

5-甲基-2-硫代尿嘧啶紫外和振动光谱研究

王 曼, 赵彦英

(浙江理工大学理学院化学系, 杭州 310018)

摘 要: 采用密度泛函理论计算获得了 5-甲基-2-硫代尿嘧啶(5M2TU)在气相和导体极化连续介质模型(CPCM)中的光谱,通过与 FT-Raman 实验光谱进行比较,发现加上溶剂模型的计算的拉曼光谱与实验比较吻合。获得了 5M2TU 在水、甲醇和乙腈中的紫外吸收光谱,发现在不同溶剂中吸收带会发生不同程度的位移。开展了 5M2TU 的紫外光谱指认,指认了在乙腈溶剂中 200~330 nm 范围内的三个吸收带分别为 $\pi_{\text{H}} \rightarrow \pi^*_{\text{L}}$, $\pi_{\text{H}} \rightarrow \pi^*_{\text{L}+1}$ 和 $\pi_{\text{H}-2} \rightarrow \pi^*_{\text{L}+1}$ 的跃迁。在 B3LYP/6-311++G(d,p)水平上,采用 CPCM 溶剂模型(水溶剂中)优化了 5M2TU- nH_2O ($n=1,2$)可能的稳定结构,并获得了它们的计算振动频率。研究结果表明偶极耦合和氢键作用是导致 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动频率向低波数位移的主要原因。

关键词: 5-甲基-2-硫代尿嘧啶; 紫外吸收光谱; 羰基伸缩振动; 密度泛函理论计算

中图分类号: O643.15 **文献标志码:** A

0 引 言

核酸碱基作为生命体主要遗传物质其光化学行为和特征已开展了大量的研究^[1],自从 1955 年科学家从大肠杆菌的转运-RNA 中发现了 4-硫尿核苷^[2],硫代核酸碱基开始引起研究者广泛的关注^[3-4]。

Shukla M K 和 Jerzy L^[5]发现核酸碱基结构中的 $\text{C}=\text{O}$ 被 $\text{C}=\text{S}$ 取代可能会改变核酸分子的螺旋结构,Pownall H J 等^[6]认为硫原子的取代也会改变核酸碱基的光化学反应特性或影响它与其他碱基间的相互作用。如,羰基化合物的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 的最低单线态跃迁能要比相应的硫酮化合物高^[7]。本文采用密度泛函理论计算和紫外光谱实验,研究了 5M2TU 的紫外吸收光谱以及溶剂效应,考察溶剂极性和氢键作用对羰基振动的影响,为进一步深入研究 5M2TU 的光诱导激发态动力学及硫取代对核酸碱基激发态结构动力学特征的影响奠定基础。

1 实验试剂和仪器

乙腈(99.9%,光谱纯,安徽时联特种试剂股份有限公司);高纯水(99.0%,分析纯,娃哈哈公司);甲醇(99.9%,光谱纯,江苏淮安市恒天工贸有限公司);5M2TU(98%分析纯,百灵威公司)。

傅里叶变换拉曼光谱仪(Thermo Nicolet FT-Raman 960 Spectrometer,美国);Varian Cary 50 CONC 紫外可见光谱仪(驭诺实业有限公司)。

2 理论计算

采用密度泛函理论^[8-9]B3LYP/6-311++G(d,p)方法优化了 5M2TU 分子的基态几何构型,在相同的计算水平下计算了其基态的简正振动频率,采用含时密度泛函理论 B3LYP-TD/6-311++G(d,p)方法计算得到电子跃迁能。本文所有量子化学计算均由 Gaussian 09W 程序包完成^[10]。

3 结果与讨论

3.1 几何结构

采用 B3LYP/6-311++G(d,p)方法优化了

5M2TU 气相及溶剂模型中以及 5M2TU- $n\text{H}_2\text{O}$ 簇合物($n=1,2$)可能的稳定构型,其空间构型如图 1 所示。计算表明构型 b 有一个虚频,说明它在 B3LYP/6-311++G(d,p)势能面上为鞍点结构,构型 a 为稳定构型,其基态为 $^2\text{A}'$ 态, C_s 点群。用 CPCM 水溶剂模型,用同样的计算方法得到的构型 c 和 d 均为稳定构型,分别是 5M2TU 与一个和两个水分子形成六元环络合物。单点能计算表明水分子参与配位之后,会降低 5M2TU 能量,且 5M2TU-2 H_2O 的结合能较 5M2TU- H_2O 低 8.9 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

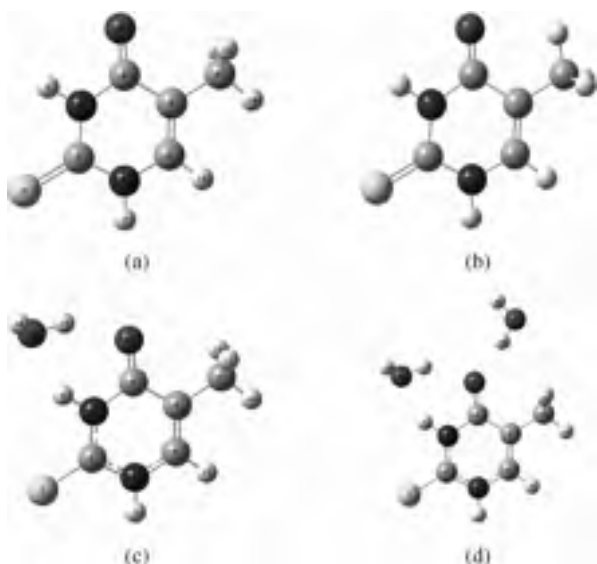


图 1 5M2TU 和 5M2TU- $n\text{H}_2\text{O}$ 簇合物的几何构型

a. 气相, b. 气相, c. CPCM/ H_2O 溶剂模型- H_2O ,
d. CPCM/ H_2O 溶剂模型-2 H_2O

3.2 振动光谱

目前,对 5M2TU 的结构以及振动光谱的实验测定和相关的理论计算等仍无文献报道。本文计算了 5M2TU 在气相以及 CPCM 溶剂模型水溶剂中的拉曼光谱,还测定了 5M2TU 的 FT-Raman 光谱,如图 2 所示,其中 gas phase 是 5M2TU 在气相中的计算拉曼光谱,CPCM/ H_2O 是 5M2TU 在 CPCM 溶剂模型下水溶剂中的计算光谱,FT-Raman in solid 是固体粉末的 5M2TU 实验的 FT-Raman 光谱图。结果表明构型 a 的计算与实验的拉曼光谱吻合良好,CPCM 模型下的计算光谱更为接近实验的拉曼光谱,说明常温下 5M2TU 主要是以构型 a 的结构形式存在。表 1 列出了 5M2TU 的 FT-IR 和 FT-Raman 光谱的振动频率、构型 a 在水溶剂中的计算频率及光谱指认。

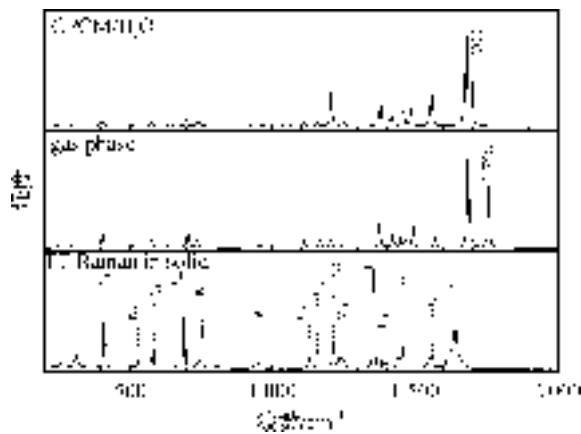


图 2 气相、CPCM 溶剂模型中计算拉曼光谱和实验拉曼光谱的对照

表 1 5M2TU 理论振动频率和实验谱带的指认

Symmetry	Modes	Calc. / cm^{-1}		Expt. / cm^{-1}		Description	Assignment,/(PED%)
		a	b	FT-Raman	FT-IR		
A'	ν_1	3 611	3 549			N_1H_7 stretch	$\nu_{\text{N}_1\text{H}_7}$ (94)
	ν_2	3 560	3 499			N_3H_9 stretch	$\nu_{\text{N}_3\text{H}_9}$ (95.1)
	ν_3	3 220	3 166			C_6H_{15} stretch	$\nu_{\text{C}_6\text{H}_{15}}$ (96)
	ν_4	3 120	3 068	3 058(vw)	3 059(vw)	methyl CH asym stretch	asym $\nu_{\text{C}_{11}\text{H}_{12}}$ (21.4)/ $\nu_{\text{C}_{11}\text{H}_{13}}$ (21.4)+ $\nu_{\text{C}_{11}\text{H}_{14}}$ (48.4)
	ν_5	3 033	2 983	2 954(vw)	2 953(vw)	methyl CH sym stretch	sym $\nu_{\text{C}_{11}\text{H}_{12}}$ (33.4)/ $\nu_{\text{C}_{11}\text{H}_{13}}$ (33.4)+ $\nu_{\text{C}_{11}\text{H}_{14}}$ (23.8)
	ν_6	1 700	1 679			C_4O_{10} stretch/ N_6H_9 in-plane bend	$\nu_{\text{C}_4\text{O}_{10}}$ (54.2)+ $\delta_{\text{N}_6\text{H}_9}$ (15)
	ν_7	1 680	1 659	1 641(m)	1 649(s)	C_5C_6 stretch	$\nu_{\text{C}_5\text{C}_6}$ (69.7)
	ν_8	1 557	1 539	1 560(vw)	1 554(s)	N_1H_7 / N_3H_9 in-plane bend	$\delta_{\text{N}_1\text{H}_7}$ (41.1)+ $\delta_{\text{N}_3\text{H}_9}$ (26.6)
	ν_9	1 485	1 469	1 456(w)	1 460(w)	$\text{H}_{12}\text{C}_{11}\text{H}_{13}$ scissor/ C_6H_{15} in-plane bend	$\text{H}_{12}\text{C}_{11}\text{H}_{13}$ scissor (79.4) + $\delta_{\text{C}_6\text{H}_{15}}$ (11.8)
	ν_{10}	1 459	1 443	1 413(vw)	1 414(vw)	N_1H_7 / N_3H_9 in-plane bend/ C_5 - CH_3 stretch	$\delta_{\text{N}_3\text{H}_9}$ (24) + $\nu_{\text{C}_5-\text{CH}_3}$ (34.8) + $\delta_{\text{N}_1\text{H}_7}$ (13.6)
	ν_{11}	1 418	1 403	1 388(vw)	1 383(w)	methyl umbrella	methyl umbrella (62.4)

Symmetry	Modes	Calc. /cm ⁻¹		Expt. /cm ⁻¹		Description	Assignment,/(PED%)
		a	b	FT-Raman	FT-IR		
A''	ν_{12}	1 414	1 399			N ₁ H ₇ /N ₃ H ₉ in-plane bend/ methyl umbrella	$\delta_{N_1 H_7}$ (21. 3) + $\delta_{N_3 H_9}$ (23. 6) + methylumbrella(28)
	ν_{13}	1 379	1 365	1 356(s)	1 356(w)	C ₆ H ₁₅ in-plane bend/H ₁₂ C ₁₁ H ₁₃ scissor	$\delta_{C_6 H_{15}}$ (25. 3) + H ₁₂ C ₁₁ H ₁₃ scis- sor(34. 2)
	ν_{14}	1 250	1 239	1 236(vw)		C ₆ H ₁₅ in-plane bend/ C ₅ -CH ₃ stretch/ring stretch	$\delta_{C_6 H_{15}}$ (19. 9) + $\nu_{C_5-CH_3}$ (32. 7) + ring stretch(34. 6)
	ν_{15}	1 207	1 197	1 213(w)	1 217(s)	N ₁ H ₇ /N ₃ H ₉ /C ₆ H ₁₅ in-plane bend	$\delta_{N_1 H_7}$ (27. 9) + $\delta_{N_3 H_9}$ (23. 5) + $\delta_{C_6 H_{15}}$ (20. 8)
	ν_{16}	1 160	1 150	1 157(w)	1 159(w)	N ₃ H ₉ /N ₁ C ₆ stretch/ H ₁₂ C ₁₁ H ₁₃ wag	$\nu_{N_3 H_9}$ (21. 3) + $\nu_{N_1 C_6}$ (14. 1) + ρ_w H ₁₂ C ₁₁ H ₁₃ (22. 6)
	ν_{17}	1 109	1 101	1 130(vw)	1 130(w)	C ₂ S ₈ stretch/C ₅ -CH ₃ stretch	$\nu_{C_2 S_8}$ (46. 1) + $\nu_{C_5-CH_3}$ (30. 4)
	ν_{18}	1 035	1 028	1 043(vw)	1 041(vw)	H ₁₂ C ₁₁ H ₁₃ wag/C ₁₁ H ₁₄ /C ₆ H ₁₅ bend/N ₁ C ₂ N ₃ sym stretch	ρ_w H ₁₂ C ₁₁ H ₁₃ (36. 1) + $\delta_{C_{11} H_{14}}$ (13. 9) + $\delta_{C_6 H_{15}}$ (13. 6) + sym $\nu_{N_1 C_2 N_3}$ (14)
	ν_{19}	965	960	956(vw)	962(vw)	H ₁₂ C ₁₁ H ₁₃ wag/C ₁₁ H ₁₄ bend/ N ₁ C ₂ N ₃ sym stretch	ρ_w H ₁₂ C ₁₁ H ₁₃ (29. 6) + $\delta_{C_{11} H_{14}}$ (11. 3) + sym $\nu_{N_1 C_2 N_3}$ (22)
	ν_{20}	742	742	756(m)	746(w)	C ₄ C ₅ /C ₅ C ₁₁ stretch/ Ring breathing	$\nu_{C_4 C_5}$ (13. 6) + $\nu_{C_5 C_{11}}$ (11. 2) + ringbreathing(68. 6)
	ν_{21}	698	699	694(m)	694(m)	C ₂ S ₈ stretch/N ₁ C ₆ C ₅ sym stretch	$\nu_{C_2 S_8}$ (15. 6) + sym $\nu_{N_1 C_6 C_5}$ (31. 3)
	ν_{22}	580	583	584(m)	584(m)	Ring deformation	ring deformation(93. 5)
	ν_{23}	511	516	528(vw)	528(m)	Ring deformation	ring deformation(90. 5)
	ν_{24}	405	412	413(m)	409(m)	Ring deformation	ring deformation(92)
	ν_{25}	295	304			C ₂ S ₈ /C ₄ O ₁₀ in-plane bend/ methyl wag	$\delta_{C_2 S_8}$ (13. 1) + ρ_w H ₁₂ C ₁₁ H ₁₃ (38. 4) + $\delta_{C_4 O_{10}}$ (13. 6)
	ν_{26}	247	257			C ₂ S ₈ in-plane bend/methyl wag	$\delta_{C_2 S_8}$ (34. 6) + ρ_w C ₁₁ H ₁₂₋₁₃₋₁₄ (40. 2)
	ν_{27}	3 083	3 032			H ₁₂ C ₁₁ H ₁₃ asym stretch	asym $\nu_{C_{11} H_{12}}$ (40)/ $\nu_{C_{11} H_{13}}$ (40)
	ν_{28}	1 463	1 447	1 440(vw)	1 439(vw)	H ₁₂ C ₁₁ H ₁₃ twist/C ₁₁ H ₁₄ bend	ρ H ₁₂ C ₁₁ H ₁₃ (34. 2) + $\gamma_{C_{11} H_{14}}$ (60. 1)
	ν_{29}	1 065	1 058			H ₁₂ C ₁₁ H ₁₃ rock/C ₁₁ H ₁₄ bend/ ring-CH bend	ρ H ₁₂ C ₁₁ H ₁₃ (38. 7) + $\gamma_{C_{11} H_{14}}$ (20. 6) + $\gamma_{C_5 H_{15}}$ (17)
	ν_{30}	926	922	931(vw)	929(vw)	ring-CH bend/H ₁₂ C ₁₁ H ₁₃ rock	$\gamma_{C_6 H_{15}}$ (74. 3) + ρ H ₁₂ C ₁₁ H ₁₃ (13)
	ν_{31}	763	762			C ₅ C ₄ N ₃ bend/H ₁₂ C ₁₁ H ₁₃ rock	$\gamma_{C_5 C_4 N_3}$ (50. 8) + ρ H ₁₂ C ₁₁ H ₁₃ (17. 9)
	ν_{32}	693	694			N ₁ H ₇ /N ₃ H ₉ bend	$\gamma_{N_1 H_7}$ (16. 6) + $\gamma_{N_3 H_9}$ (58. 1)
	ν_{33}	643	645			N ₁ C ₂ N ₃ bend	$\gamma_{N_1 C_2 N_3}$ (89. 3)
	ν_{34}	610	613			N ₁ H ₇ /N ₃ H ₉ bend	$\gamma_{N_1 H_7}$ (64. 6) + $\gamma_{N_3 H_9}$ (17. 2)
	ν_{35}	406	413			C ₅ C ₆ N ₁ bend	$\gamma_{C_5 C_6 N_1}$ (52. 3)
	ν_{36}	299	308			methyl rock	ρ C ₁₁ H ₁₂₋₁₃₋₁₄ (54. 6)
	ν_{37}	157	169			methyl rock	ρ C ₁₁ H ₁₂₋₁₃₋₁₄ (73. 1)
	ν_{38}	151	164			methyl rock/C ₄ O ₁₀ out-of- plane bend	ρ C ₁₁ H ₁₂₋₁₃₋₁₄ (46. 1) + $\gamma_{C_4 O_{10}}$ (15. 3)
	ν_{39}	94	108			C ₂ S ₈ out-of-plane bend/meth- yl rock	$\gamma_{C_2 S_8}$ (29. 6) + ρ C ₁₁ H ₁₂₋₁₃₋₁₄ (18. 1)

a; calc. = B3LYP/6-311++G(d,p) calculated; b; scaled = 0.978 * calculated + 16; s: strong; m: medium; w: weak; vw: very weak; ν : stretching; δ : in-plane bending, γ : out-of-plane bending, ρ : rock, ρ : twist, ρ_w : wag, sym: symmetric; asym: antisymmetric. PED: potential energy distribution, only contributions larger than 10% were given.

在 5M2TU 的 FT-Raman 光谱中, ν_7 ($1\ 641\ \text{cm}^{-1}$) 是 $\text{C}_5=\text{C}_6$ 的伸缩振动, ν_8 ($1\ 560\ \text{cm}^{-1}$) 是 $\text{N}_1\text{H}_7/\text{N}_3\text{H}_9$ 的面内弯曲振动, ν_9 ($1\ 456\ \text{cm}^{-1}$) 是 C_6H_{15} 的面内弯曲振动 + CH_3 的剪式振动, ν_{10} ($1\ 413\ \text{cm}^{-1}$) 是 C_5-CH_3 伸缩振动 + $\text{N}_1\text{H}_7/\text{N}_3\text{H}_9$ 的面内弯曲振动, ν_{11} ($1\ 388\ \text{cm}^{-1}$) 是 CH_3 的伞式振动, ν_{13} ($1\ 356\ \text{cm}^{-1}$) 是 C_6H_{15} 面内弯曲振动 + $\text{H}_{12}\text{C}_{11}\text{H}_{13}$ 剪式振动, ν_{14} ($1\ 236\ \text{cm}^{-1}$) 是 C_5-CH_3 伸缩振动 + C_6H_{15} 的面内弯曲振动 + 环的伸缩振动, ν_{15} ($1\ 213\ \text{cm}^{-1}$) 是 $\text{N}_1\text{H}_7/\text{N}_3\text{H}_9 + \text{C}_6\text{H}_{15}$ 的面内弯曲振动, ν_{16} ($1\ 157\ \text{cm}^{-1}$) 是 $\text{N}_3\text{H}_9/\text{N}_1\text{C}_6$ 的伸缩振动 + $\text{H}_{12}\text{C}_{11}\text{H}_{13}$ 面内摇摆振动, ν_{17} ($1\ 130\ \text{cm}^{-1}$) 是 C_2S_8 伸缩振动 + C_5-CH_3 的伸缩振动, ν_{19} ($956\ \text{cm}^{-1}$) 是 $\text{H}_{12}\text{C}_{11}\text{H}_{13}$ 面内摇摆振动 + $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ 弯曲振动 + $\text{N}_1\text{C}_2\text{N}_3$ 对称伸缩振动, ν_{20} ($756\ \text{cm}^{-1}$) 是 $\text{C}_4\text{C}_5/\text{C}_5\text{C}_{11}$ 伸缩振动 + 环呼吸振动, ν_{21} ($694\ \text{cm}^{-1}$) 是 $\text{C}_2=\text{S}_8$ 的伸缩振动 + $\text{N}_1\text{C}_6\text{C}_5$ 的对称伸缩振动, ν_{22} ($584\ \text{cm}^{-1}$)、 ν_{23} ($528\ \text{cm}^{-1}$) 和 ν_{24} ($413\ \text{cm}^{-1}$) 都是嘧啶环的变形振动。在图 2 中, $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的计算频率在气相中是 $1\ 758\ \text{cm}^{-1}$, 而在 CPCPM 溶剂模型水溶剂中是 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$, 说明偶极耦合相互作用是导致羰基伸缩振动频率红移的一个主要原因。由图 1 可见, 5M2TU 中的氧原子是质子受体, 水中的氢原子是质子供体。5M2TU 分子与水分子形成 1:1 和 1:2 氢键簇合物, $\text{C}=\text{O}$ 键长 (CPCPM 水溶剂模型 $1.224\ \text{\AA}$) 分别被拉长 $0.008\ \text{\AA}$ 至 $1.232\ \text{\AA}$ 和 $0.014\ \text{\AA}$ 至 $1.238\ \text{\AA}$ 。相应地, $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 和 N_3-H_9 键等与加上溶剂化模型的分子比较, 均有增长, 其它构型参数也发生相应的变化, 具体构型参数如表 2 所示。对于水团簇分子来说, 随着水分子数目的增加, $\text{C}=\text{O}$ 键逐渐被拉长, $\text{C}=\text{O}$ 的振动频率逐渐向低波数移动。B3LYP/6-311++G(d, p) 优化构型的零点能校正计算结果表明 5M2TU 分子与水分子形成的氢键络合物, 稳定化能分别为 $-11.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-20.4\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 5M2TU-2H₂O 的结合能较 5M2TU-H₂O 低 $8.9\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 频率红移 $9\ \text{cm}^{-1}$, 5M2TU-H₂O 的计算光谱 $\text{C}=\text{O}$ 振动频率是 $1\ 686\ \text{cm}^{-1}$, 5M2TU-2H₂O 的则是 $1\ 677\ \text{cm}^{-1}$ 。 $\text{C}=\text{O}$ 的计算频率从气相中的 $1\ 758\ \text{cm}^{-1}$ 到 CPCPM 溶剂模型的 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$, 再到 5M2TU-nH₂O 的 $1\ 686\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 677\ \text{cm}^{-1}$, 如表 3 所示, 说明氢键相互作用是羰基振动频率红移的另一原因。

表 2 气相和 CPCPM 水溶剂模型中 5M2TU 以及 5M2TU-nH₂O ($n=1,2$) 的构型参数 \AA

参数	气相	CPCPM/ H ₂ O	5M2TU- H ₂ O	5M2TU- 2H ₂ O
C ₄ O ₁₀	1.216	1.224	1.232	1.238
N ₃ H ₉	1.013	1.013	1.024	1.025
C ₂ S ₈	1.664	1.681	1.682	1.680
C ₅ C ₆	1.350	1.353	1.354	1.355
N ₁ H ₇	1.009	1.011	1.011	1.011
O ₁₀ H ₁₇	—	—	1.948	2.015
O ₁₀ H ₂₀	—	—	—	1.875
H ₉ O ₁₆	—	—	2.000	1.957

表 3 气相和 CPCPM 水溶剂模型中 5M2TU 的

$\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动频率值 cm^{-1}

振动 频率	气相	CPCPM 模型	5M2TU- H ₂ O	5M2TU- 2H ₂ O
$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	1 758	1 700	1 686	1 677

3.3 紫外光谱

图 3 是 5M2TU 在水 (H₂O)、甲醇 (CH₃OH) 和乙腈 (CH₃CN) 中的紫外吸收光谱, 5M2TU 在水和甲醇中的最大吸收为 $274.9\ \text{nm}$ 和 $215\ \text{nm}$ 附近, 在乙腈中的最大吸收位于 290.0 、 $273.9\ \text{nm}$ 和 $214\ \text{nm}$ 。由图 3 可以明显看出水和甲醇中的吸收光谱比较相似, 均有两个吸收带, 但在乙腈中却发生了很大的变化, 其中一个吸收带变成了肩峰, 裂分为三个吸收带。相应的摩尔消光系数 ϵ 分别为: 1.57×10^4 、 1.56×10^4 、 $1.38 \times 10^4\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 说明溶剂极性对 5M2TU 的吸收光谱有很大影响。表 4 列出了 TD-B3LYP/6-311++G(d, p) 计算水平下 5M2TU 在 CPCPM 溶剂模型乙腈溶剂中的电子跃迁能 (ΔE) 和振子强度 (f)。TD-B3LYP/6-311++G(d, p) 计算结果表明在 $200\sim 350\ \text{nm}$ 紫外光谱区有三个吸收带, 分别为 $298\ \text{nm}$ ($f=0.1367$)、 $265\ \text{nm}$ ($f=0.4379$) 和 $210\ \text{nm}$ ($f=0.3304$), 因此, 对乙腈溶剂中的紫外吸收光谱进行了分峰处理, 如图 4 所示, 在 $25\ 000\sim 45\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收带由图示的两个谱峰 (绿色标记) 叠加而成。它们的振子强度分别为 0.1254 ($290\ \text{nm}$) 和 0.4060 ($265\ \text{nm}$), 与计算的 0.1367 ($298\ \text{nm}$) 和 0.4379 ($265\ \text{nm}$) 符合良好。

表 4 中, 最高占有分子轨道 (HOMO) 和第三最高占有分子轨道 (HOMO-2), 第五最高占有分子轨道 (HOMO-4) 是 π 成键轨道, 分别表示为 π_{H} 和 $\pi_{\text{H}-2}$, $\pi_{\text{H}-4}$ 。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^* 和 $\pi^*_{\text{L}+1}$)。其中 290 和 $274\ \text{nm}$ 附近的吸收带被指认

为是 $\pi_{\text{H}} \rightarrow \pi^*_{\text{L}}$ 和 $\pi_{\text{H}} \rightarrow \pi^*_{\text{L}+1}$ 的跃迁引起的, 215 nm 附近的吸收带涉及的轨道较多, 除了 π 和 π^* 外, 还有一个 n 轨道 (orbital 36) 和一个弥散轨道 Ryd_2 (or-

bital 40)。n 轨道主要特征是硫原子的孤对电子, 弥散轨道 Ryd_2 的密度包含 $\text{N}_1 - \text{H}_7$ 和 $\text{N}_3 - \text{H}_9$ 键以及 $\text{N}_1 - \text{C}_2 - \text{N}_3$ 原子的外部区域。如图 5 所示。

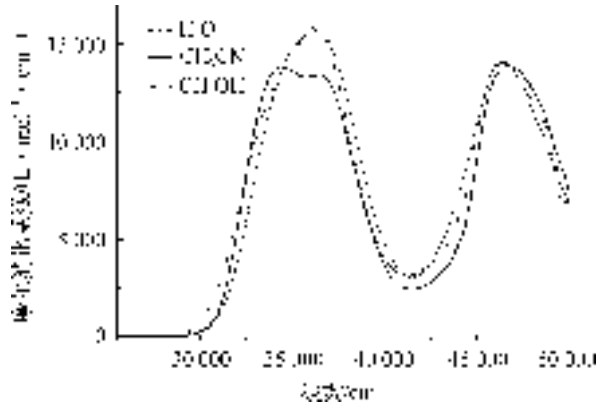


图 3 5M2TU 在水、甲醇和乙腈中的紫外吸收光谱

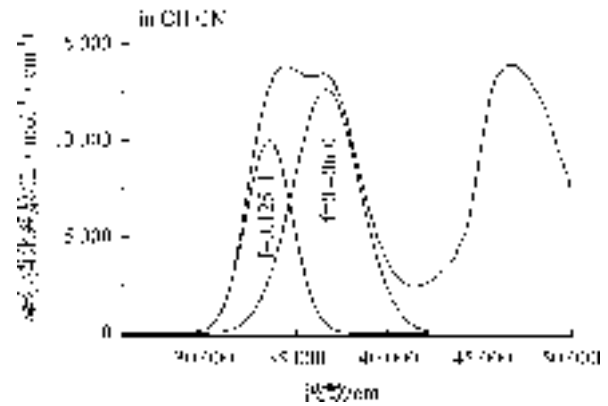


图 4 5M2TU 在乙腈中紫外吸收光谱的分峰图

表 4 5M2TU 在 CPCM 模型下乙腈溶剂中的电子跃迁能 (ΔE) 和振子强度 (f)

激发态	轨道(系数)	电子跃迁	电子跃迁能 $\Delta E/\text{nm}$		振子强度 f	
			计算值	实验值	计算值	实验值
S1(A'')	36 \rightarrow 38(0.60)	$\text{n} \rightarrow \pi^*$	320		0.000 0	
	36 \rightarrow 39(0.37)	$\text{n} \rightarrow \pi^*_{\text{L}+1}$				
S2(A')	37 \rightarrow 38(0.68)	$\pi_{\text{H}} \rightarrow \pi^*_{\text{L}}$	298	290	0.136 7	0.125 4
	37 \rightarrow 39(-0.17)	$\pi_{\text{H}} \rightarrow \pi^*_{\text{L}+1}$				
S3(A'')	36 \rightarrow 38(-0.36)	$\text{n} \rightarrow \pi^*_{\text{L}}$	285		0.000 2	
	36 \rightarrow 39(0.60)	$\text{n} \rightarrow \pi^*_{\text{L}+1}$				
S4(A')	37 \rightarrow 38(0.17)	$\pi_{\text{H}} \rightarrow \pi^*_{\text{L}}$	265	274	0.437 9	0.406 0
	37 \rightarrow 39(0.67)	$\pi_{\text{H}} \rightarrow \pi^*_{\text{L}+1}$				
S5(A'')	34 \rightarrow 38(0.60)	$\text{Ryd}_1 \rightarrow \pi^*_{\text{L}}$	245		0.000 1	
	34 \rightarrow 39(-0.35)	$\text{Ryd}_1 \rightarrow \pi^*_{\text{L}+1}$				
S6(A')	35 \rightarrow 38(0.67)	$\pi_{\text{H}-2} \rightarrow \pi^*_{\text{L}}$	231		0.010 1	
	35 \rightarrow 39(0.19)	$\pi_{\text{H}-2} \rightarrow \pi^*_{\text{L}+1}$				
S7(A'')	37 \rightarrow 40(0.69)	$\pi_{\text{H}} \rightarrow \text{Ryd}_2$	228		0.026 3	
	37 \rightarrow 41(0.14)	$\pi_{\text{H}} \rightarrow \text{Ryd}_3$				
S8(A')	35 \rightarrow 39(-0.11)	$\pi_{\text{H}-2} \rightarrow \pi^*_{\text{L}+1}$	223		0.0530	
	36 \rightarrow 40(0.66)	$\text{n} \rightarrow \text{Ryd}_2$				
	36 \rightarrow 41(0.21)	$\text{n} \rightarrow \text{Ryd}_3$				
S9(A'')	34 \rightarrow 38(0.36)	$\text{Ryd}_1 \rightarrow \pi^*_{\text{L}}$	220		0.000 5	
	34 \rightarrow 39(0.61)	$\text{Ryd}_1 \rightarrow \pi^*_{\text{L}+1}$				
S10(A')	33 \rightarrow 38(0.10)	$\pi_{\text{H}-4} \rightarrow \pi^*_{\text{L}}$	210	215	0.330 4	0.343 6
	35 \rightarrow 38(-0.17)	$\pi_{\text{H}-2} \rightarrow \pi^*_{\text{L}}$				
	35 \rightarrow 39(0.65)	$\pi_{\text{H}-2} \rightarrow \pi^*_{\text{L}+1}$				
	36 \rightarrow 40(0.12)	$\text{n} \rightarrow \text{Ryd}_2$				

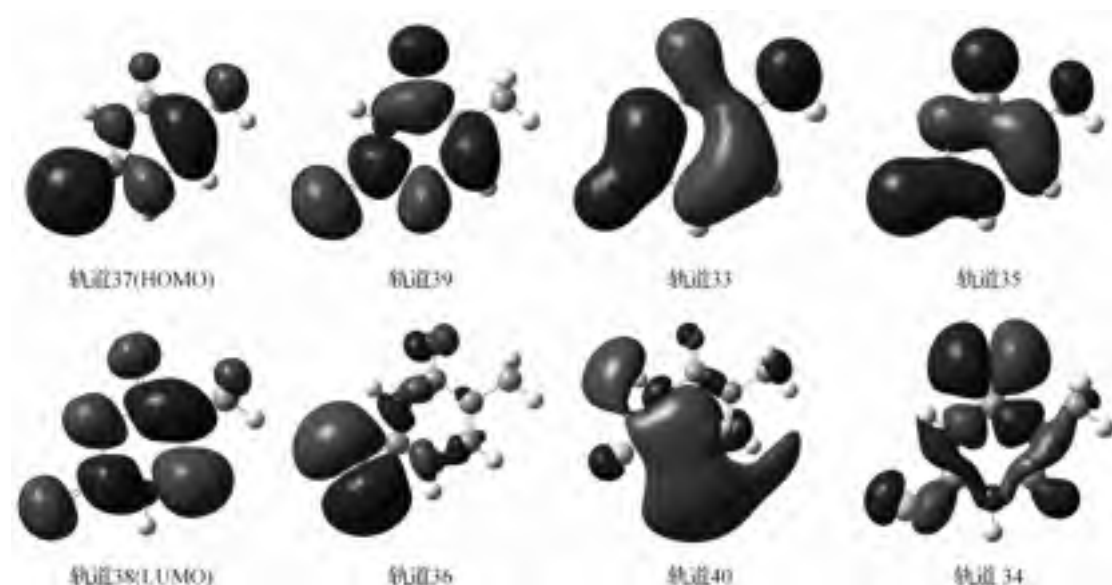


图5 5M2TU电子跃迁相关的分子轨道图

4 结 论

采用密度泛函理论以及导体极化连续介质模型(CPCM),在B3LYP/6-311++G(d,p)计算水平下,解释了5M2TU的电子吸收光谱以及振动光谱,得到如下结论:

a) 5M2TU在乙腈溶液中200~330 nm范围内的三个吸收带主要为 $\pi_{\text{H}} \rightarrow \pi_{\text{L}}^*$, $\pi_{\text{H}} \rightarrow \pi_{\text{L}+1}^*$ 和 $\pi_{\text{H}-2} \rightarrow \pi_{\text{L}+1}^*$ 的跃迁,电子吸收带跃迁的主体都是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的跃迁。5M2TU分子与一个和两个水分子均形成了一个六元环络合物,而5M2TU-2H₂O的结合能较5M2TU-H₂O低8.9 kJ/mol。

b) 水和乙腈溶液中紫外光谱明显不同,溶剂极性对紫外吸收光谱有显著的影响。溶剂主要与5M2TU中的C=O发生相互作用,偶极耦合作用和氢键作用是导致C=O伸缩振动频率向低波数位移的两个主要原因。

参考文献:

- [1] Gustavsson T, Lazzarotto E, Markovitsi D. Singlet excited-state behavior of uracil and thymine in aqueous solution: a combined experimental and computational study of 11 uracil derivatives[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(34): 607-619.
- [2] 张晓辉, 王爱玲, 徐耀忠. 硫脱氧胸苷及类似物在UVA光辅助治疗抗癌药物方面的研究[J]. 化学进展, 2010, 22(5): 784-795.
- [3] Marino T, Russo N. Tautomeric equilibria of 2- and 4-thiouracil in gas phase and in solvent: a density functional study inter[J]. J Quan Chem, 2001, 82(1): 44-52.
- [4] Massey A, Xu Y Z. Photoactivation of DNA thiobases as a potential novel therapeutic option[J]. Current Biology, 2001, 11(14): 1142-1146.
- [5] Shukla M K, Leszczynski J. Multiconfigurational self-consistent field study of the excited state properties of 4-thiouracil in the gas phase[J]. J Phys Chem A, 2004, 108(35): 7241-7246.
- [6] Pownall H J, Schaffer A M. The electronic spectroscopy of pyrimidines: the effect of covalently bonded sulfur on the phosphorescence and absorption spectra[J]. J Photochem Photobiol, 1978, 27(24): 625-628.
- [7] Capitanio D A, Pownall H J, Huber J R. Spectroscopic and photochemical properties of aromatic thioketones: Xanthione[J]. J Photochem, 1974, 3(34): 225-236.
- [8] Becke A D. Density functional calculations of molecular bond energies[J]. J Chem Phys, 1986, 84(8): 4524-4529.
- [9] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. Phys Rev B, 1988, 37(2): 785-789.
- [10] Foresman J B, Frisch M J. GAUSSIAN 03[M]. Pittsburgh PA: Gaussian Inc, 2003.

Research on UV and Vibrational Spectrum of 5-methy-2-thiouracil

WANG Man, ZHAO Yan-ying

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This paper obtains the spectrum of 5-methy-2-thiouracil(5M2TU) in gaseous phase and conductor continuum polarized media model(CPCM) through calculation with Density Functional Theory; finds through the comparison with FT-Raman experimental spectrum that Raman spectrum with the calculation of solvent model matches with the experiment; obtains UV absorption spectra of 5M2TU in water, methyl alcohol and acetonitrile; finds that absorption band will have different degrees of displacement in different solvents; conducts UV spectrum identification of 5M2TU and identifies that three absorption bands within the scope of 200~330 nm in acetonitrile solvent are respectively $\pi_{\text{H}} \rightarrow \pi_{\text{L}}^*$, $\pi_{\text{H}} \rightarrow \pi_{\text{L}+1}^*$ and $\pi_{\text{H}2} \rightarrow \pi_{\text{L}+1}^*$ transition; optimizes the possible stable structure of 5M2TU- $n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1,2$) with CPCM solvent model (in aqueous solution) at B3LYP/6-311++G(d, p) level and obtains their calculated vibrational frequency. The research structure indicates that dipolar coupling and hydrogen-bond interaction are main reasons causing the shift of C=O stretching vibrational frequency towards lower wave number.

Key words: 5-methy-2-thiouracil; UV absorption spectra; C=O stretching vibration; Density Functional Theory

(责任编辑: 许惠儿)