roth, W.; Fischer, I. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*: 5178
- 11 Satzger, H.; Townsend, D.; Zgierski, M. Z.; Patchovskii, S.; Ullrich, S.; Stolow, A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2006**, *103*: 10196
- 12 Nix, M. G. D.; Devine, A. L.; Cronin, B.; Ashfold, M. N. R. *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*: 124312
- 13 Ullrich, S.; Schultz, T.; Zgierski, M. Z.; Stolow, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*: 2796
- 14 Ullrich, S.; Schultz, T.; Zgierski, M. Z.; Stolow, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*: 2262
- 15 Ritze, H. H.; Lippert, H.; Samoylova, E.; Smith, V. R.; Hertel, I. V.; Radloff, W.; Schultz, T. *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*: 224320
- 16 Longworth, J. W.; Rahn, R. O.; Shulman, R. G. *J. Chem. Phys.*, **1966**, *45*: 2930
- 17 Wilson, R. W.; Callis, P. R. *Photochem. Photobiol.*, **1974**, *20*: 345
- 18 Eastman, J. W. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1969**, *75*: 407
- 19 Parusel, A. B. J.; Rettig, W.; Rotkiewicz, K. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*: 2293
- 20 Schwalb, N. K.; Temps, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*: 5229
- 21 Li, S. P.; Wu, G. M.; Zheng, X. M. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2004**, *25*: 1495 [李少鹏, 吴光明, 郑旭明. 高等学校化学学报, **2004**, *25*: 1495]
- 22 Myer, A. B.; Li, B.; Ci, X. *J. Chem. Phys.*, **1988**, *89*: 1876
- 23 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. Gaussian 03, Revision B.02. Pittsburgh, PA: Gaussian Inc., 2003
- 24 Sadlej-Sosnowska, N.; Krygowski, T. M. *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, *476*: 191
- 25 Rauhut, G.; Pulay, P. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*: 3091
- 26 Marian, C. M. *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*: 104314
- 27 Foresman, J. B.; Keith, T. A.; Wiberg, K. B.; Snoonian, J.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*: 16098
- 28 Wu, X. F.; Zheng, X.; Wang, H. G.; Zhao, Y. Y.; Guan, X. G.; Phillips, D. L.; Chen, X. B.; Fang, W. H. *J. Chem. Phys.*, **2010**, *133*: 134507
- 29 Conti, I.; Garavelli, M.; Orlandi, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*: 16118