

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 腺嘌呤和质子化腺嘌呤的结构和振动光谱

梁晓静 崔丽 吴德印\* 田中群

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 用密度泛函方法 B3LYP/aug-cc-pVTZ 分析了腺嘌呤和质子化腺嘌呤的低能稳定异构体的结构和振动光谱. 结果发现, 对于中性腺嘌呤分子, 腺嘌呤的异构体 N9H 比 N7H 的能量低  $32.76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (在极化连续模型下为  $6.28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). 基于标度量子力场方法所得到的势能分布, 对异构体 N9H 的部分振动基频重新进行了归属. 在极化连续模型下, 质子化腺嘌呤分子有 5 种低能稳定构型, 其中 N1 位质子化的 9-位氢腺嘌呤最为稳定. 基于振动模式分析, 对这种最稳定构型的振动基频进行了归属, 并对腺嘌呤在 pH=1 的高氯酸溶液中的实验拉曼光谱进行了指认.

**关键词:** 腺嘌呤; 密度泛函理论; 振动光谱; 质子化腺嘌呤

中图分类号: O641

## Structures and Vibrational Spectra of Adenine and Protonated Adenine

LIANG Xiao-Jing CUI Li WU De-Yin\* TIAN Zhong-Qun

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

**Abstract:** The structures and vibrational spectra of neutral and protonated adenine molecules were calculated at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level. For neutral adenine, the N9H adenine configuration is more stable in energy of about  $32.76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $6.28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  by using the polarization continuous model (PCM)) than N7H adenine. Based on the potential energy distribution (PED) calculated using the scaled quantum mechanical field (SQMF) procedure, we corrected the assignments of some N9H adenine fundamental vibrations. There are five stable configurations for protonated adenine and the isomer of adenine that is protonated at the N1 position is the most stable. Based on vibration analysis, we assigned the fundamental vibrations of this configuration and analyzed the Raman spectra of adenine in the  $\text{HClO}_4$  (pH=1) solution.

**Key Words:** Adenine; Density functional theory; Vibrational spectrum; Protonated adenine

由于腺嘌呤及其衍生物是核酸和储能分子 ATP 的重要组成部分, 同时很多重要的生物过程诸如碱基错配、核苷酸的自聚作用以及由 DNA 中互补碱基对的氢键质子隧道所引起的自发点突变等都与核酸碱基质子化有关, 尤其涉及腺嘌呤质子化的参与<sup>[1]</sup>. 虽然已经有较多有关该分子的振动光谱

的实验和理论研究<sup>[2-8]</sup>, 但至今对质子化腺嘌呤分子的振动光谱的归属仅限于理论上 HF/STO-3G 低水平指认<sup>[1]</sup>以及实验上的经验指认<sup>[9, 10]</sup>. 因此, 进一步研究质子化腺嘌呤的分子结构以及质子化对其振动光谱的影响在振动光谱应用于生命科学上有着重要意义<sup>[1]</sup>.

Received: March 5, 2009; Revised: April 29, 2009; Published on Web: June 11, 2009.

\*Corresponding author. Email: dywu@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2189023.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20573087), National Key Basic Research Program of China (973) (2007CB815303, 2009CB930703) and Program for New Century Excellent Talent (NCET) in Universities of Fujian Province, China.

国家自然科学基金(20573087)、国家重点基础研究发展计划(973)项目(2007CB815303、2009CB930703)和福建省高等学校新世纪人才支持计划项目(NCET)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

至今有关腺嘌呤分子的振动光谱实验数据有: 腺嘌呤在低温氩基质下的红外光谱<sup>[3]</sup>, 腺嘌呤晶体的红外<sup>[1]</sup>和拉曼光谱<sup>[11]</sup>, 质子化腺嘌呤在固相<sup>[9]</sup>和气相<sup>[10]</sup>的红外光谱. 由于该分子在低温氩基质下红外光谱的谱峰信噪比相对较好, 而且分子间相互作用较小, 因此本文同时参照了该实验的研究工作<sup>[3,10]</sup>.

本文采用 B3LYP<sup>[12-16]</sup>/aug-cc-pVTZ<sup>[17]</sup>方法计算腺嘌呤分子和质子化腺嘌呤的可能低能构型, 并基于标度量子力场方法以及结合理论计算和实验测量谱频率和强度对最稳定结构的振动基频进行了指认. 通过比较前人对该分子基频归属的分析<sup>[2-4]</sup>, 我们对腺嘌呤分子的个别谱峰的归属进行了校正, 对质子化谱峰提出了新的指认.

## 1 理论计算方法和实验条件

采用 Gaussian 03 程序包<sup>[18]</sup>中的 B3LYP 方法得到了 9-位氢腺嘌呤和 7-位氢腺嘌呤的优化构型(图1); 在相同的计算水平上, 采用极化连续模型以水作溶剂优化了质子化腺嘌呤的 5 种低能构型(图1). 所有计算中的 C、N 和 H 原子均采用 aug-cc-pVTZ 基组, 其中 cc-pVTZ 是 Dunning 基组, aug 表示包含弥散函数.

为了进行振动分析, 采用 Pulay 标度量子力场方法<sup>[19]</sup>. 首先在相同理论水平上计算了腺嘌呤和质子化腺嘌呤的直角坐标下的谐性力常数, 然后将直角坐标下的力常数转化为内坐标下的力常数矩阵  $F_{ij}^{DFT}$ , 再对力常数进行校正:

$$F_{ij}^{scaled} = (C_i C_j)^{1/2} F_{ij}^{DFT}$$

其中,  $C_i$  为第  $i$  个坐标所对应力常数的标度因子,  $F_{ij}^{DFT}$  是 B3LYP 方法计算得到的内坐标力常数矩阵,  $F_{ij}^{scaled}$  为标度力常数矩阵. 基于现有的计算方法和基组, 本文中除对具有高频的 C—H、N—H 和 NH<sub>2</sub> 的伸缩振动采用标度因子 0.935 外, 对腺嘌呤分子的内坐标采用的标度因子均为 0.963<sup>[20]</sup>; 由于我们是采用 PCM 模型水作溶剂的条件下计算质子化腺嘌呤的优化结构和振动光谱的, 比较其与腺嘌呤分子在酸性溶液中得到的拉曼光谱的数值, 我们对其内坐标所采用

的标度因子为 0.990. 然后按照 GF (Wilson GF matrix) 矩阵方法得到标度后的振动频率和势能分布 (PED), 对振动模式进行了归属, 振动分析中腺嘌呤分子的内对称坐标定义与 Xue 等<sup>[2]</sup>定义的相同, 而质子化腺嘌呤分子的定义则为  $s1-s16$ ,  $s18-s28$ ,  $s30-s33$ ,  $s35-s42$ , 分别与 Xue 等<sup>[2]</sup>定义的  $s1-s16$ ,  $s17-s27$ ,  $s28-s31$ ,  $s32-s39$  相同, 与质子相关的三个内坐标则分别定义为  $s17=L(1, 16)$ ,  $s29=(2)^{-1/2}(\theta(2,1,16)-\theta(6,1,16))$ ,  $s34=D(1,6,2,16)$ . 这里  $s_i$  是内对称坐标,  $i$  代表内对称坐标的编号, 详细参照文献<sup>[2]</sup>.

实验观测到的拉曼散射强度正比于微分拉曼散射截面. 在谐振子模型近似下, 微分拉曼散射截面可以表示为<sup>[20-22]</sup>:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_i = \frac{(2\pi)^4}{45} \cdot \frac{h}{8\pi^2 c \tilde{\nu}_i} \cdot \frac{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_i)^4}{1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_i/k_B T)} S_i$$

上式中,  $c$ 、 $h$ 、 $k_B$  和  $T$  分别是真空中的光速、Planck 常数、Boltzmann 常数和体系所处的绝对温度 (298 K),  $\tilde{\nu}_i$  是第  $i$  个振动模式的振动频率 ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $\tilde{\nu}_0$  是激发光的频率 ( $\text{cm}^{-1}$ ), 而拉曼散射因子  $S_i$  来自 B3LYP 计算.

本论文中对于固体腺嘌呤分子 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, 纯度 99%, Alfa Aesar 公司) 拉曼光谱的测量采用法国 Dilor 公司生产的 LabRam I 型共焦显微拉曼光谱仪, 使用 He-Ne 激光器, 激发线波长为 632.8 nm, 选择透镜为 50 倍, 数值孔径 (NA) 为 0.55, 工作距离 (WD) 为 8 mm; 对于腺嘌呤分子在 pH=1 的高氯酸 (优级纯) 溶液中拉曼光谱的测量采用英国 Renishaw 公司生产的 UV-Vis R 1000 共聚焦显微拉曼光谱仪, 使用 He-Cd 激光器, 激发线波长为 325.0 nm, 选择 15 倍紫外透镜, 数值孔径为 0.32, 工作距离为 8.5 mm. 仪器的详细细节可参照文献<sup>[23,24]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 相对稳定性和分子结构

在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 水平下, 腺嘌呤分子的两构型 (N9H 和 N7H) 中, N9H 异构体比 N7H 的能量低 32.76 kJ·mol<sup>-1</sup> (表1). 在同样水平下在极化连

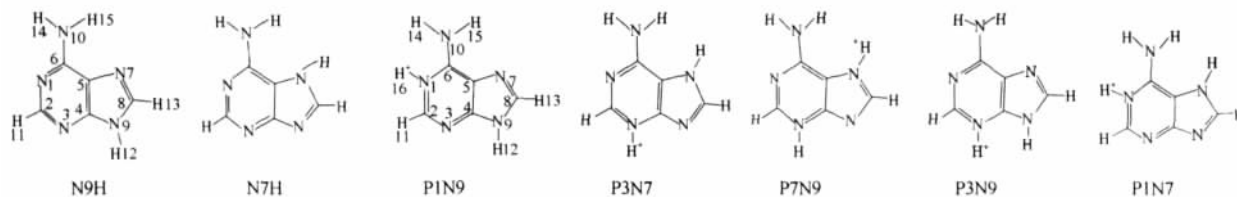


图1 腺嘌呤以及质子化腺嘌呤的构型以及原子标号

Fig.1 Structures and atomic numberings of N9H, N7H and five low-energy configurations of protonated adenine

表 1 在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 级别下计算得到的 7 种构型的相对能量值  
Table 1 The relative energies of neutral and protonated adenine molecules calculated at B3LYP/aug-cc-pVTZ level

Energy <sup>a</sup>	Neutral adenine		Protonated adenine				
	N9H	N7H	P1N9	P3N7	P3N9	P7N9	P1N7
$\Delta E$	0 <sup>c</sup>	32.76	1.51	0 <sup>c</sup>	6.84	35.58	45.78
$\Delta E_s^b$	0 <sup>d</sup>	6.28	0 <sup>d</sup>	1.64	7.11	3.74	9.59

a) The unit of the energy is in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; b) using PCM model; c) The total energies of N9H and P3N7 are  $-467.49634$  and  $-467.87011$  a.u., respectively; d) The total energies of N9H and P1N9 are  $-467.52400$  and  $-467.98089$  a.u. using the PCM model, respectively.

续模型以水作溶剂的条件下得到了这两种构型在水溶液中的稳定结构, 同样 N9H 的能量更低, 但与 N7H 的能差减小为  $6.28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (表 1). 这主要是由于 N7H 和 N9H 之间偶极矩相差较大, 其分别为  $2.30 \times 10^{-29}$  和  $7.91 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ , 导致在考虑溶剂化的条件下 N7H 和 N9H 之间的能差减少了  $26.48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (表 1). 因此, 依据 Boltzmann 分布, 这两种异构体在水溶液中的比例约为 12:1<sup>[25,26]</sup>, 而在低温气相氩基质中, 腺嘌呤主要以 N9H 构型存在<sup>[2-4]</sup>.

采用水作溶剂的极化连续模型得到腺嘌呤 5 种质子化异构体的构型如图 1. 表 1 列出了 5 种构型在气相和考虑 PCM 模型时计算的相对能量. 结果表明在酸性溶液中 N1 位质子化的 N9H 异构体 (图 1, P1N9) 是最稳定的, 这与文献 [27] 的结果是一致的. 表 2 列出的是计算得到的孤立的 N9H、水溶剂化下的 N9H 和水溶剂化下的 P1N9 以及实验测到的腺嘌呤晶体中的结构参数, 由于得到的实验数据的局限性, 我们得到自由分子的 C6N10 键的键长比实验测得的长了  $0.0013 \text{ nm}$ . 我们发现溶剂化效应或 N1 位质子化均使该键的键长缩短. 理论计算该分子转动常数 ( $A=2361.9$ ,  $B=1576.1$ ,  $C=947.3$ ) 与在氩基质中测到的实验值 ( $A=2371.9$ ,  $B=1573.4$ ,  $C=946.3$ )<sup>[29]</sup> 接近. 因此, 理论结构与实验的偏差主要是由腺嘌呤晶体的分子间氢键作用所引起的.

质子化使腺嘌呤分子的结构发生了较大变化. 从表 2 中的实验结果来看, 质子化使 N9H 结构中的

共轭大  $\pi$  键的电子云分布变形而使 N1C2 和 N1C6 键的成键作用削弱, 从而键长增加, 同时其力常数也发生了相应的减小. 但与之相邻的 C2N3 和 C6N10 键长缩短, 力常数增大.  $\theta(\text{C2N1C6})$  以及其相邻的两个角  $\theta(\text{N1C2N3})$  和  $\theta(\text{N1C6C5})$  在质子化前后的变化最大 (分别增加了  $4.4^\circ$  以及减少了  $3.5^\circ$  和  $3.3^\circ$ ).

质子化后 P1N9 氨基与嘌呤环几乎处于同一平面 ( $D(\text{N1C6N10H15})=0.1^\circ$ ), 其相应的剪式振动模式的力常数 (从  $106 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$  减小到  $48 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ) 以及摇摆振动模式的力常数 (从  $92 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$  减小到  $58 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ) 也发生了明显减小. 质子化在 N1 位使 N9H 面外弯曲模式的力常数也增大, 因此 N1 位质子化更有利于 N9H 构型的稳定.

## 2.2 腺嘌呤分子的振动光谱

对于腺嘌呤分子, 我们对大部分基频的指认都与以前的研究工作相一致<sup>[2-8]</sup>. 图 2a 和 2b 分别是我们的理论模拟和实验观测的腺嘌呤分子的拉曼光谱. 基于标度量子力场方法, 我们在基频的归属上与 Giese 和 McNaughton 在 2002 年的归属取得了一致<sup>[8]</sup>.

计算得到的基频与在低温氩基质下得到的实验红外光谱相比<sup>[3]</sup>, 存在四个偏差超过  $10 \text{ cm}^{-1}$  的谱峰, 它们分别是与  $\text{NH}_2$  的剪式振动或者摇摆振动相关的谱峰, 实验频率为  $1633$ 、 $1599$ 、 $1229$  和  $1005 \text{ cm}^{-1}$ , 它们相应的理论计算标度频率分别是  $1623$ 、 $1579$ 、 $1219$  及  $990 \text{ cm}^{-1}$ . 我们认为其偏差主要是我们得到的 C6N10 键偏长引起理论上低估氮原子上孤对电

表 2 中性腺嘌呤以及质子化腺嘌呤的优化几何结构<sup>a</sup>

Table 2 Optimized geometries of neutral adenine and protonated adenine<sup>a</sup>

		$L(\text{N1}-\text{C2})$	$L(\text{C2}-\text{N3})$	$L(\text{N1}-\text{C6})$	$L(\text{C6}-\text{N10})$	$\theta(\text{N1C2N3})$	$\theta(\text{N1C6C5})$	$\theta(\text{C2N1C6})$	$D(\text{N1C6N10H14})$	$D(\text{N1C6N10H15})$
neutral adenine	calc.1 <sup>b</sup>	0.1338	0.1331	0.1339	0.1350	128.4	118.5	118.8	177.1	3.0
	calc.2 <sup>c</sup>	0.1339	0.1331	0.1348	0.1343	128.4	118.0	119.0	177.4	2.6
	expt. <sup>d</sup>	0.1338	0.1332	0.1349	0.1337	129.0	117.6	118.8		
protonated adenine	calc. <sup>e</sup>	0.1365	0.1300	0.1364	0.1320	124.4	113.8	124.0	179.8	0.1
	expt. <sup>e</sup>	0.1362	0.1306	0.1360	0.1322	125.5	114.3	123.2		

a) bond length in nm, bond angle and dihedral angle in degree; b) B3LYP/aug-cc-pVTZ; c) B3LYP/aug-cc-pVTZ combining the PCM model; d) from Ref. [28], and they are average values from 21 crystal structures of adenine; e) from Ref. [28], and they are average values from 13 crystal structures of protonated adenine.

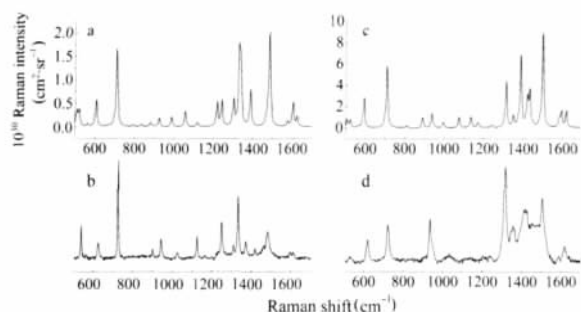


图2 腺嘌呤和质子化腺嘌呤分子的理论以及实验拉曼光谱

Fig.2 Calculated and experimental Raman spectra of adenine and protonated adenine molecules

- (a) calculated using B3LYP/aug-cc-pVTZ for adenine molecule;  
 (b) solid powder with excitation at 632.8 nm for adenine molecule;  
 (c) calculated using B3LYP/aug-cc-pVTZ and PCM model for protonated adenine molecule PIN9; (d) Raman spectrum of protonated adenine molecules dissolved in  $\text{HClO}_4$  ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) with excitation at 325.0 nm

子与苯环的共轭作用,从而引起的 $\text{NH}_2$ 剪式振动以及 $\text{NH}_2$ 摇摆振动的力常数偏低导致的.同时峰 $1612 \text{ cm}^{-1}$ (主要是由键 $\text{C}2\text{N}3$ 伸缩振动(PED:32)引起的)和 $802 \text{ cm}^{-1}$ (主要是由六元环扭转1(PED:45)以及五元环扭转1(PED:32)引起的)也与理论值( $1600$ 和 $813 \text{ cm}^{-1}$ )有一定的偏差,其余的谱峰均与实验吻合.

我们对于腺嘌呤在低温气相氩基质中红外光谱的指认与Nowak等<sup>[3]</sup>在1996年、Xue等<sup>[2]</sup>在2000年的指认进行比较,主要存在差别有如下五点:(1)我们认为实验得到的红外峰 $927 \text{ cm}^{-1}$ 主要是由五元环畸变I(PED:76)引起的,这与Xue等一致;而Nowak等认为其是由五元环畸变II、五元环畸变I以及 $\text{C}4\text{C}5$ 伸缩振动引起的.考虑到该分子的9-位氮以及7-位氮的同位素位移分别为 $7.7$ 和 $12.3 \text{ cm}^{-1}$ ,该频率的同位素位移与实验得到的同位素位移 $7.5$ 和 $12.5 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[3]</sup>相符,因此,将该峰的指认为五元环畸变I更为合理;(2)我们认为实验得到的红外峰 $655 \text{ cm}^{-1}$ 是由六元环扭转II(PED:62)贡献的,这与Xue等<sup>[2]</sup>的一致,而Nowak等<sup>[3]</sup>认为其是由六元环扭转I和六元环扭转II引起的;(3)实验得到的两个较强红外峰 $583$ 和 $591 \text{ cm}^{-1}$ ,Xue等<sup>[2]</sup>认为由基质效应<sup>[30]</sup>引起分裂的红外峰是由 $\text{NH}_2$ 扭转振动的基频,而我们并没有相应基频与之相对应,并且我们得到的由 $\text{NH}_2$ 扭转引起的振动峰红外强度非常弱,因此该谱峰产生的原因需要更进一步的研究来确认;(4)Xue等<sup>[2]</sup>认为实验得到的红外峰 $566 \text{ cm}^{-1}$ 是由 $\text{N}9\text{H}$ 面外弯曲以及六元环扭转引起的,而我们认为除以上之外,五元环扭转(PED:30)应更为重要;(5)基频峰 $522$ 和

$521 \text{ cm}^{-1}$ 的振动频率非常接近,我们将其指认为 $\text{N}9\text{H}$ 面外弯曲和六元环畸变II贡献,但二者相应PED值分别是39和62及40和34.我们将它们分别指认为红外谱峰 $513 \text{ cm}^{-1}$ 和拉曼谱峰 $536 \text{ cm}^{-1}$ ,这与Xue<sup>[2]</sup>和Nowak<sup>[3]</sup>等的指认均不一致.

### 2.3 质子化腺嘌呤的振动光谱

前人对腺嘌呤分子在酸性条件下可能存在的质子化结构进行了计算<sup>[27]</sup>,也有人从理论<sup>[1]</sup>和实验<sup>[9]</sup>方面对酸性介质中腺嘌呤分子振动光谱进行指认,但由于受当时理论计算水平限制,质子化腺嘌呤的振动分析仍有待改进.我们分析了5种质子化构型,并对能量最低的构型(PIN9)进行振动分析,结果如表3所示.

表3总结了利用振动分析所得到在 $500$ – $1600 \text{ cm}^{-1}$ 的31个基频及其势能分布.实验红外频率<sup>[11]</sup>和拉曼频率(图2(c、d))也列于表3中.比较频率变化可以发现质子化对 $1000 \text{ cm}^{-1}$ 以上的谱峰影响较大, $\text{N}1\text{H}$ 面内弯曲( $s_{29}$ )振动模式分散到该区域中的其中4个基频中,而且基频都发生了重新组合.但是质子化对 $1000 \text{ cm}^{-1}$ 以下的谱峰影响较小, $\text{N}1\text{H}$ 面外弯曲( $s_{34}$ )振动模式基频是 $721 \text{ cm}^{-1}$ .实验谱中与该振动模相对应的谱峰常被呼吸振动引起的很强的红外( $722 \text{ cm}^{-1}$ )和拉曼谱谱( $720 \text{ cm}^{-1}$ )所掩盖.以下是我们对得到的振动光谱进行分区归属.

在区域 $1700$ – $1550 \text{ cm}^{-1}$ 区域中理论上4个基频振动,实验得到的红外光谱中则发现了5个很强的红外峰.预测到有4个基频峰与其中的4个峰对应.而对于观测峰 $1650 \text{ cm}^{-1}$ ,文献<sup>[11]</sup>认为其是由构型P3N7的 $\text{N}7\text{H}$ 伸缩振动引起的,而我们通过振动分析P3N7构型预测到基频峰 $1657 \text{ cm}^{-1}$ 具有很强的红外活性,且其是由 $\text{C}5\text{C}6$ 、 $\text{C}6\text{N}10$ 伸缩振动引起的,因此我们确认酸性介质中有少量的其他构型(P3N7和P3N9)的存在<sup>[31]</sup>.而对于观测到的拉曼光谱而言,由于在稀的水溶液中对于拉曼光谱较低的分辨,在这个区间主要有 $1616$ 和 $1584 \text{ cm}^{-1}$ 两个基频峰,其中峰 $1616 \text{ cm}^{-1}$ 主要来自 $\text{CN}$ 键伸缩振动和 $\text{NH}_2$ 剪式振动,而峰 $1584 \text{ cm}^{-1}$ 是由 $\text{NH}_2$ 剪式振动以及 $\text{N}1\text{H}$ 面外弯曲引起的,与中性分子晶体的峰 $1596 \text{ cm}^{-1}$ 相比有一定的红移.

在该区域 $1550$ – $1300 \text{ cm}^{-1}$ 有7个基频振动,其中在实验得到的红外谱中观测到6个基频峰,而在实验拉曼光谱中仅观测到3个基频峰.拉曼观测峰 $1502 \text{ cm}^{-1}$ 是由 $\text{N}3\text{C}4$ 伸缩、 $\text{N}7\text{C}8$ 伸缩以及 $\text{C}8\text{H}$ 面内弯曲

表3 计算以及观察到的质子化腺嘌呤的振动频率及其指认

Table 3 Theoretical and experimental vibrational frequencies and assignments of protonated adenine

$\nu_{\text{IR}}^{\text{a}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{Raman}}^{\text{b}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{Theo}}^{\text{c}}/\text{cm}^{-1}$	$I^{\text{d}}/(\text{km}\cdot\text{mol}^{-1})$	$10^4 S_i^{\text{e}}/(\text{nm}^4\cdot\text{amu}^{-1})$	$\nu_{\text{scaled}}^{\text{f}}/\text{cm}^{-1}$	PED	Mode description <sup>g</sup>
–	–	3480	283.7	98.6	3329	s16(98)	NH <sub>2</sub> as str
–	–	3370	632.3	495.8	3224	s15(99)	NH <sub>2</sub> s str
–	–	3229	616.8	410.1	3098	s14(99)	NH str
–	–	3156	29.7	285.0	3053	s13(99)	CH str
–	–	3138	624.5	284.9	3013	s12(94)	CH str
–	–	3114	17.0	212.6	3000	s17(93)	NH str
1690	–	1691	1366.7	4.8	1682	s11(34),s5(32)	CN str
1634	1616	1628	237.0	67.1	1620	s2(23),s28(21),s6(16),s11(12)	CN str
1617	1584	1603	46.4	61.8	1595	s28(58),s29(14)	NH <sub>2</sub> sciss
1596	–	1592	17.5	29.6	1584	s3(19),s10(13),s2(11),s4(11),s24(10)	CN str
1512	1502	1506	50.4	355.9	1499	s4(26),s8(23),s25(17),s3(10)	CC str+CN str
1474	–	1454	92.5	12.7	1447	s11(19),s6(16),s29(15)	CN str+CH bend
1416	–	1440	35.5	119.7	1433	s8(25),s10(24),s3(16),s2+s4+s22(27)	CN str
–	–	1428	1.7	92.5	1421	s24(26),s1(23),s29(22),s5(16),s2(11)	CH bend+CN str
1396	–	1394	101.9	243.3	1387	s9(29),s26(21),s25(11),s2(10),s4(10)	CN str+NH bend
1359	1352	1359	53.9	34.4	1352	s24(34),s8(11),s2(10)	CH bend
1330	1313	1321	26.7	143.3	1314	s7(42),s6(11)	CN str
1226	–	1251	62.0	8.5	1244	s25(31),s8(19),s6(10)	CH bend+CN str
1172	–	1179	45.6	15.1	1173	s1(25),s27(18),s29(12)	CN str+NH <sub>2</sub> rock
1128	–	1143	12.0	28.3	1137	s1(21),s3(10),s10(10)	CN str
1066	–	1083	10.1	26.3	1077	s9(50),s26(33),s25(10)	CN str+NH bend
1004	–	1002	1.9	12.2	997	s27(52),s6(23),s1(8)	NH <sub>2</sub> rock
–	–	954	1.9	1.7	949	s31(92)	CH o-o-p
947	–	945	33.5	28.6	940	s21(70),s4(11)	ring-str
–	–	899	8.7	3.4	894	s32(109),s39(27)	NH o-o-p
902	–	897	37.8	17.7	892	s18(53),s20(13)	ring-str
812	–	817	10.0	3.4	813	s38(43),s35(40),s30(23),s36(14)	ring-tor
–	–	724	92.6	0.9	721	s34(63),s30(24),s35(14)	N <sup>+</sup> H o-o-p
722	720	713	13.7	89.7	709	s3(20),s4+s5+s6+s7+s10+s20+s21(48)	CN str
697	–	680	56.4	0.4	676	s39(48),s30+s34+s37(24)	ring-tor
646	–	650	46.3	0.2	647	s39(50),s30(28),s33(21)	ring-tor
622	616	621	148.9	0.2	618	s33(99),s38(46),s39(21)	N <sup>+</sup> H o-o-p
580	–	596	7.1	35.0	593	s22(39),s20(28),s5(22)	ring-str
566	–	568	2.4	2.1	565	s37(13),s33(12),s35(12)	ring-tor
530	526	528	27.0	7.7	525	s20(22),s23(20)	ring-str
–	–	513	13.3	0.2	510	s41(92)	NH <sub>2</sub> tor
509	503	511	1.2	7.7	508	s19(66)	ring-str
–	–	384	317.6	2.8	382	s42(107)	NH <sub>2</sub> o-o-p
–	–	286	0.2	0.1	284	s36(35),s40(30),s37(13),s34(10)	ring-tor
–	–	271	13.2	8.0	270	s23(62),s20(19)	ring-str
–	–	199	50.4	0.0	198	s40(53),s36(23),s37(11)	ring-tor
–	–	152	19.0	0.8	151	s37(64),s35(39),s36(18)	ring-tor

a) IR of protonated adenine in gas from Ref.[11]; b) Raman Shift of adenine in HClO<sub>4</sub> solution (pH=1) from Fig.2c; c) the calculated frequencies of vibrational spectrum; d) the calculated IR intensity; e) the calculated Raman scattering factor; f) the calculated frequencies of vibrational spectrum using the scaled quantum mechanical field (SQMF) procedure; g) abbreviations used: str, stretching; bend, bending; def, deformation; sciss, scissoring; rock, rocking; tor, torsion; o-o-p, out-of-plane; s, symmetric; as, antisymmetric.

振动引起的, 与中性腺嘌呤晶体的拉曼观测峰1481 cm<sup>-1</sup>相比有一定的蓝移. 观测峰1352 cm<sup>-1</sup>主要是由C8H面内弯曲和C8N7伸缩振动引起的, 与中性腺嘌

呤晶体的拉曼观测峰1470 cm<sup>-1</sup>相比发生显著的红移. 峰1313 cm<sup>-1</sup>主要是由C5N7和C6N1伸缩振动引起的, 与中性腺嘌呤晶体的拉曼观测峰1331 cm<sup>-1</sup>相

比有一定的红移. 同时我们发现该区域谱峰的相对强度与理论相差较大, 这是由于实验激发光能量 (325 nm) 很靠近质子化腺嘌呤的基态与第一激发态能差所产生的预共振效应造成的<sup>[31,32]</sup>.

在区域 1300–1000  $\text{cm}^{-1}$  有 4 个基频振动, 其中在红外谱中观测到 4 个红外基频峰, 但没有较强的拉曼谱峰与之对应. 值得注意的是在红外谱中 1290  $\text{cm}^{-1}$  峰属于很强的谱峰, 但在 P1N9 中没有相应的基频与之相对应. 但我们在对 P3N7 结构的振动分析得到了 1297  $\text{cm}^{-1}$  且具有较强的红外活性.

最后, 在区域 1000–500  $\text{cm}^{-1}$  有 16 个基频, 目前在红外光谱中观测到 12 个红外基频峰, 而在拉曼光谱中仅观测到 4 个拉曼基频峰. 在该区域的红外峰强度较弱, 且主要以面外振动模式居多. 图 2d 中拉曼谱峰 935  $\text{cm}^{-1}$  是来自溶液中的高氯酸根的全对称振动<sup>[24]</sup>, 它掩盖了由五元环畸变所引起的一个较弱的基频峰 940  $\text{cm}^{-1}$ . 拉曼谱峰 720  $\text{cm}^{-1}$  和红外谱峰 722  $\text{cm}^{-1}$  均来自环呼吸运动引起的, 它是中性条件下 722  $\text{cm}^{-1}$  峰红移形成的. 峰 617  $\text{cm}^{-1}$  对应于红外谱峰 622  $\text{cm}^{-1}$ , 其主要是由五元环畸变、六元环畸变和 C5C6 伸缩所贡献, 它对应于中性腺嘌呤分子的 623  $\text{cm}^{-1}$  峰.

### 3 结论

在 B3LYP/aug-cc-pVTZ 计算水平上研究了腺嘌呤分子的几何结构和振动光谱, 与实验得到的该分子的晶体结构数据取得了一致; 并基于标度量子力场方法对气相腺嘌呤分子在氩基质中的红外光谱以及腺嘌呤晶体拉曼光谱的部分振动峰进行了指认, 对个别谱峰给出了新的归属. 同时计算了腺嘌呤分子在酸性介质中可能存在的 5 种构型, 考虑溶剂化效应应用极化连续模型得到了其中能量最低的一种构型, 它是质子化发生在 N1 位的腺嘌呤离子. 用密度泛函方法, 预测了质子化腺嘌呤离子的能量最低构型的拉曼光谱, 与腺嘌呤分子在酸性溶液中的拉曼光谱取得了一致. 进一步针对最稳定构型进行振动基频分析, 指认了气相中质子化腺嘌呤的振动光谱. 计算结果也表明质子化腺嘌呤与中性腺嘌呤相比振动谱频率和强度均发生了明显变化.

### References

1 Florian, J. Proton transfer in hydrogen-bonded systems. New York: Plenum Press, 1992: 233–237

2 Xue, Y.; Xie, D. Q.; Yan, G. S. *Int. J. Quantum Chem.*, **2000**, **76**: 686

3 Nowak, M. J.; Lapinski, L.; Kwiatkowski, J. S.; Leszczynski, J. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 3527

4 Nowak, M. J.; Rostkowska, H.; Lapinski, L.; Kwiatkowski, J. S.; Leszczynski, J. *Spectrochim. Acta A*, **1994**, **50**: 1081

5 Stepanian, S. G.; Sheina, G. G.; Radchenko, E. D.; Blagoi, Y. P. *J. Mol. Struct.*, **1985**, **131**: 333

6 Nowak, M. J.; Lapinski, L.; Kwiatkowski, J. S.; Leszczynski, J. *Spectrochim. Acta A*, **1991**, **47**: 87

7 Wiórkiewicz-Kuczera, J.; Karplus, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, **112**: 5324

8 Giese, B.; McNaughton, D. J. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**: 101

9 Ivanova, B. B. *Spectrosc. Lett.*, **2005**, **38**: 635

10 Dkhissi, A.; Houben, L.; Adamowicz, L.; Maes, G. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **387**: 362

11 Majoube, M. *J. Raman Spectrosc.*, **1985**, **16**: 98

12 Pople, J. A.; Gordon, M. H.; Fox, D. J.; Raghavachari, K.; Curtiss, L. A. *J. Chem. Phys.*, **1989**, **90**: 5622

13 Curtiss, L. A.; Jones, C.; Trucks, G. W.; Raghavachari, K.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **93**: 2537

14 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 5648

15 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, **37**: 785

16 Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, **157**: 200

17 Woon, D. E.; Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 1358

18 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. Gaussian 03, Revision C.02. Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2004

19 Pulay, P.; Fogarasi, G.; Pang, F.; Boggs, J. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, **101**: 2550

20 Wu, D. Y.; Ren, B.; Jiang, Y. X.; Xu, X.; Tian, Z. Q. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, **106**: 9042

21 Wu, D. Y.; Liu, X. M.; Xu, Y. C. *J. Lightscattering*, **2006**, **4**: 323

22 Wu, D. Y.; Hayashi, M.; Tian, Z. Q.; Lin, S. H. *Spectrochim. Acta A*, **2004**, **60**: 137

23 Cui, L.; Wang, A.; Wu, D. Y.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**: 17618

24 Cui, L. Ph. D. Dissertation. Xiamen: Xiamen University, 2008 [崔丽. 博士学位论文. 厦门: 厦门大学, 2008]

25 Chenon, M. T.; Pugmire, R. J.; Grant, D. M.; Panzica, R. P.; Townsend, L. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, **97**: 4636

26 Eastman, J. W. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1969**, **73**: 407

27 Taylor, R.; Kennard, O. *J. Mol. Struct.*, **1982**, **78**: 1

28 Gu, J. D.; Jerzy, L. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, **103**: 2744

29 Brown, R. D.; Godfrey, P. D.; McNaughton, D.; Pierlot, A. P. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, **156**: 61

30 Spomer, J.; Hobza, D. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**: 3161

31 Marian, C.; Nolting, D.; Weinkauff, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, **7**: 3306

32 Nolting, D.; Weinkauff, R.; Hertel, I. V.; Schultz, T. *ChemPhysChem*, **2007**, **8**: 751