

Пловдивски университет "Паисий Хилендарски" Химически факултет катедра Физикохимия

Васил Борисов Делчев

ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВОДОРОДНИТЕ ВРЪЗКИ, ПРОТОННИЯ ПРЕНОС И РЕЛАКСАЦИОННИТЕ МЕХАНИЗМИ НА ВЪЗБУДЕНИТЕ СЪСТОЯНИЯ НА β-ДИКАРБОНИЛНИ И АРОМАТНИ БИООРГАНИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ



за придобиване на научната степен

"Доктор на химическите науки"

4. Природни науки, математика и информатика 4.2. Химически науки, Физикохимия (квантова химия)

Рецензенти: 1. проф. дхн Венелин Енчев

- 2. проф. дхн Иван Бангов
- 3. проф. д-р Аля Таджер

ПЛОВДИВ 2013

Hausensceneŭcmbs

za sourma u mopneturemo

Изказвам своята най-искрена благодарност на жена ми Гинка и дъщеря ми Божидара за проявеното търпение и обичта, с която ме даряват.

Сърдечно благодаря на моите родители, които ме научиха да се трудя.

Благодаря на колегите Ханс Микош (Технически университет - Виена) и Волфганг Домке (Технически университет – Мюнхен), затова че ме допуснаха до изследователските си групи и до всички необходими ресурси за провеждане на изследванията по дисертацията. Благодаря на проф. Петко Иванов (ИОХ с ЦФ) за достъпа до клъстера "МАДАРА", на който са проведени част от изчисленията.

Сърдечни благодарности на колегите от катедрата по Физикохимия на ПУ, които ме подкрепяха по трудния път на академичното израстване и за списването на настоящата дисертация.

Благодаря на колегите доц. д-р Пламен Пенчев (кат. Аналитична химия и компютърна химия), гл. ас. д-р Румяна Бакалска (кат. Органична химия) и хим. Неда Данова (кат. Аналитична химия и компютърна химия) за проведените експерименти и ценни съвети.

Благодаря на гл. ас. д-р Иван Щерев (УХТ), който е съпричастен с част от изследванията по дисертацията.

СЪДЪРЖАНИЕ

ВЪВЕДЕНИЕ	
І. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ИЗСЛЕДВАНИЯТА	3
II. КРАТЪК ПРЕГЛЕД НА СЪСТОЯНИЕТО НА ПРОБЛЕМА	5
II.1. Експериментални изследвания	5
II.1.1. Кристална и молекулна структура на изследваните съединения	5
II.1.2. Вибрационни и ЯМР спектрални изследвания на съединенията	7
II.1.3. Кето-енолна тавтомерия)
II.1.4. УВ инициирани процеси при β-дикарбонилите и цикличните спрегнати	
съединения 1	2
II.1.4.1. УВ, флуоресцентни и фосфоресцентни спектри на съединенията 1	3
II.1.4.2. Релаксационни времена на възбудените състояния 1	5
II.1.4.3. Фотоизомеризация 1	6
II.1.4.4. Фотоциклодимеризация 1	17
II.1.5. Влияние на разтворителя върху електронните преходи в базите	
на нуклеиновите киселини	20
II.2. Предхождащи теоретични изследвания на β-дикарбонилите и ароматните	
биомолекули, включени в дисертацията 2	23
II.2.1. Теоретични изследвания на β-дикарбонили 2	23
II.2.2. Теоретични изследвания на пиримидинови бази и барбитурати 2	24
II.2.3. Теоретични изследвания на пуринови бази и серотонин 2	27
II.2.4. Изчисления на възбудени състояния с отчитане на разтворителя 2	28
III. ПРОГРАМИ, МЕТОДИ И ПОДХОДИ, ИЗПОЛЗВАНИ В ДИСЕРТАЦИЯТА 3	31
III.1. Квантовохимични програми 3	31
III.2. Квантовохимични методи 3	31
III.3. Базисни функции	34
III.4. Подходи за изследване на реакционните механизми на възбудените	
състояния	35
III.5. Елементи на теоретичните изследвания 3	36
III.6. Локално охарактеризиране на коничните сечения	37
III.6.1. Изчисляване на адиабатните ППЕ на възбудените състояния около коничното	
сечение	38
III.6.2. Диабатизация на адиабатните ППЕ 3	39
III.7. Технически параметри на изчисленията 3	39
IV. РЕЗУЛТАТИ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ 4	11
IV.1. Реакционни механизми на малоналдехида и неговите производни 4	1
IV.1.1. Ротационни механизми на малоналдехида в основно състояние 4	1
IV.1.2. Ротационни механизми на тиомалоналдехида в основно състояние 4	12
IV.1.3. Кето-енолна тавтомерия на 3-оксопропаноил халогенидите в	
основно състояние	14
IV.1.4. Кето-енолна тавтомерия при β-цистеаминилмалоновата киселина 4	17
IV.1.5. Фотоциклодимеризация на енолната форма на малоналдехида 4	18
IV.2. Реакционни механизми на ацетилацетона	›4
IV.2.1. Ротационни механизми на ацетилацетона в основно състояние	، 4
IV.2.2. Фотохимично разкъсване на вътрешномолекулната водородна връзка в 	- /
ацетилацетона)6
IV.2.3. Водородно свързани комплекси на ацетилацетона с една молекула метанол 6	4ر

IV.2.4. Водородно свързани комплекси на ацетилацетона с две молекули
метанол
IV.2.5. Водородно свързани комплекси на ацетилацетона с повече от две молекули метанол
IV.3. Реакционни механизми на цитозина
IV.3.1. Вътрешномолекулен протонен пренос в цитозина
IV.3.2. Междумолекулен протонен пренос в цитозина, подпомогнат от вода и метанол
IV.3.3. Междумолекулен протонен пренос в комплекса на цитозина с вода през възбулени състояния
IV.3.4. Сравнително разглеждане на релаксационните механизми на цитозина и изоцитозина 83
IV 4 Реакционни механизми на упацила и произволни 97
IV.4.1 Вътрешномолекулен протонен пренос в урацияа 92
IV.4.2. Междумолекулен протонен пренос в урацила, подпомогнат от молекула
BOJA/METAHOJ.
възбудени състояния
IV.4.4. Сравнително разглеждане на реакционните пътища на възбудените състояния
на урацила и 4-пиримидинона 102
IV.4.5. Циклодимеризация на урацила до циклобутанов и оксетанов димер 110
IV.4.6. Тавтомери на уридина и дезоксиуридина и вътрешномолекулен протонен
пренос в тях
IV.5. Реакционни механизми на тимина
IV.5.1. Междумолекулен протонен пренос в тимина 122
IV.5.2. Междумолекулен протонен пренос в комплекса на тимина с вода през
Възоудени състояния
129 IV 6.1. Ва траница и аканизми на одроитуровата и 2-тиоодроитуровата киселина
129 IV 6.2. Маналичиски из NIL и OL видостивнос в барбитителество иностина
ту.о.2. Механизми на NH и OH дисоциация на оароитуровата киселина през
Възоудени състояния
IV 7. Резиционни механизми на гузница.
IV.7.1 Ватрениюмодекуден протоцен пренос в Бузнина.
IV.7.2 Механизми на безиали протонен пренос в Гуанина
из тартомерите на гузнина 11/1 – 11/
IV.7.3. Водородно свързани комплекси на гуанина с една молекула вода/
Метанол
IV./.4. Междумолекулен протонен пренос в гуанина, подпомогнат от вода, метанол и водороден пероксид
IV.8. Водородно свързани комплекси на серотонина в основно и възбудено
състояние 164
IV.8.1. Водородно свързани комплекси на серотонина с вода и водороден пероксид в основно състояние
IV.8.2. Възбудени състояния на водородно свързаните комплекси на серотонина 167
V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ
ПРИЛОЖЕНИЕ
ИЗПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА 211

Публикации, включени в дисертацията	224
Научни форуми, на които са представени части от изследванията в дисертацията	227
Цитирания на работите по дисертацията	229

СЪКРАЩЕНИЯ

използвани в текста на дисертацията

на български (език
<u>ии овли преки с</u> 4Пи	<u> 4-пиримилинон</u>
500V	5-флуороурация
Δ	Абсорбния
Л	Анетицанетон
АЦАЦ БИ	Барбитурова кисалица
	Варонтурова кисслина
	Вырешна конверсия
	Вырешномолекулен протонен пренос
	Порономичиство инсорино
дпк и/	Дезоксириоонуклеинова киселина
	Интеркомоинация
	Конично сечение
	Линеина интерполация на вътрешни координати
MMM	Междумолекулен протонен пренос
MU	
	з-Оксопронаноил халогениди
	повърхнина на потенциална енергия
	Преходно състояние
PHK	Риоонуклеинова киселина
PC	Релаксационно сканиране
ТЫК	Гиобароитурова киселина
IMA	Тиомалоналдехид
y ND	Урацил
УВ	Ултравиолетов
Φ	Фосфоресценция
ФЛ	Флуоресценция
ЦБД	Циклобутанови димери
ЦМК	β-цистеаминилмалонова киселина
ЦНС	Централна нервна система
на английски	език
BSSE	Basis-set superposition error
Cl	Conical intersection
CMA	Cyclodimer of malonaldehyde
CPU	Central processing unit
CT	Charge transfer (възбудено състояние)
GD	Gradient difference
DC	Derivative coupling
IPCM	Isodensity polarized continuum model
MeCN	ацетонитрил
PAW	Projector augmented wave
PCM	Polarized continuum model
PIDA	Photo-induced dissociation-association
SMA	Stacked malonaldehyde
SP	Single-point (изчисления)
R2PI	Resonant two-photon ionization
REMPI	Resonance-enhanced multiphoton ionization
ROKS	Restricted open-shell Kohn-Sham

въведение

Механизмът на една химична реакция представлява съвкупност от елементарни стадии, през които изходните вещества се превръщат в продукти на реакцията. Поетапното проследяване на стехиометричните промени на веществата представлява т. нар. *стехиометричен механизъм*. От друга страна, проследяването на природата на елементарните актове и изменението на енергията на веществата (включително и енергията на солватната обвивка, ако реакцията протича в разтвор) представлява т. нар. *вътрешен механизъм*. Изчислителната химия дава възможност за подробно изследване на двата механизма на реакциите, които в много от случаите е трудно или невъзможно да бъдат установени с наличните експериментални средства.

С развитието на изчислителната техника в последните години стана възможно провеждане на ефективни квантовохимични изчисления на високи теоретични нива. Принос в прогресивното развитие в тази област имат мощните линукс-клъстери и суперкомпютри, които позволяват провеждане на мултипроцесорни, паралелни изчисления на "големи" молекулни системи. Понятието "голяма" молекула е относително, тъй като неговото съдържание е функция на изчислителната мощност, която се използва.

Една актуална област на изчислителната химия е свързана с установяването на механизмите на тавтомерните процеси в биоорганичните молекули. Интересът към тези реакции е продиктуван от биологичните функции на съединенията, които се нарушават, ако съединението тавтомеризира до биологично "незначими" тавтомерни форми. Въпреки, че в последните години са публикувани огромен брой изследвания на тавтомерните механизми, все още съществуват неизяснени въпроси относно стехиометричния и/или вътрешния механизъм на реакциите. Те следва да бъдат ревизирани и еднозначно уточнени. Настоящата дисертация дава своя принос в тази насока.

В зависимост от броя на молекулите, които участват в тавтомерните процеси се разграничават два вида реакции: *вътрешномолекулен протонен пренос* (ВМПП) и *междумолекулен протонен пренос* (ММПП). Механизмът на вътрешномолекулен протонен пренос включва пренос на протон, най-често през пространството, между два протоноакцепторни центъра. Междумолекулният протонен пренос е подпомогнат от протни молекули, най-често вода. Механизмът включва обмен на протони между съединението и водата.

В последно време усилията са насочени към установяване на механизмите на тавтомерия през възбудени електронни състояния (фототавтомерия). Изследването на възбудените състояния на съединенията е предизвикателство за всеки изследовател, тъй като за разлика от основното състояние, възбудените състояния изискват в по-голяма степен идейно мислене и интуиция при установяване на конкретен механизъм. Освен това, изчислителното време, необходимо за изследване на възбудени състояния е многократно по-голямо, отколкото при изследванията в основно състояние.

Между дискутираните в научното пространство механизми на фототавтомерия на пиримидинови и пуринови производни е *PIDA* (photo-induced dissociation-association) механизмът [1,2]. Той представлява фотодисоциация на X-H връзка (X=N, O и др.) и последваща фотоасоциация на протона към друг протоно-акцепторен център в молекулата. Обикновено, фотодисоциацията на X-H връзките се осъществява през ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудени състояния и конични сечения S₀/S₁ [1]. През последните се извършва вътрешна конверсия S₁→S₀ до основно състояние. Следователно, намирането на конични сечения S₀/S₁ е важен елемент от изследването на механизма на една фотореакция.

Анализът на високата / ниската фотостабилност на органичните съединения е свързан с изследване на реакционните пътища на възбудените състояния, които водят, (без)бариерно, до

конични сечения S_0/S_1 . При пуриновите и пиримидиновите бази на нуклеиновите киселини тези конични сечения се достигат чрез деформация на ароматните пръстени. Изследванията в тази насока продължават, като се търсят нови конични сечения S_0/S_1 и реакционни координати, които водят до тях.

Интересен феномен е високата фотостабилност на базите на нуклеиновите киселини, сравнени с техни близки аналози. Очевидно, природата е "подбрала" най-устойчивите на УВ светлината органични молекули, за да "предотврати" някои нежелани мутагенни процеси в живите организми. Фотостабилните съединения намират широко приложение при разработване на УВ протектори и преобразуватели на УВ светлината в топлинна енергия.

Дисертацията показва как с помощта на изчислителната химия могат да се изследват механизми на реакции на органични молекули, които протичат в основно и възбудено електронно състояние. Голяма част от теоретичните изследванията се стремят да обяснят експериментални факти (фотостабилност, фототавтомерия и др.), които не биха могли да се анализират с помощта на наличните експериментални средства. Изследваните механизми в дисертацията допълват и разширяват научното знание за водородното свързване и тавтомерните механизми в интересни органични молекули. В тази връзка, дисертацията има принос към фундаменталните изследвания на механизми на реакции.

Резултатите, дискутирани в дисертацията обхващат повече от десетгодишен период на изследване. В хронологичен ред, механизмите на реакциите в основно състояние са изследвани първи, докато механизмите на реакциите във възбудено състояние продължават и днес.

І. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ИЗСЛЕДВАНИЯТА

Целта на настоящата дисертация е да се изследват теоретично механизмите на:

- i) протонен пренос в изолирани β-дикарбонили и барбитурати, както и във водородно свързаните комплекси на базите на нуклеиновите киселини;
- ii) дезактивация на възбудените състояния на нуклеобазите при деформация на ароматните пръстени и молекулния скелет на β-дикарбонилите, както и на конформациионите превръщания на някои нуклеозиди;
- iii) фотоциклодимеризация на β-дикарбонили и пиримидини през възбудени състояния;
- iv) дисоциация на N-H/O(S)-Н връзки в пиримидиновите производни през възбудени състояния.

Дисертацията цели също да изследва стабилността на водородно свързаните комплекси на съединенията с малки протни молекули като вода и/или нисши алкохоли.

Основни обекти и задачи:

<u>ОБЕКТИ:</u>

<u>β-дикарбонили:</u> (тио)малоналдехид, 3-оксопропаноил халогениди (ОПХ), β-цистеаминилмалонова киселина, ацетилацетон, (2-тио)барбитурова киселина (БК);

<u>ароматни биоорганични съединения</u>: цитозин (и изоцитозин), урацил (и 4-пиримидинон), (дезокси)уридин, тимин, гуанин, серотонин.

Общото при биоорганичните съединения, които разглеждаме е това, че в живите организми те са в голяма степен хидратирани. Дисертацията разглежда дискретните взаимодействия между съединенията и средата и дава оценка на стабилността на водородно свързаните комплекси от гледна точка на техните енергии на свързване. Общо свойство на съединенията (без серотонина) е, че те участват в тавтомерни процеси (вътрешно- и/или междумолекулни протонни преноси), чиито механизми са също обект на дисертацията.

По отношение на възбудените състояния, биоорганичните съединения, които са обекти на дисертацията се дезактивират предимно чрез вътрешна конверсия през съответните конични сечения. Дисертацията се стреми да обясни високата фотостабилност на тези съединения в сравнение с техни близки аналози и/или изомери и да предскаже реакционен път на възбудено състояние, който безизлъчвателно води до стабилизация на основното състояние.

<u>ЗАДАЧИ:</u>

1. Изследване на стабилността на енолните тавтомери на β-дикарбонилите, техните взаимни превръщания (ротации) в основно състояние, и механизмите на кето-енолна тавтомерия. Изчисляване на енергиите на *цис-транс* изомеризация.

<u>обекти</u> – (тио)малоналдехид, ацетилацетон, ОПХ, *β-цистеаминилмалонова киселина*.

2. Изследване на реакциите на вътрешномолекулен протонен пренос (тавтомерни процеси) в ароматните хетероциклични съединения в основно състояние с теорията на функционала на плътността. Намиране на преходните състояния и енергетичните бариери на реакциите в газова фаза.

<u>обекти</u> – цитозин, урацил, БК, гуанин.

3. Изучаване на стабилността на водородно свързаните комплекси на β-дикарбонили и ароматни биоорганични съединения с малки протни молекули като вода и/или нисши алкохоли (като метанол) с теорията на функционала на плътността. Изследване на механизмите на реакциите на междумолекулен протонен пренос.

<u>обекти</u> – ацетилацетон, цитозин, урацил, тимин, гуанин, серотонин.

4. Изследване, на CC2 теоретично ниво, на механизмите на фотохимично разкъсване на вътрешномолекулната водородна връзка в енолната форма на β -дикарбонилите през възбудени състояния. Анализ на вертикалните енергии на възбуждане на няколко равнинни ротамера и намиране на реакционни пътища на възбудените състояния, които безбариерно водят до конични сечения S_0/S_1 .

<u>обект</u> – ацетилацетон (моделно β-дикарбонилно съединение).

5. Изучаване на процесите на фотоциклодимеризация на β -дикарбонилите и пиримидините, които протичат през възбудени електронни състояния. Моделиране на адиабатните повърхнини на състоянията S₀ и S₁ и намиране на конични сечения S₀/S₁ (с CASSCF метода), които обясняват фотоциклодимеризационните процеси.

<u>обекти</u> – малоналдехид (моделен β-дикарбонил), урацил (моделна пиримидинова нуклеобаза).

6. Изследване на реакционните пътища на възбудените състояния (СС2 и CASSCF) на реакциите на деформация на ароматните пръстени в базите на нуклеиновите киселини и техните аналози/изомери. Оценка на фотостабилността на съединенията по вида на реакционните криви и вертикалните енергии на възбуждане. DFT изследване на конформационните трансформации в нуклеозидите през възбудени електронни състояния.

обекти – цитозин, урацил, тимин, гуанин, изоцитозин, 4-пиримидинон, (дезокси)уридин.

7. Изследване (DFT и CC2) на първия етап от PIDA механизма на пиримидиновите съединения, за да се изучат механизмите на фототавтомерия в тях. Сравнително разглеждане на съединенията производни / аналози.

обекти - цитозин, изоцитозин, урацил, тимин, 4-пиримидинон, (2-тио)БК, (дезокси)уридин.

Задачите от 1 до 3 разглеждат реакциите на изследваните обекти в основно електронно състояние (термични реакции), а задачите от 4 до 7 - реакциите във възбудени електронни състояния (фотореакции).

II. КРАТЪК ПРЕГЛЕД НА СЪСТОЯНИЕТО НА ПРОБЛЕМА

Дисертацията разглежда реакционните механизми в основно и възбудено състояние на някои β-дикарбонилни съединения и циклични ароматни системи. От групата на βдикарбонилните съединения са разгледани (тио)малоналдехидът, ОПХ, ЦМК и ацетилацетонът. Към цикличните ароматни системи спадат пиримидиновите бази на нуклеиновите киселини и техни производни/аналози, гуанина и серотонина. Обект на дисертацията са също барбитуровата (БК) и 2-тиобарбитуровата (ТБК) киселина.

II.1. Експериментални изследвания

II.1.1. Кристална и молекулна структура на изследваните съединения

Едни от най-изследваните представители на β-дикарбонилните съединения са малоналдехидът и ацетилацетонът. Ацетилацетонът е стабилен при стандартни условия и се използва като разтворител, докато малоналдехидът не съществува в свободно състояние при тези условия. Ацетилацетонът се използва в аналитичната химия като екстрахиращ агент [3], тъй като образува комплекси с голям брой метални йони [4-8]. В органичния синтез най-често се използва неговата амбидентна нуклеофилна реактивоспособност.

Интересът към β -дикарбонилните съединения е провокиран от способността им да стабилизират енолната си форма, благодарение на здравата вътрешномолекулна водородна връзка в нея. Ацетилацетонът е изследван от *Lowrey* [9] чрез електронна дифракция. Експериментът е показал, че при 105°C концентрацията на енолната форма е 66±5%. Здравата вътрешномолекулна водородна връзка в тази форма води до късо разстояние O....O = 2.381 Å. То е с 0.386 Å по-късо от същото в дикето формата.

Геометрията на енолната форма на малоналдехида е намерена експериментално [10] и е представена на фиг. II.1. Кристалографското изследване на *Camerman* [11] дава структурата на енолната форма на ацетилацетона – фиг. II.1.



Фиг. П.1. Експериментални структурни параметри на енолната форма на малоналдехида и ацетилацетона

Както се вижда от фигурата, вътрешномолекулните водородни връзки са къси, респективно – здрави [12-16]. Следователно, очакваме *цис-транс* изомеризацията на енолната форма да протича през значителни енергетични бариери.

Цитозинът е открит от *Kossel* през 1894, при хидролиза на тъкан от прасеца [17]. Структурата му е предположена през 1903 г., като през същата година той е лабораторно синтезиран. Цитозинът е пиримидинова база, която има амино група на четвърта позиция и карбонилна група на втора. В двойната спирала на ДНК амино оксо формата на цитозина се свързва чрез три Н-връзки с гуанина. Обаче, ако е налице имино оксо тавтомерът, то той се свързва с аденина, вместо с гуанина. Като следствие от това, се наблюдават мутации в живия организъм [18].

При анализ на кристалната структура на ДНК, *Spencer* [19] установява молекулната геометрия на цитозина, в която амино групата е спрегната с пиримидиновия пръстен. Съгласно изследванията на *Jeffrey* [20], чистият цитозин изкристализира из вода като монохидрат. а Пространствената група е P2₁/C, а параметрите на елементарната клетка на цитозин-монохидрата са: a=7.801 Å, b=9.844 Å, c=7.683 Å, α=γ=90° и β=99°42'. Цитозинът изкристализира из метанол в чист вид [20]. Очевидно, кристалната вода е свързана с цитозина посредством междумолекулни водородни връзки. Нещо повече, водната молекула свързва молекулите цитозин от две паралелни кристални плоскости и по този начин допринася за по-плътна опаковка на кристала.

Изоцитозинът е позиционен изомер на цитозина – в пиримидиновия пръстен, амино групата и кето групата са с разменени позиции. Изследването на кристалната структура на изоцитозина е дало сведение за наличието на два амино оксо тавтомера (1H и 3H), които са свързани чрез Н-връзки в паралелни мрежи [21,22]. Елементарната клетка на изоцитозина има пространствена група $P2_1/n$ и параметри a=8.745, b=11.412, β=94,79° [21,22]. Изоцитозинът кристализира като моноклинни кристали. Подробно описание и анализ на праховите рентгенограми на пиримидиновите и пуриновите бази е направено от *Clark* [23]. Посочените данни могат да се използват като справочни в научните изследвания.

Урацилът е производно на пиримидина с кето групи на втора и четвърта позиция. Рентгеноструктурният анализ на урацила, проведен от *Parry* [24], определя следните параметри на елементарната клетка: a = 11.82 Å, b = 12.35 Å, c = 3.62 Å, $\beta = 120^{\circ}$; и пространствена група P2₁/а. Урацилът кристализира като моноклинни кристали. В състава на елементарната клетка влизат само молекули на оксо урацила. Не е установено наличието на други тавтомерни форми. Молекулите на оксо урацила образуват водородни връзки помежду си с разстояния в интервала 2.81 - 3.28 Å между въглеродните, азотните и кислородните атоми от две паралелни молекули [24]. Експерименталното изследване е показало, че C=O групите участват в спрежение с пиримидиновия пръстен.

Тиминът може да се разглежда като алкилиран урацил - с метилова група на пета позиция. *Furberg* [25] предлага за първи път структурата на тимина, установена чрез рентгеноструктурен анализ. Тринадесет години по-късно *Ozeki* [26] използва същия експериментален метод, за да изследва в детайли възможността на тимина да участва във водородни връзки. Както урацила, тиминът образува здрави водородни връзки със съседни молекули от елементарната клетка, като по този начин се постига по-плътна опаковка на молекулите в кристала. Изследването дава следните параметрите на елемнентарната клетка на безводен моноклинен тимин: a= 12.87 Å, b=6.83 Å, c=6.70 Å, β =105° и пространствена група Р2₁/с. Установено е още, че атомите на тимина са незначително отклонени от молекулната равнина - средно с 0.010 Å.

Тиминът изкристализира от вода като моноклинен тимин-монохидрат. Кристалната и молекулната структура на този кристалохидрат е установена от *Gerdil* [27]. Установено е, че свързването на молекула вода към тимина води до структурни изменения в молекулата на тази нуклеобаза (някои от валентните връзки от ароматния пръстен се променят). Кислородният атом от едната карбонилна група образува водородна връзка с водороден атом от кристалната вода [27]. Променя се също междуплоскостното разстояние от 3.36 Å в безводния тимин до 3.40 Å в тимин-монохидрата [27]. Параметрите на елементарната клетка на тимин-монохидрата с пространствената група P2₁/с са: a=6.08 Å, b=27.86 Å, c=3.82 Å, β =94°19[°]. Както се вижда, тимин-монохидратът има почти удвоени стойности на параметрите а и с, а параметърът b е почти четири пъти по-голям. Ако се сравнят молекулите на тимина от две кристални плоскости се вижда, че те са разположени една над друга [27]. Това не е така в безводния тимин, където паралелните молекули се разминават частично [26]. Причината е кристалната вода, която образува водородни връзки с две паралелни молекули.

Гуанинът е пуриново производно с карбонилна група на шеста позиция и амино група на втора. Кристалната и молекулната структура на гуанин-монохидрата е определена от *Thewalt* и сътр. (фиг. П1 - приложение) [28]. Моноклинните кристали (пространствена група P2₁/n) на гуанин-монохидрата са получени чрез бавна кристализация при стайна температура от разтвор на гуанин в диметиламин и вода. Параметрите на елементарната клетка са: a=16.510 Å, b=11.277 Å, c=3.645 Å, и β = 96.8° [28]. Очевидно, оксо тавтомерът на гуанина образува в твърдо състояние водородно свързани комплекси с водата.

Барбитуровата киселина намира широко приложение в различни области на съвременната химия. Например, тя се използва като суровина за производство на багрила. В аналитичната химия БК се използва като реактив за качествено и количествено определяне на цианиди, хинони, метилдопа и лигнин. Производните на БК имат фармакологично приложение. Те са известни като *барбитурати*. Основните клинични приложения на барбитуратите са като успокоителни, приспивателни, упойки и обезболяващи вещества. БК има няколко тавтомерни форми. Познаването на механизмите на взаимно превръщане на тавтомерите на БК би помогнало за предотвратяване на нежелани тавтомерни превръщания и контрол на реакциите, в които съединението участва.

Кристалната структура на безводната БК е установена от *Bolton* [29]. Параметрите на кристалната решетка са съответно а=6.817, b=14.310, c=6.248, β =118°34', а пространствената група е P2₁/c. Данните от изследването показват, че в състава на кристала влиза предимно трикето формата на БК, с незначителен принос на някои цвитерйонни структури [29]. Кристалографското изследване на дихидрата на БК е показало пространствена симетрия на кристала Pn2₁a и параметри на елементарната клетка съответно а=12.74, b=6.24 и c=8.89 [30]. Отново само трикето тавтомерът на БК е установен в кристалната решетка като най-стабилен [30]. БК образува с водата здрави междумолекулни водородни връзки, например с карбонилните кислородни атоми те са съответно 2.84 и 2.77 Å [30].

Серотонинът (5-хидрокситриптаминът) е моноаминен невромедиатор, който изпълнява жизнено важни функции в човешкия организъм. Той се синтезира в серотонергичните неврони на централната нервна система и е отговорен за регулацията на гнева, агресията, съня, апетита и сексуалните желания при хората. Микроскопско изследване на кристалите на серотонина е извършено от *Rapport* в 1948 г. [31]. По-скорошни кристалографски изследвания разкриват структурата на комплексите на серотонина с различни рецептори и ензими [32]. Именно тези взаимодействия са свързани с биологичната функция на серотонина в живите организми.

II.1.2. Вибрационни и ЯМР спектрални изследвания на съединенията

Чрез анализ на инфрачервените спектри, *Powling* и *Bernstein* [33] установяват съдържанието на енолната и дикето формата в пари от ацетилацетон. Ивицата при 1725 cm⁻¹ е отнесена за C=O характеристичното трептене на дикето формата, докато тази при 1625 cm⁻¹ – за същото трептене в енолната форма [33]. Чрез изследване на температурната зависимост на интензитетите на тези ивици е намерена стойността на топлината на тавтомерия ΔH_{ras} = 8.38 kJ.mol⁻¹. Друго изследване на вибрационния спектър на ацетилацетона дава сигнали за симетричните и асиметричните валентни характеристични С=O трептения в дикето формата при 1712 cm⁻¹ и 1728 cm⁻¹ [34]. Ефектът на разтворителя върху позицията на ивиците на ацетилацетона е проследен от *Cohen* [35] в разтворители като *n*-пентан, ацетон, толуен, ди-*n*-бутилов етер, дихлорометан, смес от *n*-пентан и ди-*n*-бутилов етер, серовъглерод и етанол.

За целите на дисертацията са от значение експерименталните вибрационни спектри на съединенията в газова фаза или в инертна матрица, тъй като при тях не се отчита влиянието на средата. В таблица П1 (приложение) са сравнени експерименталните и теоретичните (LSD) вибрационни честоти на ацетилацетона в газова фаза [36,37]. Симетричното и асиметричното

валентно трептене на ацетилацетона в матрица от ксенон са намерени при 1735 cm⁻¹ и 1721 cm⁻¹. Валентното ОН трептене на енолната форма в газова фаза е намерено при около 2750 cm⁻¹ чрез сравняване на спектъра с този на деутериран ацетилацетон [36-38]. То е с 210 cm⁻¹ по-малко от същото трептене на малоналдехида [38-40]. Очевидно, вътрешномолекулната водородна връзка в двете съединения им различна енергия.

Експерименталният вибрационен спектър на малоналдехида е изследван в матрица от аргон и алкохол при температури 15-30 К [41]. За разлика от газова фаза, в алкохолна среда енолният протон е разположен несиметрично между двата кислородни атома. В капилярен слой, малоналдехидът показва широка ивица при 3200 сm⁻¹ [42], която е отнесена за ОН валентното трептене на енолната форма. В интервала 1800 - 400 сm⁻¹ има голям брой ивици с различен интензитет. Широката ивица при 1652 сm⁻¹ е отнесена за С=О валентното трептене на енола, а при 1715 и 1745 сm⁻¹ са регистрирани симетричните и асиметричните С=О трептения на дикарбонилната форма [42].

Химичните отмествания в протонните ЯМР спектри на енолните и дикето формите на голям брой β-дикарбонили са дадени в работите на *Burdett* [43,44]. На базата на ЯМР спектрите са намерени термодинамичните функции на тавтомерното равновесие за течен ацетилацетон. При 33°C техните стойности са: ΔF =-3.35±0.29 kJ.mol⁻¹, ΔH =-11.90±0.84 kJ.mol⁻¹, ΔS =-27.91±3.69 J.mol⁻¹K⁻¹ [44,45]. В газова фаза тези стойности са ΔF =-6.70 kJ.mol⁻¹, ΔH =-7.46 kJ.mol⁻¹, ΔS =-2.77 J.mol⁻¹K⁻¹ [46].

Чрез протонен ЯМР е изследвано кето-енолното равновесие на ацетилацетона в разтворители метанол и тетрахлорометан [47-49]. Установено е, че в метанол съдържанието на енолната форма е по-ниско, отколкото в тетрахлорометан. Измененията на свободните енергии на *Gibbs* на тавтомерните процеси в двата разтворителя са съответно -6.3 kJ.mol⁻¹ и -2.4 kJ.mol⁻¹. Поради наличието на здрава вътрешномолекулна водородна връзка, енолната форма на ацетилацетона се солватира в по-ниска степен от дикето формата [43,50]. Следователно, в полярни протни разтворители концентрацията на кето формата нараства, а в неполярни протни – намалява.

Изследвани са протонните ЯМР спектри на малоналдехида в различни разтворители [51]. Резултатите показват, че в хлороформ малоналдехидът съществува предимно като *цис*-енол. В метанол и 3,3-диметоксипропанал *цис*-енолът изомеризира до *транс*-енол. *Цис-транс* изомеризация на енолната форма в ацетон и диоксан не се наблюдава. Във водна среда малоналдехидът съществува като *транс*-енол [41].

Beyere и сътр. [52] са изследвали Раман спектрите на тимина и тимидина в различни разтворители, включително във водна среда с кисела, неутрална и алкална реакция. Анализът на спектрите е показал, че в разтворите не се наблюдава депротониране на тимина и неговия нуклеозид. Установени са корелационни зависимости между спектралните данни (позиция и интензитет на ивиците) и характеристиките на разтворите [52]. За съжаление, липсва информация за начините на водородно свързване на водата към молекулата на тимина или тимидина.

Вибрационните спектри на кето и енолните тавтомери на гуанина в газова фаза са изследвани от *Mons* [53]. Ивиците при 3460 cm⁻¹ и 3503 cm⁻¹ са отнесени за NH₂ валентно трептене на гуанина в кето формите N7H и N9H. Валентните N7/9H трептения на тези форми са регистрирани при 3504 cm⁻¹ и 3497 cm⁻¹. Валентните OH трептения на хидрокси тавтомерите N7H и N9H са при 3587 cm⁻¹ и 3590 cm⁻¹ [53].

В таблица П2 (приложение) са отнесени някои ивици от Раман спектъра на БК [54]. Валентните NH трептения дават слаби ивици при 3205 и 3100 cm⁻¹. Симетричните и асиметричните CH₂ валентни трептения са намерени при 2883 и 2921 cm⁻¹. Значително

интензивни са ивиците на валентните C=O трептения, регистрирани в интервала 1705-1760 cm⁻¹ [54].

II.1.3. Кето-енолна тавтомерия

Един от първите изследователи на кето-енолната тавтомерия е класикът на органичната химия *Бутлеров* [55]. За първи път в 1863 г. *Geuther* предлага структурата на енолната форма на ацетоцетовия естер [56], а след това *Frankland* [57,58] и *Wislicenus* [59] докладват структурата на кето формата на съединението.

След като *Laar* въвежда понятието "тавтомерия" [60, 61], *Claisen* [62], *Wislicenus* [63] и *Knorr* [64] разделят енолната и дикарбонилната форма на някои β-дикарбонили и показват, че съотношението между двете форми зависи от фактори като температура, разтворители и др. При еднакви външни условия концентрацията на тавтомерите е постоянна. Тази равновесна смес от тавтомери се нарича *алелотропна смес*. Съвременните дефиниции на тавтомерията и видовете тавтомерия са дадени и класифицирани в дисертацията на *Енчев* [65]. В същата работа е разгледан подробно въпросът за влиянието на разтворителите върху тавтомерното равновесие.

Към края на миналия век е изказано предположение, че тавтомерните превръщания протичат чрез йонизация на подвижен атом водород. Изхожда се от факта, че разтворителите с голяма йонизираща способност улесняват превръщането на тавтомерите един в друг [55,60,66]. Първият стадий на прототропното превръщане включва присъединяване на протон към карбонилния кислороден атом (киселинен катализ) или директно откъсване на подвижен водороден атом (основен катализ) [67]. Както се вижда, киселинността на кетона влияе пряко върху механизма на енолизация [68,69]. Очевидно, в общия случай, за да се извърши тавтомерия е необходима киселина или основа. Обаче, при β-дикарбонилните съединения кето-енолната тавтомерия протича без катализатор, поради голямата подвижност на водородните атоми, свързани за α-въглеродния атом.

При β-дикарбонилните съединения в равновесие се намират три форми: дикарбонилна, *цис*-енолна и *транс*-енолна [55,70].



Схема II.1. Тавтомери на β-дикарбонилните съединения

Равновесието между тези три форми зависи от "собствената им киселинност", респективно от заместителите R_1 , R_2 и R_3 , и от склонността им към солватация в дадения разтворител [55,71-73]. Анализът на протонните ЯМР спектри на някои фосфорни производни на β-дикарбонилите показва, че те съществуват в по-стабилната цис-енолна форма [74-77]. При тавтомеризация на иис-енолната форма до дикарбонилната форма (кетонизация) се извършва иис-транс изомеризация на молекулата [78]. Влиянието на разтворителите върху цис-транс изомеризацията на β-дикарбонилните съединения е изследвано от *Kabachnik* [79]. Налага се изводът (не е абсолютен), че в хидрофилни разтворители преобладава *транс*-енолната форма, т.е. тя се стабилизира при тези условия [79]. С други думи, в хидрофилни разтворители се разкъсва здравата вътрешномолекулна водородна връзка. Обяснение на този факт трябва да се търси на молекулно ниво в дискретните взаимодействия между молекулите на разтвореното вещество и разтворителя.

Константа на тавтомерното равновесие. Съдържанието на енолната форма в алелотропната смес обикновено се изразява в проценти. Равновесната константа на реакцията

енол β – дикарбонил

се дефинира чрез отношението на равновесните концентрации на енолната форма (Е) и на βдикарбонилната форма (К), т. е. [80]:

$$K_{TS} = \frac{[E]}{[K]} = \frac{E\%}{100\% - E\%}.$$

Величината K_{TS} се нарича константа на тавтомерното равновесие в дадения разтворител. Съществува връзка между константата на тавтомерното равновесие и константите на киселинност на енолната (K_{ES}) и кето формата (K_{KS}) и тя е [81]:

$$K_{TS} = \frac{K_{KS}}{K_{ES}}$$

В исторически план, първият метод за количествено определяне на енолната форма на βдикарбонили е бромометричен и е предложен от *Mayer* в 1911 г. [82,83]. Бромометричният метод се основава на факта, че енолната форма бързо реагира с брома, докато директно бромиране на дикарбонилната форма не се извършва. Титруването с бром е ефективно тогава, когато скоростта на бромиране е значително по-голяма от скоростта на енолизация на съединението. В последствие, бромометричният метод е усъвършенстван [84-91], дори са разработени методики за остатъчно титруване [84] и титруване при понижена температура [86].

За първи път в 1910 г. *Hantzsch* [92] предлага спектрални методи за изследване на кетоенолното равновесие. Важна роля в това направление играе вибрационната спектроскопия [93,94], която е използвана за количествено определяне на тавтомерните форми на алифатните βдикарбонили в разтвори [33,80,93-97]. Както вече стана ясно, успешно се прилага ЯМР спектроскопията [98] за изследване на пространствения строеж на тавтомерите, тяхното количество, и механизмите на взаимното им превръщане [43,44,80,99]. С помощта на вибрационна и ЯМР спектроскопия е установено, че концентрацията на енолната форма на ацетилацетона в течна фаза е по-ниска, от тази в газова фаза [9,33,100,101].

Освен спектроскопски методи, за изучаване на тавтомерното равновесие при βдикарбонилните съединения се използват също други физикохимични методи като рефрактометрия [102-104], полярография [105] и поляриметрия [106]. Понеже те не тангират с експерименталните методи, които са използвани за сравнение в дисертацията, то подробни резултати от тях няма да бъдат дискутирани в изложението.

В таблица II.1 е дадено процентното съдържание на енолната форма на ацетилацетона, намерено при различни условия.

иолици 11.1. процентно с во вржиние на енолнити д	юрми	
експеримент	%	лит.
електронна дифракция, 105°С	66±5	[9]
ЯМР, 100°С, течна фаза	65	[33,101]
ЯМР, 33±2°С	81	[43]
ЯМР, тетрахлорометан	93	[47]
ЯМР, метанол	73	[47,48]
вибрационна спектроскопия, 100°С, газова фаза	90	[100]
във вода	16	[107,108]
титруване с ICl	79.7	[85]
в метанол	72	[109]
в хептан	92	[109]

Таблица II.1. Процентно съдържание на енолната форма

Съгласно модела на молекулата на ДНК, предложен от *Watson* и *Crick* [110,111], амино оксо цитозинът и оксо тиминът се свързват, чрез водородни връзки, с комплементарната пуринова база. С други думи, те са "биологично значимите" тавтомери на двете съединения. Теоретично, съединенията имат голям брой други тавтомери [112-114], като в повечето случаи механизмите на тавтомерните превръщания не са добре изследвани.

Рентгеноструктурният анализ [20-22] и други експериментални изследвания на цитозина дават сведение за наличието на два стабилни тавтомера. Това са амино оксо и амино хидрокси формите (схема II.2) [112-114].



Схема И.2. Стабилни тавтомерни форми на цитозина

Във воден разтвор е наличен амино оксо тавтомерът [115-120], въпреки че съществуват експериментални сведения за имино оксо тавтомера [121,122]. Нещо повече, *Topal* и *Fresco* [123] установяват, че равновесната константа на тавтомерното превръщане амино \leftrightarrow имино цитозин е $10^{-4} - 10^{-5}$, като равновесието е напълно достижимо при синтеза на нуклеиновите киселини в клетката [124]. Амино хидрокси тавтомерът не би могъл да се образува в нуклеиновите киселини, тъй като в тях липсва водороден атом, свързан за N₁, а вместо него е налице (дезокси)рибозен остатък.

ЯМР [125], УВ [126-134], вибрационни [135-140] спектралните изследвания на урацила разкриват, че оксо тавтомерът преообладава в газова фаза, разтворители и твърдо състояние. Както се вижда, спектралните изследвания потвърждават рентгеноструктурния експеримент [24]. Не са открити други тавтомерни форми на урацила в разтворители и газова фаза. Дори и при високи температури (~200°С) дикето формите на урацила и тимина запазват своята стабилност [133].

При някои производни на урацила се наблюдава миграцията на протон (тавтомерия) и образуване на други тавтомери [141]. Обаче, конкретни механизми на тези превръщания не са предложени.

Изследванията на *Piuzzi* и *Mons* [53,142] (R2PI и LIF, UV-IR) дават сведение за наличие на няколко тавтомерни форми на гуанина. Установено е, че хидрокси и N9/7H тавтомерите имат близко разположени абсорбционни максимуми на $\pi \rightarrow \pi^*$ преходите. Експерименталното изследване на *Nir* и сътр. [143] разкрива наличие на N9H хидрокси тавтомера на гуанина в газова фаза. Нещо повече, предложен е REMPI спектърът на този тавтомер. Обаче, не е обяснен механизмът на оксо-хидрокси тавтомерия и това дали тя се извършва в основно или възбудено електронно състояние.

Piuzzi [142] предлага вибронен спектър на някои водородно свързани комплекси на гуанина с вода. Не е предложена, обаче структура на тези комплекси, както липсва информация за стабилността им от гледна точка на мястото на водородно свързване на молекулата вода към молекулата на гуанина.

Барбитуровата киселина показва слаба енолизираща способност, но доста висока СНкиселинност. Обаче, алкилираните производни на БК по метиленовата група имат по-висока енолизираща способност и СН-киселинност [80,144,145]. Тази тенденция се вижда от таблица II.2, където са сравнени чистата БК и 5-метилБК

[<mark>80</mark>]					
съедин	ение	разтворител	рК _{КS}	pK _{ES}	съдържание на енола, %
БК	[146]	вода	4.03	2.73	4.8
	[144,145]	50% етанол	4.12	3.33	14.0
5-мети.	лБК [144,145]	вода	3.23	2.35	11.7
	[144,145]	50% етанол	3.69	3.18	24.5

Таблица II.2. Киселинност и съдържание на енолната форма на БК и 5-метилБК

II.1.4. УВ инициирани процеси при β-дикарбонилите и цикличните спрегнати съединения

Фотоинициираните процеси са изиграли съществена роля в развитието на живота на Земята. В своята знаменита работа *Miller* описва синтеза на първите органични съединения в ранната хидросфера [147]. Експериментът наподобява първичните условия на Земята, като включва и волтова дъга (модел на Слънцето). Емитираното УВ лъчение способства за фотодисоциацията на атмосферните газове, превръщайки ги в реактивоспособни частици.

Известно е, че ДНК абсорбира светлина около 260 nm, което я превръща в "първичен" хромофор в живите организми. Абсорбционният спектър на ДНК е следствие от електронно възбуждане на азотните бази в нея [148,149]. Фотостабилността на тези бази предпазва нуклеиновите киселини от вредното въздействие на УВ светлината [148-153]. Ето защо, от фотохимична гледна точка, базите на нуклеиновите киселини (НК) се явяват оптимални структурни единица за превенция на генетичния код [154].

Електронните преходи в молекулите се осъществяват чрез поглъщане или излъчване на фотони от ултравиолетовата и видимата област на електромагнитния спектър [155]. На фиг. II.2 е представена диаграмата на *Jablonski* (1935 г.), която показва възможните преходи в молекулите [156].



Фиг. II.2. Диаграма на Jablonski

Основното синглетно електронно състояние е означено с S_0 . С S_1 и S_2 са означени първото и второто синглетно възбудено състояние, а с T_1 и T_2 – първото и второто възбудено триплетно състояние. Преходите от вида $S_0 \rightarrow S_i$ (i=1,2) се извършват без промяна на електронния спин, а преходите $S_0 \rightarrow T_i$ (i=1,2) са съпроводени със спинова промяна.

При процеса абсорбция на фотон (А) молекулата се възбужда. Дезактивацията на възбуденото синглетно състояние до основно състояние се извършва излъчвателно чрез флуоресценция (ФЛ) или безизлъчвателно чрез вътрешна конверсия (ВК). Последният процес обикновено протича през конични сечения S₀/S₁. Ако е налице преход от по-високо вибрационно състояние на по-ниско в рамките на едно електронно състояние, преходът се нарича

вибрационна релаксация (ВР). Интеркомбинацията (ИК) е безизлъчвателен процес, свързан с промяна на спиновата мултиплетност на системата (например $T_1 \rightarrow S_0$). Обикновено, тези процеси са забранени, но *El-Sayed* [157] показва, че те могат да протекат със задоволителна вероятност при значителни стойности на елементите от матрицата на спин-орбитално взаимодействие. Процесът на преминаване от триплетно на синглетно състояние с излъчване на фотон се нарича фосфоресценция (Ф).

Възбудените състояния са с много кратко време на живот, следователно те са нестабилни и се дезактивират до основното състояние S_0 по някои от гореспоменатите механизми [158]. Ако единственият механизъм на дезактивация на S_1 до основното състояние S_0 е флуоресцентен преход, то излъчвателното време на живот на S_1 се намира по уравнението

$$\tau_{\rm r} = \frac{1}{k_{\rm F}},$$

където k_F – скоростна константа на флуоресцентния преход.

За много органични съединения в разтвор се спазва правилото на *Вавилов*, съгласно което флуоресцентният квантов добив Q_F не зависи от дължината на вълната на възбуждащото лъчение [159]. Ако наред с флуоресценцията се извършват и процеси на безизлъчвателна дезактивация със скоростни константи k_{NR}, то флуоресцентният квантов добив се изчислява по израза [160]

$$Q_F = \frac{k_F}{k_F + \sum k_{NR}}.$$

Между вероятността за емисия и моларната абсорбируемост є съществува връзка, която се изразява по уравнението на *Bowen* и *Wokes* [161]:

$$\tau_{\rm r}^{-1} = 2900.{\rm n}^2.{\rm v}_{\rm o}^2.{\rm edv}$$
,

където: n – коефициент на пречупване на разтворителя, v_0 - максимум на най-дълговълновата абсорбционна ивица, ограничена от честотите v_1 и v_2 . За голямата част от органичните луминофори това уравнение се опростява до

$$\tau_r^{-1} \approx 10^4 . \varepsilon_{max}$$

Естественото време на живот на възбуденото състояние (τ) се намира по уравнението:

$$\tau = Q_F \cdot \tau_r$$

През 1950 г. американският спектроскопист *Kasha* [162-164] постулира правило, според което емисията на фотон (ФЛ) до основното състояние става преимуществено от нулевото вибрационно ниво на най-ниското по енергия възбудено електронно състояние. Това правило и правилото на *Вавилов* се базират на предположението, че скоростните константи на процесите на безизлъчвателна дезактивация до нулевото вибрационно ниво на S₁ са няколко порядъка повисоки от скоростните константи на другите фотофизични процеси през високо лежащите възбудени състояния. Вътрешната конверсия от нулевото вибрационно ниво на S₁ до високо лежащите вибрационни нива на S₀ е значително по-бавен процес (10⁻⁶ s).

II.1.4.1. УВ, флуоресцентни и фосфоресцентни спектри на съединенията

Николов [158] е изследвал абсорбционните спектри на поредица от β -дикарбонилни съединения в разтворител циклохексан (10⁻⁴ mol.l⁻¹). УВ абсорбционните максимуми и моларната абсорбириумости на избрани примери са както следва (схема II.1 – *цис*-енол):

<u>R</u> 2	<u>R</u> ₃	<u>λ (nm)</u>	$\underline{\epsilon}.10^{-4}$
CH ₃	CH ₃	273	1.09
CH ₃	C_6H_5	305	1.82
C_6H_5	C_6H_5	338	2.45

Данните показват, че с увеличаване на броя на атомите в спрегнатата система се предизвиква батохромен ефект на абсорбционния максимум на *цис*-енолната форма.

Някои β-дикарбонилни съединения в разтворители като циклохексан образуват димерни системи [158,165,166]. Експериментално са установени линейни корелации за процесите на димеризация и спектралните величини (абсорбция, моларната абсорбируемост и др.), но не е предложен конкретен механизъм [158].

Във воден разтвор цитозинът показва абсорбционни максимуми при 4.66 eV (266 nm) и 6.29 (197 nm) [151,167,168-173]. Абсорбционните максимуми, съответстващи на ${}^{1}n \rightarrow \pi^{*}$ преходите са регистрирани при 5.39 eV (230 nm) и 5.85 eV (212 nm).

УВ абсорбционният спектър на урацила в газова фаза показва максимуми при 244 nm (5.08 eV) и 259 nm (4.79 eV) съответно [174]. Те са отнесени за $\pi \rightarrow \pi^*$ електронните преходи на съединението. Във воден разтвор абсорбционните максимуми са при 4.77, 6.05, и 6.89 eV (260, 205, и 180 nm) [154,167,175]. В УВ спектъра на тимина първият и третият максимум са слабо синьо отместени.

Експериментално изследване (REMPI) на водородно свързаните комплекси на тимина с вода разкрива, че с нарастване броя на водородно свързаните молекули вода към тимина сигналите в REMPI спектъра се изменят съществено и закономерно [176]. Обяснение на този експериментален факт, на молекулно ниво, не е дадено.

4-Пиримидинонът (4Пи) е близък аналог на урацила, в който липсва карбонилната група на втора позиция. Обаче, съединението притежава една C=N връзка в пръстена си, която предполага деформация чрез усукване около нея (виж по-долу). Вероятно това се извършва през възбудено електронно състояние и води до конично сечение S_0/S_1 . УВ спектърът на 4Пи в газова матрица показва абсорбционен максимум при 4.51 eV (275 nm) [177]. Тази голяма разлика между абсорбционните максимуми на урацила и 4Пи подсказва различна фотофизика на двете съединения, по отношение на механизмите на дезактивация.

Уридинът е нуклеозид на урацила, в чийто УВ спектър има абсорбционен максимум при 4.77 eV (260 nm) [178]. Този максимум е отнесен за оксо формата на урацила, включен в състава на нуклеозида. Този извод е съмнителен, като се има в предвид абсорбционния максимум на оксо урацила, който е при 5.08 eV (244 nm). Обясненията са две: или рибозният остатък оказва съществено влияние на π -електронната плътност в урацила (спорен момент) или оксо тавтомерът на урацила в уридина е неправилно идентифициран.

В абсорбционния спектър на гуанина са наблюдавани пет абсорбицонни максимума (в различна среда) [179]. Първият и вторият максимум са при 4.51 eV (275 nm) и 4.96 eV (250 nm), като интнзитетът на втория максимум е по-голям от този на първия [180-182]. Третият максимум при 5.51 eV (225 nm) е с много нисък интензитет и се наблюдава най-вече при протониране на гуанина в кисела среда [180]. Четвъртият и петият максимум са разположени при 6.08 eV (204 nm) и 6.59 eV (188 nm) и имат голям интензитет [151,180-182]. Възбудените ¹ nπ^{*} електронни състояния са идентифицирани от *Clark* [181] с максимуми при 5.21, 6.32 и 7.08 eV (238, 196 и 175 nm). R2PI спектрите показват максимуми за тавтомерите на гуанина енол-N9H-*mpaнc*, кето-N7H-имино и енол-N7H при 4.31, 4.20, 4.12 и 4.07 eV съответно [183,184].

УВ абсорбционният спектър на БК е изследван в различни среди [185]. Ивицата при 256 nm е много слабо интензивна в кисела среда и метанол ($\varepsilon = 740 - 1100$). Нейният интензитет се повишава при високо pH (ε от 20 000 до 30 000, при pH 7). При ниски стойности на pH (10 M HCl) абсорбционният максимум търпи червено отместване до 262 nm ($\varepsilon = 3400$). В този случай БК е протонирана и участва в равновесие между равнинни и неравнинни форми. Доказано е, че протонирането става по кислородните атоми [185]. При неутрално pH, БК показва средна по интензитет ивица при 223 nm. Енолната форма на БК се характеризира с интензивно

поглъщане в областта 250-260 nm с $\lambda_{\text{макс}} = 259$ nm. В анионна форма, БК показва абсорбционен максимум във вода при 258 nm [80].

При замяна на кислородния атом на втора позиция със серен атом се получава 2тиобарбитуровата киселина (ТБК). В разтворител метанол ТБК показва интензивен максимум при 283 nm с рамо при 265 nm [186]. Наблюдават се също ниско интензивни ивици при 244 eV и 227 eV. Тези данни и анализът на вибрационния спектър на ТБК показват, че съединението съществува като кето и хидрокси тавтомери [186,187]. Наличието на последния тавтомер в твърдофазна ТБК е потвърдено също от *Goel* [188]. В полярни разтворители енолният тавтомер е доминиращ.

Водният разтвор на серотонина (рН=7) показва абсорбционен и флуоресцентен максимум в ултравиолетовата част на електромагнитния спектър - при 295 nm и 330 nm съответно [189]. В силно кисела среда флуоресцентен максимум се наблюдава във видимата част на спектъра при 550 nm [190]. Този сигнал се използва често за флуориметрично определяне на серотонин. Голямото Стоксово отместване показва, че серотонинът се протонира по-лесно (и в по-голяма степен) във възбудено състояние, отколкото в основно състояние. Разумно обяснение на този факт все още не е дадено, въпреки че механизмът на протониране е частично загатнат в работата на *Chen* [191].

II.1.4.2. Релаксационни времена на възбудените състояния

За първи път Daniels и съавт. [152] съобщават за флуоресцентни процеси в базите на ДНК. Едно от първите експериментални изследвания на възбудените състояния на базите на НК и тяхната дезактивация в fs-област е извършено от Kang [192,193] при използване на източник на възбуждане с λ_{max} =267 nm. Много кратки времена на живот (τ) на възбудените състояния (~ 1 ps) са намерени за аденина и неговите N-метилирани производни (7-метил-аденин и 9-метиладенин) [192,193].

Механизмите на деактивация на възбудените бази на нуклеиновите киселини са изследвани експериментално с помощта на спектрални методи [142,143,151-153,194-202]. Водните разтвори на нуклеобазите при стайна температура показват *ps*-релаксация на възбудените състояния до основно състояние. Намерени са ниски флуоресцентни и фосфоресцентни квантови добиви [154]. Следователно, дезактивацията се осъществява предимно чрез вътрешна конверсия през съответните конични сечения S₀/S₁.

Canuel и сътр. [203] са изучили експериментално динамиката на релаксационните процеси на възбудените състояния на нуклеобазите в газова фаза. Изследванията показват, че четирите бази имат кратки релаксационни времена. Техните стойности, с относителна неопределеност 10 %, са дадени в таблица II.3.

Таблица 11.3.	. Релаксационни в	зремена на баз	ите на НК в а	газова фаза	(τ) [203]
	аденин	цитозин	гуанин	тимин	урацил
τ (fs)	100	160	148	105	130
$\tau (ps)$	1.10	1.86	0.36	5.12	1.05

Ganuma un IIII a agaga da aga (a) [202]

Данните са потвърдени също и от други автори [204,205]. Те предполагат също ниски квантови добиви на изолираните нуклеобази в газова фаза [151,152,206,207]. Директно възбуждане до ниско лежащото ¹nπ^{*} възбудено състояние не трябва да се наблюдава в газова фаза. Това състояние, наречено "тъмно", би могло да се насели чрез вътрешна конверсия на π^* възбуденото състояние [208].

Не и съавт. [176] докладват релаксационните времена на тимина и водния му димерен комплекс в газова фаза. Намерените стойности в *ns*-времева област са съответно 22 ns и 12 ns. Очевидно, свързването на молекула вода към тимина води до значително удължаване на релаксационното време. Не е обяснено на какво се дължи този експериментален факт.

Флуоресцентният спектър на серотонина в биологични системи е изследван от *Bisby* [209,210]. Установеният флуоресцентен квантов добив и флуоресцентно време на живот са съответно 0.3 и 3.8 ns [209]. Изследванията са помогнали за разработване на методика за ефективно определяне на ниски концентрации на серотонин в биологични системи [210].

II.1.4.3. Фотоизомеризация

Trivella и сътр. [211] са облъчили проби от малоналдехид и ацетилацетон с живачна лампа. Анализът на VB и вибрационните спектрите на фотопродуктите показва, че VB светлината предизвиква *цис-транс* изомеризация (ротация по C=C двойната връзка) на енолната форма на съединенията, т. е. разкъсване на здравата вътрешномолекулна водородна връзка. При по-продължително облъчване броят на енолните конформери в крайната фотосмес нараства [211]. В същата година, *Chen* и сътр. [212] установяват, че ротацията около C=C двойната връзка в енолната форма на ацетилацетона протича със значително по-висока скорост във възбудено състояние, отколкото в основно състояние. *Nagashima* и сътр. [213] успяват да идентифицират някои от *транс*-изомерите на енолната форма на ацетилацетона, които се получават при УВ облъчване с λ >280 nm (съгласно вибрационните спектри, снети в матрица от аргон при ниска температура). При облъчване с електромагнитно лъчение с по-къса дължина на вълната се наблюдава акумулиране на дикето формата. За жалост, в тези експериментални работи не са коментирани механизмите на фотоизомеризационните процеси.

При облъчване на пиримидинови производни с УВ светлина е възможно получаване на Дюарови форми. Такива процеси са наблюдавани в алкохолните разтвори на някои алкилирани 4-пиримидинони [214-218]. Първоначално е предположено, че тези форми се получават термично при взаимодействие на крайните фотопродукти с разтворителя [219]. Дюаровите изомери изкристализират из амонячно-етерен разтвор [214].

Директното образуване на Дюарови форми при УВ облъчване на пиримидинони е наблюдавано от *Lapinski* и сътр. [220-225]. Нещо повече, те предлагат вибрационния спектър на Дюаровата форма на 3-метил-4(3H)-пиримидинона. Успоредно с тази фотореакция протичат още две конкурентни реакции. *Lapinski* предлага обща схема на тези процеси при 4-пиримидиноните [222,220] – схема II.3. При продължително облъчване сигналите на Дюаровата и кетеновата структура изчезват както и сигналите за оксо формата на пиримидиноните (реагент). Появяват се сигнали за хидрокси тавтомери. С други думи, оксо-хидрокси фототавтомерията на пиримидиноните протича количествено при продължително облъчване с УВ светлина. Очевидно, тя се извършва през възбудени състояния, чиято вероятност за населване е ниска, например¹πσ^{*} възбудените състояния.

Въпреки, че са идентифицирани, Дюаровите форми са нестабилни и се получават в хода на облъчването в минимални количества. Предполага се, че фотореакцията протича през ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудени състояния [220], но конкретни механизми и реакционни пътища не са дискутирани.

Отварянето на ароматния пръстен при УВ облъчване (в ниско температурна матрица) е наблюдавано също за някои 2,4-циклохексадиенони [226-228], α-пирони [229-231], 2(1H)-пиридинон [223], и 3(2H)-пиридазинон [224].

Редица изследвания показват, че при електронно възбуждане съединенията по-лесно отделят или приемат протони [233,234,282]. Въпреки че са известни някои общи закономерности на реакциите на кето-енолна фототавтомерия, все още изследването на тези механизми е предизвикателство за експериментатори и теоретици. Причината е в характера на изследванията – възбудените състояния са с кратки времена на живот, освен това са доста на брой. Обикновено се знае, че една реакция на ВМПП във възбудено състояние се извършва, ако донорният и

акцепторният център са близко разположени и образуват водородна връзка в основно състояние [65]. Съвременните тенденции при изследванията на фототавтомерията са свързани с използване на комбинация от експериментални и квантовохимични изследвания [235-237], с цел еднозначно определяне на даден механизъм.



Схема II.3. Схема на фотореакции на някои 4-пиримидинони, предложена от Lapinski [220]

Серия от разтвори на β-кетоестери в алифатни въглеводородни са облъчени с УВ светлина (254 nm и 313 nm). В резултат се наблюдава разкъсване на здравата вътрешномолекулна водородна връзка и образуване на дикето формата [238,239]. Като конкурентна реакция, с по-висока скорост, протича *цис-транс* изомеризацията на енола. В присъствие на триетиламин тази реакция се потиска и реакцията на кетонизация протича приоритетно [238]

II.1.4.4. Фотоциклодимеризация

Друг вид фотопроцеси, които протичат при облъчване на β-дикарбонилните съединения и пиримидиновите производни с УВ светлина са циклодимеризационните реакции. При тях найчесто се образуват четиричленни пръстени, свързващи двата мономера. В някои случаи обаче се наблюдава образуването на циклодимери с петчленни пръстени, например при ацетилацетона [240].

Класификация на фотореакциите при нуклеобазите в зависимост от дължината на вълната на УВ светлината е направена от *Cadet* [241] – схема П1 (приложение). Видно е, че циклодимеризационните процеси между нуклеобазите се наблюдава при облъчване с УВ лъчение с къса дължина на вълната. Твърди се, че пиримидиновите циклодимери предизвикват смърт на клетката и рак на кожата [242,243].



цис-син транс-син цис-анти транс-анти Схема II.4. Циклобутанови димери на пиримидиновите бази на нуклеиновите киселини [244]

Теоретично, фотоциклодимеризацията на пиримидиновите бази може да доведе до образуване на четири циклобутанови димера (ЦБД) като възможни фотопродукти – схема II.4 [244,245]: *цис-син, цис-анти, транс-син, транс-анти.* Експерименталните изследвания показват (ЯМР, хроматография и др.), че доминиращ е *цис-син* ЦБД [246]. *Транс-син* циклодимерите могат да се получат при облъчване на денатурирана ДНК [247].

В таблица II.4 са посочени някои примери за циклични фотодимери на пиримидиновите бази на нуклеиновите киселини и методите на идентификация.

Таблица II.4. Примери за циклични фотодимери на пиримидиновите бази на нуклеиновите киселини [244]

циклодимер	мономер	ИЗТОЧНИК	метод на	ЛИТ.
			идентификация	
цис-син	урацил	замразен воден разтвор	химично разлагане	[248]
		замразен воден разтвор	рентгенова дифракция	[244]
	ТИМИН	замразен воден разтвор	химично разлагане	[249,250]
		замразен воден разтвор	рентгенова дифракция	[251]
		E. Coli DNA	химично разлагане	[249]
	диметилтимин	замразен воден разтвор	рентгенова дифракция	[252]
цис-анти	диметилтимин	замразен воден разтвор	рентгенова дифракция	[253]
транс-анти	ТИМИН	замразен воден разтвор на	рентгенова дифракция	[254]
		тимидин		
	1-метилтимин	замразен воден разтвор	рентгенова дифракция	[255]

Установено е, че пиримидиновите нуклеобази са почти десет пъти по-чувствителни на УВ облъчване от пуриновите (гуанин и аденин) [256].

Еволюцията на живите организми е изработила механизъм за разрушаване на циклодимерите. Това става с помощта на ензими - фотолиази [257]. Доказано е, че фотолиазата от *E. coli* разрушава *транс-цис* тиминовия циклодимер с 10⁴ по-ниска ефективност от *цис-син* циклодимера [258]. С други думи, *транс-цис* циклодимерите на пиримидиновите бази са постабилни в организма от *цис-син* ЦБД. Скорошни изследвания показват, че ензимното разрушаване на циклодимерите протича с пренос на електрони от кофактора на ензима към циклодимера [257,259,260].

Поради наличието на амино група в цитозина, съединението участва във фотореакции на дезаминиране. Този процес в единично и двойноспиралната ДНК протича със скоростни константи съответно 1.10⁻¹⁰ s⁻¹ и 7.10⁻¹³ s⁻¹ при 37°С [247]. Скоростта на тази реакция нараства драстично в ЦБД на цитозина [261-263].

Sinsheimer и Hastings [264] са установили, че при облъчване на цитозина във водна среда, успоредно с циклодимеризацията, протича процес на хидратация на C=C двойната връзка от пръстена (схема П2 – приложение). С други думи, фотохидратацията на пиримидиновите бази и фотоциклодимеризацията са конкурентни реакции, протичащи при еднакви условия на облъчване. В таблица II.5 са дадени възможните фотопродукти от облъчването на някои полинуклеотиди и техните компоненти във водна среда и замразен воден разтвор.

Таблица П.5.	Фотопродукти	ı (%) на	някои	полинуклеотиди	u
техните комп	юненти [<mark>256,26</mark>	5-269]			

техните компоне	<i></i>	
съединение	фотохидратация ^а	фотодимеризация ⁶
1	2	3
урацил	50	70
уридин	95	20
цитозин	60-90	0
цитидин	100	0

(продължава)

Таблица II.5		(продължение)
1	2	3
ТИМИН	0	85
тимидин	0	50
поли-рУ	65	15
поли-дТ	0	35
ДНК	0	6.5
a > 6		

^а воден разтвор, ⁶замразен воден разтвор

Кристалната и молекулната структура на *цис-син* димера на урацила U<>U е изучена от *Adman* [244,246]. Съединението е получено при облъчване на замразен разтвор (500 mg.L⁻¹) на урацила с УВ светлина [246]. Молекулната [246] и кристалната [244] структурата на съединението са представени на фиг. II.3.



Фиг. II.3. а) Молекулна и б) кристална структура на цис-син циклодимера на урацила, предложени от Adman [244,246]

Циклодимерът на урацила U>U изкристализира из вода като моноклинни кристали с параметри на елементарната клетка a=13.249±0.001, b=11.191±0.001, c=6.279±0.0002 Å, β =94.751±0.004° и пространствена група P2₁/n [246]. За разлика от урацила, *цис-син* циклодимерът на 6-метилурацилът изкристализира с молекула кристална вода в кристалната решетката [270].

Предложен е вибрационен спектър на ЦБД на урацила U>U от *Khattak* и *Wang* [271]. Той е получен при облъчване на урацил в лед или в твърд филм с УВ светлина с λ_{max} =254 nm. Спектърът показва дублетна ивица при около 1680 cm⁻¹, която се дължи на симетричните и асиметричните С=О валентни трептения в циклодимера U>U [271]. Схема за синтез на другите ЦБД на урацила, а именно *транс-син* и *транс-анти* е предложена от *Richter, Fahr* и *Dörhöfer* [272,273].

Поредица от експериментални изследвания разкриват циклодимеризацията на две съседни тиминови молекули от едната верига на ДНК [241,274,275]. Като основен фотопродукт най-често се получава *цис-син* ЦБД [276]. Този ЦБД на тимина е изолиран и идентифициран за първи път от *Beukers* [277,278] като основен фотопродукт на облъчен с УВ светлина замразен воден разтор на тимин. *Wulff* [279,254] предлага четири стереоизомера на *цис*-свързани ЦБД на тимина – фиг. П2 (приложение), които са получени пет години по-късно от *Weinblum* [280] при облъчване на замразен разтвор на тимидин и тимидилил-(3',5')-тимидин. *Camerman* и *Nyburg* [254] са изолирали хроматографски *транс-анти* стереоизомера D (фиг. П2 – приложение) и са изследвали неговата кристална и молекулна структура (фиг. П3 – приложение). От вода той изкристализира като моноклинни и триклинни кристали [254].

Молекулната структура на редкият *транс-син* циклодимер на тимина е установена от *Suresh* и сътр. [281] чрез рентгеноструктурен анализ. Този циклодимер се получава при облъчване на различни бистимини, например 1,1'-(етилендиоксидиетилен)дитимин и други с УВ светлина.

Фотохимията на тиминовите циклодимери е описана в работата на *Johns* [282]. Въпреки, че са разгледани реакциите на фотоинициирана димеризация и разлагане на димерите, липсват реакционни пътища, които да обясняват тези процеси.

Изследванията на *Ivanova* и сътр. [283] върху реакцията на циклодимеризация на тимина показват, че добавянето на серотонин във фотосместа води до понижаване добива на продуктите. Задоволително обяснение на този факт не е дадено.

Съществуват ЦБД от смесен тип. Например, експериментално са изследвани ЦБД от типа T > U [284] и T > C [262,263]. При облъчване с УВБ светлина (доза: 1 kJ.m⁻²), *цис-син* ЦБД T > C се образува в макромолекулата на ДНК с добив, съизмерим с този на циклодимера T > T [284]. Добивите на циклодимерите T > T и T > C са съответно 3.15 и 1.29 за 10⁴ бази [284,285].

Освен циклобутанови димери, въздействието на УВ светлина върху пиримидиновите бази предизвиква синтез на оксетанови циклодимери – схема II.5.



Схема И.5. Оксетанов циклодимер на пиримидиновите бази

Тези циклодимери представляват интермедиати и се наблюдават по-рядко от ЦБД в живите организми. Те се разпадат до 6-4 пиримидин-пиримидон фотопродукти [286-288]. Кристалната и молекулната структура на такъв фотопродукт на тимина е изследвана от *Karle* [289]. Тези фотопродукти не са обекти на дисертацията и няма да бъдат дискутирани повече в изложението.

Есперименталното образуването на оксетанови интермедиати е установено от *Görner* [290] в някои динуклеотиди на урацила и цитозина. Обратният процес на разрушаване на оксетановите циклодимери е изследван от *Cleaver* [291]. В живите организми той се извършва също ензимно с фотолиази [292-294].

Въпреки големия брой експериментални изследвания на процесите на фотоциклодимеризация на нуклеобазите, липсват адекватни обяснения на техния механизъм (по-специално при урацила). Не е ясно през кое възбудено състояние протичат тези процеси.

II.1.5. Влияние на разтворителя върху електронните преходи в базите на нуклеиновите киселини

Позицията на ивиците в абсорбционните и флуоресцентните спектри на молекулите зависи от разтворителя, в който е регистриран спектъра. Това е в следствие от взаимодействието на молекулите на разтвореното вещество с молекулите на разтворителя. В някои случай разтворителят предизвиква значително преразпределение на електронната плътност на възбуденото състояние в сравнение с основното състояние. Като резултат се появява Стоксовото отместване на флуоресцентните максимуми спрямо абсорбционните. Друга причина за последното е различната степен на солватация на молекулите в S₀ и S₁ електронните състояния. В някои случаи разтворителите предизвикват появата на нови абсорбционни ивици, които се

обясняват с дискретните взаимодействия разтворител-разтворено вещество; например, при водородно свързаните комплекси или при електронните преходи с пренос на заряда между разтвореното вещество и разтворителя. Голяма част от тавтомерните изследвания на нуклеобазите са извършени във воден разтвор [167,295,296]. Очевидно, при тези условия водата е пряко ангажирана в процесите на протонен пренос.

В таблица II.6 са дадени абсорбционните максимуми на пиримидина в различни по полярност разтворители. Някои от тях са протни, а някои – апротни.

Таблица II.6. Ефект	п на разтворите	еля върху п $ ightarrow$	$\pi^{ ilde{}}$ електронния пр	реход в пиримис	дина [<mark>160</mark>]
разтворител:	<u>изо-октан</u>	<u>етер</u>	ацетонитрил	метанол	вода
λ_{max} , nm	292	290.5	287	280	271
ε [297,298]	1.94	4.335	36.64	32.63	78.39

Данните показват зависимост между диелектричната константа на разтворителя и позицията на абсорбционния максимум. С увеличаване на диелектричната константа на разтворителя УВ абсорбционният максимум на пиримидина търпи синьо отместване (хипсохромен ефект).

Ефектът на разтворителите върху спектралните сигнали се използва за идентификация на $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ преходите. Съгласно теста на *Kasha*, ако при замяна на неполярен с полярен разтворител се наблюдава синьо отместване на абсорбционния максимум (хипсохромен ефект), (батохромен ефект), тогава вероятно ивицата е в резултат на $\pi \to \pi^*$ електронен преход [160]. Този тест не е универсален. Например, в бензоената и нафтоената киселина ивицата на $\pi \to \pi^*$ електронния преход, съгласно теста, се отнася като ивица на $n \rightarrow \pi^*$ електронния преход [299,300].

Други общи правила, по които могат да се идентифицират $n \rightarrow \pi^*$ от $\pi \rightarrow \pi^*$ преходите са: а) ивиците на $n \rightarrow \pi^*$ преходите са по-слабо интензивни от тези на $\pi \rightarrow \pi^*$ преходите. Това е в следствие от по-слабото припокриване на вълновите функции на основното състояние и възбуденото състояние; б) в силно кисела среда ивицата на $n \rightarrow \pi^{\hat{}}$ прехода изчезва в следствие на протониране на електронната двойка от п-орбиталата [160].

Електронните преходи $n \rightarrow \pi^*$ в органичните молекули започват от азотен, кислороден и серен атом. В зависимост от вида на атома енергията на $n\pi^*$ възбуденото състояние, при еднакви други условия, е различна. Експериментален факт е, че енергията на $n\pi^*$ възбуденото състояние за споменатите по-горе атоми намалява в реда N > O > S [301,302].

Като демонстрация на влиянието на разтворителите върху сигналите на абсорбционните и флуоресцентните спектри на пиримидиновите нуклеобази предлагаме таблица II.7 [303].

В таблица ПЗ (приложение) са дадени константите на киселинност (рК_a) в различни разтворители на тимина, урацила, цитозина и пуриновата база гуанин, намерин от Azab и сътр. [304]. Тези данни се отнасят за нуклеобази в основно състояние. Те идва да покажат, че в зависимост от средата равновесието между дисоциирани и недисоциирани молекули е изтеглено в различна посока. Обикновено реакциите на протонен пренос се предхождат от дисоциация на съответната връзка. Например, при стабилните тавтомери на нуклеобазите това са N-H връзките от ароматните пръстени. Всяка промяна в здравината на тази връзка влияе върху механизма на дисоциация. Тази промяна може да се постигне чрез подбиране на подходящ разтворител [304,305] и/или чрез възбуждане на молекулата. Обикновено, NH дисоциацията на нуклеобазите протича през $\pi\sigma^*$ възбудените състояния (виж по-долу). Ако това се съчетае с подходящ разтворител реакцията би могла да се изтегли в желаната посока.

<i>урицили и</i> база	разтворител	абсорбция		флуоресценция		Стоксово
						отместване
		eV	nm	eV	nm	eV
урацил	вода [<mark>306</mark>]	4.79	259	3.98	312	0.81
	метанол [303]	4.79	259	4.08	304	0.71
	етанол [303]	4.79	259	-	-	-
	1-пропанол [303]	4.79	259	-	-	-
	ацетонитрил [307]	4.85	256	3.99	311	0.86
тимин	вода [306]	4.68	265	3.77	329	0.91
	метанол [303]	4.70	264	3.90	318	0.80
	етанол [303]	4.70	264	-	-	-
	1-пропанол [303]	4.68	265	-	-	-
	ацетонитрил [307]	4.75	261	3.94	315	0.81

Таблица И.7. Експериментални абсорбционни и флуоресцентни максимуми на урашла и тимина в различни разтворители

Стоксовото отместване в ароматните органични съединения е от порядъка на 0.25 до 0.62 eV (2000 до 5000 cm⁻¹) [158]. Отмествания над 0.62 eV (5000 cm⁻¹) се наричат "аномални" [158]. Според *Weller* [308], те са резултат от ВМПП, които протичат през възбудени състояния. Когато структурните изменения при възбуждане на една молекулата от S₀ на S₁ са големи, тогава Стоксовите отмествания са също големи - "аномални" [158]. Съгласно данните от таблица II.7 се налага изводът, че урацилът и тиминът (таблица II.7) или тавтомеризират лесно, или електронният преход S₀ \rightarrow S₁ е съпроводен с голямо изменение на електронната и геометричната структура на съединенията в конкретните разтворители.



Фиг. II.4. Релаксация на възбудени електронни състояния на 5-флуороурацила в ацетонитрил и вода (пунктирани линии) [307]

Както стана ясно, механизмът на дезактивация на възбудените нуклеобази се основава на вътрешна конверсия. Gusstavsson и сътр. [306,307,309,310] са публикували поредица от изследвания, в които изказват предположение, че разтворителят е в състояние да промени значително механизма на вътрешна конверсия, за което се съди по релаксационното време. Например, флуоресцентният анализ показва, че времето на живот на възбудените състояния на урацила и 5-флуороурацила в ацетонитрил е значително по-кратко, отколкото във вода [307,309]. Теоретични изследвания на този проблем показват, че в следствие влиянието на водата, ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние релаксира безизлъчвателно до "тъмното" $^{1}n\pi^{*}$ възбудено състояние [310], като този процес значително удължава релаксацията до основно състояние. Очевидно, във Франк-Кондоновата област двете възбудени състояния ca почти изродени [303]. Дезактивационните механизми на 5-флуороурацила във вода и ацетонитрил са сравнени на фиг. II.4 [307]. Очевиден е ефектът на водата върху енергията на $^{1}n\pi^{*}$ възбуденото състояние.

II.2. Предхождащи теоретични изследвания на β-дикарбонилите и ароматните биомолекули, включени в дисертацията

II.2.1. Теоретични изследвания на β-дикарбонили

Като представители на β-дикарбонилите, малоналдехидът и ацетилацетонът са найизследваните съединения на различни нива на теорията. Това е така, защото техните молекули са сравнително малки (от гледна точка на броя атоми) и много често, чрез сравнение, се използват като модели при изследване на електронната структура и спектралните характеристики на поголеми β-дикарбонили.

Електронната структура на двете съединения е изследвана в началото с полуемпирични методи като AM1 и MNDO [311-315]. Изчислената топлина на образуване на ацетилацетона с AM1 метода е -377.4 kJ.mol⁻¹ [312,316,317], а експерименталната й стойност е -380.7 kJ.mol⁻¹ [312]. Въпреки ниското ниво на изчисленията, това е добро съгласуване на теорията с експеримента. Полуемпиричните пресмятания показват, че енолните форми на малоналдехида и ацетилацетона с вътрешномолекулна водородна връзка са с 24.4 kJ.mol⁻¹ и 19.2 kJ.mol⁻¹ постабилни от дикарбонилните форми [312]. Енергиите на водородните връзки в енолите са 37.4 kJ.mol⁻¹ (малоналдехид) и 32.8 kJ.mol⁻¹ (ацетилацетон) [312]. Тези стойности определят височините на енергетичните бариери на реакциите (напр. ротациите), при които H-връзки се разкъсват. Намерено е, че ротационните бариери на ротациите около C-O и C-C връзките в тези тавтомери са в интервала 54 и 42 kJ.mol⁻¹ [318,319]. Изследванията на *Nakai* [320] (на B3LYP ниво) показват, че ротацията на малоналдехида около C-O връзката би могла да се извърши през едно преходно състояние или през седлова точка от втори род. Енергетичните бариери на двете реакции са съответно 25 и 114 kJ.mol⁻¹ [320].

Ротационните превръщания, които се извършват около C=C връзката на енолната форма на β-дикарбонилите са съпроводени с *цис-транс* изомеризация на съединенията. Теоретични изследвания на тези реакции при малоналдехида и ацетилацетона [321,322] са извършени единствено в основно състояние.

На MP2 и B3LYP теоретични нива са изследвани също енолните и енетиолните ротамери на тиомалоналдехида [323]. Резултатите показват, че енетиолните ротамери са по-стабилни от енолните. За съжаление, липсват данни за ротационните бариери и преходните състояния на тези трансформации.

Протонен пренос между кислородните атоми в енолната форма на малоналдехида и ацетилацетона. Кинетиката на протонен обмен между двата кислородни атома в енолните форми на малоналдехида и ацетилацетона зависи от здравината на вътрешномолекулните водородни връзки [312,324-327]. Здравите вътрешномолекулни водородни връзки в тях водят до къси О....О разстояния. В β-дикарбонилите тези разстояния варират в интервала 2.380-2.550 Å [9,317,328-330]. Разстоянието О....О е важен геометричен параметър, от който зависи формата и височината на енергетичната крива на реакцията на протонен пренос между кислородните атоми [74]. На ВЗLYP ниво е установено, че при удължаване на това разстояние, енергетичната бариера нараства, а при скъсяването му тя намалява. При много късо О....О разстояние тази бариера дори изчезва [331].

Scheiner и сътр. [40,332] са установили, че енергетичните бариери на протонен пренос между кислородните атоми в енолната форма на малоналдехида са по-високи в ${}^{3}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния, отколкото в основно състояние. Тези резултати показват, че вътрешномолекулната водородна връзка на малоналдехида в първо възбудено триплетно състояние се заздравява в сравнение с основното състояние. Съществуват изследвания, които дават сведение за профилите на енергетичните бариери на тези реакции, но данните са доста противоречиви и крият риск за грешна интерпретация и изводи [333,334].

Shida и Carrington [335,336] представят тримерни модели на реакцията на протонен пренос в енолната форма на малоналдехида. За целта са използвани координатите О....Н и О...О. Те намират енергетичната бариера на реакцията, която е 30 kJ.mol⁻¹. Въпреки ниската височина на бариерата, вероятността за тунелен ефект е значителна, дори е установено тунелно разцепване от 9 cm⁻¹ (експерименталната стойност е 21 cm⁻¹) [335]. При преходното състояние на реакцията се наблюдава симетрично разположение на протона между двата кислородни атома. Това определя C_{2V} симетрия на тази структура [337,338]. Изчисленията на по-високи теоретични нива показват по-ниски стойности на енергетичната бариера. Например, намерените от Sadhukhan и сътр. [339] енергетични бариери на MP2/cc-pVTZ и B3LYP/cc-pVTZ нивата са съответно 12 и 13 kJ.mol⁻¹.

Механизмът на протонен пренос между кислородните атоми в енолната форма на малоналдехида е изследван също с PAW (*projector augmented wave - Car-Parrinello* [340] *ab initio* молекулна динамика) [341]. Изследването показва, че C_{2V} симетрията на преходното състояние на реакцията на протонния трансфер се нарушава при повишаване на температурата.

Кето-енолна тавтомерия. Два принципни механизма на кето-енолна тавтомерия при β дикарбонилите са дискутирани от *Fisher* [238] и от български учени [318,342-344] – "през пространството" (*through space*) и "през връзките" (*through bonds*) [345]. Доказано е, че ацетилацетонът тавтомеризира по механизма "през пространството" [342,345,346]. Този механизъм включва протонен пренос между кислородния и α-въглеродния атом директно през пространството. Синхронно се променя хибридното състояние на тези атоми. Преходните състояния, през които реакциите преминават имат формата на усукан трапец [342].

Теоретичният анализ на нормалните трептения на тавтомерните форми на βдикарбонилите помагат за коректно отнасяне на ивиците на вибрационните спектри на съединенията, например при изследване на кето-енолното равновесие [347-349]. Изчисленията, проведени на HF и B3PW91 нива са помогнали за отнасяне на *Raman* спектрите на тавтомерите на някои β-дикетоестери [98].

II.2.2. Теоретични изследвания на пиримидинови бази и барбитурати

Тавтомери и тавтомерни превръщания. Седем тавтомера на цитозина и техните N_1 метилови производни са изучени теоретично, в газова фаза и вода, с полуемпиричните методи AM1 и PM3 [350]. Резултатите показват, че образуването на амино оксо тавтомера е термодинамично разрешен процес, $\Delta_f G$ =-89.2 kJ.mol⁻¹. Тези методи, обаче, предсказват стойности на геометричните параметри, които се различават значително от експерименталните.

Значително подобряване на крайните резултати се постига с прилагането на теорията на функционала на плътността [351-353]. Сравняването на B3LYP енергиите на амино и имино оксо тавтомерите на цитозина потвърждава експерименталните данни [112-114], като предсказват най-ниска енергия на амино оксо тавтомера. Имино оксо тавтомерът има 67 kJ.mol⁻¹ по-висока енергия от амино оксо [354]. За съжаление, енергията на тавтомерните форми на цитозина зависи от теоретичното ниво на изчисленята. Например, изследванията на *Hanus* [355], *Trygubenko* [356] и *Fogarasi* [357] показват, че MP2 и CC (*coupled-cluster*) методите предсказват по-ниска енергия на амино хидрокси тавтомера, отколкото на амино оксо. Това се потвърждава също от изследванията на MP4(SDQ) теоретично ниво в газова фаза [358]. При отчитане на средата (вода), най-ниска енергия е намерена за амино оксо тавтомера [356,359]. Очевидно, сравнението на абсолютните енергии би трябвало да се прави предпазливо или да се избягва (особено, ако няма експериментални данни), тъй като то може да доведе до грешни изводи. Смисъл има сравняването на относителни енергетични параметри, които имат пряка връзка със стабилността на системите, например енергиите на свързване при водородно свързаните комплекси и др.

На MP2 теоретично ниво, *Lest* и *Adamowicz* [360] са изследвали стабилността на тавтомерите на урацила и механизма на оксо-хидрокси превръщането. В съгласие с експерименталните изследвания [24], и за разлика от цитозина, те установяват, че оксо тавтомерът е най-стабилен. Това се потвърждава от изчислените вибрационни честоти на тавтомерните форми и сравняването им с експерименталните [364]. Кето-енолното превръщане в основно състояние между оксо и 2-хидрокси тавтомера на урацила се извършва през преходно състояние с висока отрицателна вибрационна собствена стойност (-1918 cm⁻¹), определена като паралелно трептене [362]. Реакцията има висока енергетична бариера (179 kJ.mol⁻¹) и голям енергетичен градиент по реакционната координата [362]. Като производно на урацила, тиминът би следвало да има сходни отнасяния на тавтомерите и сходен механизъм на вътрешномолекулен протонен пренос.

Тавтомерните форми на БК и техните синглетни и триплетни състояния са изследвани на AM1 теоретично ниво [363]. Показано е, че трикето и 4-хидрокси формите са най-стабилни. Реакцията на вътрешномолекулен протонен пренос преминава през висока енергетична бариера. При наличие на вода в системата енергетичните бариери се редуцират значително [363]. AM1 резултатите показват още, че трикето формата се дестабилизира във възбудено състояние, тъй като е налице частична дисоциация на C-N връзката. Също така, наблюдават се големи структурни изменения на карбамидната част на молекулата [363]. Въпреки ниското теоретично ниво, изследването дава интересна насока и идея - изследване на механизмите на дисоциация на тавтомерите на БК през възбудени състояния.

Наличните теоретични изследвания показват, че съществуват доста празноти по механизмите на реакциите на вътрешномолекулен протонен пренос в тавтомерите на пиримидиновите бази. Липсват достатъчно изследвания, които да обяснят всички механизми на междумолекулен протонен пренос в съединенията, подпомогнати от протни молекули като вода или нисши алкохоли.

Дезактивация на възбудените състояния през конични сечения S_0/S_1 . Дезактивационните механизми на възбудените състояния на пиримидиновите бази и техни производни през съответните конични сечения S_0/S_1 са обект на голям брой теоретични публикации – Domcke [364,365], Matsika [174,366,367] и др. Всички те показват безбариерна релаксация на ${}^1\pi\pi^*$ възбудените състояния през конични сечения S_0/S_1 до основно състояние при деформация на ароматните пръстени. Обобщен модел на този процес (на CASPT2 ниво) при пиримидиновите бази, е предложен от Merchan и съавт. [208] – фиг. II.5.



Фиг. II.5. Обобщен модел на реакциите на деформация на ароматните пръстени на урацила (U), тимина (T) и цитозина (C) – CASPT2 резултати [208]

Фигурата ясно показва, че фотохимията на пиримидиновите бази първоначално започва с абсорбция до "светлите" ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудени състояния с енергии на преходите 4.41 eV (C), 5.02 (U) и 4.89 (T), и сила на осцилатора около 0.2 (0.09 за C) [208]. Тя завършва с вътрешна конверсия до основното състояние. Тези дезактивационни механизми са в подкрепа на високата фотостабилност на пиримидиновите бази.

Тези механизми и съответните конични сечения са изследвани на различни теоретични нива, между които най-предпочитаните са CASSCF, CASPT2, CC2 и TD DFT, тъй като те дават резултати, които са сравними с експеримента [154,208,368,369]. Например, методът CASPT2 предсказва енергии на възбуждане близки до експерименталните УВ абсорбционни максимуми на пиримидиновите бази в газова фаза - 4.6 eV (C), 5.1 (U) и 4.8 (T) и [154,368,369]. В своята работа, *Schreiber* [370] прави сравнение между CASPT2, CC2, CCSD, и CC3 методите, като показва, че CASPT2 методът дава най-добри резултати, които са много близки до експерименталните. Всъщност, точността на теоретичните методи намалява в реда CASPT2, CC2, TD DFT [368,370,371].

Обикновено, за изследване на безизлъчвателните дезактивационни механизми се търсят конични сечения между ППЕ на основното състояние S_0 и първото възбудено състояние S_1 [306,372-375]. За някои пиримидини са намерени конични сечения на три ППЕ, например при цитозина [376] и урацила [377] (за повече информация виж лит. [377]). В други случаи, върху дадена ППЕ на многоатомна система съществуват множество конични сечения, които са изродени или са с близка енергия [378,379]. За подбора на "желаното" конично сечение е необходим изследователски нюх и умение при намиране на подходящата реакционна координата, водеща до това конично сечение по реакционния път с най-ниска енергия.

За урацила [371,368], тимина [364,368,374] и цитозина [372,375,380] са намерени етилено подобни конични сечения (с усукани по C=C връзката ароматни пръстени), през които ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние се дезактивира. Дезактивационният механизъм на урацила през етилено-подобно конично сечение е представен на фиг. П4а (приложение). Логиката показва, че при всяко съединение с пиримидинов пръстен може да се открие такова конично сечение, през което да се извършва вътрешна конверсия до основно състояние. За съжаление, за много пиримидинови производни такива конични сечения не са известни, следователно механизмите на дезактивация при деформация на пръстените не са изучени.

При цитозина и тимина (фиг. П4б) са намерени и други конични сечения S₀/S₁, които са свързани с деформация на пръстена при амино групата и метиловата група съответно [208,366]. За разлика от етиленоподобните конични сечения, тези конични сечения и механизмите, в които те участват са слабо изучени.

Важен етап от фототавтомерията на пиримидиновите производни е фотодисоциацията на N-H (O-H) връзките в тавтомерите. Както стана ясно по-горе, това е първата стъпка от PIDA механизма, предложен от *Sobolewski* [1,2]. Фотодисоциацията и фотоасоциацията при пиримидините протичат предимно през ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудените състояния [2]. Реакционните пътища на много фототавтомерни процеси в органичните молекули са слабо изучени.

Основният проблем при изследване на възбудените състояния на пиримидиновите бази е тяхната оптимизация. Това е трудоемка задача, която често е свързана с технически трудности. Например, с конвенционалните квантовохимични пакети (GAUSSIAN, GAMESS-US) не може да се изчислява енергетичния градиент на възбудените състояния; при пакетите, които позволяват такива изчисления (MOLPRO, TURBOMOLE) е необходим голям изчислителен ресурс и CPU време. Последният проблем частично се решава като оптимизацията на възбуденото състояние се извършва на ниско теоретично ниво. След това се провеждат *single-point* изчисления на повисоко ниво.

Равновесните геометрии на спектроскопски значимите ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудени състояния на пиримидиновите бази са изучени от *Shukla* [381,382] на CIS ниво. Както се очаква, оптимизацията води до понижаване на адиабатната енергия на възбуждане на възбуденото състояние. Равновесните геометрии на възбудените състояния се използват за моделиране на флуоресцентните спектри на съединенията, което е често срещана практика при теоретично изследване на багрила [383-385].

Циклодимеризационни процеси. Електронната структура на *цис-анти* димера на урацила и неговия анион в основно състояние е изследвана на MP2/6-31++G**ниво [386]. Доказано е, че в анионната система отрицателният заряд е съсредоточен само в едната молекула урацил. Това предизвиква деформация само на тази молекула в състава на димера. Налага се логичният извод, че при електронните възбуждания с пренос на заряда от едната към другата молекула в ЦБД на урацила ще се наблюдава същият ефект.

Zhang и Eriksson [387] са изследвали процеса на фотоциклодимеризация на тимина в триплетно и синглетно състояние на TD DFT ниво. Синглетните реакционни пътища показват висока енергетична бариера в основно състояние и почти безбариерна релаксация на първото възбудено състояние. За съжаление това възбудено състояние не е отнесено, а конкретно конично сечение S_0/S_1 не е намерено.

Енергиите на взаимодействие на повече от 50 стиковани димерни базови двойки са изследвани от *Langer* и сътр. [388] на MP2 ниво. На същото теоретично ниво *Czyznikowska* и сътр. [389] намират, че стикованият димер на урацила е стабилен, поради високата електростатична и дисперсионна компонента на енергията на междумолекулно взаимодейстие. Тези енергии имат отрицателни стойности за всички изследвани разстояния между двете молекули на урацила. Изчислените MP2 енергии на свързване на молекулите на урацила в стикованите димери са от порядъка на 36-41 kJ.mol⁻¹ [390]. При циклодимеризацията на урацила и цитозина се наблюдава значителна деформация на ароматните пръстени [391].

Изследването на *Gu* и сътр. [392] с функционала M06-2x и метода MP2 показва, че DFT енергиите на взаимодействие на молекулите урацил и тимин в съответните стиковани димери зависят по-слабо от използвания базис, отколкото MP2 енергиите. Нещо повече, резултатите, получени с функционала M06-2x са сравними с тези от CCSD(T) изчисленията [393-397]. Влиянието на базисните функции и използвания теоретичен метод върху енергиите на взаимодействие на молекулите в стикования теоретичен метод върху енергиите на взаимодействие на молекулите в стикованите димери на цитозина и урацила е изяснено в работата на *Hobza* и *Sponer* [398,399], както и в работата на *Pitonak* и съавт. [400]. Подробни изследвания на π - π взаимодействията между двойки ароматни молекули могат да се намерят в работите на *Rubes* [401], *Cysewski* [402], *Heβelmann* [403], и *Arnstein* [404].

Въпреки множеството изследвания на стабилността на стикованите димерите на нуклеобазите, за много от тях механизмите на циклодимеризация не са известни. Няма данни за реакционните пътища на възбудените състояния.

II.2.3. Теоретични изследвания на пуринови бази и серотонин

Вътрешно- и междумолекулният протонен пренос в аденина е изследван на B3LYP/6-311G(d,p) ниво [405]. Превръщанията на амино тавтомерите в имино и обратно чрез ВМПП протичат през високи енергетични бариери в газова фаза. При подпомогнатите с вода реакции енергетичните бариери се понижават повече от два пъти.

Протонният пренос в гуанина е изследван само за оксо-хидрокси превръщането [406-408]. Резултатите са сходни с тези при аденина [405]. Липсва информация за изследвания на процесите на протонен пренос в останалите тавтомери (доста на брой) на гуанина, например за тавтомерията N9H↔N7H. Въпреки че броят на тавтомерите и техните водородни свързани комплекси с вода като обекти на изследване в работата на *Shishkin* [409] е по-голям, то информация за механизмите на протонен пренос не е налична.

Относителната стабилност на шест тавтомера на гунанина е изследвана (ROKS – restricted open-shell Kohn-Sham) в първо синглетно състояние [410]. Сравняването на равновесните геометрии на S_1 и основното състояние показва, че при кето тавтомерите се наблюдава значителна деформация на ароматните пръстени в S_1 , докато S_1 геометриите на енолните тавтомери са равнинни [410]. Очакваме, дезактивацията на ${}^1\pi\pi^*$ възбуденото състояние на оксо тавтомерите през конични сечения S_0/S_1 да се извърши безбариерно в *fs*-времева област. Досега този механизъм не е изяснен.

Merchan [208] и други автори [411-414] публикуват поредица от изследвания (на CASPT2 ниво), които показват, че ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние на N9H тавтомера на аденина (от Франк-Кондоновата област) се дезактивира през конично сечение между основното състояние и ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние, при това без да е налице енергетична бариера. Подобна релаксация очакваме също в гуанина.

Данни за теоретични изследвания на електронната и геометричната структура на серотонина са налични от седемдесетте години на миналия век, на ниско ниво [415]. По-нови теоретични изследвания на B3LYP/6-31G* ниво показват, че двата най-стабилни *гош* конформера на серотонина са разделени с енергетична бариера от 34-41 kJ.mol⁻¹ от *транс*-конформера [416]. Във водна среда бариерите се понижават с 8-17 kJ.mol⁻¹ [416]. Конформерите на серотонина и техните взаимни превръщания са изследвани още от *van Mourik* и *Emson* [417] на B3LYP/6-31+G* ниво, като е предложен ред на подреждане по енергия. Според това изследване, конформерът с OH-*анти* ориентация е най-стабилен [417].

В живите организми серотонинът се намира в хидратирана форма като предпочетената конформация силно зависи от водородните връзки, които съединението образува с молекулите на водата [417]. За съжаление, липсват теоретични изследвания на тези дискретни взаимодействия както в основно, така и във възбудено състояние.

II.2.4. Изчисления на възбудени състояния с отчитане на разтворителя

Влиянието на средата върху енергиите на урацила и 5-флуороурацила (5ФУ) и техните водородно свързани комплекси е изследвано на DFT теоретично ниво, с PCM модела [310]. Резултатите от изследванията са представени в таблица II.8.

рацила (У) и 5-флуороурацила в ацетонитрил и вооа [510]				
	$^{1}\pi\pi^{*}$	$^{1}n\pi^{*}$		
неравно	эвесни геометрии			
5ФУ в ацетонитрил	252	249		
5ФУ.Н ₂ О във вода	256	234		
равное	зесни геометрии			
5ФУ в ацетонитрил	256	249		
5ФУ.Н ₂ О във вода	262	234		
неравно	овесни геометрии			
У в ацетонитрил	240	251		
У.Н ₂ О във вода	243	235		
равное	зесни геометрии			
У в ацетонитрил	243	251		
У.Н2О във вода	249	253		

Таблица II.8. Изчислени вертикални енергии на възбуждане (nm) на урацила (У) и 5-флуороурацила в ацетонитрил и вода [310]

Изчисленията са извършени на TD-PBE0/6-311+G(2d,2p) ниво с PBE0/6-31G(d) оптимизираните геометрии. Експерименталните абсорбционни максимуми са: за 5ФУ - 264 пт (ацетонитрил), 266 пт (вода); за У – 256 пт (ацетонитрил), 259 пт (вода). Включването на разтворители влияе на вертикалните енергии на възбуждане на неравновесните и равновесните геометрии на 5ФУ и урацила, което е в съгласие с по-ранни теоретични изследвания на нуклеобазите в разтвори [307,309]. Дискретните взаимодействия между водата и 5ФУ/урацила предизвикват дестабилизация на ${}^{1}n\pi^{*}$ възбуденото състояние и стабилизация или неизменчивост на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние [310].

За урацила и тимина, *Lorentzon* и сътр. [368] показват, че включването на разтворители на CASSCF ниво води до червено отместване на вертикалните енергии на възбуждане. При урацила отместването във вода е 0.3 eV, а при тимина – 0.2 eV [368].

Gustavsson и сътр. [306] установяват, че във воден разтвор (PCM/PBE0) реакционният път, който свързва минимума на S₁ състоянието и коничното сечение S₀/S₁ в урацила, тимина и 5флуороурацила минава през енергетична бариера. Височината на енергетичната бариера нараства в реда урацил, тимин, 5-флуороурацил. В това изследване са сравнени енергиите на въздбуждане на ${}^{1}n\pi^{*}$ и ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния в газова фаза и във водна среда (PCM) [306]. Те показват същите отмествания като в изследването на *Lorentzon* и сътр. [368].

В работата на *Shukla* [382] освен вертикалните енергии на възбуждане на трикето формата на урацила са коментирани вертикалните енергии на възбуждане на хидрокси формата в газова фаза и във вода. Изследването показва, че отчитането на средата – вода – оказва по-голямо влияние на вертикалната енергия на възбуждане на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние на оксо формата, отколкото на хидрокси тавтомера. В изследването на *Millefiori* [418] е разгледано подробно влиянието на различни по полярност разтворители върху оксо и няколко хидрокси тавтомера. С увеличаване на полярността на разтворителя се наблюдава слабо червено отместване на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ вертикалната енергия на възбуждане на оксо тавтомера.

Изследванията на възбудените състояния с отчитане влиянието на разтворителя са времеемки и изискват солиден изчислителен ресурс. Освен това, използваният модел (PCM) предсказва слабо отместване на вертикалните енергии на възбуждане. Очевидно, изчисления с отчитане на средата би трябвало да се провеждат в редки случаи, когато изчисленията в газова фаза не обясняват експерименталните данни от изследванията на съединенията в разтвори. Ако е наложително отчитането на средата, по-разумно е да се изследват дискретните взаимодействия разтворено вещество – разтворител.

От направеният литературен преглед става ясно, че механизмите на взаимно превръщане на равнинните енолни конформери на малоналдехида и ацетилацетона в основно и възбудено състояние не са напълно изяснени. Въпреки наличните експериментални данни, не е изследван механизмът на разкъсване на здравата вътрешномолекулна водородна връзка в енолната форма на ацетилацетона при облъчване с УВ светлина. Не са известни реакционните пътища на възбудените състояния на тези фотореакции, нито конични сечения S₀/S₁, през които се извършва вътрешна конверсия до основното състояние. Съществуват оскъдни данни за изследвания на стабилността и механизмите на образуване на водородно свързаните комплекси на β-дикарбонили с протни молекули. Липсват конкретни механизми на фотоинициирана циклодимеризация на тези съединения.

Прегледът на научната литература показа още, че не всички механизми (енергетични бариери, преходни състояния и др.) на вътрешномолекулен протонен пренос в тавтомерите на нуклеобазите са изяснени. Това се отнася също за БК и ТБК. Не са изучени напълно механизмите на междумолекулен протонен пренос в нуклеобазите, подпомогнат от молекули вода и/или нисши алкохоли. Липсват също сведения за тези процеси във възбудено състояние. Налице е непълна информация за възможните дезактивационни механизми на възбудените състояния на процесите на деформация на ароматните пръстени на голяма част от нуклеобазите и/или техни производни (включително монохидрати). Липсва информация за реакционните пътища на
възбудените състояния на процесите на NH/O(S)Н дисоциация на производни/аналози на нуклеобазите или техни "редки" тавтомери както и на (тио)барбитуровата киселина. Механизмите на циклодимеризация при пиримидините и β-дикарбонилите през възбудени електронни състояния не са изяснени.

Не са налични изследвания на водородно свързаните комплекси на серотонина с вода, както в основно, така и във възбудено състояние.

III. ПРОГРАМИ, МЕТОДИ И ПОДХОДИ, ИЗПОЛЗВАНИ В ДИСЕРТАЦИЯТА

III.1. Квантовохимични програми

Квантовохимичните изчисления в дисертацията са проведени с програмните пакети GAUSSIAN [419,420], MOLPRO [421,422], TURBOMOLE [423] и GAMESS-US [424].

GAUSSIAN^{*} - Тази програма е използвана главно за оптимизация на структури в основно електронно състояние, включително на преходните състояния (QST2, QST3). Основната част от тези изчисления е извършена с метода на *Хартри-Фок* RHF, пертурбационния метод на *Møller-Plesset* MP2 [425-429] и теорията на функционала на плътността. За DFT изчисленията са приложени хибридните функционали BLYP [430-432] и B3LYP [433]. Хибридният функционал B3LYP е използван също за изучаване на възбудените състояния (TD), които са вертикално разположени над оптимизираните геометрии на основните състояния. С помощта на този квантовохимичен пакет и метода CASSCF [434,435] са оптимизирани геометриите на коничните сечения S₀/S₁. Програмата е използвана също за SP пресмятания и изчисления с орбитали "духове" (при определяне на параметрите на свързване на водородно свързаните комплекси).

<u>MOLPRO</u>^{**} – Програмният пакет е използван за оптимизация на основните и възбудените състояния на CASSCF [434,435] ниво и SP изчисления на CASPT2 [436,437] ниво. Тази програма е приложена за изучаване на реакционните пътища на електронните състояния чрез релаксационно сканиране и линейна интерполация. Векторите $G\vec{D}$ и $D\vec{C}$ на коничните сечения са намерени също с нея. В много от случаите, за построяване на адиабатните ППЕ W₁ и W₂ са използвани *ab initio* енергиите на електронните състояния S₀ и S₁, намерени с програмата, най-често на CASSCF(6,6) ниво.

<u>**TURBOMOLE**</u>^{***} - Всички изчисления на CC2 (*coupled-cluster*) [438-441] ниво са направени с този квантовохимичен пакет, а именно оптимизации на някои основни и възбудени състояния, SP изчисления на адиабатните и вертикалните енергии на възбуждане.

<u>GAMESS-US</u>^{****} - Тази програма е използвана за оптимизации на B3LYP, MP2 и HF нива на геометрии-минимуми и преходни състояния в основно състояние. С програмата и методите MCSCF [442-444] и MCQDPT2 [445-448] са изчислени някои от енергиите на възбудените състояния (SP изчисления). За съжаление, програмата е неприложима за изчисляване на енергетичния градиент с методите, използващи активно пространство.

III.2. Квантовохимични методи

Квантовохимичните методи, които са използвани за постигане на целите на дисертацията са:

^{*} Линукс-клъстерите на *TU Wien, TU München, Leibniz Rechenzentrum – München; Windows XP* (лиценз ПУ).

^{**} Линукс-клъстерите на *TU München*, Leibniz Rechenzentrum – München.

^{***} Линукс-клъстерите на TU München, Leibniz Rechenzentrum – München, БАН-ИОХ (проект МАДАРА).

^{*****} Линукс-клъстерът на Leibniz Rechenzentrum – München; Windows XP (ПУ).

<u>HF</u> – Итеративен метод на *Хартри-Фок* [449]. Поради своята ниска точност този метод е използван за бързи предварителни пресмятания на електронната и геометричната структура на съединенията. Методът е наличен във всички програмни пакети, споменати по-горе.

<u>CASSCF</u> – Метод на *Хартри–Фок*, който използва активно пространство от предварително избрани орбитали, респективно конфигурационни функции. Активното пространство за всеки случай се подбира така, че да генерира необходимите възбудени състояния. Оптимизациите на коничните сечения и някои равновесни геометрии на основните състояния са проведени с активно пространство 6,6. Пример за активно пространство 6,6 при цитозина и урацила е даден на фиг. III.1.



Фиг. III.1. Електронни конфигурации на а) основното състояние и б) единично и в) двойно възбудените синглетни състояния на урацила и цитозина при активно пространство 6,6

Активните орбитали са от 27-МО до 32-МО, а всички МО от първата до двадесет и шестата (заети с електрони) се определят като "затворени". Електроните на активните орбитали са шест и тяхното разпределение по активните МО води до различни електронни конфигурации, описани от конфигурационни вълнови фукции. При запълване на орбиталите по възходящ ред на енергията, с два електрона, се реализира основното състояние (фиг. III.1a), описано от вълновата функция Φ_0 . Ако се възбуди един електрон, без при това да се променя спина му се генерират единично възбудени синглетни електронни състояния (фиг. III.1б), описани с конфигурационни вълнови функции на единично възбуждане Φ_1 , а при възбуждане на два електрона (фиг. III.1в) - с конфигурационни вълнови функции на двойно възбуждане Φ_2 . Конфигурационните функции на тройни и четворни възбуждания се означават съответно с Φ_3 и Φ_4 и т. н. Следователно, вълновата функция на системата представлява:

$$\Psi = C_{o}\Phi_{o} + \sum C_{1}\Phi_{1} + \sum C_{2}\Phi_{2} + \sum C_{3}\Phi_{3} + \dots$$

На фиг. III.1 са представени само синглетните електронни конфигурации. Ако е необходимо изследване на триплетните състояния, броят на конфигурационните вълнови функции нараства драстично. Това може да се постигне също чрез увеличаване на броя на електронните конфигурации – увеличаване на активните МО и електроните на тях. Очевидно CASSCF изчисленията са "скъпи" от гледна точка на изчислително време. Много често по реакционната координата активното пространство се променя, което води до затруднения при отчитане на енергиите на възбуждане на възбудените състояния. Това

е особено видно при изследване на реакционни механизми, при които се извършват различни по вид деформации на ароматните пръстени на съединенията.

CASSCF методът е използван за оптимизация на основните и възбудените състояния по реакционната координата на някои релаксационни механизми. Подборът на активно пространство зависи от конкретния случай. Обикновено, при пиримидините в активното пространство са включени π - и π^* -MO. За изследване на $\ln \pi^*$ или $\pi \sigma^*$ възбудените състояния се включват още n- и σ^* -орбитали. Симетрични ограничения (C_S) са използвани при проследяване на реакционните пътища на възбудените състояния на реакции, протичащи в молекулната равнина (например, фотодисоциации). Това прави възможно разделянето на възбудените състояния и молекулните орбитали по симетрия. Така например, при C_S симетрия, n_{O} -, σ -, и σ^* -орбиталите имат симетрия a', а симетрията на орбиталите π и π^* е а". Основното състояние S₀ и възбуденото състояние ${}^{1}\pi\pi^*$ имат симетрия A', а възбудените състояния ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$, ${}^{1}\sigma\pi^{*}$, и ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ са със симетрия A''. Така, от симетрични съображения, възбудените електронни състояния със симетрия А" се класифицират като "тъмни" (абсорбционни ивици за тях не би трябвало да се наблюдават в УВ спектъра). Симетрията на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние го определя като "светло" със значителна сила на осцилатора на електронния преход. Това разделяне на орбиталите и електронните състояния по симетрия значително улеснява релаксационното сканиране и ЛИВК, тъй като активното пространство и вълновата функция са относително постоянни по целия реакционен път.

За оптимизация на коничните сечения е използван програмният пакет GAUSSIAN [419,420] и CASSCF методът. Тази оптимизационна процедура е възможна само за ограничено активно пространство, например (6,6) или по-малко. Нашият опит показва, че изчисленията с големи активни пространства завършват често с неуспех, поради проблеми с конвергенцията, нужната памет и броя на процесорите. Обикновено, векторите $G\vec{D}$ и $D\vec{C}$, както и адиабатните ППЕ са изчислени на същото теоретично ниво, на което е намерено коничното сечение. MCSCF методът в програмния пакет GAMESS-US е еквивалентен на CASSCF метода в програмата MOLPRO.

<u>**CASPT2</u>** – Метод, който използва активно пространство от MO за изчисляване на енергиите на електронните състояния (подобно на CASSCF) с корекция на корелационната енергия от втори порядък. Той е аналог на MP2 метода, следователно получените енергии са сравними с тези от MP2 изчисленията. Методът CASPT2 е използван само за SP изчисления на корелационната енергия на възбудените състояния (оптимизация на геометрия с този метод не е възможна) – при релаксационно сканиране, ЛИВК, вертикални и адиабатни енергии на възбуждане, емисионни енергии и др. CASPT2 методът занижава стойностите на $^{1}\pi\pi^{*}$ вертикалните енергии на възбуждане [179]. Обикновено, изчисленията с този метод се провеждат веднага след CASSCF, като се използват същите орбитали в активното пространство. В някой случай, обаче, CASPT2 методът е приложен след MP2 оптимизаците на геометриите на дадено съединение. Еквивалент на CASPT2 метода от MOLPRO е MCQDPT2 методът в програмния пакет GAMESS-US.</u>

<u>CC2</u> – Пертурбационен метод, използващ експоненциални оператори в уравнението на Шрьодингер. Например, клъстерният оператор \hat{C} , който преобразува вълнова функция на Хартри-Фок Φ_0 както следва [449]:

$$\Psi = e^{\hat{C}} \Phi_o \, .$$

С помощта на CC2 метода са изследвани възбудените състояния на някои съединения. Методът позволява оптимизация на желаното възбудено състояние или SP изчисляване на вертикалните енергии. Оптимизациите с този метод изискват голям изчислителен ресурс – мултипроцесорни изчисления, значително CPU време, оперативна памет и др. Методът е неприложим при близки по енергия възбудени състояния или в близост до конично сечение. Предимство на CC2 метода е липсата на активно пространство, което трябва да се дефинира. Известно е, че CC2 методът завишава незначително стойности на $^{1}\pi\pi^{*}$ вертикалните енергии на възбуждане в сравнение с експеримента [450]. Методът е включен в програмния пакет TURBOMOLE.

<u>MP2</u> – Пертурбационен метод на *Møller-Plesset* [451]. Изчислената MP2 енергия е енергията на *Хартри-Фок* с добавка на корелационната енергия. Методът е приложен за изследвания на основни състояния (оптимизации и SP), тъй като е неприложим за възбудени състояния. Той е използван за изследване на процесите на протонен пренос в основно състояние. Наличен е във всички квантовохимични програми, които са изброени по-горе.

<u>B3LYP</u> – Хибриден функционал от теорията на функционала на плътността трипараметричен функционал на *Becke* [433] и корелационен функционал на *Lee-Yang-Paar* [430]. Приложен е за изследване на процесите на протонен пренос в основно състояние. Функционалът B3LYP (TD) е използван за изчисляване на вертикалните енергии на възбуждане или на адиабатните енергии на електронните състояния при ЛИВК и релаксационно сканиране. Натрупаният опит показва, че трипараметричният функционал B3LYP [433] в комбинация с различни базисни набори възпроизвежда добре експерименталните спектрални характеристики на органични молекули и техните водородно свързани комплекси [347,452-457]. Нещо повече, в лит. [458] се дискутира факта, че разликата между експеримента и теорията (енергии, спектрални честоти, геометрични параметри и др.) е в интервала на неопределеност на самия експеримент (8 – 12 kJ.mol⁻¹).

Ш.3. Базисни функции

За теоретичните изследвания в дисертацията са използвани различни базисни функции. За оптимизацията на коничните сечения базисният набор 6-31G* е достатъчен (в редки случаи е използван базисният набор сс-pVDZ). Този базис е използван също при някои оптимизации на геометрии в основно състояние. Валентно-разцепени базисни набори с дифузни и поляризационни функции са използвани за изучаване на механизмите на протонен пренос в основно състояние.

Релаксационните механизми на възбудените състояния и вертикалните енергии на възбуждане са изследвани с биекспоненциалния корелационно-съвместим базисен набор ссpVDZ. За оптимизацията и SP изчисленията на вертикалните енергии на възбуждане на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ електронните състояния е използван аугментиран корелационно-съвместим базисен набор augcc-pVDZ. С този базис се постига понижаване на вертикалните и адиабатните енергии на възбуждане на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ електронните състояния, което прави възможно тяхното изучаване. При съставяне на тези базисни набори (за всеки атом) за програмните пакети MOLPRO и GAMESS-US е използвана базата данни EMSL [459,460].

III.4. Подходи за изследване на реакционните механизми на възбудените състояния

Изследванията на реакционните пътища на възбудените състояния са проведени с помощта на два основни подхода в изчислителната химия: релаксационно сканиране (PC) и линейна интерполация на вътрешни координати (ЛИВК).

Релаксационно сканиране - Този подход включва оптимизации (на избрано електронно състояние) на геометриите, които възникват по реакционната координата. Най-често РС е използвано при изследване на реакционния път, свързващ равновесна геометрия и конично сечение. Както се подразбира, процедурата е дълга и изисква голям изчислителен ресурс. Подходът е приложен (там където е възможно) за изпълнение на някои от задачите на дисертацията. За съжаление, в много случаи РС не може да се приложи, поради малката енергетична разлика между електронните състояния, която води до проблеми с конвергенция. Обикновено при РС се подбира реакционна координата. Тя може да бъде една или няколко вътрешни координати, които се изменят в най-голяма степен по реакционния път. За изследванията в дисертацията това са диедрични ъгли (при деформация на пръстените, конформационни превръщания и др.) или междуядрени разстояния (подходящи валентни връзки).

Навсякъде в дисертацията електронното състояние, което се оптимизира е означено с плътни кръгчета на фигурите с реакционните пътища. Контурните кръгчета на тези фигури показват адиабатните енергии на електронните състояния (SP изчисления) по реакционната координата.

При някои случаи релаксационното сканиране е приложено без да се оптимизира конкретна структура по реакционната координата. Като изходна геометрия е използвана равновесната структура на основното състояние.

Линейна интерполация на вътрешни координати - Методът включва SP изчисления на енергиите на електронните състояния на геометрии по реакционната координата, които са получават при интерполация на вътрешните координати на две структури – начална и крайна. Обикновено това са оптимизираната равновесна геометрия на основното състояние (начална структура, реактант) и оптимизираната структура на коничното сечение (крайна структура, продукт). Интерполацията на вътрешните координати се извършва по уравнението:

$$Q_{i} = Q_{i}^{(\text{peaktaht})} + \varepsilon \left(Q_{i}^{(\text{продукt})} - Q_{i}^{(\text{peaktaht})} \right),$$

където $Q_i^{(\text{реактант})}$ е коя да е координата (дължина на връзка, валентен ъгъл, диедричен ъгъл) на началната структура, $Q_i^{(\text{продукт})}$ същата координата на крайната структура, Q_i е вътрешната координата на новата структура. Параметърът на интерполация є се променя от 0 (в началната структура) до 1 (в крайната структура). В действителност параметърът на интерполация є служи за реакционна координата.

ЛИВК не е много точен подход, тъй като представлява линейно движение върху повърхнините на потенциална енергия на електронните състояния. Въпреки това, той е намерил приложение за случаите, при които релаксационното сканиране не води до резултати.

Трябва да се отбележи, че често поради линейния си характер подходът на ЛИВК води до енергетични бариери по реакционните пътища на електронните състояния. Височините на тези бариери зависят от ППЕ и местоположението на точките на началната и крайната структура.

III.5. Елементи на теоретичните изследвания

Като елементи на теоретичните изследвания са отнесени вертикалните енергии на възбуждане, реакционните пътища на възбудените състояния, енергиите на свързване и термодинамичните функции.

Вертикални енергии на възбуждане - Това се енергетичните разлики между възбудените състояния и основното състояние (в eV или nm), които са изчислени след оптимизация на равновесната геометрия на основното състояние (във Франк-Кондоновата област). Тези енергии са съпоставими с експерименталните енергии на възбуждане, намерени от УВ спектрите на съединенията.

Реакционни пътища (криви) на възбудените състояния – Енергетични криви, които показват хода на съответните електронни състояния по реакционната координата. Те се получават от РС или ЛИВК.

*Енергия на свързване (ΔE*_{*b*}*)* – Основна величина, която определя стабилността на водородно свързаните комплекси. Тази енергия се изчислява както следва [461-463]:

$$\Delta E_{b} = E_{ss} - \sum_{i} E'_{i} ,$$

където E_{ss} енергията на водородно свързания комплекс, E_i са енергиите на отделните мономери (със същата структура както в комплекса), изчислени с орбитали "духове".

Енергия на взаимодействие (ДЕint) – Изчислява се по израза [461-463]:

$$\Delta E_{int} = E_{SS} - \sum_{i} E_{i} ,$$

където E_i са енергиите на изолираните мономери, намерени чрез оптимизация.

Енергия на взаимодействие (ДЕ) – Изчислява се по израза [461-463]:

$$\Delta \mathbf{E} = \mathbf{E}_{\mathrm{SS}} - \sum_{i} \mathbf{E}_{i}^{\mathrm{SP}} ,$$

където E_i^{SP} са SP енергиите на отделните мономери с геометрии като тези в комплекса. *Грешка от суперпозицията на базисния набор (BSSE)* – Изчислява се по уравнението [461, 462] :

$$BSSE = \sum_{i} \left(E_{i}^{SP} - E_{i}^{'} \right).$$

Термодинамични функции – Измененията на енталпията (ΔH), и енергията на *Gibss* (ΔG) за една реакция , протичаща при стандартни условия са изчислени както следва:

<u>реакция:</u> $v_i A_i + ... \rightarrow v'_i A'_i + ...$

$$\Delta \mathbf{H} = \sum_{i} \mathbf{v}_{i}' \mathbf{H}_{i}' - \sum_{i} \mathbf{v}_{i} \mathbf{H}_{i} \qquad \mathbf{M} \qquad \Delta \mathbf{G} = \sum_{i} \mathbf{v}_{i}' \mathbf{G}_{i}' - \sum_{i} \mathbf{v}_{i} \mathbf{G}_{i} ,$$

съответно $T\Delta S = \Delta H - \Delta G$, откъдето $K_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$. Понеже всички термодинамични функции са изчислени при стандартни условия, то отличителните символи за "стандартни условия" при изписването на тези величини в дисертацията са изпуснати (таблици, текст, фигури).

Енергетични бариери Е и Е^o – Енергетичните бариери на правата (E_{np}) и обратната реакция (E_{oбp}) са изчислени като разлика в енергиите на преходното състояние и реактанта/продукта. Разликата между нулевите вибрационни нива е означена с E^o.

Скоростни константи – Скоростните константи на реакциите са изчислени съгласно теорията на преходното състояние [464]:

$$k = \chi \frac{k_{\rm B}T}{h} K^*,$$

при адиабатно протичане на реакцията.

В повечето случаи, изчислените вибрационни честоти не са умножени със скалиращ коефициент, въпреки че такива са налични за голям брой комбинации от методи и базисни функции [465,466]. При много от изследванията е намерена корелационна зависимост между теоретичните и експерименталните вибрационни честоти.

III.6. Локално охарактеризиране на коничните сечения

Локалното охарактеризиране на коничните сечения е свързано с изследване на адиабатните и диабатните ППЕ в ограничено пространство около коничното сечение. За тази цел е необходимо генериране на структури от ППЕ на S_0 и S_1 състоянията, което става с помощта на векторите $G\vec{D}$ и $D\vec{C}$ на намереното конично сечение.

На фиг. III.2 е дадена моделна реакция, която се извършва в две ППЕ – на основното състояние S_0 (термична реакция) и върху ППЕ на първото възбудено състояние S_1 [156].





Фиг. III.3. Сравняване на а) преходното състояние (ПС) при термичните реакции и б) коничното сечение (КС) при фотохимичните реакции [467]

Коничното сечение отговаря на пресечната точка между ППЕ на основното и възбуденото състояние. Ако двете ППЕ се доближават без да се пресичат се дефинира т. нар. *област на непресичане*^{*}. При светлинна абсорбция изходните вещества преминават във възбудено състояние (ИВ→ИВ*). Фотопродуктът може да се получи по адиабатната реакция в ППЕ на

^{*} от англиийски език – *avoided crossing*

възбуденото състояние, т.е. ИВ*→П'* или чрез вътрешна конверсия на ИВ* през коничното сечение до П (фотофизичен процес).

Разликата между термичното преходно състояние и коничното сечение се вижда от фиг. III.3. Преходното състояние е точката с максимум енергия по реакционната координата и минимум енергия във всички останали посоки, а коничното сечение е екстремална точка, обща за две ППЕ.

III.6.1. Изчисляване на адиабатните ППЕ на възбудените състояния около коничното сечение

Както стана ясно по-горе, изчисляването на \vec{GD} и \vec{DC} векторите на едно конично сечение се извършва с програмите GAUSSIAN и MOLPRO. За построяване на адиабатните повърхнини са използвани векторите \vec{g} и \vec{h} , които се намират от \vec{GD} и \vec{DC} по уравненията:

$$2.\vec{g} = G\vec{D}$$
 и $\vec{h} = D\vec{C}$.

Всъщност, GD и DC са многомерни вектори с *x*, *y* и *z* компоненти за всеки от атомите на молекулата на коничното сечение и големина, която се намира съгласно уравненията:

$$\begin{split} \left. \mathbf{G}\vec{D} \right| &= \sqrt{x_{\text{GD},1}^2 + y_{\text{GD},1}^2 + z_{\text{GD},1}^2 + \dots x_{\text{GD},N}^2 + y_{\text{GD},N}^2 + z_{\text{GD},N}^2 + z_{\text$$

Трябва да се отбележи, че векторите \vec{g} и \vec{h} не са ортогонални, за генериране на молекулните структури от адиабатните повърхнини на потенциална енергия на S_0 и S_1 електронните състояния са необходими ортогонални \vec{g} и \vec{h} . Ортогонализацията на \vec{g} и \vec{h} векторите се извършва по метода на *Yarkony* [468]:

$$\begin{pmatrix} g_{orth} \\ h_{orth} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g \\ h \end{pmatrix},$$

където ъгълът θ е дефиниран по следния начин:

$$\theta = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{2 \cdot h \cdot g}{h \cdot h - g \cdot g}.$$
(n,m)

(-4,4)
(-3,4)
(-2,4)
(-1,4)
(-4,3)
(-4,3)
(-4,3)
(-4,3)
(-4,3)
(-4,3)
(-4,2)
(-4,2)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,1)
(-4,

Фиг. III.4. Грид, показващ точките от адиабатните повърхнини по протежение на векторите g и h

Геометриите, които се генерират от ортогоналните \vec{g} и \vec{h} вектори отговарят на точки от грида на фиг. III.4. В скобите до всяка точка са посочени стойностите на целите числа n и m. които показват отместването по векторите \vec{g} и \vec{h} в различни посоки. Най-често са използвани стойности на n и m от 3 до -3 през нула (синият квадрат). Стъпката на отместване е означена с є по \vec{g} и ϵ_2 по \vec{h} . Обикновено тя е 0.1, но в някои случаи е различна и това е упоменато допълнително в дискусията на резултатите

Генерирането на геометриите, съответстващи на точките от грида става от оптимизираните декартови координати на коничното сечение R_i(0,0). Всяка нова координата $R_i(n,m)$ е получена по уравнението:

$$\mathbf{R}_{i}(\mathbf{n},\mathbf{m}) = \mathbf{R}_{i}(0,0) + \mathbf{n} \cdot \left(\frac{\mathbf{g}_{i}}{|\mathbf{g}|}\right) \cdot \mathbf{\varepsilon}_{1} + \mathbf{m} \cdot \left(\frac{\mathbf{h}_{i}}{|\mathbf{h}|}\right) \cdot \mathbf{\varepsilon}_{2} \cdot \mathbf{\varepsilon}_{2}$$

Тези геометрии са използвани за *ab initio* изчисления (SP) на адиабатните енергии W₁ и W₂ на S₀ и S₁ електронните състояния. Адиабатните ППЕ имат фуниевидна форма с максимум за основното състояние S₀ и минимум в центъра за S₁.

III.6.2. Диабатизация на адиабатните ППЕ

Процедурата по диабатизация на *ab initio* енергиите е представена в работата на Woywod и съавт. [469]. Използва се трансформацията:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{V}_{11} & \mathbf{V}_{12} \\ \mathbf{V}_{12} & \mathbf{V}_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{W}_1 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{W}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}.$$

Ъгълът а се дефинира по уравнението: $\alpha = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left(\frac{2H_{12}}{H_{11} - H_{22}} \right)$,

където H_{ii} (i,j= 1,2) са матрични елементи на хамилтониана в диабатно представяне. След намирането на диабатните потенциали V11, V22 и V12, е възможно обратното изчисляване на адиабатните потенциали W₁ и W₂ по уравненията:

$$W_{1,2} = \frac{V_{11} + V_{22}}{2} \pm \frac{1}{2} \left((V_{11} - V_{22})^2 + 4 \cdot V_{12}^2 \right)^{1/2}.$$

III.7. Технически параметри на изчисленията

По-голямата част от изчисленията са извършени на съвременни линукс-клъстери. Необходимостта от използването на мултипроцесорни изчисления е продиктувана от методите, които са приложени при изследванията. Те изискват голям изчислителен ресурс (особено СС2 и CASPT2 методите) и бърз обмен на информация между компонентите на клъстера. На фиг. III.5 и в таблица III.1 са представени данни от оптимизациите на основното състояние на димера на урацила (CC2/cc-pVDZ) с различен брой процесори^{*}.

	,	
на димера на ура	цила	
процесори	<i>wall-time</i> (h)	<i>CPU</i> време (h) за процесор
1	2	3
1	576.06	202.49
4	265.70	135.95
		(продължава)

Таблица III. 1. Брой процесори – СРИ време за оптимизацията

^{*} Линукс-клъстерът на *Leibniz Rechenzentrum – München*.



Фиг. III.5. Графична зависимост на броя на процесорите от CPU времето

Както се вижда, оптималният брой на процесорите е осем. Увеличаването на броя на процесорите на 10 или 16 не води до пропорционално съкращаване на времето за оптимизация.

За визуализация на геометриите на изследваните молекули са използвани програмите CHEMCRAFT, MOLDEN и JMOL, които са съвместими с операционните системи *Linux* и *Windows*.

IV. РЕЗУЛТАТИ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

IV.1. Реакционни механизми на малоналдехида и неговите производни

Задачата на изследването е да обясни механизмите на ротация в енолните ротамери на (тио)малоналдехида и механизмите на кето-енолна тавтомерия на 3-оксопропаноил халогенидите и β -цистеаминилмалоновата киселина в газова фаза, както и механизма на фотоциклодимеризационния процес на малоналдехида (моделно съединение) през спектроскопски значимото ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние до получаване на циклодимер.

IV.1.1. Ротационни механизми на малоналдехида в основно състояние

Малоналдехидът е първият представител от групата на β-дикарбонилните съединения. Наличието на две алдехидни групи в съединението определя високата му реактивоспособност. Той не съществува в свободно състояние при стандартни условия. За нас интерес представлява енолната форма на малоналдехида, която е стабилна благодарение на здравата вътрешномолекулна водородна връзка. Проведени са теоретични изследвания на осем равнинни енолни тавтомера на съединението (схема IV.1.1).



Схема IV.1.1. Равнинни ротамери на малоналдехида ($R_1 = R_2 = H$)

Оптимизирани са (HF и B3LYP и базисни набори 6-311G** и D95**) преходните състояния на реакциите на трансформация на ротамерите един в друг. Във вибрационния спектър на всяко преходно състояние е изчислена една имагинерна честота, която отговаря на паралелно трептене по реакционната координата на ротацията (таблица П4 – приложение).

		Enp			Еобр			Е ^о пр			Е ^о обр	
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
A↔B	64	87	85	15	27	23	56	80	79	11	23	18
A↔C	245	240	254	221	201	212	236	230	244	215	192	204
A↔E	67	90	87	32	46	41	61	85	82	30	42	38
C↔D	28	39	34	23	35	30	24	34	30	20	30	26
E↔F	242	200	222	256	209	231	235	191	213	249	200	222
E↔G	16	32	28	18	27	23	13	28	24	15	23	20
G↔H	286	222	251	289	228	257	278	212	242	281	218	248
F↔H	27	38	33	18	31	25	23	33	29	15	27	21

Таблица IV.1.1. Енергетични бариери на ротациите на малоналdexuda ($\kappa J.mol^{-1}$)

1: HF/6-311G**; 2: BLYP/6-311G**; 3: B3LYP/D95**.

Ротамерите на малоналдехида имат равнинна геометрия, респективно C_S симетрия. За разлика от тях, преходните състояния на ротациите са неравнинни (C_1 симетрия). При ротациите $A \rightarrow B$, $A \rightarrow C$ и $A \rightarrow E$ се разкъсва здравата вътрешномолекулна водородна връзка в енолната форма и се получават продукти с по-висока енергия от тази на ротамер А. Данните от таблица IV.1.1 показват, че всички ротации, които се извършват около C=C връзката имат високи енергетични бариери в основно състояние.

IV.1.2. Ротационни механизми на тиомалоналдехида в основно състояние

Механизмите на ротациите на енолната форма на тиомалоналдехида (TMA) са изучени с методите B3LYP и MP2 и базисни функции 6-311G(d,p). Обект на изследване са шестнадесет енолни тавтомера. Ротамерите на TMA, при които кислородният атом на първа позиция (схема IV.1.1, $R_1=R_2=H$) е заменен със серен атом са означени тук с "(E)". Тези, при които кислородният атом на пета позиция е заменен със серен атом са означени с "(T)".

Някои от ротамерите са напълно равнини, а при другите атомите се отклоняват незначително от молекулната равнина (таблица П5, таблица П6 - приложение). Дължината на C=S връзката се изменя в интервала 1.630 - 1.650 Å (MP2) като най-високата стойност е изчислена за ротамер A(E). Очевидно, образуването на вътрешномолекулната водородна връзка в ротамер A(E) е причината затова. Същият ефект е установен за C=O връзката в Т-ротамерите на TMA, което е в съгласие с по-ранни изследвания [9]. Дължината на вътрешномолекулната водородна връзка в ротамер A(E) е 2.005 Å (MP2) / 2.236 Å (B3LYP), докато в ротамер A на малоналдехида тя е 1.656 Å (BLYP/6-311G(d,p)). Съгласно MP2 изчисленията, H-връзка в ротамер A(T) е 0.044 Å по-къса от тази в ротамер A(T). Енергията на тази връзка е 8 kJ.mol⁻¹.

Енергиите на всички ротамери на енолната форма на ТМА са сравнени на фиг. IV.11. В съгласие с изследванията на *Gonzalez* [323], данните от фигурата показват, че T-ротамерите имат по-ниска енергия от E-ротамерите. Обаче, на MP2/6-31G(d,p)//HF/3-21G+ZPE ниво е намерено, че енергията на A(E) е 2.1 kJ.mol⁻¹ по-ниска от тази на ротамер A(T) [470]. Тази енергетична разлика става 7.8 kJ.mol⁻¹ на MP2/TZP//HF/TZP ниво [323]. Резултатите от фиг IV.1.1б са в подкрепа на тези изследвания. Енергията на ротамер A(E) е с 1 kJ.mol⁻¹ по-ниска от тази на ротамер A(T).



Фиг. IV.1.1. Относителни енергии на ротамерите, намерени на а) ВЗLYP ниво (енергията на ротамер F(T) -588.350784 а.и. е приета за референтна) и б) МР2 ниво (енергията на ротамер A(E) -589.101906 а.и. е приета за референтна)

Изчисленията на двете теоретични нива показват, че най-висока енергия има тавтомер В(Е). Ротамер E(T) е с най-висока енергия между Т-ротамерите.



Фиг. IV.1.2. Енергетични криви на ротациите в основно състояние – MP2/6-311G(d,p)

Вътрешни ротации. Механизмите на ротационните превръщания, съгласно MP2 изчисленията, са представени на фиг. IV.1.2. Както се вижда, ротациите AC(E/T), EF(E/T) и GH(E/T) имат почти симетрични енергетични криви с плитки минимуми на стабилните ротамери. Тези механизми са свързани с ротация около C=C връзката.

Ротационните криви на трансформациите AB(E/T) и AE(E/T), при които се разкъсва вътрешномолекулната водородна връзка са асиметрични. Ротациите FH(E/T), EG(E/T) и CD(E/T) са свързани с движение на енолния водороден атом през пространството.

Преходните състояния на ротационните превръщания са оптимизирани на MP2 теоретично ниво с една имагинерна честота във вибрационния спектър, чиято форма съответства на паралелно трептене по реакционната координата. Имагинерните честоти на преходните

състояния на ротациите около единични връзки са в интервала $-167 - 540 \text{ cm}^{-1}$, а тези на ротациите около двойната връзка са под -1000 cm^{-1} : EF(E) -1089 cm^{-1} ; GH(E) -1627 cm^{-1} ; EF(T) -2972 cm^{-1} ; GH(E) -4154 cm^{-1} . Трябва да се отбележи, че имагинерните честоти на преходните състояния на Т-ротамерите са по-високи по абсолютна стойност, с изключение на ротациите, при които се предвижва само енолният водороден атом.

,	Enp		E	обр	ΔHx	10 ²	ΔGx	10 ²	TΔSx	10^{2}
-	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
AB(E)	69	75	21	21	756.7	-6.3	-437.9	-459.6	1216.3	-453.3
AC(E)	149	-	126	-	763.0	48.6	-352.4	-443.7	-1115.4	492.3
AE(E)	65	70	40	37	786.0	-6.7	-331.4	-546.0	-1117.4	539.3
CD(E)	35	33	30	29	-34.7	-55.3	-76.7	-102.2	42.0	46.9
EF(E)	214	232	225	239	-14.7	23.9	44.8	227.5	-59.5	-203.6
EG(E)	23	25	24	22	-20.1	-10.1	-66.6	83.4	46.5	-93.5
FH(E)	33	32	24	24	-897.1	-43.6	-126.5	-116.5	-770.6	72.9
GH(E)	251	266	252	268	-891.6	-9.6	-15.1	-27.7	-876.5	18.1
AB(T)	39	48	31	40	-7.5	22.2	-73.7	-44.8	66.2	67.0
AC(T)	284	-	283	-	67.9	-55.3	-237.6	-310.1	305.5	254.8
AE(T)	37	45	24	26	-63.7	-106.4	-329.8	-481.4	266.1	375.0
CD(T)	18	22	17	20	-14.2	-21.8	-160.5	-191.1	146.3	169.3
EF(T)	305	288	320	303	-1049.2	0.0	-1052.9	127.8	3.7	-127.8
EG(T)	7	13	11	15	-1314.4	-265.2	-1125.9	54.9	-188.5	-320.1
FH(T)	15	20	13	17	1003.1	5.0	910.1	-204.5	93.0	209.5
GH(T)	316	297	326	306	1268.3	270.3	983.0	-131.6	285.3	401.9

Таблица IV.1.2. Енергетични бариери и термодинамични функции на вътрешните ротации $(kJ.mot^{-1})$

1: B3LYP/6-311G(d,p); 2: MP2/6-311G(d,p). Преходно състояние на ротациите AC(E/T) не е оптимизирано, поради проблеми с конвергенцията.

В таблица IV.1.2 са представени енергетичните бариери и термодинамичните функции на ротациите на енолната форма на ТМА. Както се вижда ротациите на Е-ротамерите около единични връзки протичат през по-високи енергетични бариери, отколкото ротациите на Тротамерите. Обратно, енергетичните бариери на Т-ротациите около С=С връзката са по-високи от тези на Е-ротациите. Подобно на малоналдехида (таблица IV.1.1), ротациите около двойната връзка имат няколко пъти по-високи енергетични бариери от тези около единични връзки. Пониската енергетична бариера на правата реакция на ротацията AB(T) в сравнение с AB(E) показва, че вътрешномолекулната H-връзка е по-здрава в ротамер A(E) от тази в ротамер A(T).

Изчислените термодинамични функции показват, че почти всички ротации са термодинамично разрешени (MP2). Единствено ротациите EF(E/T) и EG(E/T) имат положителна стойност на ΔG , което вероятно се дължи на високата енергия на ротамерите E(E) и E(T). Ротациите AB(E), AC(E) и AE(E) протичат със значителни стерични изменения (T ΔS има голяма стойност), което е следствие от разкъсването на вътрешномолекулната H-връзка.

IV.1.3. Кето-енолна тавтомерия на 3-оксопропаноил халогенидите в основно състояние

3-Оксопропаноил халогенидите (ОПХ) са производни на малоналдехида, в които водородният атом на едната алдехидна група е заменен с халогенен атом. Енолните и дикарбонилните форми на ОПХ са оптимизирани на B3LYP ниво с базисни функции 3-21G** [471-476]. Този нисък базис е подбран, за да обхванем атомните орбитали на всички атоми на халогенните елементи; както се знае, базисният набор 3-21G** включва атомите от H до Xe [297].

Оптимизирани са енолните форми с вътрешномолекулна Н-връзка (вж. схема IV.1.1, R₁=X, където X е кой да е халогенен атом) и дикарбонилните форми на ОПХ. Техните

равновесни геометрии са представени на фиг. П5 (приложение). Тъй като енолните форми са в *цис* конфигурация, оптимизирани са също най-близките по структура дикарбонилни форми, които са означени като "*цис*"-дикарбонили. Техните геометрии са представени в приложението на фиг. П6. С изключение на 3-оксопропаноил хлорида (фиг. П7 – приложение) всички *цис*-дикарбонилни форми имат една имагинерна вибрационна собствена стойност, която показва, че тези съединения по всяка вероятност лежат в много плитки минимуми и съществува вибрационно трептене с посочената на фиг. П6 (приложение) имагинерна честота, което е в състояние да извади съединението от минимума. С други думи, посочените *цис*-дикарбонилни съединения са нестабилни. Векторите на имагинерните трептения (фиг. П6 – приложение) показват, че *цис*-дикарбонилите се стремят да се стабилизират като преминат в стабилни дикарбонилни форми, посочени на фиг. П6 (приложение). Единствено *цис*-К-Cl е стабилен интермедиат на кето-енолното превръщане E-Cl → K-Cl (фиг. П7 – приложение)

Вътрешномолекулните водородни връзки във всички енолни форми на ОПХ са под 2 Å, като най-късата е изчислена в малоналдехида. Очевидно, наличието на халогенен атом в алдехидната група предизвиква удължаване на тази невалентна връзка. Очаква се кето-енолната тавтомерия при малоналдехида да протече през най-висока енергетична бариера, отколкото при ОПХ. За валентните ОН трептения на енолните форми са изчислени по две честоти, смесени с C- H_9 валентното трептене: 3278 и 2921 сm⁻¹ в E-H; 3308 и 3251 сm⁻¹ в E-F; 3317 и 3277 сm⁻¹ в E-Cl; 3313 и 3277 сm⁻¹ в E-Br; 3313 и 3272 сm⁻¹ в E-I (тези честоти не са скалирани). Ниският базисен набор е причина тези честоти да се отличават значително от експериментално намереното ОН валентно трептене на ацетилацетона при около 2800 сm⁻¹ [456]. Валентните C=C и C=O трептения на енолите са изчислени в интервалите 1662 – 1612 сm⁻¹ и 1720 - 1643 сm⁻¹. Установихме, че с увеличаване масата на халогенния атом се наблюдава изместване на честотите на С=O и C=C валентните трептения към по-малките вълнови числа. Това се отнася също за симетричните C=O трептения на дикарбонилните форми.

Оптимизирани са преходните състояния (фиг. П8 - приложение) на кето-енолните превръщания $E-X \leftrightarrow K-X$. Енергиите на минимумите и преходните състояния са дадени в таблица П7 (приложение). Съгласно тези данни *цис*-дикарбонилните форми имат по-висока енергия от дикарбонилите-минимуми.

1000000	no usine	nentite n	o pean	ijii0 minii	ma noop	ountain	101							
	К-Е-Н			K-E-F			K-E-Cl			K-E-Br	•		K-E-I	
ΔE	θ_1	θ_2	ΔΕ	θ_1	θ_2	ΔΕ	θ_1	θ_2	ΔΕ	θ_1	θ_2	ΔΕ	θ_1	θ_2
70	76.1	86.7	71	80.3	89.2	69	81.6	89.6	70	80.7	89.2	69	81.4	89.5
54	76.1	85.9	54	80.1	88.4	53	81.3	88.9	53	80.5	88.4	53	81.2	88.8
39	75.9	85.2	39	79.9	87.7	38	81.2	88.3	39	80.3	87.8	38	81.0	88.2
26	75.7	84.4	26	79.6	87.0	25	81.0	87.6	25	80.0	87.1	25	80.8	87.6
15	75.5	83.7	15	79.4	86.4	14	80.7	87.0	14	79.8	86.5	14	80.6	87.0
6	75.3	83.1	6	79.2	85.8	6	80.5	86.5	6	79.6	85.9	6	80.4	86.4
0^{a}	74.9	81.9	0^{b}	78.8	84.7	0^{c}	80.1	85.4	0^{d}	79.2	84.8	0^{e}	80.0	85.4
7	74.6	80.8	6	78.4	83.6	6	79.7	84.5	6	78.8	83.8	6	79.6	84.4
15	74.3	80.3	14	78.1	83.1	14	79.5	84.0	14	78.5	83.3	14	79.3	83.9
26	74.1	79.7	25	77.9	82.6	24	79.2	83.5	24	78.3	82.8	24	79.1	83.4
38	73.8	79.2	36	77.6	82.0	35	78.9	82.9	35	78.0	82.3	35	78.8	82.9
50	73.5	78.6	48	77.2	81.5	46	78.5	82.4	47	77.6	81.7	46	78.4	82.4
62	73.2	78.0	59	76.8	80.9	57	78.1	81.8	58	77.2	81.2	56	78.0	81.8

Таблица IV.1.3. Енергии и диедрични ъгли $\theta_1(C_2C_3C_4O_5)$ и $\theta_2(C_2C_3C_4H_6)$ на преходното състояние и тяхното изменение по реакционната координата

IRC изчисления по реакционната координата са проведени с равновесните геометрии на оптимизираните преходни състояния. Изчислени са по шест точки (със стъпка 0.1 amu^{1/2} Bohr) по реакционната координата преди и след преходното състояние на кето-енолните изомеризации.

Данните са представени в таблица IV.1.3, в която θ_1 и θ_2 са диедричните ъгли $\theta_1(C_2C_3C_4O_5)$ и $\theta_2(C_2C_3C_4O_5)$. Всяка геометрия по реакционната координата е оптимизирана. Ъглите θ_1 и θ_2 показват, че протонният пренос се извършва извън молекулната равнина и е съпроводен с *цис-транс* изомеризация на молекулния скелет.

За да се изяснят по-добре механизмите на кето-енолна тавтомерия при ОПХ са проведени SCAN изчисления в ограничена област около всяко преходно състояние. Изчисленията са извършени със структурите на преходните състояния, а повърхнините са построени по 256 точки. Резултатите са представени на фиг. IV.1.3.



Фиг. IV.1.3. ППЕ на кето-енолните превръщания по механизма "през пространството" на а) 3-оксопропаноил флуорида $[E^{*}=(E+364)\times10^{4} \text{ a.u.}]; 6)$ 3-оксопропаноил хлорида $[E^{**}=(E+722)\times10^{4} \text{ a.u.}]; 6)$ 3-оксопропаноил бромида $[E^{***}=(E+2826)\times10^{4} \text{ a.u.}]; u \ 2)$ 3-оксопропаноил йодида $[E^{***}=(E+7155)\times10^{4} \text{ a.u.}]$

ППЕ ясно показват реакционния път и седловините на преходните състояния. От преходните състояния кето-енолните реакции могат да протекат в две посоки – към енолните или към дикарбонилните форми. Във всички останали посоки преходните състояния отговарят на минимуми.

			Е-У	Х↔цис-	K-X		$K-X \rightarrow E-X$		Е ^{цис-транс}				
X=	права реакция		I	обратна реакция									
	1	2	3	4	1	2	3	1	2	3	4	1	4
Н	320	312	308	390	232	235	237	247	248	248	324	15	9
F	316	306	303	387	244	249	251	252	253	252	320	10	3
Cl	310	303	302	386	242	242	243	250	243	241	320	8	4
Br	310	-	-	384	242	-	-	250	-	-	321	8	4
Ι	308	-	-	383	240	-	-	248	-	-	319	8	3

Таблица IV.1.4. Енергетични бариери на кето-енолните превръщания и енергии на цис-транс изомеризация (kJ.mol⁻¹)

1: изолирана молекула; 2: в хлороформ; 3: в ацетонитрил; 4: MP2/3-21G** изчисления за изолирана молекула. Изчисленията в разтворители са проведени по IPCM модела.

В таблица IV1.4 са представени енергетичните бариери на реакциите E-X \leftrightarrow uc-K-X и K-X \rightarrow E-X. Най-ниска енергетична бариера на превръщането E-X \rightarrow (*цис*-)K-X има 3-оксопропаноил йодидът, а най-висока – малоналдехидът. За обратната реакция малоналдехидът има най-ниска енергетична бариера. Това съответства на здравината на вътрешномолекулната водородна връзка – най-здрава в малоналдехида. Като цяло, енергетичните бариери са доста високи, което показва, че кето-енолните превръщания в газова фаза протичат трудно. Както се вижда, приносът на *цис-транс* изомеризацията върху енергетичната бариера на кето-енолното превръщане е незначителен. Въпреки това, при малоналдехида е изчислена най-високата стойност на Е^{иис-транс}.

Енергетичните бариери за първите три представителя на ОПХ (X=H, F и Cl) са изчислени също в ацетонитрил и хлороформ с IPCM модела [477,478]. Забелязва се, че енергетичните бариери на правите реакции се понижават слабо в сравнение с газовата фаза, докато тези на обратните реакции са по-високи. IPCM изчисления за 3-оксопропаноил бромида и 3-оксопропаноил йодида не са провеждани, поради значителната им продължителност. Предполагаме, че енергетичните бариери на тези съединения следват горепосочената тенденция.

Изследването на механизмите на кето-енолна тавтомерия на ОПХ води до следните поважни изводи: а) при всички ОПХ енолните форми са по-стабилни от дикарбонилните; б) в енолната форма на малоналдехида се образува най-късата, респективно най-здравата, вътрешномолекулна водородна връзка; в) тавтомерията на енолната форма на малоналдехида до дикарбонилна форма протича през най-висока енергетична бариера.

IV.1.4. Кето-енолна тавтомерия при β-цистеаминилмалоновата киселина

β-Цистеаминилмалоновата киселина (ЦМК) е крайно звено на малонил-СоА (вж. схема IV.1.1, R₁=OH, R₂= S-CH₂-CH₂-NH₂). Последният участва в биосинтеза на мастни киселини и пренасянето на α-кетоглутарата през митохондриалната мембрана в митохондриалния матрикс [479].

Енолната и дикарбонилната форма на ЦМК са изследвани на B3LYP ниво с базисните набори 6-31++G(d) и 6-31+G(d). Оптимизираните равновесни геометрии са представени на фиг. IV.1.4. В енолната форма се наблюдава образуване на шестчленен псевдоароматен пръстен, в който водородният атом H(6) е несиметрично разположен между двата кислородни атома. Вътрешномолекулната водородна връзка е доста здрава; дължината й е 1.671 Å. В двата тавтомера карбоксилната ОН група образува друга вътрешномолекулна водородна връзка с O(1). Последната в енолната форма е с 0.596 Å по-дълга от връзката H(6)....O(1).



Фиг. IV.1.4. Оптимизирани (B3LYP/6-31++G(d)) геометрии на дикарбонилната и енолната форма на βцистеаминилмалоновата киселина

Изчисленията с двата базисни набора показаха, че структурните параметри на тавтомерните форми зависят слабо от добавянето на дифузни функции в базисния набор. Освен това, както се вижда от таблица П8 (приложение), вибрационните честоти и техните интензитети не се влияят съществено от дифузните функции.

Оптимизирана е геометрията на преходното състояние на кето-енолната тавтомерия в ЦМК. Тя е представена на фиг. IV.1.5. (B3LYP/6-31++G(d)), заедно с формата на имагинерната честота (паралелното трептене).



Фиг. IV.1.5. *а)* Оптимизирана геометрия на преходното състояние и б) форма на паралелното му трептене (-1799 cm^{-1})

Таблица	IV.1.5.	Изчислени	термодинамични	функции	и	кинетични	параметри	на
превръща	нето ен	ол⇔дикарбо	ОНИЛ					

Параметър	B3LYP/6-	-31++G(d)	B3LYP/6	-31+G(d)
ΔG	-31.67	kJ mol ⁻¹	-31.88	kJ mol ⁻¹
ΔH	-25.06	kJ mol ⁻¹	-25.14	kJ mol ⁻¹
$T\Delta S$	6.61	kJ mol ⁻¹	6.74	kJ mol ⁻¹
K _p	2.81×10 ⁻⁶		2.58×10 ⁻⁶	
Enp	233.28	kJ mol ⁻¹	233.28	kJ mol ⁻¹
Eoop	258.65	kJ mol ⁻¹	258.78	kJ mol ⁻¹
$\Delta G_{np}^{\#}$	215.09	kJ mol ⁻¹	215.13	kJ mol ⁻¹
$\Delta G^{\#}{}_{o \delta p}$	246.77	kJ mol ⁻¹	247.01	kJ mol ⁻¹
к пр*	1.23×10 ⁻²⁵	s^{-1}	1.21×10^{-25}	s ⁻¹
к _{обр} *	3.44×10 ⁻³¹	s ⁻¹	3.12×10 ⁻³¹	s ⁻¹

* Скоростните константи са изчислени съгласно теорията на преходното състояние в адиабатно приближение.

В таблица IV.1.5 са дадени изчислените термодинамични функции и кинетични параметри на превръщането *енол*↔*дикарбонил*. Както се вижда, двата базиса предсказват близки резултати за величините. Видно е, че реакцията е термодинамично разрешена и е съпроводена с отделяне на топлина. От фиг. IV.1.4 и IV.1.5 се вижда, че при образуването на дикарбонилната форма се извършва *цис-транс* изомеризация на β-дикарбонилния скелет, подобно на малоналдехида и ОПХ. Кето-енолното превръщане на ЦМК преминава през високи енергетични бариери в газова фаза. Освен това, скоростта на енолизация и кетонизация в газова фаза е ниска (таблица IV.1.5).

IV.1.5. Фотоциклодимеризация на енолната форма на малоналдехида



Схема IV.1.2. Транс-анти фотоциклодимеризация на малоналдехида

Енолната форма на малоналдехида може да участва чрез C=C връзката в [2+2]циклоприсъединителни реакции до съответните циклодимери. Тези реакции са термично забранени, но фотохимично разрешени. Циклоприсъединителната реакция между две енолни молекули малоналдехид, ориентирани по подходящ начин е изследвана с помощта на теорията на функционала на плътността (схема IV.1.2).

Ориентацията на енолните молекули е "*транс-анти*", като единствено за нея намерихме конично сечение S_0/S_1 . Опитите ни да намерим конични сечения S_0/S_1 с друга ориентация на енолните молекули завършиха без резултат.

Равновесни геометрии на минимумите. Равновесните геометрии на циклодимера (CMA) и димера (SMA) на малоналдехида са оптимизирани на B3LYP/aug-cc-pVDZ ниво. На същото ниво е оптимизирана също равновесната геометрия на изолираната молекула малоналдехид (фиг. П9 – приложение).



Фиг. IV.1.6. Равновесни геометрии на циклодимера (СМА) и димера (SMA) на малоналдехида

При оптимизацията на геометрията на основното състояние на димера SMA разстоянието C₄...C₁₀ е фиксирано на 4.2 Å. Мотивът затова е представен на фиг. П10 (приложение). Съгласно фигурата и проведените SCAN изчисления на разстоянието C₄...C₁₀ е определен плитък минимум на енергетичната крива при 4.2 Å - в областта на Ван-дер-Ваалсовите взаимодействия.

Всяка енолна молекула малоналдехид в димера SMA е с равнинна геометрия. Освен това, вътрешномолекулните водородни връзки в енолите са по-къси (по-здрави), отколкото в изолирана молекула малоналдехид (фиг. П9 – приложение). Това се отразява на честотите на OH валентните трептения, които са изчислени при 3070 ст⁻¹ и 3073 ст⁻¹. Изчислено е междумолекулно трептене на SMA при 70 ст⁻¹.

Двете С-С връзки (между двата фрагмента) от циклобутановия пръстен са съответно 1.575 Å и 1.574 Å. Валентните трептения v(C₃-H₁₁) и v(C₄-H₁₀) са изчислени при 988 cm⁻¹ и 872 cm⁻¹ (нескалирани). Дължините на връзките C₃-C₄ и C₁₀-C₁₁ са съответно 1.555 Å и 1.564 Å. Прави впечатление, че във фрагмента на малоналдехида с по-къса С-С връзка е изчислена по-дълга вътрешномолекулна водородна връзка и обратно. Обаче, и двете вътрешномолекулни водородни връзки са по-дълги от тази в изолирана молекула малоналдехид (фиг. П9 - приложение). Следователно, циклодимеризацията на малоналдехида води до намаляване на здравината на вътрешномолекулната водородна връзка в енолния тавтомер. Това е видно още от изчислените честоти на ОН валентните трептения v(O₅-H₆) и v(O₁₂-H₁₃), които са при 3687 cm⁻¹ и 3689 cm⁻¹, а в изолираната молекула малоналдехид това трептене е при 3072 cm⁻¹. Двата енолни фрагмента в СМА са значително огънати (неравнинии) в сравнение с изолираната молекула. Диедричният ъгъл θ(C₃C₄C₁₀C₁₁) е 17.6°, което е следствие от взаимното влияние на двата фрагмента.

Конично сечение. Геометрията на коничното сечение S_0/S_1 (фиг. IV.1.7) и неговите вектори GD=2. \vec{g} и DC= \vec{h} са намерени на CASSCF(6,6)/6-31G* ниво. Като изходна точка за оптимизацията е използвана димерна система с *транс-анти* ориентация на молекулите с разстояние (OH)C....C(C=O) около 2 Å.

Както се вижда от фиг. IV.1.7, геометрията на коничното сечение е "междинна" - между геометриите на СМА и SMA. Геометриите на минимумите СМА и SMA (фиг. П11 – приложение) са реоптимизирани на CASSCF ниво. Изчислени са също нормалните трептения на

системите (3x18-6=48) - таблица IV.1.6. Тези трептения са използвани за конструиране на адиабатните (W_1 и W_2) и диабатните повърхнини V_{11} , V_{22} и V_{12} в ограничена област около коничното сечение.



Фиг. IV.1.7. Геометрия на коничното сечение S_0/S_1 , оптимизирана на CASSCF(6,6)/6-31G* ниво

Вибрационните честотите от таблица IV.1.6 не са скалирани. Въпреки големия брой теоретични изследвания, които дават сведение за скалиращите фактори на вибрационните честоти [466,465], такива за CASSCF метода не са известни.

Таблица IV.1.6. Нормални трептения на минимумите СМА и SMA, изчислени на CASSCF(6,6)/6-31G* ниво

	CM	A	SMA				
честота [*] ,	експ. [†] ,	отнасяне	честота,	отнасяне			
cm ⁻¹	cm ⁻¹		cm ⁻¹				
1	2	3	4	5			
30	($\mathfrak{v}^{\mathcal{I}^*}$	88	γ^{Γ}			
38	0	^Π α	102	τ^{Γ}			
42	τ	int	172	$\gamma^{\mathcal{I}}$			
48	0	υ ^{Γ / Д}	217	$ au^{\mathcal{I}}$			
55	١	'int	237	γ^{Γ}			
62	0	υΓ/Д	250	γ^{Γ}			
216	γ	,Г / Д — · —	288	$\gamma^{\mathcal{I}}_{}$			
230	γ	,Г / Д	364	$\gamma^{\Gamma/A}$			
273	١	$v_{\rm OH}^{\Gamma} / \delta_{\rm ccc}^{\Gamma}$	397	$\rho^{\Gamma/A}$			
277	١	$\nu_{\rm OH}^{A} / \delta_{\rm ccc}^{A}$	440	$\rho^{\Gamma/\mathcal{A}}$			
388	γ	,Г / Д	488	δ_{cco}^{Γ}			
399	γ	,Г / Д	534	$\rho_{\rm H(O)}{}^{A}$			
519	Ê	\mathbf{F}_{-}	566	$\rho_{\rm H(O)}$			
522	Ê	3 ^{,4}	687	δциклобутан			
724	0	$\mathfrak{d}_{\mathrm{H}}^{\mathrm{T}/\mathrm{J}}$	824	$\gamma^{\Gamma / \mathcal{A}}$			
748	0	$\mathfrak{d}_{\mathrm{H}_{-}}^{\Gamma/\mathcal{A}}$	874	$\gamma_{-}^{A} / \nu_{C-C_{}}$			
788	0	$\mathfrak{d}_{\mathrm{H}}^{\mathrm{T}}$	890	$\gamma^{\Gamma} / \nu_{C-C}^{\Gamma(cn.)}$			
792	0	$\mathfrak{o}_{\mathrm{H}}^{\mathcal{J}}$	910	$\rho_{\rm H}^{\Gamma/\mu}$			
950	δ	Cccc_	947	ν_{C-C} (ν_{H}			
952	δ		986	$\rho_{\rm H}{}^{\mathcal{A}}$			
969	τ	- I' H	1082	v_{C-C} циклобутан / ρ_{H}			
971	τ	.д	1112	v_{C-C} циклобутан / ρ_{H}			
1005	١	'c-c_	1124	$v_{\text{C-C}(=0)} \frac{\Gamma/\mu}{\Gamma/\mu} / \rho_{\text{H}} \frac{\Gamma/\mu}{\Gamma/\mu}$			
1011	١	′c-c ^μ	1165	$\nu_{\text{C-C}(=0)} / \rho_{\text{H}} / \rho_{\text{H}}$			
1137	0	$\mathfrak{v}_{\mathrm{H}}^{\mathrm{I}^{\mathrm{C}}}$	1238	$\nu_{\text{C-O}} \Gamma^{\Gamma/\mathcal{A}} / \rho_{\text{H}} \Gamma^{\Gamma/\mathcal{A}}$			

⁽продължава)

^{*} Горните индекси "Д" и "П" се отнасят за долната и горната молекула малоналдехид. Понятията "долна" / "горна" молекула са условни и отразяват разположението на двете молекули една спрямо друга съгласно фиг. IV.1.6.

Таблиц	a IV.1.6			(продължение)
1138		$\omega_{\rm H}{}^{\mathcal{I}}$	1277	$v_{C-O} \Gamma / \Lambda / v_{C-C} \Lambda$
1186		$\rho_{\rm H}^{\Gamma}$ / $\nu_{\rm C-O}^{\Gamma(c\pi.)}$	1302	$\rho_{\rm H}^{\Gamma/J}$
1191		$\rho_{\rm H}^{\rm H} / \nu_{\rm C-O}^{\rm J (cn.)}$	1337	$\rho_{\rm H}^{\Gamma/A}$
1368		$\rho_{\rm H}^{\Gamma}$ / $\nu_{\rm C-O}^{\Gamma(c\pi.)}$	1352	$\rho_{\rm H}^{\Gamma/J}$
1375		$\rho_{\rm H}^{\rm H} / \nu_{\rm C-O}^{\rm J (cn.)}$	1390	$ ho_{ m H}^{\Gamma/\mathcal{I}}$ / $ ho_{ m C-C}^{ m uukno6ytah}$ (сл.)
1514		$\delta_{HOC}^{\Gamma} / v_{C-O}^{\Gamma (cn.)}$	1441	$ ho_{ m H}{}^{\Gamma/ {\cal I}}$ / $ ho_{ m C-C}{}^{ m циклобутан (сл.)}$
1519		$\delta_{\rm HOC}^{\rm d}/\nu_{\rm C-O}^{\rm d(cn.)}$	1476	$ ho_{ m H}{}^{\cal D}$
1553		$ ho_{ m H}{}^{\Gamma}$	1500	$v_{C-C(=O)}^{\Gamma} / \rho_{H}^{\Gamma / \mathcal{I}}$
1554		$ ho_{ m H}{}^{ m L}$	1515	$v_{\text{C-C}(=0)}^{\mathcal{I}} / \rho_{\text{H}}^{\mathcal{I}}$
1594		$\rho_{\rm H}^{\Gamma}$ / $\nu_{\rm C-C}^{\Gamma}$	1523	$v_{as,C-C}^{\Pi} / \rho_{H}^{\Gamma/\Pi}$
1597		$\rho_{\rm H}{}^{\cal A}$ / $\nu_{\rm C-C}{}^{\cal A}$	1545	$\rho_{\rm H}^{\Gamma}$
1789	1647	V _{s,C=C}	1558	$\rho_{\rm H}^{\ \mathcal{A}}$
1801	1647	V _{as,C=C}	1559	$v_{\rm C-O}^{\Gamma} / \rho_{\rm H}^{\Gamma}$
1947	1656	V _{s,C=O}	1793	$v_{C=O}{}^{\mathcal{I}}$
1957	1656	v _{as,C=O}	1893	$v_{C=O}^{\Gamma}$
3209		карбонил V _{s,C-H}	3211	карбонил, Г V _{C-Н}
3216		карбонил Vas.C-Н	3218	$v_{\text{C-H}}^{\text{карбонил, } \mathcal{I}} / v_{\text{as,C-H}}^{\text{пръстен, } \mathcal{I}}$
3390		V _{as,C-H} ^Д	3229	$v_{C-H}^{\text{карбонил, } \mathcal{I}} / v_{s,C-H}^{\text{пръстен, } \mathcal{I}}$
3393		V _{as,C-H} ^Γ	3236	$v_{C-H}^{\text{карбонил, } \mathcal{I}} / v_{s,C-H}^{\text{пръстен, } \mathcal{I}}$
3417		$v_{s,C-H}^{\mu}$	3274	$v_{C-H}^{\text{карбонил, }\Gamma} / v_{as,C-H}^{\text{пръстен, }\Gamma}$
3417		V _{as,C-H}	3295	$v_{s,C-H}^{\text{пръстен, }\Gamma} / v_{C-H}^{\text{карбонил, }\Gamma (сл.)}$
3949	3541	v _{O-H} ^A	4079	ν _{O-H} ^Γ
3961	3541	v_{O-H}^{Γ}	4086	$v_{O-H}^{}$

Вибрационните честоти не са скалирани.	' Експерименталните вибрационни честоти са взети от
лит. [41] и се отнасят за малоналдехида в	зматрица от аргон при 20 К.



Фиг. IV.1.8. Адиабатни повърхнини W_1 и W_2 , конструирани чрез проекция на нормалните координати на а) SMA и б) СМА по ортогоналните вектори \vec{g} и \vec{h}



Фиг. IV.1.9. Диабатни повърхнини V_{11} , V_{22} и V_{12} , конструирани чрез проекция на нормалните координати на а) SMA и б) CMA по ортогоналните вектори \vec{g} и \vec{h}



Фиг. IV.1.10. Векторите GD и DC на коничното сечение, представени чрез вектори на отместванията

От фиг. IV.1.8 се вижда, че адиабатната повърхнина на основното състояние S_0 (W_1) пресича тази на първото възбудено синглетно състояние S_1 (W_2) в точка с координати 0/0, която съответства на коничното сечение. Повърхнините показват, че в изследваната област около коничното сечение е възможна вътрешна конверсия $S_1 \rightarrow S_0$. В ъгловите точки на фиг. IV.1.8a е изчислена по-голяма енергетична разлика (1.97 eV), отколкото в същите точки на фиг. IV.1.8б (1.04 eV). Освен това адиабатните повърхнини от фиг. IV.1.8a показват по-стръмен наклон към положителните стойности на δg , докато наклонът на тези повърхнини от фиг. IV.1.8б е по-полегат в същата област.

Диабатните повърхнини от фиг. IV.1.9 се съгласуват отлично с адиабатните повърхнини от фиг. IV.1.8. В ъгловите точки се забелязва същата тенденция както при адиабатните повърхнини от фиг. IV.1.8.

Големините на векторите GD и DC са съответно 0.193229 а.u. и 0.061105 а.u.. Техните компоненти, представени чрез вектори (като нормални трептения) са показани на фиг. IV.110. Както се вижда, GD векторите показват ясна индикация за възстановяване на псевдоароматния характер на енолните тавтомери на малоналдехида.

Вертикални енергии на възбуждане. Вертикалните енергии на възбуждане (на структурите от фиг. IV.1.6) са изчислени на B3LYP/aug-cc-pVDZ ниво. Техните стойности са

дадени в таблица IV.1.7, а орбиталите, които участват в електронните преходи – на фиг. П12 (приложение).

/	1 1	~			
	CMA			SMA	
състояние	eV	nm	състояние	eV	nm
$^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.117	301	${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	3.893	319
${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.134	300	${}^{1}\pi\pi^{*}$	3.894	319
${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.902	253	${}^{1}\pi\pi^{*}$	4.138	300
$^{1}\pi\pi^{*}$	5.041	246	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.577	271
$^{1}\pi\pi^{*}$	5.151	241	$^{1}\pi\pi^{*}$ [†]	4.900	253

Таблица IV.1.7. Вертикални енергии на възбуждане на СМА и SMA

[†] Преходи с пренос на заряда. Енергията на B3LYP оптимизираната геометрия на CMA е -534.369142a.u., а на SMA е -534.393767 a.u.

Първото тъмно ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ възбудено състояние на СМА е резултат от електронен преход HOMO \rightarrow LUMO+1, а второто от електронен преход HOMO-2 \rightarrow LUMO. Спектроскопски значимото ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние (5.041 eV) възниква от електронния преход HOMO-1 \rightarrow LUMO.

Димерът SMA има едно тъмно ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ (HOMO-3 \rightarrow LUMO) възбудено състояние между първите пет ниско лежащи състояния. Първите две светли ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудени състояния (HOMO-1 \rightarrow LUMO+1и HOMO \rightarrow LUMO) са с пренос на заряда. При 3.894 eV е намерено ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние, при което се пренася заряд от π -MO на "долната" молекула на π^{*} -MO на "горната" молекула. Светлото ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние при 4.138 eV възниква при пренос на заряд от π -MO на "горната" молекула на π^{*} -MO на "долната" молекула. При 4.577 eV е намерено ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние, включващо електронен преход между орбитали на "долната" молекула.

Реакционни пътища на възбудените състояния. Реакционните пътища на възбудените състояния на реакцията от схема IV.1.2 са изучени чрез ЛИВК на B3LYP/aug-cc-pVDZ ниво. За целта използвахме CASSCF оптимизираните геометрии на CMA, коничното сечение и SMA. Изследването протече в два етапа: а) ЛИВК между коничното сечение и CMA; б) линейна интерполация между коничното сечение и SMA. Резултатите от двата етапа са обединени на фиг. IV.1.11.



Фиг. IV.1.11. Реакционни пътища на възбудените състояния на процеса на транс-анти циклодимеризация на малоналдехида. Плътните точки (•) показват CASSCF оптимизираните геометрии, а контурните точки (•) адиабатните енергии от ЛИВК. Енергията на димера SMA (-534.383834 а.и.) е взета за референтна при изчисляване на относителните енергии

Във Франк-Кондоновата област на СМА се забелязват реакционните криви на две близки по енергия възбудени състояния (${}^{1}n_{O}\pi^{*}$ и ${}^{1}\pi\pi^{*}$). Реакционният път на първото ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние показва повишаване на енергията в хода на реакцията. Би следвало да се очаква това

състояние да доведе до флуоресценция или вътрешна конверсия до ниско лежащото ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ възбудено състояние. Реакционният път на второто ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние показва, че чрез него се извършва разрушаване на циклодимера или вътрешна конверсия през коничното сечение до S₀-минимумите на СМА или SMA. Релаксацията на второто ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние е свързана с преодоляване на ниска енергетична бариера от 0.42 eV (41 kJ.mol⁻¹), която може би се дължи на ЛИВК.

Значителен принос в циклодимеризационния процес на малоналдехида има първото ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние на SMA. Това състояние релаксира безизлъчвателно през коничното сечение до основното състояние на SMA или CMA. Реакционният път на възбуденото състояние показва ниска енергетична бариера от 0.35 eV (34 kJ.mol⁻¹), която също може да е резултат от ЛИВК.

Изследването на циклодимеризационния процес на малоналдехида до *транс-анти* циклодимер води до следните по-важни изводи: а) образуването на циклодимера на малоналдехида е свързано с намаляване на здравината на вътрешномолекулната водородна връзка в енолната форма; б) разрушаването на циклодимера се извършва чрез вътрешна конверсия от второто светло ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние; в) образуването на циклодимера от димера протича безизлъчвателно от първото светло ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние, което е състояние с пренос на заряда.

IV.2. Реакционни механизми на ацетилацетона

Задачата на изследването е да изучи дискретните взаимодействия между тавтомерите на ацетилацетона и метанола и механизма на разкъсване на здравата вътрешномолекулна водородна връзка в енолната форма (обяснявайки експеримента на Nagashima [213]) през ¹ππ^{*} възбуденото състояние.

IV.2.1. Ротационни механизми на ацетилацетона в основно състояние

Както стана ясно от прегледа на литературата, ацетилацетонът съществува преимуществено в енолна форма, която се стабилизира благодарение на здравата вътрешномолекулна водородна връзка [43,44,480,481]. При ротация на тази тавтомерна форма около връзките С-С, С=С и С-О се получават нови седем плоски енолни форми (схема IV.1.1, R₁=R₂=CH₃). Техните енергии са представени в таблица IV.2.1.

, ,			
		E _{rel}	
	HF/STO-3G**	B3LYP/6311G**	BLYP/D95*
А	0^{a}	0^6	0 ^в
В	46	70	73
С	32	47	52
D	39	52	56
Е	54	57	60
F	53	66	68
G	47	63	66
Н	66	77	80

Таблица IV.2.1. Относителни енергии на ротамерите на ацетилацетона ($\kappa J.mol^{-1}$)

Енергията на тавтомер А е приета за референтна: ^а-339.3364 а.и.; ^б-345.7827 а.и.; ^в-345.8758 а.и.

Както се вижда от таблицата, ротамерът с вътрешномолекулна водородна връзка е енергетично най-стабилен. Ротамерът В се получава от ротамер А чрез разкъсване на вътрешномолекулната водородна връзка. Разликата в енергиите на ротамерите А и В може да се счита (грубо приближение) за енергия на тази Н-връзка. Данните от таблицата показват, че тази енергия е значителна, т.е. Н-връзка е здрава.

За ротамерите A, B и C са проведени IPCM изчисления с отчитане на разтворителите хлороформ и ацетонитрил. Резултатите са представени в таблица IV.2.2 (виж също таблица П9 – приложение). Както се вижда, драстично понижаване на енергията е намерено за ротамер B. За ротамер A понижаването на енергията в разтворителите ацетонитрил и хлороформ е по-малко в сравнение с изолирана молекула. За тези три ротамера се забелязва следната тенденция: колкото енергията в газова фаза е по-висока, толкова по-голямо е нейното понижаване в разтворителите.

разтворители (ІРСМ)				
метод	разтворител	ротамер А	ротамер В	ротамер С
BLYP/D95**	CH ₃ CN	22	50	33
	CHCl ₃	16	35	23
BLYP/6-311G**	CH ₃ CN	18	43	28
	CHCl ₃	13	30	20
HF/6-311G**	CH ₃ CN	25	56	39
	CHCl ₃	18	39	28
HF/6-31G**	CH ₃ CN	25	58	-
	CHCl ₃	18	40	-

Таблица IV.2.2. Понижаване на енергията $(kJ.mot^{-1})$ на ротамерите A, B и C в разтворители (IPCM)

Преходните състояния на превръщанията на един ротамер в друг в основно състояние са оптимизирани като седлови точки от първи род (фиг. П13 – приложение). Енергетичните бариери на ротациите са дадени в таблица IV.2.3.

Tаблица IV.2.3. Енергетични бариери на ротациите в газова фаза ($kJ.mol^{-1}$)

		E _{πp}			E _{обр}			E ^o _{np}			Е ^о обр	
_	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
A↔B	72	91	93	12	21	19	66	87	88	9	18	16
A↔C	228	225	235	190	177	183	220	217	227	184	170	175
A↔E	71	91	90	21	34	30	67	88	88	18	30	27
C↔D	28	34	32	21	31	27	24	31	28	18	27	24
E↔F	219	182	198	212	173	190	211	173	189	204	164	181
E↔G	18	29	28	17	24	22	14	25	24	14	21	19
G↔H	264	210	231	243	195	217	255	200	222	234	186	208
F↔H	28	34	32	13	23	20	24	30	28	10	20	17

1: HF/6-311G**; 2: BLYP/6-311G**; 3: B3LYP/D95**.

Таблица IV.2.4. Енергетични бариери ($kJ.mol^{-1}$) на ротациите $A \leftrightarrow X$ (X=B, C, E) в различни среди (IPCM)

1	1		E _{πp}			Е _{обр}	
		1	2	3	1	2	3
A↔B	газова фаза	72	91	93	12	21	19
	CH ₃ CN	50	73	71	21	28	26
	CHCl ₃	56	78	77	17	25	23
A↔C	газова фаза	228	225	235	190	177	183
	CH ₃ CN	191	201	203	203	163	162
	CHCl ₃	201	208	212	212	167	167
A↔E	газова фаза	71	91	90	21	34	30
	CH ₃ CN	55	78	76	28	40	37
	CHCl ₃	60	82	81	26	38	35
a	A11 CH						

1: HF/6-311G**; 2: BLYP/6-311G**; 3: B3LYP/D95**.

Прави впечатление, че конформационните превръщания, които протичат с ротация около C=C връзката минават през високи енергетични бариери на правата и обратната реакция. Найниски енергетични бариери са изчислени за ротациите около C-O връзката. При тях само енолният водороден атом се предвижва през пространството (от реактанта към продукта).

Влиянието на средата върху енергетичните бариери на ротациите може да се проследи по данните от таблица IV.2.4. В таблицата са представени енергетичните бариери на ротациите, при които се разкъсва (в права посока) вътрешномолекулната водородна връзка в ротамер А. Данните за превръщанията $A \rightarrow B$, $A \rightarrow C$ и $A \rightarrow E$ показват, че в разтворител ацетонитрил (ϵ =36.64) понижаването на енергетичните бариери е най-голямо. За обратните реакции, понижаване на енергетичната бариера в разтворителите е установено само за превръщането С $\rightarrow A$ и то на DFT ниво. Във всички останали случаи се наблюдава повишаване на енергетичните бариери в разтворителите.

IV.2.2. Фотохимично разкъсване на вътрешномолекулната водородна връзка в ацетилацетона

Изследванията на ротационните механизми на превръщания $A \rightarrow B$, $A \rightarrow C$ и $A \rightarrow E$ в основно състояние на B3LYP/D95** ниво показват енергетични бариери над 90 kJ.mol⁻¹. Въпреки че в разтворители тези бариери се понижават те остават високи, особено за ротацията $A \rightarrow C$. Ротациите $A \rightarrow B$, $A \rightarrow C$ и $A \rightarrow E$ са важни, тъй като чрез тях се извършва разкъсване на вътрешномолекулната водородна връзка в енолната форма на ацетилацетона, а енергетичните промени при тях зависят от здравината на тази връзка. *Nagashima* и сътр. [213] са установили, че при облъчване на ацетилацетон с УВ светлина с λ >280 nm се наблюдава *цис-транс* изомеризация на ротамер A и разкъсване на вътрешномолекулната водородна връзка. С други думи, протича фотохимична реакция, която води до образуване на ротамер С. При по-къса дължина на вълната на УВ светлината (λ <280 nm) се наблюдава образуване на дикето формата К на ацетилацетона [213].

Равновесни геометрии на ротамерите на енолната форма на ацетилацетона. Оптимизирани са равновесните геометрии на ротамерите A, B, C, D и E на CC2 ниво [482] с базисни функции aug-cc-pVDZ [483], за да се обясни механизма на разкъсване на вътрешномолекулната водородна връзка в ротамер A на ацетилацетона през възбудени състояния. Геометриите са представени на фиг. IV.2.1.



Фиг. IV.2.1. СС2 оптимизирани равновесни геометрии на ротамерите А, В, С, D и Е на ацетилацетона

Ротамерите B, C, D и E са потенциални фотопродукти на изследваната реакция. Реакциите $A \leftrightarrow B$, $A \leftrightarrow C$ и $A \leftrightarrow E$ водят до три равнинни ротамера. Използвайки термина "равнинен" се има в предвид молекулния скелет на ацетилацетона без водородните атоми от метиловите групи. Както се очакваше, дикето формата на ацетилацетона (К) има неравнинна геометрия, поради силното отблъскване между двата карбонилни кислородни атома. Двете карбонилни C=O връзки имат еднаква дължина (1.239 Å), което показва, че в газова фаза, сигналите на симетричното и асиметричното C=O валентно трептене трябва да са припокрити. В подкрепа на това твърдение е експерименталният вибрационен спектър на ацетилацетона в газова фаза, който показва една ивица при 1720 сm⁻¹ за дикето формата [484]. В течна фаза, чистият ацетилацетон показва две ивици при 1715 сm⁻¹ (v_{as}) и 1735 сm⁻¹ (v_s) [485].

Енергетичната разлика между ротамерите В и A е 69 kJ.mol⁻¹. В грубо приближение тази стойност представлява енергията на вътрешномолекулната водородна връзка в енолната форма на ацетилацетона. Ротамерът С се получава директно при ротация на ротамер A около C=C връзката. Ротамер D не може да се получи директно от A, а от ротамер C при ротация около C-O връзката.

Вертикални енергии на възбуждане. Изчислените вертикални енергии на възбуждане (CC2/aug-cc-pVDZ) на ротамерите от А до Е са представени в таблица IV.2.5.

Таблица IV.2.5. Вертикални енергии на възбуждане на пет синглетни възбудени състояния на ротамерите на енолната форма на ацетилацетона

	K			А			В	
състояние	eV	nm	състояние	eV	nm	състояние	eV	nm
${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	4.12	301	${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	4.15	299	${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	3.720	334
${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.33	287	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.85	256	${}^{1}n_{O}\sigma^{*}$	5.196	239
${}^{1}n_{O}\sigma^{*}$	5.99	207	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.83	213	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.486	226
${}^{1}n_{O}\sigma^{*}$	6.14	202	${}^{1}n_{O}\sigma^{*}$	5.94	209	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.551	224
${}^{1}n_{O}\sigma^{*}$	6.60	188	$^{1}\pi\sigma^{*}$	6.60	188	${}^{1}n_{O}\sigma^{*}$	5.784	215
	С			D			Е	
${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	3.87	321	${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	3.846	323	${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	3.958	314
$^{1}\pi\pi^{*}$	5.35	232	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.300	234	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.436	228
${}^{1}n_{O}\sigma^{*}$	5.45	228	${}^{1}n_{O}\sigma^{*}$	5.558	223	${}^{1}n_{O}\sigma^{*}$	5.654	219
$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.59	222	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.688	218	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.918	210
${}^{1}n_{O}\sigma^{*}$	6.17	201	${}^{1}n_{O}\sigma^{*}$	6.073	204	${}^{1}n_{O}\sigma^{*}$	6.327	196

Данните показват, че дикето формата на ацетилацетона абсорбира в късовълновата област на УВ спектъра - 5.9 eV (под 210 nm). Би следвало да се очаква, припокриване на абсорбционните ивици на този тавтомер и на ротамер А, чиято ${}^{1}n_{0}\sigma^{*}$ вертикална енергия на възбуждане е при 5.94 eV (209 nm).

Абсорбционният максимум на енолната форма на ацетилацетона (ротамер A), регистриран в матрица от азот е при 265 nm [486], а изчислената ${}^{1}\pi\pi^{*}$ вертикална енергия на възбуждане е само 9 nm синьо отместена от него. *Coussan* [486,487] е установил, че при УВ облъчване, абсорбционният максимум на ацетилацетона се измества на 230 nm. Според него [486] това се дължи на разкъсването на вътрешномолекулната Н-връзка и образуване на друг ротамер, който показва широка ивица за трептенето v_{OH} при 3640-3560 cm⁻¹. Данните от таблица IV.2.5 показват, че ротамерите от В до Е имат вертикални енергии на възбуждане на светлите си състояния (${}^{1}n_{0}\sigma^{*}$ и ${}^{1}\pi\pi^{*}$) около 230 nm. Съгласно изследванията на *Nagashima* [213] основен фотопродукт при облъчването е ротамер С на ацетилацетона, който дава също сигнал в тази област.

Молекулните орбитали на ротамер А, които участват в електронните преходи са дадени на фиг. П14 (приложение). Електронната плътност на n₀-орбиталата е локализирана на

карбонилния кислороден атом. Поради здравата вътрешномолекулна водородна връзка се наблюдава участие на енолния кислороден атом в тази орбитала. Молекулните орбитали π - и π^* - са разположени върху молекулния скелет на ротамер А. Най-голям принос в σ^* -МО има α - водородният атом и С-Н връзката.

Конични сечения. Коничните сечения S_0/S_1 на ротациите A \leftrightarrow C (означено като CI_{AC}) и B \leftrightarrow D (означено като CI_{AC}) са оптимизирани на CASSCF(6,6)/сс-pVDZ ниво. Техните геометрии са представени на фиг. IV.2.2. Конични сечения S_0/S_1 на другите ротации не са намерени. Като изходни структури за оптимизация на коничните сечения S_0/S_1 са използвани термичните преходни състояния на съответните ротации. Въпреки че, тези реакции имат високи термични енергетични бариери, те предполагат понижаване на енергията на ${}^1\pi\pi^*$ възбуденото състояние по реакционната координата, поради значителното нарушаване на спрежението в молекулата. Както се знае за нуклеобазите и етилена, ротацията около C=C връзката води до стабилизация на ${}^1\pi\pi^*$ възбуденото състояние [371,488,489].



Фиг. IV.2.2 CASSCF оптимизирани геометрии на коничните сечения CI_{AC} и CI_{BD} на ротациите $A \leftrightarrow C$ и $B \leftrightarrow D$



Фиг. IV.2.3. Адиабатни и диабатни ППЕ около коничното сечение СІ_{AC}. Повърхнините а) са построени от ab initio енергиите на двете състояния (7х7=49 точки - геометрии). Повърхнините б) са получени чрез интерполация между ab initio енергиите (25х25=625 точки с 49 геометрии). Ab initio енергиите са изчислени на CASSCF(6,6)/ссpVDZ ниво

МЕХАНИЗМИ НА β-ДИКАРБОНИЛНИ СЪЕДИНЕНИЯ



Фиг. IV.2.4. Адиабатни и диабатни ППЕ около коничното сечение СІ_{вд}. Повърхнините а) са построени от ab initio енергиите на двете състояния (7х7=49 точки - геометрии). Повърхнините б) са получени чрез интерполация между ab initio енергиите (25х25=625 точки с 49 геометрии). Ab initio енергиите са изчислени на CASSCF(6,6)/ссpVDZ ниво

Структурата на коничното сечение CI_{AC} показва разкъсване на вътрешномолекулната водородна връзка в ротамер А. Разстоянието Н....О в коничното сечение CI_{AC} е с 1.845 Å подълго от това в ротамер А. Геометрията на коничното сечение CI_{BD} е почти идентична с тази на коничното сечение CI_{AC} , но с обърната ориентация (в противоположна посока) на О-Н връзка.

За да се изследва в детайли природата на коничните сечения CI_{AC} и CI_{BD} са построени адиабатните повърхнини на *ab initio* потенциалите (енергиите на S₀ и S₁ електронните състояния) W₁ и W₂ и диабатните повърхнини на потенциалите V₁₁, V₂₂, и V₁₂. Тези ППЕ са представени на фиг. IV.2.3 и IV.2.4.

Адиабатните повърхнини (W_1 и W_2), получени от коничното сечение CI_{AC} показват стръмен наклон към негативните стойности на бg. Адиабатната повърхнина W_2 е в по-голяма степен огъната от W_1 -повърхнината и има ясен минимум в точката на коничното сечение CI_{AC} . Адиабатната повърхнина W_1 наподобява сплескан конус с връх при коничното сечение CI_{AC} . Двете адиабатни повърхнини (W_1 и W_2) се израждат в точката на коничното сечение . Това се вижда също от диабатните повърхнини на потециалите V_{11} и V_{22} , които се пресичат при $E_{rel} = 0.0$ eV (коничното сечение). Диабатната повърхнина V_{12} е резултат от това пресичане, т. е. израждане на двете електронни състояния. Всички тези повърхнини показват, че коничното сечение CI_{AC} е реална пресечна точка на двете електронни състояния S_0 и S_1 .

Адиабатните и диабатните повърхнини, получени от коничното сечение CI_{BD} (фиг. IV.2.4) водят до същите изводи. Те демонстрират изродеността на двете електронни състояния в точката 0/0.

Реакционни пътища на възбудените състояния. За да се обясни дезактивацията на възбудените състояния на ротамерите на ацетилацетона през коничните сечения е извършена ЛИВК и релаксационно сканиране на CC2/aug-cc-pVDZ теоретично ниво. За ротацията $A \leftrightarrow C$ резултатите от релаксационното сканиране на диедричния ъгъл O₅C₄C₃C2 са представени на фиг. IV.2.5.



Фиг. IV.2.5. Реакционни пътища на възбудените състояния за ротацията А↔С, получени при релаксационно сканиране на диедричния ъгъл O₅C₄C₃C₂. Относителната енергия е изчислена от CC2 енергията на ротамер А (-344.893518 а.и.) - плътната точка •. Контурните точки о дават адиабатните енергии на електронните състояния по реакционната координата. Точката • показва мястото на коничното сечение



Фиг. IV.2.6. СС2 Реакционни криви на възбудените състояния, получени чрез линейна интерполация за превръщанията а) $A \rightarrow CI_{AC}$ и б) $C \rightarrow CI_{AC}$. Коничното сечение CI_{AC} и ротамерите A и C са оптимизирани на CASSCF(6,6)/сс-pVDZ ниво. Относителната енергия е изчислена от CC2 енергията на ротамер A (-344.893518 а.и.)

Както се вижда, реакционният път на спектроскопски значимото $^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние, започвайки от ротамер А, участва във вътрешна конверсия през коничното сечение CI_{AC} до основното състояние на ротамер А и/или ротамер С. Релаксацията преминава през ниска енергетична бариера от 0.28 eV (27 kJ.mol⁻¹), която по всяка вероятност е резултат от приближението РС. Трябва да се отбележи, че в основно състояние енергетичната бариера на ротацията А \rightarrow С е над 200 kJ.mol⁻¹ (таблица IV.2.3).

За превръщането С \rightarrow А, реакционният път на светлото ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояне показва вътрешна конверсия до ротамерите А и/или С през коничното сечение CI_{AC}, при това без преминаване през енергетична бариера.

Тъмното ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ възбудено състояние може да бъде населено през конични сечения ${}^{1}n_{0}\pi^{*}/{}^{1}\pi\pi^{*}$. Във Франк-Кондоновата област на ротамер С, ${}^{1}n_{0}\sigma^{*}$ възбуденото състояние е светлото състояние с най-ниска енергия, което е разположено близо до ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние. Поради високата си енергия ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние не участва в разглеждания механизъм. Това се отнася също за ${}^{1}n_{0}\sigma^{*}$ възбуденото състояние във Франк-Кондоновата област на ротамер А.

Линейна интерполация на вътрешни координати е проведена за ротацията А \leftrightarrow С: между равновесната геометрия на ротамер А и коничното сечение CI_{AC}, както и между равновесната геометрия на ротамер С и коничното сечение CI_{AC}. Резултатите са представени на фиг. IV.2.6. Реакционният път на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние не показва енергетична бариера. Следователно, това възбудено състояние релаксира безбариерно и безизлъчвателно през коничното сечение CI_{AC} до минимума на основното състояние на ротамер А или С. Очевидно, ниската енергетична бариера на реакционния път на това възбудено състояние от фиг. IV.2.5 е следствие от РС. Реакционният път на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние на реакцията С \rightarrow CI_{AC} (фиг. IV.2.66) показва същия ход както този на реакцията А \rightarrow CI_{AC}.

Резултатите от механизма на ротацията А \leftrightarrow С обясняват експерименталните изследвания на *Nagashima* [213], според които УВ облъчването на ацетилацетона води до акумулиране на ротамер С. Ефективната скоростна константа на тази фотореакция е 0.168 min⁻¹ [213], а презполовителното време е $\tau_{1/2}$ =4.13 min.

На фиг. IV.2.7 е представен механизмът на ротацията В \leftrightarrow D, изследван чрез релаксационно сканиране на диедричния ъгъл O₅C₄C₃C₂. Реакционният път на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние (започвайки от ротамер В или D) води до безизлъчвателна и безбариерна релаксация до основните състояния на ротамерите В и/или D. Медиатор на този процес е коничното сечение CI_{BD}. С други думи, двата конформера могат фотофизично да се превръщат един в друг през ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние. Термичната енергетична бариера на ротацията В \leftrightarrow D е доста висока, поради споменатите по-горе причини. Трябва да се отбележи, че *Nagashima* не е установил наличието на ротамер D в облъчения ацетилацетон [213]. Теоретично, ротамер D може да се образува (термично) от ротамер С при ротация около С-О връзката, през сравнително ниска енергетична бариера. Тази ротация във възбудено състояние също не би трябвало да протича фотофизично. Въпреки нашите опити (фиг. П15 – приложение), конично сечение S₀/S₁ за ротацията С \leftrightarrow D не е намерено.

Във Франк-Кондоновата област на ротамер В светлото ${}^{1}n_{0}\sigma^{*}$ възбудено състояние има пониска енергия от ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние. Обаче, енергията на това възбудено състояние бързо нараства в хода на реакцията и енергетичната крива пресича тази на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ и ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудените състояния. Това е възможност за населване на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние на ротамер В. Реакционният път на ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ възбуденото състояние показва същото поведение в хода на реакцията както при ротацията А \leftrightarrow С (фиг. IV.2.5). Възбудените състояния ${}^{1}n_{0}\sigma^{*}$ и ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ във Франк-Кондоновата област на ротамер D нямат принос към изследвания от нас ротационен механизъм.



Фиг. IV.2.7. Реакционни пътища на възбудените състояния при релаксационно сканиране на диедричния ъгъл O₅C₄C₃C₂ за ротацията В↔D. Относителната енергия е изчислена от СС2 енергията на ротамер А (-344.893518 a.u.) - плътната точка •. Контурните точки ∘ дават адиабатните енергии на електронните състояния по реакционната координата. Точката • показва мястото на коничното сечение



Фиг. IV.2.8. СС2 реакционни криви на възбудените състояния, получени чрез ЛИВК за ротациите а) В → СІ_{BD} и б) D→CI_{BD}. Коничното сечение СІ_{BD} и ротамерите В и D са оптимизирани на CASSCF(6,6)/cc-pVDZ ниво. Относителната енергия е изчислена от СС2 енергията на ротамер А (-344.893518 а.и.)

Реакционните пътища на електронните състояния на трансформациите $B \rightarrow CI_{BD}$ и $D \rightarrow CI_{BD}$, изследвани чрез ЛИВК, са представени на фиг. IV.2.8. Те също показват безизлъчвателна и безбариерна релаксация на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние през коничното сечение CI_{BD} до минимумите на основните състояния на ротамерите В и D. Кривата на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние пресича тези на ${}^{1}n\sigma^{*}$ и ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудените състояния.

Изследванията на механизмите на ротациите А↔В и А↔Е (фиг. П16-П18 - приложение) във възбудено състояния, при които се разкъсва здравата вътрешномолекулна водородна връзка не доведоха до фотофизични ефекти (вътрешна конверсия и др.), каквито установихме за ротациите А↔С и В↔D.

Дискутираните до тук механизми са обобщени на фиг. IV.2.9 - диаграма на енергетичните нива на ротамерите, оптимизираните конични сечения и преходните състояния на термичните ротационни и тавтомерни превръщания.



Фиг. IV.2.9. Диаграма на енергетичните нива на фотоинициираните (пунктирани стрелки) и термичните (точкови стрелки) ротации и кето-енолна тавтомеризация на ацетилацетона. Енергията на основното състояние и вертикалните енергии на възбуждане са означени с плътни, хоризонтални черти. Коничните сечения и преходните състояния са означени с пунктирани черти. Преходните състояния са оптимизирани на MP2/aug-ccpVDZ ниво. Техните СС2 енергии са изчислени допълнително (SP). Диаграмата обобщава всички резултати на CC2/aug-cc-pVDZ ниво

От фиг. IV.2.9 е видно, че термичната кето-енолна тавтомерия (върху S₀ ППЕ) е възпрепятствана от висока енергетична бариера (повече от 2 eV). Това се отнася също за ротацията $A \rightarrow C$ в основно състояние. Обаче, тя протича безбариерно в ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние, през коничното сечение S₀/S₁. Този механизъм напълно обяснява получаването на ротамер С при облъчване на ацетилацетона с УВ светлина [213].

Не е намерен механизъм във възбудено състояние, който да обяснява получаването на ротамер D от ротамер C. Ротацията C \rightarrow D се извършва в основно състояние през ниска енергетична бариера (0.34 eV = 33 kJ.mol⁻¹). Веднъж получен, този ротамер може да изомеризира до ротамер B по фотофизичен механизъм, през ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние и коничното сечение CI_{BD}. Не е установен също фотофизичен механизъм за ротацията A \leftrightarrow E. Последната може да протече в основно състояние през ниска енергетична бариера от 0.84 eV (81 kJ.mol⁻¹).

Проведените изследвания водят до следните по-важни изводи: a) обяснява се експериментът на *Nagashima* [213], който показа че ротамер С се получава при облъчване на

ацетилацетон с УВ светлина; б) във възбудено състояние, безбариерно протичат само ротациите около С=С връзката; в) посочен е механизъм за разкъсване на вътрешномолекулната водородна връзка в енолната форма на ацетилацетона.

IV.2.3. Водородно свързани комплекси на ацетилацетона с една молекула метанол

Електронната структура и параметрите на свързване на комплекси на енолната и кето формата на ацетилацетона с метанол са изучени на HF и B3LYP теоретични нива и базисни функции D95** и 6-311G**. Изходен пункт са пет H-свързани комплекса, чиито структури са представени на фиг. П19 (приложение). Опитите ни да оптимизираме комплекса К1H не доведоха до резултат, тъй като по време на оптимизацията той се трансформира в кето комплекса К6O. Оптимизираните геометрии (B3LYP/D95**) на останалите комплекси са дадени на фиг. IV.2.10.



Фиг. IV.2.10. Оптимизирани равновесни геометрии (B3LYP/D95**) на комплексите на ацетилацетона с метанола

Енолната форма на ацетилацетона в комплекса Е1Н има равнинна геометрия по отношение на псевдоароматния пръстен $O_1C_2C_3C_4O_5H_6$. Образуването на междумолекулна водородна връзка между ацетилацетона и метанола води до удължаване на вътрешномолекулната водородна връзка с 0.028 Å в сравнение с изолирана молекула ацетилацетон. Същият ефект е установен за комплексите Е5Н и Е8О. Структурите от фиг. IV.2.10 показват, че най-дълги междумолекулни връзки се образуват между метанола и метиленовите протони на дикето формата (К6О) и метиновия протон от енолната форма (Е8О).

Данните от DFT изчисленията (таблица IV.2.6) показват, че енолните комплекси са постабилни от кето комплекса К6О. Комплексът E1H е енергетично най-стабилен. Опитите ни да се намери равновесната геометрия на комплекса К6О на HF/6-311G** ниво не доведоха до резултат, поради проблеми с конвергенцията. noordonuran

Таблица IV.2.6.	Относителни	енергии на	а водородно	свързаните	комплекси
$(kJ.mol^{-1})$					

		E	rel		E _{rel} o			
	1	2	3	4	1	2	3	4
K6O	20	19	0в	-	18	16	0 ^ж	-
E1H	0^{a}	0^{6}	5	0 ^г	$0^{\scriptscriptstyle \mathcal{A}}$	0^{e}	8	0 ³
E5H	6	8	12	8	4	7	15	7
E8O	16	19	19	14	13	16	20	12

1: B3LYP/D95**; 2: B3LYP/6-311G**; 3: HF/D95**; 4: HF/6-311G**. ^a-461.636946 a.u.; ⁶-461.673834 a.u.; ^e-458.8929754 a.u.; ²-458.903066 a.u.; o -461.460835 a.u.; e -461.497694 a.u.; $^{\infty}$ -458.705031 a.u.; 3 -458.714510 a.u.

Таблица IV.2.7. Понижаване на енергията (kJ.mol¹) на комплексите в разтворители (IPCM) матол Г

E

разтворител	мстод	Сгазова фаза Сразтворител						
		K6O	E1H	E5H	E8O			
CH ₃ CN	B3LYP/D95**	40	46	37	45			
	B3LYP/6-311G**	37	42	35	40			
	HF/D95**	53	44	39	53			
	HF/6-311G**	-	46	47	51			
CH ₃ OH	B3LYP/D95**	39	46	37	45			
	B3LYP/6-311G**	34	41	34	40			
	HF/D95**	53	44	39	52			
	HF/6-311G**	-	46	47	50			
CHCl ₃	B3LYP/D95**	30	34	27	32			
	B3LYP/6-311G**	22	30	25	29			
	HF/D95**	38	32	29	38			
	HF/6-311G**	-	-	34	36			

В таблица IV.2.7 са представени енергетичните разлики между енергиите на комплексите в газова фаза и тези в различни по полярност разтворители (IPCM). Енергиите на комплексите в газова фаза са по-високи от тези в разтворители, затова стойностите от таблицата могат да се интерпретират като енергии на стабилизация в съответните разтворители. Както се вижда, понижаването на енергиите в полярните разтворители ацетонитрил и метанол е по-голямо, отколкото в слабо полярния разтворител хлороформ. Данните от таблица IV.2.7 показват още, че изчислените енергии на стабилизация в ацетонитрил и метанол са близки. Това се обяснява с близките диелектрични константи на двата разтворителя: $\varepsilon = 36.64$ за ацетонитрила и $\varepsilon = 32.63$ за метанола [297]. НЕ изчисленията водят до извода, че в полярни разтворители кето формата на ацетилацетона се стабилизира в по-голяма степен от енолната форма. Това е в съгласие с някои експериментални изследвания на влиянието за разтворителите върху кето-енолното равновесие [43,50,254,255,490,491].

Вибрационни спектри. Изчислени са вибрационните спектри на комплексите на ацетилацетона. Те са сравнени с експерименталния вибрационен спектър на еквимоларна смес на ацетилацетон с метанол в таблица П10 (приложение). Резултатите показват, че всички С=О валентни трептения са смесени с други. Например, в енолните комплекси С=О трептенето е смесено с деформационни трептения на метиловата група на метанола. За кето комплекса смесването е с торзионни трептения на същата група. В съгласие с изследванията на *Tayyari* [456], валентните трептения на метиловата група са в интервала 3000 – 3850 cm⁻¹ и имат нисък интензитет. Валентните ОН трептения на енолните комплекси са в интервала 2784 – 2913 cm⁻¹ със сравнително висок интензитет. Експерименталното ОН трептене на ацетилацетона в газова фаза е при 2800 cm⁻¹, а в течна фаза - при 2875 cm⁻¹ [456]. В хлороформ това трептене е регистрирано при 2750 cm⁻¹ като широка асиметрична ивица, докато C=O валентното трептене е намерено при 1550 ст⁻¹ [347].
Експерименталният спектър на ацетилацетона е регистриран в течна фаза, а теоретичните изчисления се отнасят за газова фаза. Въпреки това, сравняването на двата спектъра доведе до следните линейни корелации между експерименталните и теоретичните вибрационни честоти на валентните трептения: 1) К6О: $v_{th} = 0.947$. $v_{exp} + 23.48$ (0.998); 2) Е1H: $v_{th} = 0.939$. $v_{exp} + 39.61$ (0.996); 3) Е5H: $v_{th} = 0.910$. $v_{exp} + 83.29$ (0.993); и 4) Е8О: $v_{th} = 0.894$. $v_{exp} + 93.11$ (0.991). Известният в литературата скалиращ фактор за вибрационните честоти при B3LYP изчисленията е 0.980 [10]. Ако се сравнят корелационните уравнения 2)-4) се вижда, че ъгловият коефициент от уравн. 2) е най-близък до скалиращия фактор 0.980. Това води до предположението, че комплексът Е1H е наличен в еквимоларната смес ацетилацетон-метанол. Вероятно вътрешномолекулната кето-енолна тавтомерия в разтворител метанол протича с участието на комплексите Е1H и К6О. От друга страна, енергетичната бариера на този процес би следвало да е ниска (в сравнение с изолирана молекула ацетилацетон), тъй като вътрешномолекулната водородна връзка в комплекса Е1H е най-слаба.

Вертикални енергии на възбуждане на комплексите. За изследване влиянието на водородното свързване на метанола към ацетилацетона върху възбудените състояния на системите са изчислени вертикалните енергии на възбуждане на пет възбудени състояния (B3LYP/6-311G**). Данните са представени в таблица IV.2.8.

молекул	молекули на еколнита и кето формата на свебинението (ст)											
ен	юл	ке	гон	К6	0	El	H	E	5H	E8	80	
				CI	инглетни	състояния	[
$^{1}n\pi^{*}$	4.251	$^{1}n\pi^{*}$	4.158	$^{1}n\pi^{*}$	4.342	$^{1}n\pi^{*}$	4.311	$^{1}n\pi^{*}$	4.276	$^{1}n\pi^{*}$	4.257	
$^{1}\pi\pi^{*}$	5.156	$^{1}n\pi^{*}$	4.372	$^{1}n\pi^{*}$	4.535	$^{1}n_{Me}\pi^{*}$	4.519	$^{1}n_{Me}\pi^{*}$	4.904	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.115	
$^{1}\pi\sigma^{*}$	6.827	$^{1}n\pi^{*}$	5.607	$^{1}n_{Me}\pi^{*}$	5.149	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.108	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.182	$^{1}\pi\sigma^{*}$	6.157	
$^{1}\sigma\pi^{*}$	7.220	$^{1}n\pi^{*}$	6.168	$^{1}n\pi^{*}$	5.397	$^{1}\sigma_{Me}\pi^{*}$	6.203	$^{1}n\pi^{*}$	6.572	$^{1}n_{Me}\pi^{*}$	6.366	
$^{1}n\sigma^{*}$	7.304	$^{1}n\sigma^{*}$	7.197	$^{1}n_{Me}\pi^{*}$	5.931	$^{1}\pi\sigma^{*}$	6.950	$^{1}\pi\sigma^{*}$	6.918	$^{1}n\sigma^{*}$	6.743	
				T]	оиплетни	състояния	I					
${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.250	$^{3}n\pi^{*}$	3.516	$^{3}n\pi^{*}$	3.729	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.227	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.256	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.210	
$^{3}n\pi^{*}$	3.818	$^{3}n\pi^{*}$	3.805	$^{3}n\pi^{*}$	3.962	$^{3}n\pi^{*}$	3.945	$^{3}n\pi^{*}$	3.848	$^{3}n\pi^{*}$	3.826	
$^{3}\pi\pi^{*}$	5.806	$^{3}n\pi^{*}$	5.285	$^{3}n\pi^{*}$	5.046	${}^{3}n_{Me}\pi^{*}$	4.485	$^{3}n_{Me}\pi^{*}$	4.918	$^{3}\pi\pi^{*}$	5.811	
$^{3}\pi\pi^{*}$	6.276	$^{3}n\pi^{*}$	5.392	${}^{3}n_{Me}\pi^{*}$	5.129	$^{3}\pi\pi^{*}$	5.859	$^{3}\pi\pi^{*}$	5.821	$^{3}\pi\sigma^{*}$	6.115	
$^{3}\pi\sigma^{*}$	6.694	$^{3}\pi\pi^{*}$	5.923	$^{3}n\pi^{*}$	5.469	$^{3}\sigma_{Me}\pi^{*}$	6.171	$^{3}\pi\pi^{*}$	6.283	$^{3}\pi\pi^{*}$	6.244	

Таблица IV.2.8. Вертикални енергии на възбуждане на комплексите на ацетилацетона с метанола и изолирани молекули на енолната и кето формата на съединението (eV)

Долният индекс "Ме" указва принадлежността на орбиталата към молекулата на метанола.

Както се вижда от енергиите на синглетните състояния, водородното свързване на молекула метанол към кето формата на ацетилацетона води до появата на тъмни възбудени състояния с пренос на заряда (${}^{1}n_{Me}\pi^{*}$). Преносът на заряда е от молекулата метанол към кето формата на ацетилацетона. Между изчислените възбудени състояния, единственото ${}^{1}n\sigma^{*}$ възбуденото състояние е светло. То има висока вертикална енергия на възбуждане.

Водородното свързване на енолната форма на ацетилацетона с метанола в комплексите E1H и E8O води до слабо червено отместване на светлото ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние. Обратно, образуването на комплекса E5H е съпроводено със слабо синьо отместване на това възбудено състояние. Значително червено отместване показва светлото ${}^{1}n\sigma^{*}$ възбудено състояние на комплекса E8O в сравнение с енолната форма. Както се очакваше вертикалните енергии на възбуждане на първите няколко триплетни състояния е по-ниска от тази на синглетните възбудени състояния.

Енергии на взаимодействие (\Delta E_{int}). Изчислени са енергиите на взаимодействие на кето и енолните комплекси на ацетилацетона с една молекула метанол в газова фаза и разтворители ацетонитрил, метанол и хлороформ (таблица IV.2.9).

Таблица IV.2.9. Енергии на взаимодействие на водородно свързаните комплекси на ацетилацетона (kJ.mol ⁻¹)																
	K6O					E	1H		E5H E8O							
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
B3LYP/ D95**	-35	-20	-20	-24	-27	-29	-30	-29	-22	-15	-15	-17	-12	-13	-13	-12
B3LYP/6-311G**	-40	-27	-24	-26	-35	-36	-36	-36	-27	-20	-20	-22	-16	-15	-15	-15
HF/D95**	-26	-14	-14	-18	-22	-16	-16	-18	-15	-4	-4	-8	-8	-11	-11	-10
HF/6-311G**	-	-	-	-	-26	-23	-23	-	-18	-17	-17	-17	-12	-14	-14	-12

1: газова фаза; 2: ацетонитрил; 3: метанол; 4: хлороформ.

Енергиите на взаимодействие на комплексите К6О и E5H в газова фаза са по-високи (по абсолютна стойност) от тези в разглежданите разтворители. Следователно, в разтворители стабилността на тези комплекси намалява. Обратно, комплексите E1H и E8O се стабилизират слабо в разтворители (B3LYP/{D95** и 6-311G**}). Както се вижда от данните, кето формата на ацетилацетона образува най-стабилни комплекси. Следващ по стабилност е енолният комплекс E1H. Най-нестабилен е комплексът E8O.

В заключение на това изследване може да се обобщи: а) комплексите К6О и E1H имат най-ниски енергии и най-къси междумолекулни водородни връзки; б) експерименталните изследвания показват наличие на комплексите К6О и E1H в еквимоларна смес ацетилацетон /метанол; в) образуването на водородно свързани комплекси на ацетилацетона води до удължаване (намаляване на здравината) на вътрешномолекулната водородна връзка в енолната форма. Най-голямо е удължаването на тази връзка в комплекса с междумолекулна Н-връзка от вида =O(AцAц).....H(метанол) – в комплекса E1H; г) стабилността на комплексите К6О и E5H в разтворители е по-ниска в сравнение с газовата фаза.



Фиг. IV.2.11. Оптимизирани равновесни геометрии (B3LYP/6-311++G**) на тримерните комплекси на ацетилацетона. ^{*}Геометрия, оптимизирана на HF/6-311++G** ниво

IV.2.4. Водородно свързани комплекси на ацетилацетона с две молекули метанол

Пет тримерни комплекса на ацетилацетона с две молекули метанол са изучени на B3LYP и HF нива на теорията с базисни функции 6-311G** и 6-311++G**. Техните оптимизирани геометрии са представени на фиг. IV.2.11.

Оптимизацията на равновесната геометрия на комплекса К1 е възможна само на HF ниво, тъй като оптимизацията на B3LYP ниво води до трансформация на К1 в комплекса К2. Съгласно B3LYP изчисленията, комплексът К1 лежи в много плитък минимум, откъдето лесно може да излезе и да попадне в минимума на комплекса К2.

Според класификацията на водородните връзки в работите на Shishkin [409] и Cleland [492], водородните връзки в комплекса К1 се отнасят като слаби (Y....H> 1.9 Å). Този комплекс има неравнинна геометрия, с разстояние между двата кислородни атома в ацетилацетона - 3.853 Å. Това разстояние е с 1.086 Å по-дълго от намереното чрез електронна дифракция в кето формата на ацетилацетона [9]. Голямата разлика между теория и експеримент вероятно се дължи на влиянието на молекулите на метанола, които допълнително стабилизират кето формата на ацетилацетона, като образуват Н-връзки с нея.

Оптимизираната структура на комплекса K2 на B3LYP/6-311++G** ниво показва образуване на две междумолекулни водородни връзки с двете молекули метанол при единия карбонилен кислороден атом от ацетилацетона. Ако се сравнят комплексите K6O (фиг. IV.2.10) и K2 (IV.2.11) се вижда, че свързването на втората молекула метанол към O₅ води до удължаване на междумолекулната водородна връзка в комплекса K6O. Разстоянието $O_1...O_5 = 3.848$ Å е подълго от експериментално намереното [9]. Комплексът K2 има неравнинна геометрия, която е следствие от липсата на спрежение на π -електроните в кето формата и пространствено пречене между метиловите групи.

В комплекса E1 са налице две междумолекулни водородни връзки. Едната $(O_1...,H_{16}=1.883 \text{ Å})$ е с умерена здравина (Y...,H 1.6 - 1.9 Å [409,492]), докато тази между метанола и енолния кислороден атом се отнася като слаба водородна връзка $(O_{22}...,H_6=2.485 \text{ Å})$. Изчисленията показват, че свързването на молекулите метанол към енолната форма на ацетилацетона води до слабо удължаване на вътрешномолекулната водородна връзка с 0.008 Å. Тази водородна връзка е с 0.018 Å по-къса от експериментално намерената [9]. Шестчленният псевдоароматен пръстен $O_1C_2C_3C_4O_5H_6$ запазва своята планарна геометрия в комплекса.

Комплексът E2 е образуван от две H-връзки $O_1....H_{16}=1.918$ Å и $O_5....H_{22}=2.054$ Å. Свързването на втора молекула метанол към O_5 атома на енолната форма на ацетилацетона води до удължаване на водородната връзка $O_1....H_{16}$ с 0.029 Å в сравнение с комплекса E1. От друга страна, водородното свързване предизвиква скъсяване на вътрешномолекулната водородна връзка с 0.03 Å. С други думи, енолната форма на ацетилацетона се стабилизира. В по-голяма степен са скъсява вътрешномолекулната водородна връзка в енолната форма при образуването на комплекса E3 (с 0.051 Å).

Вертикални енергии на възбуждане. Вертикалните енергии на възбуждане на комплексите на ацетилацетона с две молекули метанол са представени в таблица IV.2.10, изчислени на B3LYP(TD)/6-311++G** ниво.

Ако се сравнят вертикалните енергии на възбуждане на тавтомерните форми от таблици IV2.8 и IV.2.10 се вижда, че включването на дифузни функции в базисния набор води до понижаване на енергиите на възбудените състояния. Най-голямо понижаване се забелязва при възбудените състояния, които възникват от електронен преход до σ^* -MO. Това е в съгласие с предишни изследвания [370], според които дифузните функции в базисния набор водят до понижаване на енергията на σ^* -MO.

МЕХАНИЗМИ НА β-ДИКАРБОНИЛНИ СЪЕДИНЕНИЯ

Таблица IV.2.10. Вертикални енергии на възбуждане на комплексите на ацетилацетона с две молекули метанол и изолирани молекули на енолната и кето формата (eV)

	101	ĸe	тон	<u>к</u>	,	F	1	F	52	E	3
	10,11	Re	1011	1(2	-	Ľ	1			D,	,
				c	инглетни	състояния	I				
$^{1}n\pi^{*}$	4.206	$^{1}n\pi^{*}$	4.125	$^{1}n\pi^{*}$	4.311	$^{1}n\pi^{*}$	4.289	$^{1}n\pi^{*}$	4.289	$^{1}n\pi^{*}$	4.207
$^{1}\pi\pi^{*}$	5.086	$^{1}n\pi^{*}$	4.348	$^{1}n\pi^{*}$	4.541	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.504	$^{1}n_{Me}\pi^{*}$	4.397	$^{1}n_{Me}\pi^{*}$	4.916
$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.711	$^{1}n\pi^{*}$	5.506	$^{1}n_{Me}\pi^{*}$	4.751	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.993	$^{1}n_{Me}\pi^{*}$	4.774	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.060
$^{1}n\pi^{*}$	6.198	$^{1}n\pi^{*}$	5.991	$^{1}n_{Me}\pi^{*}$	5.059	$^{1}\pi\sigma_{Me}^{*}$	5.518	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.056	$^{1}\pi\sigma_{Me}^{*}$	5.523
$^{1}\pi\sigma^{*}$	6.299	$^{1}n\sigma^{*}$	6.156	$^{1}n\pi^{*}$	5.189	$^{1}\pi\sigma_{Me}^{*}$	5.755	$^{1}n_{Me}\sigma^{*}$	5.982	$^{1}n_{Me}\sigma_{Me}^{*}$	6.033
				Т	риплетни	състояния	Я				
${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.240	$^{3}n\pi^{*}$	3.513	$^{3}n\pi^{*}$	3.736	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.146	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.195	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.178
$^{3}n\pi^{*}$	3.790	$^{3}n\pi^{*}$	3.800	$^{3}n\pi^{*}$	4.025	$^{3}n\pi^{*}$	3.919	$^{3}n\pi^{*}$	3.928	$^{3}n\pi^{*}$	3.806
$^{3}\pi\sigma^{*}$	5.657	$^{3}n\pi^{*}$	5.223	${}^{3}n_{Me}\pi^{*}$	4.727	${}^{3}\pi\pi^{*}$	4.497	${}^{3}n_{Me}\pi^{*}$	4.379	${}^3n_{Me}\pi^*$	4.938
${}^{3}\pi\pi^{*}$	5.759	${}^{3}\pi\pi^{*}$	5.862	$^{3}n\pi^{*}$	4.858	$^{3}\pi\sigma_{Me}^{*}$	5.497	$^{3}n_{Me}\pi^{*}$	4.785	$^{3}\pi\sigma_{Me}^{*}$	5.502
${}^{3}\pi\pi^{*}$	6.106	${}^{3}\pi\pi^{*}$	5.966	$^{3}n_{Me}\pi^{*}$	5.039	$^{3}\pi\sigma_{Me}^{*}$	5.748	${}^{3}\pi\pi^{*}$	5.788	${}^{3}\pi\pi^{*}$	5.774

Между първите пет възбудени синглетни състояния на дикето формата (таблица IV.2.10) на ацетилацетона е светлото 1 по * възбудено състояние, което има висока енергия. Абсорбционен максимум за тази форма се очаква при 202 nm. При енола светлото възбудено състояние (${}^{1}\pi\pi^{*}$) е значително червено отместено от това на дикето тавтомера (при 244 nm). Тази значителна разлика в позициите на абсорбционните максимуми на двата тавтомера помага за тяхната идентификация по УВ спектрите на ацетилацетона. Между първите пет възбудени синглетни състояния на комплекса К2 няма светло състояние. При 4.751 eV и 5.059 eV са изчислени тъмни възбудени състояния с пренос на заряда. Преносът на заряд се извършва от молекулата метанол към дикето формата на ацетилацетона.

Прави впечатление, че образуването на комплекса E1 е съпроводено с най-голямо понижаване на енергията на светлото ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние. С други думи, за наличието на този комплекс би могло да се съди по най-голямото червено отместване на УВ абсорбционния максимум на разтвора на ацетилацетона в метанол (1:2) в сравнение с чист ацетилацетон. Незначително червено отместване на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние е намерено при комплексите E2 и E3.

Вибрационни спектри. Изчислени са вибрационните честоти на комплексите (таблица П11 - приложение). Те са сравнени с експерименталния спектър на смес от ацетилацетон и метанол в отношение $1:2^*$. Данните от таблица П11 (приложение) показват, че B3LYP методът предсказва вибрационни честоти, които са близки по стойност до експерименталните. Всички ОН валентни трептения в енолните комплекси съдържат трептения по междумолекулните водородни връзки. Теоретичните вибрационни честоти от B3LYP и HF изчисленията корелират линейно с експерименталните. Ъгловите коефициенти на зависимостите freq_{theor}= $f(freq_{exp})$ са в интервала 1.0187 - 1.2086 (корелационните коефициенти са в интервала 0.9814 - 0.9949), а скалиращият фактор за вибрационните честоти на B3LYP/6-311++G** нивото е 0.9804 [453].

Термодинамика на процесите на комплексообразуване. Изчислените енергии на комплексите и термодинамичните функции на процесите на комплексообразуване са дадени в

^{*} Експерименталният вибрационен спектър на разтвора ацетилацетон:метанол=1:2 е заснет в капилярен слой на 1750 *IRFT*-спектрофотометър в кат. Аналитична химия, ПУ от хим. Неда Данова. Разтворът е приготвен при стайна температура от 0.5 mol (5.04 cm³) метанол и 0.25 mol (6.39 cm³) ацетилацетон.

Използвайки експерименталните интензитети на C=O характеристичното трептене (таблица П11 – приложение) е установено отношението дикетон/енол, което е 78 %. За еквимоларната смес ацетилацетон:метанол=1:1 това отношение е 73 %. Очевидно, с увеличаване на количеството метанол (полярен разтворител), концентрацията на енолната форма се понижава. Това е в съгласие с по-ранни изследвания на тавтомерното равновесие на βдикетоните в разтвори [43,50].

таблица IV.2.11. Данните показват, че НF методът предсказва най-ниска енергия за комплекса K1, докато изчислените стойности на B3LYP ниво са в полза на комплекса E2.

				E _{rel}						Eo		
		1	2		3	4	1	l	2	3		4
К1		11	-		0 ^в	0 ^г	1	0	-	0 ^ж		0 ³
K2		14	17		1	<1	1	2	15	1		<1
E1		6	6		14	13	4	5	4	17		15
E2		0^{a}	0^{6}		10	9	0	д	0^{e}	13		12
E3		17	14	,	23	20	1	4	12	24		21
		Δ	G			Δ	Н			ΤΔ	1 S	
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
K1	19	-	30	32	-58	-	-41	-31	-77	-	-71	-63
K2	21	37	30	34	-56	-35	-40	-31	-77	-72	-70	-65
E1	28	31	34	33	-40	-24	-26	-18	-68	-55	-60	-51
E2	29	36	35	36	-46	-30	-30	-22	-75	-66	-65	-58
E3	37	40	39	38	-31	-17	-18	-12	-68	-57	-57	-50

Таблица IV.2.11. Относителни енергии на комплексите и термодинамични функции на процесите на комплексообразуване $(kJ.mol^{-1})$

1: B3LYP/6-311G**; 2: B3LYP/6-311++G**; 3: HF/6-311G**; 4: HF/6-311++G**. Енергиите на най-стабилните комплекси (^a-577.440579; ^б-577.457360; ^e-573.989188; ^e-574.001118; ^b-577.211650; ^e-577.229374; ^ж-573.745596; ³-573.758311 а.и.) са взети за референтни.

Таблица IV.2.12. Относителни енергии на мономерите и енергии на свързване $(kJ.mol^{-1})$

				Ei×	10^{2}					E _i :	×10-			
		Ац	Ац	метан	юл 1	мета	нол 2	Aц	Ац	мета	нол 1	мета	анол 2	
		1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
	K1	-	122	-	0 ^г	-	22	-	186	-	11	-	7	
	K2	2543	167	92	12	22	3	2548	233	82	6	20	8	
	E1	53	5	26	35	0	17	0^{*}	0 ³	28	12	0	0	
	E2	0^{a}	0^{6}	6	17	99	26	12	14	18	8	5	1	
	E3	52	24	0 ^в	24	$0^{\scriptscriptstyle \mathcal{I}}$	0^{e}	4	4	0 ^и	0^{κ}	0 ^л	0 ^м	
			ΔΕ	b		ΔE_{ii}	nt		ΔΕ		В	SSE×	10	
			1	2	-	1	2	1		2	1		2	
	K1		-	-42		-	-45	-		-46	-		39	
	K2	-	-49	-42	_4	48	-44	-5.	3	-46	40		42	
	E1	-	-34	-28	-2	36	-31	-3	7	-31	35		31	
	E2	-	-40	-32	_4	42	-35	-4	4	-35	33		33	
	E3	-	-26	-21	-2	28	-23	-2	9	-24	36		31	
1	DIV	D/C 211		1 UE/	211	C** F		A 211	5 01145	1.6 21	2 0 2 2 0 (2	6 11	5 7(5)	

1: B3LYP/6-311++G**; 2: HF/6-311++G**. Енергиите (^a -345.911451; ^б -343.823862; ^e -115.765344; ^e -115. 080948; ^d -115.765588; ^e -115.080913; ^ж -345.910917; ³ -343.823405; ^u -115.764941; ^к -115.080481; ⁿ -115.764982; ^м -115.080495 а.и.) на най-стабилните мономери са взети за референтни.

Двата метода (HF и B3LYP) предсказват най-висока енергия за комплекса E3, което се съгласува с неговата равновесна геометрия (дълги междумолекулни водородни връзки). Това се потвърждава също от изчислените изменения на стандартните енергии на *Gibbs* на процесите на комплексообразуване. Вижда се, че в газова фаза процесите на комплексообразуване имат $\Delta G > 0$, въпреки че са екзотермични.

Енергии на свързване на комплексите. Относителните енергии на мономерите в рамките на комплексите и параметрите на свързване са дадени в таблица IV.2.12. Стойностите на E_i (SP енергии на мономерите с геометрии както в оптимизираните комплекси) показват, че енолният тавтомер в комплекса E1 има най-ниска енергия. С най-висока енергия е кето тавтомерът на

ацетилацетона. Енолният мономер в комплекса ЕЗ е с по-ниска енергия от този в комплекса Е2. Енергиите E_i на тавтомерите на ацетилацетона не са достатъчни за определяне на стабилността на комплексите.

Стойностите на ΔE_b и ΔE_{int} показват, че най-стабилният енолен комплекс е Е2. По-висока стабилност имат само кето комплексите К1 и К2. Грешката от суперпозицията на базисния набор BSSE е пренебрежимо малка.

Таблица IV.2.13.	Относителни ен	ергии на компле	ексите в разтвори	ітели хлорофор	ом и метанол (kJ.mo
разтворител	K1	K2	E1	E2	E3
CHCl ₃	20	33	17	7	17
CH ₃ OH	28	46	24	9	24

 T^{l}

Относителните енергии са изчислени като разлика в енергиите на комплексите в газова фаза и в разтворител, намерени на *HF/6-311++G*** ниво (*IPCM*).

В таблица IV.2.13 са представени относителните енергии на тримерните комплекси на ацетилацетона с метанол в разтворители хлороформ (ε =4.9) и метанол (ε =32.63). Както се вижда, в полярния разтворител комплексите понижават в по-голяма степен енергията си, отколкото в слабо полярния. В изследваните разтворители най-голямо понижаване на енергията показват кето комплексите.

Настоящото изследване води до следните по-важни изводи: а) изчисленията на ВЗLYP ниво показват, че комплексите Е2 и К2 са най-стабилни; б) свързването на молекулите метанол с енолната форма на ацетилацетона чрез междумолекулни връзки ОТ типа О₁(АцАц)....Н(метанол)/О(метанол)....Н₈(АцАц) води до удължаване на вътрешномолекулната водородна връзка в енолната форма. В останалите случаи (комплексите Е2 и Е3) тази здрава водородна връзка се скъсява; в) изчисленията показват, в съгласие с експеримента, че в полярни разтворители се стабилизира кето формата на ацетилацетона.

IV.2.5. Водородно свързани комплекси на ацетилацетона с повече от две молекули метанол

Към оптимизираните геометрии на най-стабилните комплекси на енолната и дикето формата на ацетилацетона (Е2 и К2) последователно са прибавяни по една молекула метанол до общ брой четири молекули. Тези системи са оптимизирани на B3LYP/6-311++G** теоретично ниво - фиг. IV.2.12.

Както се вижда от фигурата, с нарастване на броя на метанолните молекули, разпределението им около тавтомера става равномерно – към всички протоно-донорни и протоно-акцепторни центрове. В комплекса К24M, молекулата метанол 3 не е директно свързана за кето формата на ацетилацетона, а за метанол 4.



(продължение)



Фиг. IV.2.12. Оптимизирани комплекси на тавтомерните форми на ацетилацетона с три и четири молекули метанол

Изчислени са вертикалните енергии на възбуждане на комплексите K2, E2, K6O, E1K и тези от фиг. IV.2.12 на B3LYP/6-311++G** теоретично ниво, с цел да се провери как броят на комплексно свързаните молекули метанол влияе върху енергията на електронните преходи в тавтомерите на ацетилацетона. Резултатите са представени на фиг. IV.2.13. Ниско лежащите възбудени състояния (четири за изолирана молекула, пет и повече за комплексите) на системите с дикето формата на ацетилацетона са от ${}^{1}n\pi^{*}$ тип. Някои от тях са възбудени състояния с пренос на заряда (от метанола към дикетона).



Фиг. IV.2.13. Отместване на вертикалните енергии на възбуждане на първите четири (две синглетни и две триплетни) възбудени състояния на дикето и енолната форма на ацетилацетона при солватация – B3LYP/6-311++G**

Както се вижда от фиг. IV.2.13a, с нарастване на броя на молекулите метанол енергията на ${}^{1}n\pi^{*}$ и ${}^{3}n\pi^{*}$ възбудените състояния нараства. Следователно, солватацията на дикето формата на ацетилацетона с метанол води до синьо отместване на тези възбудени състояния. Светлите състояния в комплексите са с много висока енергия, което доведе до тяхното изключване от разглеждането.

Нарастването на енергията на възбуждане на електронните състояния от фиг. IV.2.13a се извършва по линейни зависимости. Намерените от нас такива за дикето формата са (п-брой молекули метанол):

³ nπ [*] (първо):	$E_{rel}(eV) = 0.1119.n + 3.4247$	$(R^2=0.9682);$
³ n π^* (второ):	$E_{rel}(eV) = 0.0654.n + 3.7792$	$(R^2=0.8701);$
¹ nπ [*] (първо):	$E_{rel}(eV) = 0.0963.n + 4.0475$	$(R^2=0.9622);$
$^{1}n\pi^{*}$ (второ):	$E_{rel}(eV)=0.0634.n+4.3236$	$(R^2=0.9075).$

На фиг. IV.2.136 са представени резултатите от вертикалните енергии на възбуждане на четирите възбудени състояния като функция от броя на молекулите метанол, комплексно свързани за енолната форма на ацетилацетона. Прави впечатление, че солватацията на енолната форма на ацетилацетона отместване на вертикалните енергии на възбуждане на ¹ $\pi\pi^*$ и ³ $\pi\pi^*$ възбудените състояния (в много по-голяма степен на ¹ $\pi\pi^*$ възбуденото състояние). Намаляването на енергията на възбуждане на ¹ $\pi\pi^*$ и ³ $\pi\pi^*$ възбудените състояния (в много по-голяма степен на ¹ $\pi\pi^*$ възбуденото състояние). Намаляването на енергията на възбуждане на ¹ $\pi\pi^*$ и ³ $\pi\pi^*$ възбудените състояния (фиг. IV.2.136) се извършва по линейните зависимости:

$^{3}\pi\pi^{*}$:	$E_{rel}(eV) = -0.0313.n + 3.2719$	$(R^2=0.9497);$
$^{1}\pi\pi^{*}$:	$E_{rel}(eV) = -0.1203.n + 5.2809$	$(R^2 = 0.8291).$

За ${}^{1}n\pi^{*}$ и ${}^{3}n\pi^{*}$ възбудените състояния не са установени линейни зависимости между вертикалните енергии на възбуждане и броя на молекулите метанол. Двете възбудени състояния променят енергията си по един и същ начин при солватация на енолната форма.

IV.3. Реакционни механизми на цитозина

Изследването има за задача да обясни механизмите на реакциите на ВМПП и ММПП в цитозина (последните подпомогнати от протни молекули), както и да се предложат механизми, обясняващи фотостабилността на оксо амино тавтомера на цитозина и оксо→ хидрокси фототавтомерията на изоцитозина.

IV.3.1. Вътрешномолекулен протонен пренос в цитозина

Равновесните геометрии на тавтомерните форми на цитозина и техните водородно свързани комплекси с вода и метанол са оптимизирани на B3LYP теоретично ниво с базисни набори 6-31G и 6-311G и различен брой дифузни и поляризационни функции в тях. Обект на изследване са пет изомера на цитозина (схема IV.3.1).



Схема IV.3.1. Изомери на цитозина

В таблица П12 (приложение) са дадени стойностите на три диедрични ъгъла на изомерите. Съгласно тези данни изомер А показва значителен пирамидален характер на амино групата, установен чрез включване на р-поляризационни и дифузни функции в базисния набор. При изомер С същият ефект се наблюдава само с използване на d-поляризационни функции. Равнинни равновесни геометрии имат изомерите В, D и Е. Тези съединения показват пълно спрежение на имино групата и кислородния атом с пиримидиновия пръстен, която е в съгласие с изследванията на *Hobza* и *Sponer* [493].

В таблица IV.3.1 са дадени относителните енергии на изомерите на цитозина. Изомер A има най-ниска енергия на всички теоретични нива, което в съгласие с експеримента [112-114]. Ето защо, относителните енергии на останалите изомери са изчислени спрямо енергията на този изомер. Данните от изчисленията на B3LYP/6-311++G(d,p) ниво показват, че изомер D има найвисока енергия.

Оптимизирани са (B3LYP/6-311++G(d,p)) геометриите на преходните състояния (фиг. IV.3.1) на изомерните превръщания от схема IV.3.1. Трансформациите A \leftrightarrow B, A \leftrightarrow C, B \leftrightarrow D, C \leftrightarrow E и B \leftrightarrow E са тавтомерни процеси, докато E \leftrightarrow D е конформационно превръщане. Във вибрационния спектър на всяко преходно състояние е изчислена една отрицателна вибрационна собствена стойност като паралелно трептене. Формата на трептенето описва точно реакционния път на вътрешномолекулния пренос (или конформацията E \leftrightarrow D). Геометриите на преходните състояния на реакциите на вътрешномолекулен протонен пренос показват придвижване на протона през пространството.

Таблица IV.3.1. Относителни енергии на изомерите на иитозина (kJ.mol⁻¹)

метод / базис	А	В	С	D	Е
B3LYP/6-31G	0.0	7.9	29.0	123.6	86.0
B3LYP/6-31G(d)	0.0	5.5	5.1	98.8	60.0
B3LYP/6-31G(d,p)	0.0	5.3	0.0	93.0	54.7
B3LYP/6-31+G(d,p)	0.0	7.8	1.8	93.5	56.9
B3LYP/6-31++G(d,p)	0.0	7.8	1.9	93.5	56.9
B3LYP/6-311G	0.0	6.5	29.0	120.2	82.8
B3LYP/6-311G(d)	0.0	5.9	12.1	104.3	65.8
B3LYP/6-311G(d,p)	0.0	4.5	3.5	94.0	56.4
B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	6.5	4.0	93.3	57.7
B3LYP/6-311++G(d,p)	0.0	6.5	4.0	93.2	57.7



Фиг. IV.3.1. Преходни състояния на изомерните превръщания на цитозина (B3LYP/6-311++G(d,p))



РЕАКЦИОННА КООРДИНАТА

б)

Фиг. IV.3.2. Енергетични криви на изомерните превръщания: а) $A \leftrightarrow C \leftrightarrow E \leftrightarrow B$, б) $A \leftrightarrow B \leftrightarrow D \leftrightarrow E$. Резултатите са, получени на B3LYP/6-311++G(d,p) ниво

ревръщания	а на цитозина (кJ.mol ⁻)	-	-		10	T + C
	ВЗГАБазис	E _{πp}	E _{обр}	ΔH	ΔG	$T\Delta S$
$A \leftrightarrow B$	6-31++G(d,p)	180	173	11.6	10.7	0.9
	6-311++G(d,p)	181	174	10.5	9.5	1.0
$A \leftrightarrow C$	6-31++G(d,p)	153	151	2.1	3.2	-1.1
	6-311++G(d,p)	157	153	4.3	5.5	-1.2
$B \leftrightarrow D$	6-31++G(d,p)	214	128	84.0	83.3	0.7
	6-311++G(d,p)	218	131	85.1	84.5	0.6
$C \leftrightarrow E$	6-31++G(d,p)	203	148	57.8	56.8	1.0
	6-311++G(d,p)	204	150	56.5	55.4	1.1
$E \leftrightarrow D$	6-31++G(d,p)	43	6	35.7	34.1	1.6
	6-311++G(d,p)	43	7	34.7	33.1	1.7
$B \leftrightarrow E$	6-31++G(d,p)	189	140	48.3	49.3	-1.0
	6-311++G(d,p)	193	142	50.3	51.4	-1.1

Таблица IV.3.2. Енергетични бариери и термодинамични функции на изомерните

Изчислените енергетични бариери и термодинамични функции на реакциите на вътрешномолекулен протонен пренос в цитозина са представени в таблица IV.3.2. На фиг. IV.3.2 са илюстрирани енергетичните криви на превръщанията $A \leftrightarrow C \leftrightarrow E \leftrightarrow B$ и $A \leftrightarrow B \leftrightarrow D \leftrightarrow E$. В съгласие с вече публикувани данни [493], нашето изследване показва, че всички тавтомерни превръщания в газова фаза протичат през високи енергетични бариери. Ендотермични процеси са изомеризациите $B \rightarrow D$, $C \rightarrow E$, $B \rightarrow E$ и $E \rightarrow D$. Те имат значителни положителни стойности на изменението на енергията на Gibbs.

Конформационното превръщане D — Е се осъществява през ниска енергетична бариера в основно състояние – едва 7 kJ.mol⁻¹. Фиг. IV.3.2 показва, че равновесието е изтеглено към изомер А, който е с най-ниска енергия. Директна трансформация Е А е невъзможна, тъй като тя е свързана с едновременен пренос на два протона през пространството. По-вероятен механизъм е изомеризация на Е до изомер А през изомер С – последователни реакции.

Превръщането на изомер В в С през два последователни етапа е съпроводено с отделянето на -6.2 kJ.mol^{-1} топлина и $\Delta G=51.4+(-55.4)=-4.0 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Трансформацията на изомер D в A също се извършва в два етапа (фиг. IV.3.2б): изомеризация на D до B през енергетична бариера от 131 kJ.mol⁻¹, и трансформация на В в А през енергетична бариера от 174 kJ.mol⁻¹. В газова фаза, превръщането е термодинамично разрешен екзотермичен процес.

IV.3.2. Междумолекулен протонен пренос в цитозина, подпомогнат от вода и метанол

Изследвана е електронната структура и стабилността на двадесет водородно свързани, димерни комплекса на тавтомерите на цитозина с вода и метанол. Оптимизираните равновесни геометри на тези съединения на B3LYP/6-311++G(d,p) ниво са представени на фиг. IV.3.3. Както се вижда от фигурата, най-късата водородна връзка е намерена в димерния комплекс D_M (1.684 Å), което не означава, че този комплекс е най-стабилен. Стабилността на комплексите е оценена чрез енергиите на свързване (по-долу), които не винаги корелират с дължините на водородните връзки в системите.

Хибридният характер на азотния атом от амино групата, определя степента на спрежение на тази група с пиримидиновия пръстен. Пирамидалният характер на тази група във водородно свързаните амино комплекси от фиг. IV.3.3 е анализиран на същото теоретично ниво. Пирамидалният характер (sp^3 -хибридизация на N_{11}) е толкова по-ясно изразен, колкото сумата от валентните ъгли (∑АН) около N₁₁ е по-отлична от 360°. При ∑АН=360° е налице спрежение на амино групата с ароматния пръстен (sp²-хибридизация на N_{11}). В таблица IV.3.3. са представени валентните ъглите около N₁₁ и сумата ∑АН за всички амино системи.

Таблица IV.3.3. Валентни ъгли (градуси) около N_{11} в амино комплексите на цитозина с вода/метанол и стойностите на $\sum AH$

		комплекс	и с вода		К	сомплекси с	метанол	
	$H_{13}N_{11}C_6$	$H_{12}N_{11}C_6$	$H_{13}N_{11}H_{12}$	∑AH	$H_{13}N_{11}C_6$	$H_{12}N_{11}C_6$	$H_{13}N_{11}H_{12}$	∑AH
А	118.8	120.9	120.1	359.8	118.7	120.8	120.2	359.6
A1	118.1	122.0	119.6	359.7	117.6	121.3	118.9	357.8
С	117.3	120.5	118.3	356.0	117.2	120.4	118.2	355.7
C1	119.1	120.4	119.8	359.4	118.9	120.3	119.9	359.1
мономер	118.1	122.1	119.6	359.7	118.1	122.1	119.6	359.7

Данните от таблицата показват, че водородното свързване на водата и метанола към амино групата не води до съществена промяна на ΣAH в сравнение с мономера.





Фиг. IV.3.3. Равновесни геометрии на водородно свързаните комплекси на цитозина с вода и метанол, оптимизирани на B3LYP/6-311++G(d,p) ниво

При тези случаи се запазва sp²-хибридният характер на атома N₁₁. В случаите, когато водата или метанола не са директно свързани за амино групата, N₁₁ проявява значителен пирамидален характер (sp³-хибридизация). Това са комплексите A1 и C, в които протната молекула е отдалечена от амино групата, например при A1_M и C_M.

Стабилност на комплексите на цитозина с вода/метанол. Изчислените енергии на комплексите са представени в таблица П13 (приложене). Данните показват, че комплексът $A1_M$ има най-ниска енергия. Най-високи енергии са изчислени за комплексите D_W и $D_{M,}$ въпреки най-късите водородни връзки в тях.

	D2I VD/Seere	ком	иплекси с в	ода	КОМП	лекси с мет	анол
	DЭL I Р/0азис	BSSE	ΔE_b	ΔΕ	BSSE	ΔE_b	ΔΕ
A 1	6-311G	17.8	-66.7	-84.5	12.6	-61.5	-74.1
AI	6-311++G(d,p)	3.2	-48.9	-52.0	-1.1	-49.8	-48.7
•	6-311G	16.2	-66.6	-82.8	11.4	-61.6	-73.0
A	6-311++G(d,p)	3.1	-46.6	-49.7	0.4	-46.5	-46.9
D1	6-311G	16.2	-46.7	-62.9	2.4	-52.4	-54.9
Ы	6-311++G(d,p)	3.5	-32.5	-36.1	0.9	-32.9	-33.8
B2	6-311G	16.5	-60.8	-77.3	11.7	-56.5	-68.2
B 2	6-311++G(d,p)	3.3	-36.0	-46.3	-0.3	-44.4	-44.1
В	6-311G	18.7	-60.4	-79.2	12.3	-56.3	-68.6
	6-311++G(d,p)	3.2	-41.9	-45.1	0.2	-42.1	-42.3
C1	6-311G	15.6	-59.1	-74.7	11.6	-54.7	-66.3
CI	6-311++G(d,p)	3.1	-40.8	-43.9	0.6	-40.6	-41.2
C	6-311G	21.3	-66.4	-87.7	12.2	-62.1	-74.3
C	6-311++G(d,p)	1.9	-43.6	-47.4	-1.6	-45.6	-43.9
р	6-311G	20.3	-89.8	-110.2	8.0	-84.7	-92.7
D	6-311++G(d,p)	4.4	-59.0	-63.4	-1.6	-61.5	-59.9
E1	6-311G	19.2	-70.7	-89.9	11.3	-63.2	-74.5
E1	6-311++G(d,p)	3.4	-49.8	-53.2	-0.5	-50.1	-49.6
Б	6-311G	21.1	-79.6	-100.8	9.7	-75.2	-84.9
Е	6-311++G(d,p)	4.2	-51.3	-55.5	-2.2	-54.7	-52.5

Таблица IV.3.4. Енергии на свързване и BSSE на комплексите на цитозина с вода и метанол $(kJ.mol^{-1})$

В таблица IV.3.4 са дадени стойностите на енергиите на свързване и BSSE на димерните комплекси на цитозина с вода и метанол. Както се вижда, системите D_W и D_M са най-стабилни, въпреки високите енергии, изчислени за тях. Съгласно B3LYP/6-311++G(d,p) изчисленията, останалите комплекси следват следния стабилитетен ред:

вода:	$E_W > E1_W > A1_W > A_W > C_W > B_W > C1_W > B2_W > B1_W$
метанол:	$E_M > E1_M > A1_M > A_M > C_M > B2_M > B_M > C1_M > B1_M$

Следователно, оксо комплексите на цитозина имат умерена стабилност, въпреки експерименталния факт, че оксо тавтомерът е най-стабилен [112-114]. Общият стабилитетен ред на всички комплекси с вода и метанол е:

 $\begin{array}{l} D_M > D_W > E_M > E_W > E1_M > E1_W = A1_M > A1_W > A_W > A_M > C_M > B2_M > C_W > B_M > B_W > C1_W > C1_M > B2_W > B1_M > B1_W \end{array}$

Вижда се, че комплексите с метанол са по-стабилни от тези с вода. Това предполага конкурентно изместване на молекулите вода от хидратираните комплекси и замяната им с молекули на метанола. Стабилизирането на комплексите чрез заместване на водата от метанола би нарушило биологичните функции на цитозина в живите организми.

Изчисленията показаха, че включването на дифузни функции в базисния набор води до значително намаляване на изчислените стойности на BSSE. Дифузните и особено поляризационните функции в базиса водят също до намаляване на енергиите на свързване.

Механизъм на междумолекулен протонен пренос. Оптимизирани са преходните състояния на процесите на междумолекулен протонен пренос, подпомогнати от молекули вода и метанол. Техните геометрии – B3LYP/6-311++G(d,p) – са представени на фиг. IV.3.4.



Фиг. IV.3.4. Оптимизирани преходни състояния на процесите на междумолекулен протонен пренос в цитозина

•	B3I VP/6a2MC		комп.	пекси с і	вода			комплекси с метанол				
	DJL11/0d3hC	Enp	Еобр	ΔH	ΔG	TΔS	Enp	E _{обр}	ΔH	ΔG	$T\Delta S$	
	6-311G	57.2	28.3	19.2	28.5	-9.4	59.8	31.0	26.7	28.2	-1.5	
AI↔C	6-311++G(d,p)	64.7	55.1	9.9	12.3	-2.4	62.8	54.2	8.9	11.9	-3.0	
A↔B	6-311G	48.7	37.6	11.0	11.9	-0.9	51.5	40.7	10.6	11.7	-1.1	
	6-311++G(d,p)	76.0	64.6	12.4	14.4	-2.0	74.3	63.3	12.0	14.1	-2.1	
B1⇔D	6-311G	89.9	15.8	70.4	72.6	-2.2	91.8	15.9	71.9	73.9	-2.0	
	6-311++G(d,p)	98.2	36.1	60.8	63.7	-2.9	92.1	31.4	59.2	62.5	-3.3	
B2⇔E	6-311G	77.9	18.6	56.0	58.3	-2.3	79.0	19.4	56.0	58.3	-2.3	
$D2 \leftrightarrow L$	6-311++G(d,p)	85.4	41.1	43.5	46.8	-3.3	80.0	37.3	41.8	45.6	-3.8	
C1↔E1	6-311G	66.7	24.2	40.8	42.4	-1.6	70.0	24.4	40.5	47.4	-6.9	
	6-311++G(d,p)	85.7	39.9	45.9	49.4	-3.4	91.8	46.4	45.4	48.7	-3.3	

Таблица IV.3.5. Енергетични бариери и термодинамични функции на процесите на междумолекулен протонен пренос в комплексите на иитозина $(kJ.mol^{-1})$

Съгласно данните, получени на B3LYP/6-311++G(d,p) ниво, най-високи енергетични бариери имат превръщанията B1 \rightarrow D, C1 \rightarrow E1 и B2 \rightarrow E. Сравнявайки данните от таблици IV.3.2 и IV.3.5 се вижда, че процесите на междумолекулен протонен пренос имат значително по-ниски енергетични бариери от тези на реакциите на ВМПП в цитозина. Очевидна е катализиращата роля на молекулите вода и метанол при пренасянето на протони в изследваните тавтомери.

Термодинамичните функции от таблица IV.3.5 показват, че всички реакции на протонен пренос в газова фаза са ендотермични, съпроводени с положителни изменения на eнергията на Gibbs ($\Delta G < 0$). С други думи, равновесието в тези системи е изместено по посока на изходните комплекси.

IV.3.3. Междумолекулен протонен пренос в комплекса на цитозина с вода през възбудени състояния

Вертикални енергии на възбуждане. Геометрията на тавтомер А и комплекса A_W на цитозина са оптимизирани на CC2/aug-cc-pVDZ теоретично ниво. В таблица IV.3.6 са дадени вертикалните енергии на възбуждане на първите пет възбудени състояния на двете системи, изчислени на същото ниво.

	сингл	етни състо	яния	трипл	етни състо	ояния
_		eV	nm		eV	nm
А	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.53	273	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.74	331
Α	${}^{1}n_{N}\pi^{*}$	4.76	260	${}^{3}\pi\pi^{*}$	4.58	270
Α	${}^{1}n_{N}\pi^{*}$	5.22	237	${}^3n_{\rm N}\pi^*$	4.69	264
Α	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.35	232	${}^3n_{\rm N}\pi^*$	5.01	247
А	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.50	225	${}^{3}\pi\pi^{*}$	5.12	242
A_W	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.60	269	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.80	326
A_W	${}^{1}n_{N}\pi^{*}$	4.93	251	${}^{3}\pi\pi^{*}$	4.50	275
A_W	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.37	231	${}^3n_{\rm N}\pi^*$	4.89	253
A_W	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.42	228	${}^{3}\pi\pi^{*}$	5.21	238
A_W	${}^{1}n_{N}\pi^{*}$	5.50	225	${}^{3}n_{N}\pi^{*}$	5.29	234

Таблица IV.3.6. СС2 вертикални енергии на възбуждане на цитозина А и неговия комплекс с вода A_W

При водородното свързване на водата към тавтомер A до образуване на комплекса A_W е налице синьо отместване на вертикалната енергия на възбуждане на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние (от 4.53 eV до 4.60 eV). Експерименталният абсорбционен максимум на цитозина във вода е при 4.65 eV (267 nm) [115]. Червено отместване е налице за второто ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние. Такова поведение имат също ${}^{3}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния. В съгласие с експеримента [179], ниско

лежащото ${}^{3}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние е значително червено отместено спрямо синглетното възбудено състояние. Възбудените състояния ${}^{1}n_{N}\pi^{*}, {}^{1}\pi\sigma^{*}$ и ${}^{3}n_{N}\pi^{*}$ са с по-висока енергия от ${}^{1}\pi\pi^{*}$ и ${}^{3}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния, което се съгласува с предхождащи изследвания на проблема [179,366]. В комплекса Aw ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние е слабо синьо отместено в сравнение с изолирана молекула цитозин. Това предполага по-лесна дисоциация на цитозина по N-H връзката. Както е известно този процес протича през ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние [1,2].

Конично сечение. Изхождайки от структурата на термичното преходно състояние на превръщането $A_W \leftrightarrow B_W$ е намерено конично сечение S_0/S_1 , на CASSCF(6,6)/6-31G* ниво, което обезпечава процесите на вътрешна конверсия в хода на реакцията - фиг. IV.3.5.



Фиг. IV.3.5. а) Оптимизирана геометрия на коничното сечение S_0/S_1 на комплекса на цитозина; б) адиабатни повърхнини на електронните състояния S_0 и S_1 , построени по векторите \vec{g} и \vec{h} и нормалните координати на комплекса A_W

Структурата на коничното сечение (фиг. IV.3.5а) показва образуване на водородни връзки между водата и три центъра от молекулата на тавтомер А – О₇, амино групата и N₁. Очаква се директен междумолекулен протонен пренос от амино групата към карбонилния кислороден атом.

Адиабатните повърхнини от фиг. IV.3.56 са построени чрез проекция на нормалните трептения на комплекса A_W по векторите \vec{g} и \vec{h} в ограничена област около коничното сечение S_0/S_1 . Както се вижда, адиабатната ППЕ на основното състояние W_1 се допира с тази на възбуденото състояние W_2 в една точка, т. е. двете повърхнини са изродени при коничното сечение. Това доказва, че намереното конично сечение S_0/S_1 е действителният медиатор между двете електронни състояния. Енергетичната разлика на двата адиабатни потенциала W_1 и W_2 в ъгловите точки на фиг. IV.3.56 е 0.679 eV. Адиабатната повърхнина на основното състояние W_1 показва стръмен наклон към ъгловата точка 1.0/-1.0 и предполага дезактивацията на възбуденото състояние през коничното сечение и протичане на реакцията в тази посока върху ППЕ на основното състояние.

Реакционни пътища на възбудените състояния. За да се изследва реакцията на дезактивация на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото електронно състояние през коничното сечение е проведена ЛИВК: между равновесната геометрия на комплекса Aw в основно състояние и коничното сечение. Изходено е от оптимизираните геометрии на CASSCF(6,6)/6-31G* теоретично ниво. Изследването е проведено също с безводния цитозин и коничното сечение, които са получени

чрез премахване на водата от комплексите. Резултатите от изчисленията на CC2/aug-cc-pVDZ ниво са представени на фиг. IV.3.6.

Както се вижда, реакционният път на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото електронно състояние води до коничното сечение S₀/S₁ като преминава през ниска енергетична бариера от 0.76 eV (74 kJ.mol⁻¹), която вероятно е следствие от ЛИВК. Във всеки случай енергетичната бариера, изчислена по разликата между енергиите на коничното сечение и минимума на основното състояние е 4.00 eV (386 kJ.mol⁻¹). Този реакционен път е индикация за високата фотостабилност на комплекса Aw, което е в съгласие с експерименталните изследвания [115,179]. Населването на ${}^{3}\pi\pi^{*}$ възбуденото електронно състояние би могло да се осъществи чрез интеркомбинация, през коничното сечение S₀/S₁. Това е малко вероятен процес, тъй като електронните преходи с промяна на спина на електрона са забранени. Въпреки това, при ненулеви елементи на спин-орбитално взаимодействие интеркомбинацията е възможна [157].



Фиг. IV.3.6. СС2 реакционни пътища на възбудените състояния при ЛИВК на а) комплекса на цитозина A_W и коничното сечение и б) тавтомер A и структурата на коничното сечение без вода

Реакционният път на ${}^{1}n_{N}\pi^{*}$ възбуденото състояние показва плавно повишаване на енергията в началото и рязко след ε =0.2. Налице е доближаване на реакционните пътища на ${}^{1}n_{N}\pi^{*}$ и ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния, при това без да се пресичат. Обаче, реакционният път на ${}^{3}n_{N}\pi^{*}$ възбуденото електронно състояние пресича този на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние и следва хода на реакционния път на ${}^{1}n_{N}\pi^{*}$ възбудено състояние.

Реакционните пътища на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ и ${}^{3}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния на цитозин A (без вода) са идентични с тези на хидратирания цитозин – фиг. IV.3.66. Различен е реакционният път на ${}^{1}n_{N}\pi^{*}$ възбуденото състояние, който по реакционната координата от 0.2 до 0.3 се изражда с ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние. Това израждане е предпоставка за населване на ${}^{1}n_{N}\pi^{*}$ възбуденото състояние.

IV.3.4. Сравнително разглеждане на релаксационните механизми на цитозина и изоцитозина

Проведено е облъчване с УВ светлина на разтвори на цитозин и изоцитозин в ацетонитрил. В хода на облъчването, през интервали от 15 min се вземат проби за регистрация на УВ спектрите^{*}. Резултатите са представени на фиг. П20 (приложение). Експерименталните спектри показват, че цитозинът е значително фотостабилен, докато изоцитозинът претърпява фототрансформация. Данните от таблица П14 (приложение) дават сведение за кинетиката на фотореакцията: реакция от първи порядък със скоростна константа 0.02304 min⁻¹ и $\tau_{1/2} = 30.089$ min. Ние предполагаме, че изоцитозинът тавтомеризира при тези условия на облъчване, като основният фотопродукт е хидрокси тавтомерът, което е в съгласие с предхождащи изследвания [494].

За да се обясни разликата във фотостабилността на двете съединения са оптимизирани възможните им равнинни тавтомерни форми на CC2/aug-cc-pVDZ ниво (фиг. IV.3.7).



Фиг. IV.3.7. СС2 равновесни геометрии на тавтомерите на цитозина и изоцитозина

Както вече стана ясно, в твърдо състояние изоцитозинът съществува като два стабилни тавтомера [495,496]. Това са оксо тавтомерите iA и iE. Тъй като тавтомерът iE не е открит в

^{*} Облъчването е проведено от д-р Р. Бакалска (кат. Органична химия, ПУ) с живачна лампа TQ 150 (високо налягане, кварцов филтър, λ_{max} = 366 nm), произведена от *Heraeus Noblelight* – Германия. Облъчването е проведено в инертна атмосфера (азот), за да се избегнат окислителни процеси с кислорода от въздуха. Времето за облъчване на разтворите е 75 min за цитозина и 120 min за изоцитозина съответно. УВ спектрите са снети на *Perkin Elmer Lambda* 9 UV-VIS/NIR спектрофотометър, а вибрационните спектри на VERTEX 70 FT-IR. Вибрационните спектри са заснети в таблетка от KBr, след отстраняване на разтворителя чрез продухване с азот, за да се избегнат термични процеси.

ацетонитрил [115], то настоящите изследвания са ограничени до изучаване на механизма на оксо-хидрокси тавтомерията, в която участва само тавтомер iA на изоцитозина.

Вертикални енергии на възбуждане. В таблица IV.3.7 са дадени вертикалните енергии на възбуждане на тавтомерите на цитозина и изоцитозина.

	A			В			С			D	
State	eV	nm	съст.	eV	nm	съст.	eV	nm	съст.	eV	nm
$^{1}\pi\pi^{*}$	4.558	272	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.878	254	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.005	248	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.686	265
		(271)									
$^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.800	259	${}^{1}n_{N}\pi^{*}$	5.118	242	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.378	231	$^{1}\pi\sigma^{*}$	4.930	252
$^{1}n_{N}\pi^{*}$	5.260	236	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.411	229	$^{1}n_{N}\pi^{*}$	5.529	224	${}^{1}n_{N}\pi^{*}$	5.141	241
$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.322	233	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.806	214	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.769	215	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.634	220
$^{1}\pi\pi^{*}$	5.453	228	${}^{1}n_{N}\pi^{*}$	5.814	213	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.992	207	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.689	218
		(236)								_	
$^{1}\pi\pi^{*}$	6.174	201	$^{1}\pi\pi^{*}$	6.317	196	$^{1}\pi\pi^{*}$	6.218	199	$^{1}\sigma\sigma^{*}$	5.833	212
		(203)									
	Е			F			iA			iB	
$^{1}\pi\pi^{*}$	4.377		$^{1}\pi\pi^{*}$	4.174		$^{1}\pi\pi^{*}$	4.574	271	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.698	
		284			297			(287)			264
$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.188	239	${}^{1}n_{N}\pi^{*}$	4.579	271	${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	4.881	254	${}^{1}n_{N}\pi^{*}$	5.098	243
${}^{1}n_{N}\pi^{*}$	5.542	224	$^{1}\pi\sigma^{*}$	4.771	260	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.079	244	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.439	228
$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.762	215	${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	5.002	248	${}^{1}n_{N}\pi^{*}$	5.734	216	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.796	214
$^{1}\pi\pi^{*}$	5.795		$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.494		$^{1}n_{O}\sigma^{*}$	5.846	212	$^{1}n_{N}\pi^{*}$	5.902	
		214			226			(222)			210
$^{1}\pi\pi^{*}$	6.550	189	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.832	212						
	iC			iD			iE				
${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	4.721	263	$^{1}\pi\pi^{*}$	3.919	317	${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	4.259	291			
$^{1}\pi\pi^{*}$	4.844	256	$^{1}\pi\sigma^{*}$	4.918	252	$n_0\sigma^*$	4.752	261			
$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.055	245	${}^{1}n_{N}\pi^{*}$	5.458	227	${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	4.955	250			
$^{1}\pi\pi^{*}$	5.752	216	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.584	222	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.063	245			
$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.965	208	${}^{1}n_{N}\pi^{*}$	5.604	221	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.256	236			

Таблица IV.3.7. СС2 вертикални енергии на възбуждане на тавтомерите на цитозина и изоцитозина. Експерименталните абсорбционни максимуми са посочени в скоби

Експерименталният УВ спектър на цитозина (в ацетонитрил) показва интензивен абсорбционен максимум при 203 nm и два по-слабо интензивни при 236 и 271 nm. Както се вижда от таблицата, CC2 методът предсказа ${}^{1}\pi\pi^{*}$ вертикални енергии на възбуждане съответно при 201 nm (f=0.316), 236 (f=0.047) и 271 nm (f=0.139). Следва логичният извод, че в необлъчения разтвор на цитозина е наличен тавтомер А. Сравнението между изчислените и експерименталните дължини на вълните показва, че тавтомерите В и С липсват в необлъчения (началния) разтвор на цитозина. За съжаление, това сравнение не може да даде еднозначен отговор, дали тавтомер D присъства в началния разтвор на цитозина. Поради високата си енергия, предполагаме, че тавтомер D не е наличен в този разтвор. Определено, може да се твърди, че тавтомерите Е и F не присъстват в началния разтвор, тъй като вертикалните енергии на възбуждане на светлите състояния на тези тавтомери се различават значително от експерименталните УВ абсорбционни максимуми. Този извод е в съгласие с експерименталното изследване на *Morita* [115].

След облъчване на разтвора на цитозина в ацетонитрил се наблюдава слабо понижаване на интензитета на максимумите, което вероятно се дължи на частично разлагане на съединението, което не е обект на настоящата дисертация. Като цяло, експериментът показа, че цитозинът проявява значителна фотостабилност в ацетонитрил. Експерименталният УВ спектър на изоцитозина (в ацетонитрил) показва абсорбционни максимуми при 287 nm и 222 nm. Сравнявайки изчислените вертикални енергии на възбуждане се вижда, че тези максимуми се отнасят за $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n_0 \rightarrow \sigma^*$ електронните преходи в тавтомер iA, въпреки че светлите състояния на тавтомерите iB и iE също биха дали сигнали при тези дължини на вълните (в рамките на експерименталните ивици). Следователно, УВ спектърът на изоцитозина не е достатъчен за идентифициране на тавтомерите iA, iB и iE. По-всяка вероятност тавтомерите iC и iD липсват в необлъчения разтвор на изоцитозина.

При облъчване на разтвора на изоцитозина в ацетонитрил се наблюдават намаляване на интензитета на ивиците, което се дължи на тавтомерия и частично разлагане на съединението [115]. Според *Vranken* [494], при облъчване с УВ светлина оксо изоцитозинът тавтомеризира до амино хидрокси тавтомер. Фоторазлагането на изоцитозина не е обект на настоящото изследване.

			А					В			С
теор.	OTH.	експ.	скал.	отн	асяне	скал.	OTH.	отнасяне	скал.	OTH.	отнасяне.
	ИНТ.		теор.*			теор.	ИНТ.		теор.	ИНТ.	
1079	0.04	-	1154	vC-	N	1156	0.10	ρΗ	1159	0.00	ρΗ
1113	0.00	-	1180	ρΗ		1179	0.04	ρΗ	1203	0.13	ρΗ
1206	0.06	1235	1252	ρΗ		1288	0.07	ρΗ	1252	0.11	ρΗ
1263	0.03	1277	1296	vC-	N	1324	0.00	vC-N	1330	0.02	ρΗ
1349	0.07	1363	1362	ρΗ		1354	0.33	vC-C	1389	0.00	ρΗ
1434	0.04	1463	1427	vC-	С	1399	0.20	vC-O	1400	0.06	ρΗ
1496	0.25	1504	1475	vC-	N ₈	1441	0.56	vC-O	1427	0.05	vC-C
1567	0.12	1536	1530	vC-	С	1488	0.08	vC-N	1477	0.09	vC-C
1628	0.18	-	1576	vC-	N ₈	1556	0.38	vC-C	1566	0.03	$vN^{im}=C$
1680	0.43	1610	1617	vC=	=C	1575	0.01	vC=C	1630	0.28	$vN^{im}=C$
1713	1.00	1660	1642	vC=	=O	1605	1.00	$vN^{im}=C$	1670	1.00	vC=O
3234	0.00	2678	2812	$v_{as}C$	С-Н	2791	0.02	v _{as} C-H	2816	0.00	v _{as} C-H
3259	0.00	2782	2831	vsC	-H	2816	0.01	v _s C-H	2834	0.00	v _s C-H
3598	0.19	2997	3092	$v_{s}N$	H ₂	3099	0.19	$\nu_s NH_2$	3011	0.01	νN ₈ -Η
3603	0.05	3163	3096	vN ₃	-H	3187	0.17	νO ₇ -Η	3075	0.07	νN_1 -H
3757	0.07	3378	3215	$v_{as}N$	$\rm H_2$	3218	0.11	$\nu_{as} NH_2$	3121	0.13	vN ₃ -H
		D				Е			F	7	
скал.	С	OTH.	отнася	не	скал.	OTH.	отнасян	е скал.	ОТН. ИНТ.	отнас	яне
теор.	V.	ИНТ.			теор.	ИНТ.		теор.			
114	9	0.05	ρΗ+ νΟ	C-N	1153	0.04	v^{ring}	1143	0.01	ρΗ	
120	5	0.15	ρΗ+ νΟ	C-N	1203	0.10	ρΗ	1150	0.00	ρΗ	
125	1	0.29	ρΗ		1251	0.55	ρΗ	1206	0.01	vC-N	
127	2	0.21	vC-O		1310	0.01	vC-O	1333	0.09	vC-N ₈	
134	6	0.03	vC-N		1352	0.00	ρΗ	1372	0.09	ρΗ	
139	3	0.00	vC-N		1361	0.09	vC-C	1398	0.02	ρΗ	
141	7	0.01	vC-C		1430	0.00	vC-C	1474	0.08	vC-N	
151	9	0.49	vC-N		1510	0.12		1559	0.19	vC=N	
153	6	0.43	$vN^{im}=C$	2	1536	0.38		1580	0.07	vC=C	
159	3	0.05	$vN^{im}=C$	2	1573	1.00	vN=C	1610	1.00	vC-N ₈	
163	0	1.00	vN=C		1633	0.96	vN ^{im} =C	1644	0.82	vC=O	
281	0	0.00	v _{as} C-H		2798	0.02	vasC-H	2769	0.03	v _{as} C-F	I
283	0	0.01	v _s C-H		2819	0.01	v _s C-H	2828	0.00	v _s C-H	
297	8	0.02	νN ₈ -Η		3014	0.03	vN ₈ -H	3065	0.06	νN ₁ -Η	
312	6	0.27	vN ₃ -H		3068	0.17	vN ₁ -H	3106	0.15	v _s NH ₂	
317	8	0.21	νO ₇ -Η		3187	0.29	vO ₇ -H	3216	0.07	v _{as} NH	2

Таблица IV.3.8. Теоретични и експериментални вибрационни спектри на тавтомерите на цитозина

^{*}Скалираните теоретични честоти са получени по уравнението $f_{exp} = 0.7694 f_{theor} + 323.91$

 $(R^2 = 0.9918).$

Вибрационни спектри. Теоретичните и експерименталните вибрационни честоти на цитозина и изоцитозина (над 1000 cm⁻¹) са сравнени в таблици IV.3.8 и IV.3.9, а на фиг. П21 са представени отрези от експерименталните спектри на изоцитозина. Вибрационните спектри са изчислени на MP2/aug-cc-pVDZ ниво с CC2 равновесните геометрии на тавтомерите.

			iA				iB				iC
теор.	OTH.	експ.	скал.	отнасяне	скал.	OTH.	експ.	отнасяне	скал.	OTH.	отнасяне
	ИНТ.		теор.*		теор.	ИНТ.			теор.	ИНТ.	
1042	0.00	-	1131	vC-N	1145	0.01	981	ρΗ	1157	0.05	ρΗ
1110	0.01	-	1184	ρΗ	1190	0.02	1081	ρΗ	1192	0.12	ρΗ
1223	0.01	1232	1271	vC-N	1270	0.60	1273	vC-O	1268	0.06	ρΗ
1315	0.00	-	1342	$vC-N_7$	1340	0.01	1301	vC-N	1306	0.04	ρΗ
1322	0.18	1409	1348	vC-N	1362	0.02		vC-N	1395	0.00	ρΗ
1423	0.02	1445	1426	vC-C	1387	0.03	1383	vC-O	1410	0.01	ρΗ
1506	0.03	1474	1490	vC-N	1465	0.37		v^{ring}	1441	0.16	ν C-N ₇
1586	0.35	1519	1552	vC-N	1474	0.36	1472	vC-N ₇	1474	0.09	vC-N
1596	0.01	1565	1560	vC=C	1575	0.41		vC=C	1598	0.01	vC=C
1658	1.00	1607	1608	vC-N ₇	1586	0.56	1604	vC-C	1644	0.27	$vC=N_7$
1725	0.80	1678	1660	vC=O	1609	1.00	1669	vC=N	1657	1.00	$vC=N_7$
3207	0.02	2739	2807	v_{as} C-H	2805	0.03	2928	v _{as} C-H	2831	0.00	v _{as} C-H
3259	0.00	2830	2848	v _s C-H	2852	0.00	2959	v _s C-H	2863	0.00	v _s C-H
3557	0.06	3141	3078	vN_1 -H	3126	0.24	3146	$\nu_s NH_2$	3040	0.02	vN ₇ -H
3616	0.17		3124	$\nu_s NH_2$	3190	0.18	~3290	νO ₈ -Η	3091	0.07	νN_1 -H
3768	0.10	~3250	3242	$\nu_{as} NH_2$	3249	0.15	~3290	$\nu_{as}NH_2$	3140	0.09	vN ₃ -H
		iD				iE					
скал.		OTH.	отнасяне	скал.	OTH.	отнасян	ie e	ксп.			
теор.		ИНТ.		теор.	ИНТ.						
11	.63	0.05	ρН	1149	0.02	vC-C		-			
12	204	0.07	ρΗ	1190	0.01	ρΗ		-			
12	256	0.29	ρН	1258	0.03	vC-N	1	232			
12	288	0.14	vC-O	1319	0.10	vC-N		-			
13	343	0.01	vC-N	1382	0.25	$vC-N_7$	1	394			
13	881	0.00	v^{ring}	1423	0.00	vC-C		-			
14	48	0.08	vC-C	1500	0.42	v^{ring}	1	519			
14	79	0.17	vC-O	1559	0.58	v^{ring}	1	565			
15	564	0.07	vN=C	1578	0.52	vC=C		-			
16	506	0.17	vN ^{im} =C	1623	0.66	vC=O	1	607			
16	539	1.00	vN ^{im} =C	1626	1.00	vN=C	1	678			
28	337	0.00	vasC-H	2832	0.00	v _{as} C-H	2	739			
28	868	0.00	v _s C-H	2849	0.00	v _s C-H	2	830			
30)39	0.03	vN ₇ -H	3123	0.21	v _s NH ₂		-			
31	12	0.12	vN ₃ -H	3137	0.18	vN ₃ -H	3	141			
31	76	0.10	vO ₈ -H	3241	0.15	$v_{as}NH_2$	~	3250			

Таблица IV.3.9. Теоретични и експериментални вибрационни спектри на тавтомерите на изоцитозина

^{*}Скалираните теоретични честоти са получени по уравнението $f_{exp} = 0.7744 f_{theor} + 323.93 (R^2 = 0.9974).$

Сравнявайки теоретичните и експерименталните спектри на цитозина (таблица IV.3.8) се вижда, в съгласие с други експериментални изследвания [20,115], че тавтомерът А е найстабилен в твърдо състояние. Експерименталните и теоретичните честоти на този тавтомер корелират по уравнението $f_{exp} = 0.7694 f_{theor} + 323.91$ (коефициент на корелация 0.9918). Това корелационно уравнение е използвано за скалиране на изчислените вибрационни честоти на останалите тавтомери. Вибрационният спектър на необлъчения и облъчения цитозин са

идентични, което показва, че цитозинът (в ацетонитрил) не се променя при облъчване с УВ светлина.

Резултатите показват, в съгласие с кристалографските изследвания [495,496], че в твърдо състояние са налични тавтомерите iA и iE на изоцитозина. Повечето от ивиците на двата тавтомера се припокриват, което затруднява идентифицирането на тавтомерите. Установена е линейна зависимост между теоретичните и експерименталните вибрационни честоти на тавтомери iA: $f_{exp} = 0.7744 f_{theor} + 323.93 (R^2 = 0.9974)$. Изчислените честоти на останалите тавтомери са скалирани съгласно това уравнение.

От фиг. П21 се вижда разликата във вибрационните спектри на облъчения и необлъчения изоцитозин. И двата случая ивиците над 3000 сm⁻¹ са доста широки. Необлъченият изоцитозин показва ивици за валентните C=O, C=C и C=N трептения при 1678 сm⁻¹ и 1607 сm⁻¹.

Съгласно Vranken [494], облъченият изоцитозин съдържа тавтомер iВ. Ивицата на OH валентното трептене на тавтомер iВ е широка и се припокрива частично с ивиците на валентните NH_2 трептения. Ивиците при 2958 cm⁻¹ и 2930 cm⁻¹ за симетричните и асиметричните C-H трептения на облъчения изоцитозин са незначително червено отместени в сравнение със същите на необлъчения изоцитозин. Теоретичните честоти показват същата тенденция. Валентното C-O трептене на тавтомер iB е регистрирано при 1273 cm⁻¹ и изчислено при 1270 cm⁻¹ (скалирано). Ивиците при 1519 cm⁻¹ и 1474 cm⁻¹в спектъра на необлъчения изоцитозин са отнесени за vC-N и vC-C на тавтомер iA. Те изчезват след облъчване на изоцитозина (в тавтомер iB). Аналогичен е случаят с ивицата при 1232 cm⁻¹ на тавтомер iA.

Реакционни пътища на възбудените състояния. За да се обясни различното поведение на цитозина и изоцитозина при облъчване с УВ светлина, са изследвани реакционните пътища на възбудените състояния на два механизма: а) дисоциация на N-H връзките; б) деформация на ароматните пръстени. Както е известно, безизлъчвателната дезактивация (вътрешна конверсия) на възбудените състояния на пиримидиновите бази се извършва приоритетно през конични сечения S_0/S_1 и усукване по C=C връзката на ароматния пръстен [208,371,377].

Теоретичното изследване е ограничено до тавтомерите A и iA, тъй като те са найстабилните форми на цитозина и изоцитозина в твърдо състояние и в ацетонитрил. Четири конични сечения на тези тавтомери с деформирани пръстени са оптимизирани на CASSCF/6-31G* ниво – фиг. IV.3.8.



Фиг. IV.3.8. Оптимизирани геометрии на коничните сечения S₀/S₁ на цитозина и изоцитозина (деформация на пиримидиновите пръстени)

Коничните сечения CI_H и iCI_H показват деформация на пиримидиновите пръстени при C=C връзката, докато коничните сечения CI_{NH2} и iCI_{NH2} се получават при деформация при амино групата. Двете конични сечения на цитозина са известни [208,366,377], докато тези за изоцитозина са нови.

Изследвани са адиабатните повърхнини W_1 и W_2 в ограничена област около всяко конично сечение, за да се докаже, че оптимизираните конични сечения са от S_0/S_1 тип. Резултатите са илюстрирани на фиг. IV.3.9.



Фиг. IV.3.9. Адиабатни ППЕ на коничните сечения на а) цитозина (CI_{NH2} и CI_H) и б) изоцитозина (iCI_{NH2} и iCI_H). ППЕ са построени по енергиите на двете състояния, намерени чрез ab initio изчисления (7x7=49 точки геометрии).В три от случаите е проведена интерполация между точките. Ab initio енергиите са изчислени на CASSCF(6,6)/6-31G* ниво

Адиабатните ППЕ са построени по 49 точки около всяко конично сечение. Тези повърхнини показват посоката на фотофизичната реакция: дезактивацията на възбуденото състояние S_1 през конично сечение S_0/S_1 .

С коничните сечения от фиг. IV.3.8 и съответните равновесни геометрии на основните състояния (оптимизирани на CASSCF(6,6)/6-31G* ниво) е проведена ЛИВК. Резултатите от СС2 изчисленията с базисен набор aug-cc-pVDZ са представени на фиг. IV.3.10 и IV.3.11.

Фиг. IV.3.10 обобщава реакционните пътища на електронните състояния, получени при деформация на пиримидиновите пръстени по C=C връзките. Както се вижда, ${}^{1}\pi\pi^{*}$ реакционните пътища на цитозина и изоцитозина са почти идентични. Те водят до коничните сечения CI_H и iCI_H и показват възможност за вътрешна конверсия в двете съединения. Трябва да се отбележи, че тези конични сечения са пресечни точки на три състояния – две синглетни (S₀ и ${}^{1}\pi\pi^{*}$) и едно триплетно (${}^{3}\pi\pi^{*}$). С други думи, коничните сечения CI_H и iCI_H биха обяснили и някои процеси на интеркомбинация, които водят до населване на ниско лежащите ${}^{3}\pi\pi^{*}$ възбудени състояния.

Реакционните пътища на възбудените състояния за деформациите на пиримидиновите пръстени при амино групата (фиг. IV.3.11) показват безизлъчвателна и безбариерна релаксация на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния през коничните сечения CI_{NH2} и CI_{NH2}.



Фиг. IV.3.10. Реакционни пътища на възбудените състояния (ЛИВК) на трансформациите а) А→CI_H и б) iA→iCI_H. СС2 енергиите на равновесните геометрии на тавтомерите A и iB са взети за референтни (-393.934561 а. и. и -393.936624 а. и.)



Фиг. IV.3.11. Реакционни пътища на възбудените състояния (ЛИВК) на трансформациите а) $A \rightarrow CI_{NH2}$ и б) $iA \rightarrow iCI_{NH2}$. CC2 енергиите на равновесните геометрии на тавтомерите A и iB са взети за референтни (-393.934561 а. и. и -393.936624 а. и.)



Фиг. IV.3.12. Релаксационно сканиране на ¹πσ^{*} възбуденото състояние при а) N₃-H дисоциация на тавтомер A и б) N₁-H дисоциация на тавтомер iA. Оптимизирано е ¹πσ^{*} възбуденото състояние (плътни точки). Енергиите на тавтомерите A и iB (-393.934561 а. и. и -393.936624 а. и.) са използвани като референтни

Съгласно двата механизма (фиг. IV.3.10 и IV.3.11), цитозинът и изоцитозинът трябва да бъдат фотостабилни и тяхното облъчване с УВ светлината води до вътрешна конверсия през съответните конични сечения и стабилизация на основното състояние.

Проведено е релаксационно сканиране на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние на процесите на N-Н дисоциация с цел да се проследи възможността за фототавтомерия на цитозина и изоцитозина. При тези изчисления е използвана C_S симетрия. Възбудените ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ състояния по реакционната координата са оптимизирани на CC2/aug-cc-pVDZ теоретично ниво - фиг. IV.3.12. Както се вижда от фиг. IV.3.12a, ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ реакционният път на цитозина не води до пресичане с кривата на основното състояние S₀. Опитите да се оптимизира конично сечение S₀/S₁ бяха неуспешни. В някои точки, реакционният път на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояния показват, че би следвало да се очаква вътрешна конверсия през конични сечения ${}^{1}n_{O}\sigma^{*/1}\pi\pi^{*}$ и ${}^{1}n_{O}\sigma^{*/1}n_{O}\pi^{*}$.

Sharonov и сътр. [497] са намерили *ps*-флуоресцентен преход на цитозина със значително Стоксово отместване – около 0.86 eV. Нашето изследване показва, че флуоресцентният преход ${}^{1}n_{0}\sigma^{*} \rightarrow {}^{1}\pi\pi^{*}$ е със Стоксово отместване 0.94 eV, изчислен съгласно ${}^{1}n_{0}\sigma^{*}$ вертикалната енергия на възбуждане.

Резултатите от релаксационното сканиране на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние на изоцитозина при удължаване на N₁-H връзката са представени на фиг. IV.3.126. За този механизъм е намерено конично сечение S₀/S₁, което показва, че фотодисоциацията на N₁-H връзката през ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние на изоцитозина е възможна. Коничното сечение S₀/S₁ има равнинна геометрия (фиг. IV.3.13а).

Реакционните пътища на фиг. IV.3.12б показват, че ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние на изоцитозина може да бъде населено по два начина: а) през светлото ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние и конично сечение ${}^{1}\pi\pi^{*}/{}^{1}\pi\sigma^{*}$. Този процес на вътрешна конверсия преминава през енергетична

бариера от 0.797 eV; б) от минимума на светлото ${}^{1}n_{O}\sigma^{*}$ възбудено състояние и флуоресцентен преход (0.165 eV) до ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние.



Фиг. IV.3.13. CASSCF оптимизирани геометрии на коничните сечения S_0/S_1 за процесите на N-H дисоциация на а) изоцитозина ($iCI_{N...H}$) и б) цитозина ($CI_{N...H}$)



Фиг. IV.3.14. Реакционни пътища на възбудените състояния (ЛИВК) на превръщането іВ→ iCI_{N...н}. CC2 енергията на тавтомер iB (-393.936624 а. и.) е взета за референтна



Фиг. IV.3.15. Релаксационно сканиране на ¹πσ^{*} възбуденото състояние при N₁-H дисоциация на тавтомер F. Оптимизирано е ¹πσ^{*} възбуденото състояние (плътни точки). Енергията на тавтомер А (-393.934561 а. и.) е взета за референтна

Очаква се реакцията да продължи по PIDA механизма [1,2] след дисоциацията и да доведе до асоциация на протона към кислородния атом, т. е. до образуване на тавтомер iB на изоцитозина. За да се провери този механизъм на асоциация е проведена ЛИВК между коничното сечение iCI_{N...H} и CASSCF равновесната геометрия на тавтомер iB. Резултатите са представени на фиг. IV.3.14. Както се вижда, безизлъчвателната релаксация на ¹ $\pi\sigma^*$ възбуденото състояние през коничното сечение iCI_{N...H} води до стабилизация на основното състояние на тавтомера iB. Обратният процес (възбуждане на тавтомер iB от основно до възбудено състояние и релаксация през коничното сечение) не може да протече, поради наличието на енергетични бариери на реакционните пътища на възбудените състояния. Следователно, фотопревръщането на тавтомер іА в тавтомер іВ може да се счита за еднопосочен процес.

На фиг. IV.3.15 са представени реакционните пътища на възбудените състояния (ЛИВК) на процеса на N₁-H дисоциация на тавтомер F на цитозина. Релаксацията на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние до коничното сечение S₀/S₁ е невъзможна от енергетични съображения. Освен това, налице е дълбок минимум на ${}^{1}n_{0}\sigma^{*}$ реакционния път, в който възбудената система попада. Очаква се единствено флуоресцентен процес от минимума на ${}^{1}n_{0}\sigma^{*}$ възбуденото състояние до основното състояние. Коничното сечение S₀/S₁ е оптимизирано на CASSCF/6-31G* ниво (фиг. IV.3.136).

В заключение на това сравнително изследване може да се каже, че цитозинът и изоцитозинът в ацетонитрил проявяват различна фотостабилност при облъчване с УВ светлина. Цитозинът е в значителна степен фотостабилен, а изоцитозинът тавтомеризира до хидрокси тавтомера. Изследваните механизми на NH дисоциация на оксо тавтомерите на двете съединения и механизмът на асоциация на протона при изоцитозина обясняват експерименталните УВ и вибрационни спектри. За оксо формата на изоцитозина е намерен канал за дисоциация на N-H връзката през ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние и асоциация на протона към кислородния атом. Обратната фотореакция е енергетично възпрепятствана.

IV.4. Реакционни механизми на урацила и производни

Задачата на изследването е да изясни механизмите на ВМПП и ММПП (подпомогнати от протни молекули) в урацила, както и да предложи реакционни механизми, които обясняват фотостабилността на оксо урацила и фототавтомерията на оксо формата на 4пиримидинона до хидрокси тавтомер. Изследването цели още да обясни механизма на фотоциклодимеризация на две молекули урацил до съответните циклодимери.

IV.4.1. Вътрешномолекулен протонен пренос в урацила

Електронната структура на девет изомера (конформера/тавтомера) на урацила е изучена с методите B3LYP [297] и MP2 [425-427], и базисен набор 6-31G с различен брой поляризационни и дифузни функции. Изомерите са представени на схема IV.4.1, а техните енергии са дадени в таблица П15 (приложение).



Схема IV.4.1. Изомери (конформери/тавтомери) на урацила

Стойностите на енергиите покзват, че изомерът A (с две карбонилни групи) е найстабилен. Най-нестабилен е изомерът G (6-31++G(d,p) базисен набор): 81 kJ.mol⁻¹ по-богат на енергия от изомер A.

Намерени са енергетичните бариери и термодинамичните функции на изомерните превръщания от схема IV.4.1. Те са дадени в таблица IV.4.1. Ниски енергетични бариери, 53 – 8 kJ.mol⁻¹ (B3LYP) и 52 – 5 kJ.mol⁻¹ (MP2), са установени за конформационните превръщания, а високи - за тавтомерните превръщания. С изключение на превръщането $G \rightarrow H$, B3LYP изчисленията показват, че всички изомеризационни процеси са ендотермични. Съгласно принципа на *Leffler-Hammond* [498,454], при тях се реализира "късно" преходно състояние. Преходното състояние на превръщането $G \rightarrow H$ е "ранно". Стойностите на Т Δ S показват, че изомерните превръщаните със незначителни стерични изменения, което е характерно за реакциите на вътрешномолекулен протонен пренос.

Ако се сравнят енергетичните бариери на конформационните превръщания на MP2 и B3LYP теоретични нива се вижда, че тези на B3LYP ниво са по-високи от MP2 изчислените.

,	1	B3L	YP/6-31-	++G(d,p)			MP2/6-31++G(d,p)					
	Епр	Еобр	ΔH	ΔG	$T\Delta S$	E _{πp}	Еобр	ΔH	ΔG	$T\Delta S$		
A↔B	184	134	48.9	49.4	0.5	187	137	-3.6	-7.5	3.9		
A↔D	189	142	45.4	46.2	-0.8	192	148	-3.5	-4.0	0.5		
B↔C	53	23	29.2	28.3	0.9	52	21	-4.1	3.2	7.3		
B↔E	163	159	3.6	4.6	-1.0	159	162	0.8	6.9	-6.1		
C↔F	153	156	3.0	1.6	1.4	154	165	3.9	1.6	2.3		
D↔E	161	154	7.1	7.8	-0.7	163	161	0.6	3.3	-2.7		
D↔G	43	8	32.5	31.9	1.6	42	5	-1.9	-5.6	3.7		
E↔F	36	13	22.5	22.0	0.5	43	19	-1.0	-2.0	1.0		
Е↔Н	41	36	4.7	4.6	0.1	38	33	-0.2	0.4	0.3		
F↔I	40	40	0.1	0.1	0.0	14	14	0.2	0.2	0.0		
G↔H	142	165	-21.6	-19.5	-2.1	143	173	2.4	8.5	-6.1		
H↔I	41	23	17.9	17.6	0.3	38	20	-0.6	-1.4	0.8		

Таблица IV.4.1. Енергетични бариери и термодинамични функции на изомерните превръщания (kJ.mol¹)

IV.4.2. Междумолекулен протонен пренос в урацила, подпомогнат от молекула вода/метанол

Изследвани бяха дванадесет водородно свързани комплекса на урацила с една молекула вода и метанол. Техните енергии, енталпии и свободни енергии на *Gibbs* са дадени в таблица П16 (приложение), а оптимизираните структури са представени на фиг. IV.4.1. Данните от таблица П16 (приложение) показват, че MP2 енергиите са по-високи от тези, намерени на B3LYP ниво.

Комплексите C_W и C_M имат най-ниска енергия, което би могло да е следствие от найвисоката стабилност на оксо урациловия тавтомер в тях [10]: съгласно B3LYP изчисленията оксо урацилът е с 56 kJ.mol⁻¹ енергетично по-стабилен от 6-хидрокси урацила; 52 kJ.mol⁻¹ от 2хидрокси урацила; и 65 kJ.mol⁻¹ от 2,6-дихидрокси урацила. *Вао* и сътр. [386] са намерили също най-ниска енергия на комплекса C_W [499]. Освен това, те са показали, че енергетичната разлика между комплексите A_W и C_W , намерена на B3LYP/DZP++ ниво, е минимална (6.9 kJ.mol⁻¹) [10]. Стойността, намерена тук е 7.4 kJ.mol⁻¹ (същата стойност предсказват MP2 изчисленията).

С отчитане влиянието на разтворителя по модела на *Onsager* е установено, че енергията на системите урацил-вода и урацил-метанол се понижава с 10 и 9 kJ.mol⁻¹. Тези резултати са очаквани, тъй като континиумните модели (*Onsager*) отчитат само електростатичните взаимодействия молекула-разтворител.

От фиг.IV.4.1 се вижда, че двете водородни връзки в комплексите на оксо урацила са сравнително къси. Най-къса водородна връзка в 2- и 6-хидрокси тавтомерите на урацила е изчислена за системата F. От геометрични съображения, това би следвало да означава, че този комплекс е най-стабилен.

Изследвани са също осем тримерни комплекса на урацила с две молекули вода и метанол. Техните оптимизирани геометрии са представени на фиг. IV.4.1, а енергиите им са дадени в таблица П16 (приложение). Съгласно B3LYP изчисленията, с най-ниска енергия са комплексите на тавтомер A, а с най-висока – на тавтомер D. Изчисленията с отчитане на средата по модела на *Onsager* доведоха до незначително понижаване на енергията на комплексите, средно с 5 kJ.mol⁻¹.

Анализът на междумолекулните водородни връзки показа, че водородното свързване на втора протна молекула към оксо урацила води до скъсяване на съществуващите водородни връзки в димерните системи.





Фиг. IV.4.1. Оптимизирани геометрии (на B3LYP ниво) на водородно свързаните комплекси на урацила с вода и метанол

При 6-хидрокси димерни комплекси се наблюдава обратната зависимост. При тях, включването на втора протна молекула не изменя пространственото разположение на атомите на урацила в съответния димерен комплекс

Енергии на свързване и термодинамични функции на комплексообразуване. В таблица IV.4.2 са представени енергиите на свързване и термодинамичните функции на процесите на комплексообразуване.

примерни системи)											
		енергии н	а свързван	e		термодинам	иични функц	ИИ			
	ΔE_b	ΔE_{int}	ΔΕ	BSSE	ΔH	ΔG	$T\Delta S$	K _p			
				димерна	система						
A_W	-37.6	-39.9	-42.2	4.6	-32.6	7.7	-40.3	0.0447			
B_W	-50.2	-52.0	-56.4	6.2	-44.8	-4.8	-40.0	6.9405			
C_{W}	-44.9	-47.3	-49.4	4.5	-39.7	1.0	-40.7	0.6679			
D_{W}	-51.3	-53.7	-57.8	6.5	-45.9	-3.5	-42.4	4.1059			
E_W	-35.0	-37.5	-39.5	4.5	-30.3	9.5	-39.8	0.0216			
F_W	-58.9	-60.1	65.4	6.4	-52.7	-10.3	-42.4	63.8985			
A_M	-38.0	-39.4	-41.5	3.5	-32.5	8.1	-40.6	0.0380			
B_M	-53.2	-53.9	-58.9	5.8	-46.8	-5.0	-41.8	7.5241			
C _M	-45.1	-46.4	-48.7	3.6	-39.1	1.4	-40.5	0.5683			
D_M	-53.0	-53.7	-59.1	6.1	-46.3	-3.5	-42.8	4.1069			
E _M	-35.3	-36.8	-38.8	3.5	-29.8	10.1	-39.9	0.0170			
F_M	-61.0	-60.9	-66.9	5.9	-53.9	-11.6	-42.3	107.9862			
				тримерна	система						
A_{2W}	-83.0	-88.0	-92.2	9.3	-73.0	8.1	-81.1	0.0380			
B_{2W}	-99.3	-102.8	-110.2	10.8	-87.8	-6.6	-81.2	14.3521			
C_{2W}	-90.2	-94.7	-100.8	10.6	-79.7	2.5	-82.2	0.3646			
D_{2W}	-90.4	-95.9	102.5	12.1	-80.7	2.2	-82.9	0.4115			
A_{2M}	-83.7	-86.5	-90.9	9.2	-72.2	9.2	-81.4	0.0244			
B_{2M}	-102.9	-104.8	-112.7	9.8	-90.0	-7.0	-83.0	16.8668			
C_{2M}	-96.6	-98.7	-105.6	8.9	-84.7	-1.6	-83.1	1.9075			
D _{2M}	-93.3	-96.4	-104.7	11.4	-82.0	1.4	-80.6	0.5683			

Таблица IV.4.2. Енергии на свързване и термодинамични функции на процесите на образуване на комплексите урацил – вода/метанол (kJ.mol⁻¹). K_p – равновесна константа (P_a^{-1} за димерни системи и P_a^{-2} за тримерни системи)

B3LYP:

Както се вижда, комплексите F_W и F_M са най-стабилните димерни системи, въпреки изчислените най-високи енергии за тях. За тези системи са намерени най-големи абсолютни стойности на енергията на свързване и най-големи намалявания на свободната енергия на *Gibbs*. Следователно, в газова фаза равновесието е изместено към комплексите. Останалите комплекси следват следния стабилитетен ред, съставен по енергиите на свързване:

<u>B3LYP:</u> $F_M > F_W > B_M \approx D_M > D_W > B_W > C_M > C_W > A_M > A_W > E_M \approx E_W$

Прави впечатление, че димерните системи с метанол са по-стабилни от тези, съдържащи вода. Образуването на комплексите F_W и F_M е съпроводено с най-големи пространствени изменения и значителен топлинен ефект. Реакциите на комплексообразуване на димерните системи от техните мономери са екзотермични, като за комплексите F_W , F_M , B_W , B_M , D_W и D_M равновесието е изместено в права посока.

Таблица IV.4.3. Енергии на свързване между вода/метанол и съответния комплекс, в рамките на една тримерна система $(kJ.mol^{-1})$

			ΔE_{b}			$\Delta E_{\rm int}$			ΔE	
	-	1	2	3	1	2	3	1	2	3
	A_{2W}	-45.6	-38.3	-82.4	-48.0	-40.7	-88.0	-50.3	-42.9	-91.5
	B_{2W}	-48.7	-49.5	-100.4	-50.8	-51.3	-102.8	-53.4	-55.7	-111.3
	C_{2W}	-45.6	-43.7	-91.0	-47.7	-41.0	-94.7	-51.6	-48.4	-101.7
	D_{2W}	-44.4	-47.3	-89.9	-46.8	-50.1	-95.9	-50.4	-53.7	-101.9
	A_{2M}	-45.8	-38.7	-83.1	-47.1	-40.1	-86.5	-49.5	-42.3	-90.2
	B_{2M}	-48.8	-53.0	-103.4	-50.9	-54.7	-104.8	-52.6	-59.1	-113.7
	C_{2M}	-51.8	-43.7	-97.2	-52.7	-45.0	-98.7	-57.3	-47.1	-100.2
	D_{2M}	-45.5	-49.7	-92.7	-46.2	-51.3	-96.4	-51.3	-55.2	-104.0
1	/11 11/1	(1 (1) 11/2	1/1/2 2 /7	1 11/2 (1 (2))	11/1/1/1	/11/1/1/	1 11/2 (1 (2)	TI		

1: (U-W1/M1)....W2/M2; 2: (U-W2/M2)....W1/M1; 3: (W1/M1-W2/M2)....U.

Съгласно тези величини (таблица IV.4.2), комплексите B_{2W} и B_{2M} са най-стабилни. Всички тримерни системи с метанол са по-стабилни от аналозите им, съдържащи вода, като общия стабилитетен ред е:

 $B_{2M} > B_{2W} > C_{2M} > D_{2M} > D_{2W} \approx C_{2W} > A_{2M} \approx A_{2W}$

Равновесието на процесите на комплексообразуване на B_{2W} , B_{2M} и C_{2M} е изместено в права посока, докато за останалите комплексообразувателни процеси то е изтеглено в обратна посока.

Енергиите на свързване между един мономер и димерен комплекс в състава на една тримерна система са представени в таблица IV.4.3. Те дават приноса на всяка протна молекула (вода или метанол) към енергиите на свързване от таблица IV.4.2. Съгласно данните, в системите $A_{2W/2M}$ и $C_{2W/2M}$ по-голямата част от енергията на свързване се дължи на втората протна молекула (с по-голямата номерация на атомите), докато в системите $B_{2W/2M}$ и $D_{2W/2M}$ - на първата.

Преходни състояния и механизми на междумолекулния протонен пренос. Преходните състояния на процесите на междумолекулен протонен пренос, намерени като седлови точки от първи род са представени на фиг. IV.4.2. Във всяко преходно състояние се наблюдава разкъсване на една водородна/валентна връзка и формиране на нова такава. Участието на протната молекула в процесите на протонен пренос е причината за по-ниските стойности на енергетичните бариери (50% по-ниски) на тези тавтомерни процеси в сравнение със същите на реакциите на вътрешномолекулен протонен пренос. Ако се сравнят данните от таблици IV.4.2 и IV.4.4 се вижда, че енергетичните бариери на обратните реакции са по-ниски или съизмерими с енергиите на свързване (по абсолютна стойност) на комплексите. Следователно, при образуване на комплексите се получава излишък от енергия, който може да предизвика междумолекулен протонен пренос комплекс (реакционни продукти - таблица IV.4.4),

превръщайки го в оксо комплекс. Водните и метанолните молекули играят ролята на катализатори, тъй като улесняват обмена на протони в урацила. Те променят механизма на тавтомеризациите и понижават енергетичните бариери, в сравнение с реакциите на вътрешномолекулнен протонен пренос. Това е в съгласие с вече публикувани изследвания на тавтомерните процеси в други органични съединения [500,501].



Фиг. IV.4.2. Оптимизирани геометри на преходните състояния (на B3LYP ниво) на реакциите на междумолекулен протонен пренос в димерните и тримерните комплекси на урацила с вода и метанол

Както се вижда от таблица IV.4.4, молекулите на метанола понижават в по-голяма степен (B3LYP ~ 4 kJ.mol⁻¹) енергетичните бариери в сравнение с водните молекули. Следователно, метанолът е "по-добър" катализатор от водата - в съгласие с по-ранни изследвания [455,354].

За превръщанията А \leftrightarrow В и С \leftrightarrow D чрез вътрешно- и междумолекулен протонен пренос са намерени енергетичните бариери 184 kJ.mol⁻¹ и 189 kJ.mol⁻¹ и 88 kJ.mol⁻¹ и 90 kJ.mol⁻¹. Забелязва се драстично понижаване на енергетичните бариери. Включването на втора протна молекула в комплекса води до допълнително слабо понижаване на енергетичните бариери. Този проблем е дискутиран от *Enchev* и сътр. [500] при включване на втората протна молекула в 5флуороурацила.

	1	B3L	YP		M	IP2	ΔН	ΔG	TAS
	1	2	1*	2*	1	2		10	120
$A_W { \longleftrightarrow } B_W$	88	44	86	39	97	56	42.4	42.5	-0.1
$C_W \leftrightarrow D_W$	90	44	88	41	97	54	44.4	47.0	-2.6
$E_W \leftrightarrow F_W$	102	37	99	37	108	46	63.8	65.9	-2.1
$A_M \leftrightarrow B_M$	83	42	90	43	84	45	40.2	41.9	-1.7
$C_M \leftrightarrow D_M$	84	40	77	31	84	43	43.4	46.5	-3.1
$E_M \leftrightarrow F_M$	96	32	96	35	94	35	62.1	64.0	-1.9
$A_{2W} {\leftrightarrow} B_{2W}$	86	45	90	45	95	57	39.7	40.3	-0.6
$A_{2W} \leftrightarrow C_{2W}$	87	42	88	40	95	56	43.9	45.8	-1.9
$B_{2W} \leftrightarrow D_{2W}$	74	58	74	58	81	70	16.0	18.7	-2.7
$C_{2W} \leftrightarrow D_{2W}$	70	58	70	57	79	69	11.8	13.2	-1.4
$A_{2M} \leftrightarrow B_{2M}$	82	44	85	47	82	46	36.8	38.8	-2.0
$A_{2M} \leftrightarrow C_{2M}$	83	43	78	40	82	46	38.2	40.5	-2.3
$B_{2M} \leftrightarrow D_{2M}$	72	54	73	53	71	61	16.8	18.3	-1.5
$C_{2M} \leftrightarrow D_{2M}$	69	54	73	54	67	57	15.4	16.6	-1.2

Таблица IV.4.4. Енергетични бариери и термодинамични функции (B3LYP) на процесите на междумолекулен протонен пренос в комплексите на урацила с вода/метанол (kJ.mol⁻¹)

1: права реакция; 2: обратна реакция; 1^{}: права реакция с отчитане на разтворителя; 2^{*}: обратна реакция с отчитане на разтворителя.*

Отчитането на разтворителя по модела на *Onsager* (вода за водните комплекси и метанол за метанолните) води до понижаване на енергетичните бариери на правите реакции средно с около 2 kJ.mol⁻¹. В някои случаи е установено слабо увеличаване на енергетичните бариери.

Съгласно изчислените термодинамични функции на процесите на междумолекулен протонен пренос (таблица IV.4.4), равновесието в газова фаза е изместено в обратна посока. Освен това всички реакции са ендотермични, което показва, че ентропийните промени са

незначителни. Реагиращите вещества са по-стабилни от продуктите и преходните състояния, на тези реакции се отнесат като "късни", съгласно постулата на Leffer-Hammond [498,454].

IV.4.3. Междумолекулен протонен пренос в комплекса на урацила с вода през възбудени състояния

Както стана ясно, оксо тавтомерът на урацила преобладава в газова и твърда фаза. Изследван е механизмът на оксо-хидроки тавтомерия в тази нуклеобаза, подпомогнат от молекула вода и протичащ през възбудено състояние - CC2/aug-cc-pVDZ ниво.

Вертикални енергии на възбуждане. Изчислените вертикални енергии на възбуждане на тавтомерите на урацила A и B, както и на техните водородно свързани комплекси с вода A_W и В_W са представени в таблица IV.4.5.

Таблица	IV.4.5.	Вертикалн	u e	чергии на	възбужа	дане на
тавтомер	oume A u B	в на урацила	и кол	иплексите им	с вода А	$w u B_W$
	S	eV	nm	Т	eV	nm
А	${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	4.70	263	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.80	326
А	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.22	237	${}^{3}n_{O}\pi^{*}$	4.49	276
А	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.81	213	${}^{3}\pi\pi^{*}$	5.26	236
А	${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	5.98	207	$^{3}\pi\sigma^{*}$	5.76	215
А	$^{1}\pi\pi^{*}$	6.10	203	${}^{3}n_{O}\pi^{*}$	5.83	212
A_W	${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.84	256	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.81	326
A_W	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.13	241	${}^{3}n_{O}\pi^{*}$	4.66	266
A_W	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.81	213	${}^{3}\pi\pi^{*}$	5.18	239
A_W	${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	5.92	209	$^{3}\pi\sigma^{*}$	5.76	215
A_W	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.99	207	${}^{3}n_{O}\pi^{*}$	5.79	214
В	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.56	272	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.73	332
В	${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	4.83	256	${}^{3}n_{O}\pi^{*}$	4.76	260
В	${}^{1}n_{N}\pi^{*}$	5.44	227	${}^{3}\pi\pi^{*}$	5.06	245
В	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.61	221	${}^3n_{\rm N}\pi^*$	5.18	239
В	${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	5.79	214	${}^{3}\pi\pi^{*}$	5.21	238
B_W	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.59	270	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.77	329
B_W	${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	4.95	250	${}^{3}n_{O}\pi^{*}$	4.90	253
B_W	${}^{1}n_{N}\pi^{*}$	5.60	221	${}^{3}\pi\pi^{*}$	5.04	246
B_W	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.63	220	${}^{3}\pi\pi^{*}$	5.19	239
$\mathbf{B}_{\mathbf{W}}$	$^{1}n_{0}\pi^{*}$	5.85	212	${}^{3}n_{N}\pi^{*}$	5.36	231

Изчислената вертикална енергия на възбуждане на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние на тавтомер A е при 5.22 eV. При H-свързване до комплекса A_w се наблюдава червено отместване до 5.13 eV. Същият ефект се наблюдава за второто "светло" ¹ лл^{*} възбудено състояние: от 6.10 eV до 5.99 eV. При ниско лежащото ${}^{3}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние, водородното свързване води до синьо отместване от 3.80 eV до 3.81 eV, докато второто $3\pi\pi^*$ възбудено състояние претърпява червено отместване: от 5.26 eV до 5.18 eV. Както е известно [179,502], ниско лежащото ${}^{3}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние е значително червено отместено спрямо синглетното възбудено състояние.

В съгласие с предходни изследвания [1], първото "тъмно" ¹n₀π^{*} синглетно възбудено състояние има по-ниска енергия от ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние. При H-свързване на тавтомер A до комплекса A_W е установено синьо отместване на ${}^{1}n_{\Omega}\pi^*$ възбуденото състояние. Вертикалните енергии на възбуждане на следващите "тъмни" ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ и ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудени състояния са по-високи от вертикалната енергия на възбуждане на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние. Това е установено по-рано от Sobolewski [1]. Възбудените ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ и ${}^{3}\pi\sigma^{*}$ състояния при реакцията А \rightarrow А_W не се променят. Следователно, водната молекула не би трябвало да оказва влияние върху механизма на N-H дисоциация на урацила, извършващ се през ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние. Второто синглетно ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$

и триплетното ${}^{3}n_{O}\pi^{*}$ възбудено състояние са слабо червено отместени в Н-свързания комплекс A_{W} в сравнение с тавтомер А.

При Н-свързване на тавтомер В до комплекса B_W е намерено синьо отместване на ${}^1\pi\pi^*$ възбуденото състояние: от 4.56 eV до 4.59 eV. Същият ефект се наблюдава за ниско лежащото ${}^3\pi\pi^*$ възбудено състояние (от 3.73 eV до 3.77 eV), докато останалите две ${}^3\pi\pi^*$ възбудени състояния са слабо червено отместени (от 5.06 eV и 5.21 eV до 5.04 eV и 5.19 eV). Образуването на комплекса B_W от В е съпроводено със синьо отместване на ${}^1n_0\pi^*$, ${}^1\pi\sigma^*$, ${}^1n_N\pi^*$, ${}^3n_0\pi^*$ и ${}^3n_N\pi^*$ възбудените състояния. Техните вертикални енергии на възбуждане са по-високи от тези на ${}^1\pi\pi^*$ и ${}^3\pi\pi^*$ възбудените състояния.

Конично сечение. Намерено е конично сечение S_0/S_1 , през което се извършва вътрешна конверсия $S_1 \rightarrow S_0$ до комплексите A_W и/или B_W , като е изходено от геометрията на преходното състояние на тавтомерното превръщане $A_W \leftrightarrow B_W$. Структурата на това конично сечение, оптимизирана на CASSCF(6,6)/6-31G* ниво е представена на фиг. IV.4.3.



Фиг. IV.4.3. а) Оптимизирана геометрия на коничното сечение S_0/S_1 на комплекса на урацила A_W ; б) адиабатни повърхнини на електронните състояния S_0 и S_1 , построени по векторите \vec{g} и \vec{h} и нормалните координати на комплекса B_W

От фиг. IV.4.3a се вижда, че структурата на коничното сечение е по-близка до тази на комплекса В_W, отколкото до тази на комплекса А_W.

За да се изучи природата на коничното сечение S_0/S_1 са построени адиабатните повърхнини на потенциална енергия W_1 и W_2 в ограничена област около точката на израждане. Получените повърхнини чрез проекция на нормалните координати на комплекса на урацила B_W по векторите \vec{g} и \vec{h} са представени на фиг. IV.4.36. Видно е че, двете състояния S_0 и S_1 се израждат в точката на коничното сечение, което показва че намереното конично сечение S_0/S_1 е действителен медиатор между двете електронни състояния.

Анализът на адиабатните повърхнини показва стръмен наклон на повърхнината W_1 към точката 1.0/-1.0 ($\delta g/\delta h$). Енергетичната разлика W_2 - W_1 в ъгловите точки е 0.844 eV, което води до извода, че в сравнение с комплекса на цитозина A_W , дезактивацията на S_1 възбуденото състояние през коничното сечение S_0/S_1 би следвало да протича с по-висока скорост.

Реакционни пътища на възбудените състояния. Механизма на дезактивация на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние проследихме чрез линейна интерполация на вътрешни координати между равновесните геометрии на комплексите на урацила A_W и B_W в основно състояние и коничното сечение, всички оптимизирани на CASSCF(6,6)/6-31G* теоретично ниво. Такова изследване е проведено също с изолирани молекули урацил A, урацил B и структурата на коничното сечение

МЕХАНИЗМИ НА УРАЦИЛА И ПРОИЗВОДНИ

без молекула вода (тази структура не е оптимизирана).

Реакционните пътища на възбудените състояния на комплекса на урацила Aw и изолирана молекула урацил A минават през високи енергетични бариери (фиг. П22 – приложение): за комплекса Aw енергетичната бариера на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ реакционния път е 4.65 eV (449 kJ.mol⁻¹), а на ${}^{3}\pi\pi^{*}$ реакционния път - 3.78 eV (366 kJ.mol⁻¹). Реакционните пътища на ${}^{1}\pi\pi^{*,1}n_{0}\pi^{*}$ и ${}^{3}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния на тавтомер A показват нарастване на енергията, като следват хода на основното състояние. Тези механизми не представляват интерес за нас.

На фиг. IV.4.4 са представени реакционните механизми на възбудените състояния на комплекса В_w и тавтомер В на урацила.



Фиг. IV.4.4. СС2 реакционни пътища на възбудените състояния при ЛИВК на а) комплекса на урацила B_W и коничното сечение и б) тавтомер B и коничното сечение без вода

При комплекса B_W, реакционният път на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние преминава през енергетична бариера от 2.07 eV (200 kJ.mol⁻¹), което вероятно се дължи на ЛИВК. Енергетичната разлика между коничното сечение и минимума на основното състояние е 4.63 eV (447 kJ.mol⁻¹), което показва, че дори и с енергетична бариера ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото електронно състояние е предпочитаният реакционен път на изследваното превръщане.

Реакционният път на ${}^{3}\pi\pi^{*}$ възбуденото електронно състояние следва този на синглетното състояние и не води до някакви по-съществени ефекти по реакционната координата. Реакционният път на ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ възбуденото електронно състояние показва повишаване на енергията. В началото на реакционната координата то е почти изродено с ${}^{3}n_{0}\pi^{*}$ възбуденото състояние. Двете възбудени състояния не участват в дезактивационния механизъм на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние на комплекса В_W, тъй като са с висока енергия.

От фиг. IV.4.46 е видно, че реакционните пътища на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ и ${}^{3}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния на тавтомер В са почти идентични с тези на комплекса В_W. Също така, енергетичната бариера на реакционната крива на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние е почти толкова висока, колкото тази от фиг. IV.4.4a. Следователно, водородно свързаната вода не влияе върху реакционните пътища на възбудените състояния.
IV.4.4. Сравнително разглеждане на реакционните пътища на възбудените състояния на урацила и 4-пиримидинона

В структурно отношение урацилът и 4-пиримидинонът (4Пи) са аналози: 4Пи съдържа водороден атом при С₂, вместо кислороден както в урацила. На фиг. IV.4.5 са представени оптимизираните структури на двете съединения, намерени на MP2/сс-pVDZ ниво.



Фиг. IV.4.5. Оптимизирани структури на урацила и 4Пи на MP2/сс-pVDZ ниво

Двете молекули имат равнинни геометрии. В таблица IV.4.6 са дадени изчислените геометрични параметри на съединенията, като тези на урацила са сравнени с експерименталните им стойности от рентгеновата [503] и електронната [504] дифракция.

параметър		урацип		4Пи
napanorbp	MP2/cc-pVDZ	експ. [503]	експ. [504]	MP2/cc-pVDZ
$r(N_1C_2)$	1.395	1.374	1.399	1.364
$r(C_2N_3)$	1.389	1.381	1.399	1.309
$r(N_3C_4)$	1.378	1.370	1.399	1.385
$r(C_4C_5)$	1.361	1.343	1.343	1.374
$r(C_5C_6)$	1.465	1.444	1.462	1.457
$r(N_1C_6)$	1.413	1.380	1.399	1.417
$r(C_6O_7)$	1.223	1.233	1.212	1.225
$r(C_2O_8) / r(C_2H_8)$	1.220	1.219	1.212	1.096
$<(N_1C_2N_3)$	112.5	115.4	114.6	124.7
$<(C_2N_3C_4)$	123.7	122.0	123.2	114.6
$<(N_3C_4C_5)$	121.9	121.2	122.1	125.0
$<(C_4C_5C_6)$	119.8	120.7	119.7	120.9
$<(N_1C_6C_5)$	112.9	114.1	115.5	110.4
$<(C_2N_1C_6)$	129.1	126.4	126.0	124.7
$<(N_1C_6O_7)$	120.7	120.5	120.2	121.1
$<(N_3C_2O_8) / <(N_3C_2H_8)$	123.1	122.9	123.8	119.6

Таблица IV.4.6. Геометрични параметри (MP2) на равновесните структури на урацила и 4Пи, сравнени с експерименталните стойности от рентгеновата [503] и електронната [504] дифракция

Както се вижда за урацила, изчислените разстояния с MP2 метода се различават във втория и третия десетичен знак, въпреки че изчисленията се отнасят за газова фаза, а експериментът е проведен в твърдо състояние. С други думи, пертурбационният метод на *Møller-Plesset* MP2 възпроизвежда с достатъчна точност геометричните параметри на съединенията.

Въпреки аналогията в структурите на двете съединения, позициите на техните УВ абсорбционни максимуми в газова фаза се различават съществено: за урацила - 244 nm=5.08 eV [505], за 4Пи – 275 nm=4.51 eV [177]. Тези данни, ни насочиха да изследваме фотостабилността

на съединенията и реакционните пътища на възбудените състояния, които водят до тяхната фотостабилизация чрез вътрешна конверсия или до получаване на други фотопродукти.

Вертикални енергии на възбуждане и емисионни енергии. Вертикалните енергии на възбуждане на ниско лежащите ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$, ${}^{1}\pi\pi^{*}$ и ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудени състояния, изчислени на CASPT2 и СС2 нива са представени в таблица IV.4.7. Те са сравнени с експерименталните и наличните теоретични стойности от литературата [2,177,370,371,450,505].

_		урацил			експ.
	CASPT2(14	4,11)	0	CC2	
	cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ	cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ	
$^{1}n_{0}\pi^{*}$	$4.70 (4.54^{a}, 4.90^{6})$	4.62	4.91	4.71 (4.80 ^r)	
	/ 0.004*	/ 0.0004	/ 0.0001	/ 0.0000	
$^{1}\pi\pi^{*}$	$4.86 (5.00^{a}, 5.23^{b})$	4.70	5.54	5.23 (5.35 ^r)	5.08 ^{<i>^д</i>}
	/ 0.2423	/ 0.2250	/ 0.1866	/ 0.1794	
$^{1}\pi\sigma^{*}$	-	5.64	-	5.81 (6.09 ^r)	
		/ 0.0023		/ 0.0026	
		4Пи			
	CASPT2(12	2,10)	(CC2	
${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	4.70	4.71 (5.20 ^B)	4.77	4.59	
	/ 0.0005	/ 0.0003	/ 0.0000	/ 0.0002	
$^{1}\pi\pi^{*}$	4.40	4.18 (4.53 ^в)	4.88	4.67	4.51 ^e
	/ 0.0777	/ 0.0877	/ 0.0927	/ 0.0858	
$^{1}\pi\sigma^{*}$	-	5.78 (5.90 ^B)	-	5.88	
		/ 0.0001		/ 0.0006	

Таблица IV.4.7. Вертикални енергии на възбуждане (eV) на урацила и 4Пи, изчислени на CASPT2 (с оптимизираните структури на MP2 ниво) и CC2 нива

*Сила на осцилатора; ^а лит. [371] - CASPT(12,9)/cc-pVDZ; ^б лит. [370] - CASPT2/cc-pVTZ (стандартно активно пространство); ^в лит. [2] - CASPT(14,11)/aug-cc-pVDZ; ^г лит. [450] - CC2/aug-cc-pVQZ; ^д лит. [505] – газова фаза; ^е лит. [177] – газова фаза (в матрица).

Активните орбитали на урацила и 4Пи са представени на фиг. П23 и П24 (приложение). Данните от таблицата показват, че ${}^{1}\pi\pi^{*}$ вертикалната енергия на възбуждане на урацила, изчислена на CASPT2 ниво е близка до стойността на УВ абсорбционния максимум на съединението в газова фаза – 5.08 eV [505]. Отклонението на изчислената (aug-cc-pVDZ) от експерименталната стойност е 0.4 eV. Това се вижда също от изчислената ${}^{1}\pi\pi^{*}$ вертикалнат енергия на възбуждане на 4Пи. Липсват експериментални данни за ${}^{1}n\pi^{*}$ и ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ вертикалните енергии на възбуждане на урацила и 4Пи в газова фаза, с които намерените стойности да бъдат сравнени.

Сравнението на CASPT2 вертикалните енергии на възбуждане с различно активно пространство (таблица IV.4.7 и таблица П17 – приложение) води до заключението, че увеличаването на активните орбитали предизвиква незначително намаляване на вертикалните енергии на възбуждане. Както е дискутирано в лит. [370], дори "стандартното" активно пространство предсказва стойности за ${}^{1}\pi\pi$ вертикалните енергии на възбуждане, които са близки до експерименталните УВ абсорбционни максимуми. Стойностите на вертикалните енергии на възбуждане зависят също от използвания базисен набор. Така например, *Chmura* и сътр. [2] са получили незначително завишени стойности на вертикалните енергии на възбуждане с поголямо активно пространство от използваното тук, но с базисен набор 6-31G*.

От таблица IV.4.7 се вижда, че CC2 методът дава завишени стойности за ${}^{1}\pi\pi^{*}$ вертикалните енергии на възбуждане от CASPT2 метода и експеримента [450]. Видно е още, че CC2 методът предсказва по-ниска ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ вертикална енергия на възбуждане на 4Пи и по-висока на урацила.

параметър				
	S_0	${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	$^{1}\pi\pi^{*}$	$^{1}\pi\sigma^{*}$
$r(N_1C_2)$	1.376	1.382	1.384	1.366
$r(C_2N_3)$	1.375	1.367	1.365	1.422
$r(N_3C_4)$	1.379	1.410	1.362	1.298
$r(C_4C_5)$	1.348	1.410	1.483	1.424
$r(C_5C_6)$	1.464	1.365	1.362	1.440
$r(N_1C_6)$	1.393	1.393	1.356	1.392
$r(C_6O)$	1.203	1.367	1.351	1.224
$r(C_2O)$	1.200	1.201	1.208	1.190
$r(N_1H)$	0.998	0.995	0.999	0.998
$r(N_3H)$	0.993	0.994	0.999	1.033
$r(C_4H)$	1.077	1.072	1.073	1.083
$r(C_5H)$	1.076	1.077	1.073	1.076
$<(N_1C_2N_3)$	114.6	115.3	113.4	114.6
$<(C_2N_3C_4)$	122.9	124.7	126.8	124.7
$<(N_3C_4C_5)$	121.9	118.0	117.0	120.3
$<(C_4C_5C_6)$	119.2	117.9	116.3	118.7
$<(N_1C_6C_5)$	114.3	121.9	121.6	115.9
$<(C_2N_1C_6)$	127.1	122.2	124.9	125.8
$<(N_1C_6O)$	121.0	112.7	110.1	120.9
$<(N_3C_2O)$	122.5	123.2	123.9	119.7
		4Пи		
$r(N_1C_2)$	1.368	1.398	1.367	1.293
$r(C_2N_3)$	1.285	1.290	1.383	1.368
$r(N_3C_4)$	1.386	1.366	1.293	1.317
$r(C_4C_5)$	1.357	1.442	1.475	1.411
$r(C_5C_6)$	1.460	1.351	1.359	1.429
$r(N_1C_6)$	1.393	1.382	1.366	1.406
$r(C_6O)$	1.204	1.361	1.328	1.222
$r(C_2H)$	1.079	1.077	1.072	1.076
$r(N_1H)$	0.999	0.998	0.998	1.028
$r(C_4H)$	1.080	1.075	1.081	1.079
$r(C_5H)$	1.078	1.078	1.075	1.076
$<(N_1C_2N_3)$	124.6	123.6	121.2	123.8
$<(C_2N_3C_4)$	115.8	119.3	118.0	117.3
$<(N_3C_4C_5)$	123.9	120.8	123.5	123.0
$<(C_4C_5C_6)$	120.1	117.2	116.0	118.3
$<(N_1C_6C_5)$	112.3	121.4	120.3	115.1
$<(C_2N_1C_6)$	123.2	117.7	121.0	122.5
$<(N_1C_6O)$	122.0	113.2	111.6	119.1
<(N ₃ C ₂ H)	119.7	120.6	120.0	118.9

Таблица IV.4.8. CASSCF оптимизирани структурни параметри на равновесните геометрии на първите четири електронни състояния на урацила и 4Пи

В съгласие с експерименталните данни [177,505], изчисленията (таблица IV.4.7) показват синьо отместване на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ вертикалната енергия на възбуждане на урацила в сравнение с 4Пи. Възбуденото ${}^{1}n_{O}\pi^{*}$ състояние на урацила е разположено по-ниско по енергия от ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние, докато при 4Пи е обратно. Вертикалната ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ енергия на възбуждане на урацила е пониска от тази на 4Пи.

В таблица IV.4.8 са дадени равновесните геометрии на първите четири електронни състояния на урацила и 4Пи, оптимизирани на CASSCF/aug-cc-pVDZ ниво и симетрия C_S: активно пространство 14/11 за урацила и 12/10 за 4Пи. Както се очакваше, C₆=O връзката на ${}^{1}n_{O}\pi^{*}$ възбуденото състояние на урацила и 4Пи е по-дълга от тази на съответното основно състояние. Също така, забелязва се удължаване на C=C връзката на двете съединения във

възбудено състояние. Връзките N₃-H на урацила и N₁-H на 4Пи са значително по-дълги в ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудено състояние, отколкото в основно състояние. Този факт загатва, че дисоциацията на тези връзки би следвало да протича по-лесно в ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудено състояние.

САЅРТ2 и СС2 емисионните енергии на урацила и 4Пи са дадени в таблица IV.4.9. САЅРТ2 емисионните енергии на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния на съединенията са 3.68 eV и 2.83 eV, съответно. Вижда се, че разликата между тези енергии е по-голяма, отколкото разликата между ${}^{1}\pi\pi^{*}$ вертикалните енергии на възбуждане.

състояние	урацил	
	CASPT2(14,11)/aug-cc-pVDZ	CC2/aug-cc-pVDZ
${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	3.06	2.37
$^{1}\pi\pi^{*}$	3.68	4.34
$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.15	5.31
	4Пи	
	CASPT2(12,10)/aug-cc-pVDZ	CC2/aug-cc-pVDZ
$^{1}n_{O}\pi^{*}$	3.07	2.09
$^{1}\pi\pi^{*}$	2.83	2.85
$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.28	5.24

Таблица IV.4.9. Емисионни енергии ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ (A''), ${}^{1}\pi\pi^{*}$ (A'), $u {}^{1}\pi\sigma^{*}$ (A'') възбудените състояния на урацила и 4Пи (eV)

Емисионните енергии на ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ и ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудените състояния на двете съединения са близки. Енергетичният ред на възбудените състояния е същият като този от таблица IV.4.7. Найголяма разлика между емисионните енергии, изчислени на CASPT2 и CC2 нива е намерена за ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ възбудените състояния на двете съединения. Тъй като такава разлика между вертикалните енергии на възбуждане не е установена, следва логичният извод, че при възбуждане на урацила и 4Пи от основно до ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ възбудено състояние се наблюдава най-голяма промяна на геометрията на молекулите на двете съединения. Оптимизираните геометрии на ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ възбуденото състояние на урацила и 4Пи са дадени на фиг. П25 (приложение).

Реакционни пътища на възбудените състояния при деформация на ароматните пръстени. Проведено е експериментално УВ облъчване (λ >270 nm) на проби от урацил и 4Пи за 2 h. Промените на двете съединения след облъчване са проследени чрез изследване на вибрационните спектри в областта на сигналите на NH и OH валентните трептения. Тези спектри са заснети в матрица от аргон при 10 К^{*} (фиг. П26, П27). Експериментът показа, че 4Пи енолизира количествено – изчезват ивиците на валентните NH-трептения във вибрационния спектър и се появява интензивна ивица на OH трептенето. Облъчването на урацила с УВ светлина не променя вибрационния спектър на съединението. С други думи, урацилът е фотостабилен при тези условия, а 4Пи енолизира количествено до хидрокси тавтомера.

Както стана ясно от прегледа на литературата, безизлъчвателната дезактивация на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния на пиримидиновите бази се извършва чрез деформация на ароматния пръстен по C=C връзката [179,208,371,377]. Това е основен канал за ултрабърза релаксация на тези съединения до основно състояние [208], обясняващ тяхната висока фотостабилност. За да се провери дали този механизъм "работи" при 4Пи са проведени сравнителни изследвания на дезактивационните канали на урацила и 4Пи. Те вклчват релаксационно сканиране на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния при деформация на ароматните пръстени по C=C връзките. Реакционните пътища са представени на фиг. IV.4.6.

^{*} Експерименталните спектри са заснети от А. Зоболевски (ПАН, Институт по Физика, Варшава)



 Фиг. IV.4.6. Реакционни пътища на възбудените състояния при деформация по C=C връзката на а) урацила -CASPT2(10,9)/cc-pVDZ и б) 4Пи - CASPT2(8,7)/6-31G* (началните структури са равнинни). Оптимизирани са ¹ππ^{*} възбудените състояния по реакционната координата (плътни точки). Адиабатните енергии на ¹пπ^{*} и S₀ електронните състояния (контурни точки) са изчислени с оптимизираните геометрии на ¹ππ^{*} възбудените състояния. Относителните енергии (E_{rel}) са изчислени от MP2/cc-pVDZ енергиите на двете съединения

Реакционният път на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние на урацила, в съгласие с литературните данни [179,208,371], показва напълно безбарирен преход и вътрешна конверсия до основно състояние S₀ през конично сечение S₀/S₁. Реакционният път на ${}^{1}n\pi^{*}$ възбуденото състояние пресича този на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние в конично сечение ${}^{1}n\pi^{*/1}\pi\pi^{*}$ и показва повишаване на енергията.

Реакционният път на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние на 4Пи преминава през енергетична бариера от 0.631 eV (фиг. IV.4.6б). Прави впечатление, че коничното сечение S₀/S₁ при 4Пи е повисоко по енергия от ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние във Франк-Кондоновата област. Тези факти показват, че ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние на 4Пи не може да релаксира безизлъчвателно до основното състояние, което е първата съществена разлика между урацила и 4Пи. Поради проблеми с конвергенцията на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние на 4Пи при HC=CH > 70°, се наложи да се приложи ЛИВК (контурните точки от фиг. IV.4.6б – сивата област): между последната оптимизирана геометрия по реакционната координата и коничното сечение S₀/S₁. Реакционният път на ${}^{1}n\pi^{*}$ възбуденото състояние няма отношение към изследвания от нас механизъм, тъй като има висока енергия.

За разлика от урацила, 4Пи притежава още една двойна връзка (C₂=N₃) в ароматния пръстен, която е предпоставка за усукване около нея. За да се провери този механизъм е проведено релаксационно сканиране на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние при промяна на диедричния ъгъл HC=NC. Резултатите са представени на фиг. IV.4.7.

Както се вижда, реакционният път на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние води безбариерно до конично сечение S₀/S₁, т. е. 4Пи се дезактивира безизлъчвателно до основното състояние. Механизмът е аналогичен на този на урацила от фиг. IV.4.6а. Двата механизма (фиг. IV.4.6а и

IV.4.7) обясняват липсата на ясно изразени ивици в R2PI спектъра на урацила [127] и предполагат дифузни ивици в R2PI спектъра на 4Пи.



Фиг. IV.4.7. Реакционни пътища на електронните състояния при деформация на 4Пи по C=N връзката -CASPT2(8,7)/aug-cc-pVDZ (началната структура е равнинна). Оптимизирани са ¹ππ^{*} възбудените състояния по реакционната координата (плътни точки). Адиабатните енергии на S₀ електронното състояние (контурни точки) по реакционната координата са изчислени с оптимизираните геометрии на ¹ππ^{*} възбудените състояния. Относителните енергии (E_{rel}) са изчислени от MP2/cc-pVDZ енергията на 4Пи

Коничните сечения S_0/S_1 за трите дискутирани по-горе механизма са оптимизирани на CASSCF(6,6)/6-31G* ниво. Техните геометрии са представени на фиг. IV.4.8.



Фиг. IV.4.8. CASSCF оптимизирани геометрии на коничните сечения на урацила при деформация по C=C връзката: а) ($uCI_{C=C\uparrow}$) и б) ($uCI_{C=C\downarrow}$); и на 4Пи при деформация на в) C=C връзката ($pCI_{C=C}$) и г) C=N връзката ($pCI_{C=N}$)

Коничните сечения uCl_{C=C↑} и uCl_{C=C↓} се получават при усукване на ароматния пръстен на урацила по C=C връзката в противоположни посоки. Реакционните механизми на възбудените състояния (CC2 и CASPT2 резултати) при ЛИВК между равновесната геометрия на урацила и коничните сечения uCl_{C=C↑} и uCl_{C=C↓} са представени на фиг. П28 (приложение). Тъй като през коничното сечение uCl_{C=C↑}, то в дискусията по-надолу ще бъде коментиран само единият механизъм.

Структурата на коничното сечение $uCI_{C=C\uparrow}$ е предложена по-рано от *Matsika* [371]. В нея въглеродният атом C₅ показва значителна sp³-хибридизация (сумата на валентните ъгли около този атом е 317.5°). При коничното сечение $pCI_{C=C}$ е налице същата тенденция: сумата на валентните ъгли около C₅ е 327.7°, докато в коничното сечение $pCI_{C=N}$ въглеродният атом C₂ запазва sp²- хибридния си характер (сумата на валентните ъгли около C₂ е 359.9°).

Реакционни пътища на възбудените състояния на процесите на фотодисоциация на *N-H* връзките на урацила и 4-пиримидинона. Теоретично, оксо-хидрокси тавтомерията в урацила и 4Пи би могла да се осъществи през възбудени състояния чрез фотодисоциация на N-H връзките и последваща асоциация на протона към карбонилния кислороден атом (PIDA механизъм). Както е извесно, фотодисоциацията се извършва през ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние [506]. Фотодисоциацията на връзките N₃-H в урацила и N₁-H в 4Пи е изучена чрез релаксационно сканиране. Фотодисоциацията на урацила по връзката N₁-H не е разгледана, тъй като ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние, от което тя се осъществява е с много висока енергия и предполага малка вероятност за протичане на фотореакцията. На фиг. IV.4.9 са представени резултатите от изследваните механизми.



 Фиг. IV.4.9. Реакционни пътища на възбудените състояния на дисоциация на а) N₃-H връзката в урацила -CASPT2(10,9)/aug-cc-pVDZ, и б) N₁-H връзката в 4Пи - CASPT2(8,7)/aug-cc-pVDZ. Оптимизирани са
 ¹ πσ^{*} възбудените състояния по реакционната координата (плътни точки). Адиабатните енергии на S₀ u¹ ππ^{*} състоянията (контурни точки) по реакционната координата са изчислени с оптимизираните геометрии на
 ¹ πσ^{*} възбудените състояния. Относителните енергии (E_{rel}) са изчислени спрямо MP2/cc-pVDZ-енергията на урацила и 4Пи

Механизмите са изследвани в пространството на точковата група на симетрия C_S, като от активните пространства на урацила и 4Пи са изключени n_O-орбиталите, с цел ограничаване на гъвкавостта на активното пространство по реакционната координата. Това е често срещан проблем при методите, използващи активно пространство.

Реакционните пътища на урацила и 4Пи показват безбариерна и безизлъчвателна релаксация на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудените състояния през конични сечения от вида S₀/S₁ (фиг. П29, П30 - приложение). Населването на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудените състояния на двете съединения може да се осъществи от ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния и конични сечения ${}^{1}\pi\pi^{*/1}\pi\sigma^{*}$ (тези конични сечения не са оптимизирани). При урацила това е свързано с преминаване през енергетична бариера от ~ 0.5 eV, докато при 4Пи енергетичната бариера е ~1.0 eV.

Въпреки опитите, не са намерени конични сечения между S_0 и ${}^{1}n_{O}\pi^{*}$ възбудените състояния на урацила и 4Пи при удължаване на връзките C=O. Реакционните пътища на възбудените състояния на тези механизми са дадени на фиг. ПЗ1 (приложение).

Дюарова структура на 4-пиримидинона. Реакционните криви на възбудените състояния от фиг. IV.4.6a са в съгласие с изследванията на *Matsika* [371] и *Merchan* [208] за урацила както и с подобни изследвания на тимина [364]. Обаче, дезактивацията на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние на 4Пи при C=C деформацията (фиг. IV.4.6б) е възпрепятствана от енергетична бариера от 0.6 eV (60 kJ. mol⁻¹). От друга страна, дезактивацията на това възбудено състояние протича безбариерно при C=N деформацията (фиг. IV.4.7). Геометрията на хетеропръстена на коничното сечение pCI_{C=N} е близка до Дюаровия тип структури на бензена [507]. Това показва, че реакционният път на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние, през коничното сечение pCI_{C=N}, би могъл да доведе до образуване на "стабилна" Дюарова структура на 4Пи. Оптимизирана е (MP2/cc-pVDZ) геометрията на основното състояние на тази форма, чиято геометрия наподобява полуотворена книга - фиг. IV.4.10.



Фиг. IV.4.10. а) Равновесна геометрия на основното състояние на Дюаровата структура на 4Пи и б) преходно състояние (върху S₀) на реакцията планарен-4Пи ↔ Дюаров-4Пи и вектори на имагинерната му честота

Енергията (MP2/cc-pVDZ) на Дюаровата структура на 4Пи е с 2.14 eV (207 kJ.mol⁻¹) повисока от планарната. Термичната реакция (върху ППЕ на S₀) на образуване на Дюаровата от планарната структура минава през висока енергетична бариера от 3.47 eV (334 kJ.mol⁻¹). Преходното състояние на реакцията е представено на фиг. IV.4.106 и както се вижда, неговата геометрия силно наподобява тази на коничното сечение pCI_{C=N} (фиг. IV.4.8г). Следователно, тези структури са близко разположени върху ППЕ, което показва, че безбариерната дезактивация на ¹ $\pi\pi$ възбуденото състояние на 4Пи би могла да доведе до получаване на Дюаровата структура.

Диаграми на енергетичните нива на урацила и 4-пиримидинона. Фотохимичните механизми на урацила и 4Пи са обобщени и представени на фиг. IV.4.11. Пунктираните стрелки

показват безбариерните релаксации на възбудените състояния, а стрелките с точки показват реакциите с енергетична бариера. Вижда се, че ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние на урацила безбариерно и безизлъчвателно релаксира до основно състояние през коничното сечение uCI_{C=C↑}. Безбариерна релаксация на урацила до S₀ може да се осъществи още през ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние и конично сечение S₀/S₁ (фиг. П29,П30 – приложение).

От фиг. IV.4.116 се вижда, че ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние на 4Пи по всяка вероятност релаксира по-вероятно до Дюаровата структура през коничното сечение pCI_{C=N}.



Фиг. IV.4.11. Диаграми на енергетичните нива (CASPT2/aug-cc-pVDZ) на електронните състояния, коничните сечения и преходните състояния на а) урацила и б) 4Пи. Преходното състояние на реакцията на деформация по C=C връзката на 4Пи не е оптимизирано

IV.4.5. Циклодимеризация на урацила до циклобутанов и оксетанов димер

Промените, които настъпват в нуклеиновите киселини след облъчване с УВ светлина (290 nm<λ<320 nm) водят до различни мутагенни фотопродукти [274,508-510]. Такива са бутановите

[244,279] и оксетановите [286-288,291] циклодимери. Най-често срещани са цис-син ЦБД.

Изучени са механизмите на циклодимеризация на урацила до бутанов (^bU>U) и оксетанов (^oU>U) циклодимер. Оптимизираните равновесни геометрии на циклодимерите, стикованите димери и коничните сечения - CASSCF(6,6)/6-31G* - са представени на фиг. IV.4.12. Циклодимерите са оптимизирани без фиксиране на координати, докато при оптимизацията на стикованите димери, разстоянията C₃...C₄ (в ^bU+U) и C₄...C₁₃ (в ^oU+U) са фиксирани на 4.0 и 3.52 Å, съответно. Разстоянието C₃...C₄ в димера ^bU+U е подбрано от кристалографски данни [244,246], докато за димера ^oU+U е проведено предварително сканиране на разстоянието C₄...C₁₃ (фиг. ПЗ2 - приложение). При разстояния C₄...C₁₃ > 3.520 Å оптимизацията на димера води до възникване на H-връзки между молекулите и образуване на планарни H-свързани комплекси. Ако в димера ^bU+U разстоянието C₃...C₄ > 4 Å започва образуване на "T-образен" комплекс, подобно на този от лит. [386].



Фиг. IV.4.12. CASSCF оптимизирани геометрии на циклодимерите U<>U, димерите U+U и коничните сечения на урацила

В молекулата на димера ^bU+U се наблюдава слаба водородна връзка $H_{21}...O_{14}$, която помага за по-добро стиковане на двете урацилови молекули. Диедричния ъгъл $<C_3C_4C_9C_{10}$ може да се използва като ориентир за циклизацията на урацила до *цис-син* циклодимер. В димера ^bU+U този ъгъл има стойност 16.2°, докато в циклодимера ^bU<>U той е 20.8°.

В димера [°]U+U са налице две слаби междумолекулни водородни връзки: $H_{10}...O_{20} = 2.591$ Å и $H_{22}...O_8 = 2.937$ Å. Диедричният ъгъл $C_4C_5O_{19}C_{13}$, който е от оксетановия пръстен има стойност 54.8°, докато в циклодимера [°]U<>U той е 6.3°.

Вертикални енергии на възбуждане на димерите и циклодимерите на урацила. Вертикалните енергии на възбуждане на димерите U+U и циклодимерите U<>U на урацила са изчислени на CC2/cc-pVDZ и CASPT2(12,12)/cc-pVDZ теоретични нива. Техните стойности са дадени в таблица IV.4.10. За изчисляване на CASPT2 енергиите са използвани MP2 оптимизираните равновесни геометрии на основните състояния на системите. В димера ^bU+U и циклодимера ^bU>U са налице две близко лежащи тъмни ¹n₀ π^* възбудени състояния. Светлото ¹ $\pi\pi^*$ възбудено състояние на циклодимера ^bU>U има по-висока енергия от тази на същото състояние на димера ^bU+U. За системата ^oU>U е изчислено само едно тъмно ¹n₀ π^* възбудено състояние, тъй като кислородният атом от едната молекула урацил е ангажиран в образуване на оксетанов пръстен. За сметка на това CC2 методът предсказва още едно ¹ $\pi\pi^*$ възбудено състояние, а CASPT2 методът дава едно ¹ $\pi\sigma^*$ възбудено състояние. За димера ^oU+U редът на подрежане на възбудените състояния е същият като този на димера ^bU+U. Молекулните орбитали от активното пространство на димера ^bU+U и циклодимера ^bU>U са представени на фиг. П33.

	метод	циклоб	утан	оксет	ган
		състояние	eV	състояние	eV
U⇔U	CC2	${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	5.25	${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.958
		$^{1}n_{O}\pi^{*}$	5.32	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.833
		$^{1}\pi\pi^{*}$	6.28	$^{1}\pi\pi^{*}$	6.121
	CASPT2(12,12) [†]	$^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.98	$^{1}n_{O}\pi^{*}$	5.093
		$n_0\pi^*$	5.12	${}^{1}\pi\pi^{*}$	5.542
		$^{1}\pi\pi^{*}$	7.35	$^{1}\pi\sigma^{*}$	6.764
U+U	CC2	${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.83	${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.879
		$^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.85	$^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.882
		$^{1}\pi\pi^{*}$	5.48	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.343
	CASPT2(12,12) [†]	${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.63	$^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.740
		${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.75	${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.793
		$^{1}\pi\pi^{*}$	6.06	${}^{1}\pi\pi^{*}$	5.979

Таблица IV.4.10. Вертикални енергии на възбуждане на циклодимерите U<>U и димерите U+U на урацила

[†]*МР2 оптимизирани равновесни геометрии на основното състояние.*

САЅРТ2 вертикалната енергия на възбуждане на циклодимера ^bU>U е доста висока (7.35 eV), което е в съгласие с публикуваните от *Robb* данни за циклодимера на тимина – 9 eV [511].

Конични сечения. Оптимизирани са геометриите на коничните сечения S₀/S₁, през които се извършва безизлъчвателна дезактивация на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния в хода на реакциите U+U \leftrightarrow U \sim U. Структурите на тези конични сечения са дадени на фиг. IV.4.12. Както се вижда от фигурата, по отношение на разстоянието C₃...C₄, структурата на коничното сечение ^bCI е поблизка до циклодимера ^bU \sim U, отколкото до димера ^bU+U. Въпреки късото разстояние C₃...C₄, двете молекули на урацила не образуват междумолекулни водородни връзки. Диедричният ъгъл <C₃C₄C₉C₁₀ в коничното сечение ^bCI е 11.6^o. Водородните атоми при C=C връзките са значително отклонени от молекулните равнини: <H₁₆C₁₀C₃C₂=-136.5^o, <H₁₈C₃C₁₀N₁₁=163.8^o, <H₂₂C₄C₉N₈= -147.0^o, и <H₂₄C₉C₄C₅=157.5^o.

САЅЅСГ геометрията на коничното сечение °CI (фиг. IV.4.12) показва образуване на връзка между O_{19} и C_5 , както и между C_{13} и C_4 , като първото разстояние е значително по-късо (с 1.239 Å) от второто. Отново се забелязва съществено отклонение от молекулната равнина на водородните атоми от C=C връзката на "долната" молекула урацил.

Реакционни пътища на възбудените състояния на циклодимеризационните процеси.

На фиг. IV.4.13 са представени реакционните пътища на възбудените състояния на циклодимеризационните процеси на урацила. С контурни кръгчета са означени енергиите на електронните състояния, намерени чрез ЛИВК. Коничните сечения, разположени в пресечните точки на кривите на две електронни състояния, са отбелязани със символа "Х".



Фиг. IV.4.13. Реакционни пътища на възбудените състояния (ЛИВК) на реакциите а) ^bU>U↔^bU+U и б) ^oU>U↔^oU+U, изчислени на CASPT2(12,12)/сс-pVDZ теоретично ниво. Адиабатните ППЕ на коничните сечения г) ^bCI и д) ^oCI са получени на CASSCF(6,6)/6-31G*

От фиг. IV.4.13 се вижда че, аналогично на тимина [512], реакционните пътища на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния на процесите ${}^{b}U < U \leftrightarrow^{b}U + U$ и ${}^{o}U < U \leftrightarrow^{o}U + U$ водят до конични сечения с основното състояние. Почти всички ${}^{1}\pi\pi^{*}$ реакционни пътища са безбариерни. Единствено реакционният път на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние на реакцията ${}^{o}U+U \rightarrow {}^{o}U < U$ показва ниска енергетична бариера от 0.35 eV.

Енергията на коничното сечение ^bCI е с около 4 eV по-висока от енергията на равновесната геометрия на основното състояние на циклодимера ^bU>U и димера ^bU+U. Енергията на коничното сечение ^oCI е над 4 eV (фиг. IV.4.13б): 2.36 eV по-висока от енергията на циклодимера ^oU>U и 3.76 eV по-висока от енергията на димера ^oU+U. Вертикалната енергия на възбуждане на ¹ $\pi\pi^*$ възбуденото състояние на циклодимера ^oU>U е по-ниска от тази на циклодимера ^bU>U. Следователно, оксетановите циклодимери се разрушават по-трудно по фотохимичен път, отколкото циклобутановите, въпреки че оксетановият циклодимер показва пониска енергетична стабилност.

Адиабатните ППЕ от фиг. IV.4.13в и IV.4.13г показват, че дезактивацията на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние през коничното сечение ^bCI продължава върху W₁-повърхнината към отрицателните стойности на δh. Обратно, дезактивацията на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние през коничното сечение ^oCI продължава към положителните стойности на δh върху W₁-повърхнината.

В заключение може да се каже, че циклодимеризационните процеси при урацила протичат безизлъчвателно през конични сечения S_0/S_1 и водят до получаване на циклодимери от типа ^bU>U (предимно) и ^oU>U (по-рядко). Разграждането на тези циклодимери става по обратния механизъм. Поради високата стойност на ¹ $\pi\pi^*$ енергията на оксетановия циклодимер, разрушаването му през ¹ $\pi\pi^*$ възбуденото състояние е невъзможно. Другият начин е с помощта на ензими - фотолиази [292-294,512,513].

IV.4.6. Тавтомери на уридина и дезоксиуридина и вътрешномолекулен протонен пренос в тях

Нуклеозидите уридин и дезоксиуридин съдържат в структурата си нуклеобазата урацил и рибозен/дезоксирибозен остатък. Уридинът е съставна част на макромолекулите на нуклеиновите киселини. Ние изучихме електронната структура на тези нуклеозиди, на B3LYP/6-31+G(d) ниво, с три тавтомера на урацила, включени в тях (схема IV.4.2).



Схема IV.4.2. Тавтомери на урацила, включени в състава на изследваните нуклеозиди

Тавтомерите, които се получават при протонен преход от N₃ (номерацията е съгласно фиг. IV.4.5) не са разгледани в тази точка, тъй като този атом е свързан (блокиран) с (дезокси)рибозен остатък в нуклеозидите, т.е. N₃-H връзката не е налична в тях.

Оптимизираните геометрии на тавтомерите и конформерите на уридина и дезоксиуридина са представени на фиг. IV.4.14. Най-стабилните конформери на монозахаридите рибоза и дезоксирибоза са намерени предварително с помощта на молекулна механика. Както се вижда от фиг. IV.4.14, съединенията U1/U2, U3/U4, U5/U6 и D1/D2, D3/D4, D5/D6 са конформери по отношение на урацила и (дезокси)рибозния остатък. Съединенията U1/U3/U5 и U2/U4/U6, както и D1/D3/D5 и D2/D4/D6 са функционални изомери - тавтомери.

Геометриите от фиг. IV.4.14 показват, че в уридина се образуват две Н-връзки в рибозния остатък. Такива връзки липсват в изомерите на дезоксиуридина поради обясними причини. Изчисленията показват, че най-къси Н-връзки се образуват между атомите H₁₆ и O₅.





Фиг. IV.4.14. Оптимизирани равновесни геометрии на рибозата и дезоксирибозата и техните нуклеозиди с урацила - B3LYP/6-31+G(d)

В таблица IV.4.11 са представени енергиите на нуклеозидите и термодинамичните функции на кондензационните реакции (*дезокси*)рибоза + урацил → нуклеозид + вода. Както се вижда, енергетично най-стабилни са нуклеозидите U2 и D2. Този резултат се съгласува с изследванията на кристалната структура на двете съединения [514,515]. Нуклеозидите U1 и D1, които съдържат оксо тавтомера на урацила проявяват също значителна стабилност (съгласно енергиите). Високи енергии са изчислени за нуклеозидите, които съдържат тавтомера на урацила със семихиноидна структура (Ur2).

Както се очакваше, всички кондензационни реакции са термодинамично забранени (таблица IV.4.11) в газова фаза. По отношение на топлинния ефект (ΔH), единствено кондензационната реакция, по която се получава нуклеозидът U4 е екзотермична. Вазможна

причина е образуването на къси водородни връзки между фуранозния остатък и урацила (в нуклеозида D4 такава връзка не се образува и $\Delta H>0$). Вероятно поради стабилизиращата роля на водородната връзка ^{рибоза} H....O=^{урацил} нуклеозидът U4 е с най-ниска енергия от всички хидрокси нуклеозиди на уридина. Кондензационните реакции, в които участва оксо урацила имат положително изменение на ентропията при стандартни условия в газова фаза.

	E, a. u.	E _{rel} ,	ΔΗ,	ΔG,	ΔS,
		kJ.mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹	kJ.mol ⁻¹	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
U1	-911.058673	15	33.4	22.5	36.7
U2	-911.064541	0	18.4	10.6	26.3
U3	-911.038707	68	11.1	19.1	-26.8
U4	-911.047459	45	-11.2	0.7	-39.9
U5	-911.022407	111	22.0	29.5	-25.2
U6	-911.024622	105	16.0	24.0	-26.9
D1	-835.839950	1	38.1	27.1	37.0
D2	-835.840374	0	36.5	23.1	45.1
D3	-835.819689	54	16.6	24.2	-25.6
D4	-835.821049	51	12.6	18.1	-18.4
D5	-835.804057	95	25.7	33.6	-26.5
D6	-835.805970	90	23.1	29.1	-20.0

Таблица IV.4.11. Енергии на нуклеозидите и термодинамични функции на кондензационната реакция (дезокси)рибоза + урацил — нуклеозид + вода

Вертикални енергии на възбуждане. Изчислените вертикални енергии на възбуждане на нуклеозидите и на тавтомерите на урацила са представени в таблица IV4.12, а МО на U1 и Ur1, които участват в електронните преходи са представени на фиг. ПЗ4 (приложение). Изчислените вертикални енергии на възбуждане на спектроскопски значимите ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудени състояния на нуклеозидите, които съдържат тавтомера Ur1 са в интервала 5.041 – 5.083 eV. Тези стойности напълно съответстват на УВ абсорбционния максимум на урацила в газова фаза, 5.08 eV [505]. Вертикалната енергия на възбуждане на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние на тавтомера Ur1 е 5.181 eV. В нуклеозидите, ротацията на Ur1 по реакцията U1 \rightarrow U2 (D1 \rightarrow D2) води до слабо понижаване на вертикалната енергия на възбуждане на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние, а тази на тъмното ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ възбудено състояние се повишава.

Четвъртото възбудено състояние (${}^{1}n_{0}\pi^{*}$) на нуклеозидите U1, U2 и D1 е CT-състояние: пренос на заряда от (дезокси)рибозата към урацила. Такива състояния има и при системите U3, U4 и D3. За нуклеозидите D2, U5 и D5 са изчислени CT-възбудени състояния, които се получават при пренос на заряда от урацила към (дезокси)рибозния остатък. Те допринасят за електропроводимостта на макромолекулите на ДНК и РНК [516,517].

Енергетичният ред на ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ и ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния на нуклеозидите, които съдържат тавтомера Ur3 е обърнат. В тези нуклеозиди, подобно на Ur3, светлото ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние е с най-ниска енергия. Те съдържат едно тъмно ${}^{1}n_{N}\pi^{*}$ възбудено състояние, което се получава при електронен пренос от sp² –хибридния азотен атом на урацила на π^{*} -MO.

Първите две ниско лежащи възбудени състояния на нуклеозидите, които съдържат тавтомера Ur2 (U5, U6, D5 и D6) са от ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ тип. Светлите ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудени състояния на тези нуклеозиди имат високи вертикални енергии на възбуждане, което показва, че тяхното получаване в макромолекулите на нуклеиновите киселини ще доведе до намаляване на електропроводимостта.

Miles и сътр. [178] са установили, че УВ абсорбционният максимум на водния разтвор на уридина (pH=7) е при 4.77 eV. Нашите изчисления на вертикалните енергии на възбуждане в газова фаза показват, че вероятно в този разтвор е наличен нуклеозидът U4 (4.721 eV), тъй като

разликата между изчислената и експерименталната енергия е само 0.05 eV. По всяка вероятност тя се дължи на влиянието на разторителя – вода, което не е отчетено при изчисленията.

Състояние Е 1.0° състояние Е 1.0° U1 1 нол* 4.687 2 D1 1 нол* 4.679 4 1 нл 5.083 40 1 лл* 5.071 2006 1 нол* 5.415 14 1 нол* 5.471 36 1 нол* 5.743 14 1 нол* 5.740 5 U2 1 нол* 5.051 2186 1 лл* 5.041 2147 1 нол* 5.550 3 1 нол* 5.749 7 1 нол* 5.822 3 1 нол* 5.749 7 1 нол* 5.550 3 1 нол* 5.749 7 1 нол* 5.550 3 1 нол* 5.749 7 1 лол* 4.656 908 D3 1 лл* 4.647 897 1 лол* 4.856 0 D3 1 лл* 4.647 897 1	тири	синеленни 6050)	Б	<u>10/11/11/11/2010</u>		лурибини и т	Б	<u>2104</u>
U1 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.687 2 D1 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.679 4 ${}^{1}\pi\pi^{*}$ 5.083 40 ${}^{1}\pi\pi^{*}$ 5.071 2006 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.415 14 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.471 36 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.743 14 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.740 5 U2 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.747 5 D2 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.702 6 ${}^{1}\pi\pi^{*}$ 5.051 2186 ${}^{1}\pi\pi^{*}$ 5.041 2147 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.550 3 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.749 7 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.822 3 ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ 5.749 7 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.822 3 ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ 4.647 897 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.801 52 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.647 897 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.251 145 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.647 897 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.251 145 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.276 20 ${}^{1}n_{n}\pi^{*}$ 5.316 16 ${}^{1}n_{n}\pi^{*}$ 5.356 29 U4 ${}^{1}\pi\pi^{*}$ 4.721 1176 D4 ${}^{1}\pi\pi^{*}$ 4.658 1137 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.132 17 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.382 16 ${}^{1}n_{n}\pi^{*}$ 5.297 65 ${}^{1}n_{N}\pi^{*}$ 5.382 16 ${}^{1}n_{N}\pi^{*}$ 5.432 49 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.324 0 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.345 0 D5 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.324 0 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.971 4 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.324 0 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.971 4 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.363 0 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.946 4 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.363 0 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.946 4 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.363 0 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.946 4 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.106 576 ${}^{1}\pi\pi^{*}$ 5.112 530 ${}^{1}\pi\pi^{*}$ 5.106 576 ${}^{1}\pi\pi^{*}$ 5.481 256 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.363 0 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.946 4 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.363 0 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.946 4 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.363 0 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.946 4 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.519 838 Ur1 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 6.412 556 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.519 838 Ur1 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 6.481 256 ${}^{1}n\pi^{*}$ 5.602 24 Ur2 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.335 0 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.256 489 ${}^{1}\pi\pi^{*}$ 5.256 489 ${}^{1}\pi\pi^{*}$ 5.266 489 ${}^{1}\pi\pi^{*}$ 5.256 489 ${}^{1}\pi\pi^{*}$ 5.265 489 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.256 489 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.256 489		състояние	E	f.10 ⁺		състояние	E	f.10'
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	U1	$n_0\pi$	4.687	2	D1	$n_0\pi$	4.679	4
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		$^{1}\pi\pi^{*}$	5.083	40		$^{1}\pi\pi^{*}$	5.071	2006
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	5.415	14		${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	5.471	36
U2 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.7475D2 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.7026 $^{1}\pi\pi^{*}$ 5.0512186 $^{1}\pi\pi^{*}$ 5.0412147 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.5503 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.7497 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.8223 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.88091U3 $^{1}\pi\pi^{*}$ 4.656908D3 $^{1}\pi\pi^{*}$ 4.647897 $^{1}n_{0}\pi^{*\dagger}$ 4.80152 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.79223 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.251145 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.27620 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.251145 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.27620 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.31616 $^{1}n_{N}\pi^{*}$ 5.35629U4 $^{1}\pi\pi^{*}$ 4.7211176D4 $^{1}\pi\pi^{*}$ 4.6581137 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.32217 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.9227 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.43249 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.38216 $^{1}n_{N}\pi^{*}$ 5.43249 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.9664 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.9714 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.9664 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.198491 $^{1}\pi\pi^{*}$ 5.183522 $^{1}\pi\sigma^{*}$ 5.496117 $^{1}\pi\sigma^{*}$ 5.183522 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.9464 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.966 $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.481256 $^{1}\pi\pi^{*}$ 5.519838Url $^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.946		${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	5.743	14		${}^{1}n_{0}\pi^{*}^{\dagger}$	5.740	5
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	U2	${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.747	5	D2	${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	4.702	6
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		$^{1}\pi\pi^{*}$	5.051	2186		$^{1}\pi\pi^{*}$	5.041	2147
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	5.550	3		${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	5.749	7
U3 $\[\] \] \[\] \[\] \[\] \[\] \[\] \[\] \[\] \[\] \[\] \[\] \] \[\] \[\] \[\] \[\] \] \[\] \[\] \] \[\] \[\] \[\] \] \[\] \] \[\] \[\] \[\] \] \[\] \[\] \] \[\] \[\] \] \[\] \] \[\] \[\] \] \[\] \] \[\] \] \[\] \] \[\] \] \[\] \] \[\] \] \[\] \] \[\] \] \[\] \] \] \[\] \] \[\] \] \] \[\] \] \[\] \] \] \[\] \] \[\] \] \] \[\] \] \] \[\] \] \] \] \[\] \] \] \] \[\] \] \] \] \] \] \[\] \] \] \] \] \] \] \[\] \] \] \] \] \] \] \] \] \] \] \] \] $		${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	5.822	3		$^{1}\pi\sigma^{* \dagger \dagger}$	5.880	91
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	U3	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.656	908	D3	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.647	897
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.801	52		${}^{1}n_{O}\pi^{*}^{\dagger}$	4.792	23
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	5.251	145		$n_0\pi^*$	5.276	20
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		${}^{1}n_{\mathrm{N}}\pi^{*}$	5.316	16		${}^{1}n_{N}\pi^{*}$	5.356	29
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	U4	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.721	1176	D4	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.658	1137
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	5.132	17		${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	4.922	7
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	5.297	65		${}^{1}n_{N}\pi^{*}$	5.382	16
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		${}^{1}n_{N}\pi^{*}$	5.432	49		${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	5.672	307
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	U5	${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.345	0	D5	${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	4.324	0
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.971	4		${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	4.966	4
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		$^{1}\pi\pi^{*}$	5.198	491		$^{1}\pi\pi^{*}$	5.183	522
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		$^{1}\pi\sigma^{* \dagger \dagger}$	5.496	117		$^{1}\pi\sigma^{* \dagger \dagger}$	5.673	120
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	U6	${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.388	0	D6	${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	4.363	0
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.946	4		${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	4.969	4
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		$^{1}\pi\pi^{*}$	5.112	530		$^{1}\pi\pi^{*}$	5.106	576
Тавтомери на урацилаUr1 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}(A'')$ 4.6690Ur3 ${}^{1}\pi\pi^{*}$ 4.643587 ${}^{1}\pi\pi^{*}(A')$ 5.1811323 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.8194 ${}^{1}\pi\sigma^{*}(A'')$ 5.74823 ${}^{1}n_{N}\pi^{*}$ 5.29515 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}(A'')$ 5.7800 ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ 5.60224Ur2 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.0484 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.256489489 ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ 5.4951010		$^{1}\pi\pi^{*}$	5.481	256		$^{1}\pi\pi^{*}$	5.519	838
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				тавто	омери на ур	ацила		
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	Ur1	${}^{1}n_{0}\pi^{*}(A")$	4.669	0	Ur3	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.643	587
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		$^{1}\pi\pi^{*}(A')$	5.181	1323		${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.819	4
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$		$^{1}\pi\sigma^{*}(A'')$	5.748	23		${}^{1}n_{N}\pi^{*}$	5.295	15
Ur2 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 4.335 0 ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ 5.048 4 ${}^{1}\pi\pi^{*}$ 5.256 489 ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ 5.495 10		${}^{1}n_{0}\pi^{*}(A'')$	5.780	0		$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.602	24
${}^{1}n_{O}\pi^{*}$ 5.048 4 ${}^{1}\pi\pi^{*}$ 5.256 489 ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ 5.495 10	Ur2	$^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.335	0				
$^{1}\pi\pi^{*}$ 5.256 489 $^{1}\pi\sigma^{*}$ 5.495 10		${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	5.048	4				
$^{1}\pi\sigma^{*}$ 5.495 10		$^{1}\pi\pi^{*}$	5.256	489				
		$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.495	10				

Таблица IV4.12. Вертикални енергии на възбуждане (eV) и сила на осцилатора (f) на първите четири синглетни възбудени състояния на уридина, дезоксиуридина и тавтомерите на урацила

† Състояние с пренос на заряда от (дезокси)рибозата към урацила;

^{††} Състояние с пренос на заряда от урацила към (дезокси)рибозата.

Конформационни трансформации на оксо (дезокси)уридина през възбудени състояния. Изучени са механизмите на трансформациите U1 \leftrightarrow U2 и D1 \leftrightarrow D2 във възбудено състояние. Изследването е проведено чрез релаксационно сканиране на диедричните ъгли $<C_{20}N_{10}C_2O_1$ на уридина и $<C_{19}N_{10}C_2O_1$ на дезоксиуридина. Изходен путкт са равновесните геометрии на основните състояния на най-стабилните конформери, а именно U2 и D2. Резултатите са представени на фиг. IV4.15, където с хоризонтални черти са указани вертикалните енергии на възбуждане на възбудените състояния на съединенията U1 и D1 и енергиите на основните състояния.

Видно е (фиг. IV.4.15а) че, термичната реакция U1 \rightarrow U2 преминава през висока енергетична бариера от 1.630 eV (157 kJ.mol⁻¹). По-изгоден реакционен път е този през ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние. Това се отнася също и за обратната реакция U2 \rightarrow U1. Фотохимичната конформация U1 \leftrightarrow U2 започва от ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние, след което през конично сечение

 ${}^{1}\pi\pi^{*}/{}^{1}n\pi^{*}$, преминава в ${}^{1}n\pi^{*}$ (СТ) възбуденото състояние. За да се достигне до фотопродукта, реакцията преминава през още едно конично сечение ${}^{1}\pi\pi^{*}/{}^{1}n\pi^{*}$, през което се населва ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние, разположено вертикално над фотопродукта. За разлика от термичната реакция, тези фотохимични процеси (правата и обратната) преминават през незначителни енергетични бариери. Реакционните пътища на тъмните ${}^{1}n\pi^{*}$ възбудени състояния във Франк-Кондоновата област показват повишаване на енергията с почти същия енергетичен градиент като основното състояние S₀.



Фиг. IV.4.15. Реакционни пътища на възбудените състояния на конформационните превръщания а) U1↔U2 и б) D1↔D2. Енергиите на равновесните геометрии на U2 (-911.064541 а.и.) и D2 (-835.840374 а.и.) в основно състояние са взети за референтни

Термичната реакция на конформационното превръщане D1 \rightarrow D2 (фиг. IV.4.15б) преминава през енергетична бариера от 1.287 eV (124 kJ.mol⁻¹). Както се вижда, фотохимичната реакция също изисква преодоляване на енергетична бариера, която е по-висока от съответната при уридина, но по-ниска от тази на термичната реакция. Първоначално, фотореакцията започва с населване на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние, след което през конично сечение ${}^{1}\pi\pi^{*}/{}^{1}\sigma\pi^{*}$ тя протича по реакционния път на светлото ${}^{1}\sigma\pi^{*}$ (СТ) възбудено състояние.

Ако се сравнят двата механизма, U1 \leftrightarrow U2 и D1 \leftrightarrow D2, от гледна точка на структурите на участващите нуклеозиди се забелязва един допълнителен процес при уридина. Трансформацията U2 \rightarrow U1 е съпроводена с разкъсване на H-връзка H₁₅...O₂₅, което благоприятства фотохимичната реакция в сравнение с превръщането D2 \rightarrow D1. Причината е, че разкъсването на H-връзка H₁₅...O₂₅ води до стабилизация на тъмното ¹n π^* (CT) възбудено състояние. Липсата на такава H-връзка в дезоксиуридина води до възникване на енергетични бариери по реакционния път във възбудено състояние. При термичните реакции се наблюдава обратният ефект.

Конформационни трансформации на хидрокси (дезокси)уридина през възбудени състояния. От изложението по-горе стана ясно, че хидрокси тавтомерът U4 би следвало да преобладава във воден разтвор. Изследвани са конформационните превръщания U3(D3)↔U4(D4), чиито реакционни пътища на възбудените състояния, получени чрез релаксационно сканиране са представени на фиг. IV.4.16.



Фиг. IV.4.16. Реакционни пътища на възбудените състояния на конформационните трансформации а) U3↔U4 и б) D3↔D4. Енергиите на равновесните геометрии на U4 (-911.047459 а.и.) и D4 (-835.821049 а.и.) в основно състояние са взети за условна нула

С хоризонтални черти са указани вертикалните енергии на възбуждане на възбудените състояния на съединенията U3 и D3, както и енергията на основното състояние, получена от оптимизацията на геометрията. Реакционните координати са като тези на механизмите от фиг. IV.4.15.

Енергетичната бариера на конформационното превръщане U3→U4 (1.86 eV или 179 kJ.mol⁻¹) е по-висока от тази на конформацията U1→U2. Енергетичната бариера на превръщането D3→D4 е 1.83 eV (177 kJ.mol⁻¹). С други думи, термичните конформации са възпрепятствани от високи енергетични бариери. Съгласно фиг. IV.4.16, превръщането на нуклеозида U3 в U4 се извършва фотохимично през светлите ${}^{1}\pi\pi^{*}$ и ${}^{1}\sigma\pi^{*}$ (CT) възбудени състояния. Енергетичните бариери на конформацията U3→U4 са по-ниски от тези на U1 → U2, което предполага по-висока скорост на първата фотореакция. Така, конформационните превръщания на уридина трябва да протичат предимно с хидрокси тавтомерите. По-ниската ${}^{1}\pi\pi^{*}$ вертикална енергия на U3 в сравнение с U1 подкрепя това твърдение. Реакционният път на ${}^{1}n\pi^{*}$ (CT) възбуденото състояния. Енергията по този реакционен път бързо нараства и при стойност над 5.5 eV води до израждане с реакционния път на ${}^{1}\pi\pi^{*}$

Конформационното превръщане D3 \rightarrow D4 (фиг. IV.4.16б) се извършва по реакционния път на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние и през конично сечение ${}^{1}\pi\pi^{*/1}\sigma\pi^{*(CT)}$ преминава на реакционния път на ${}^{1}\sigma\pi^{*}(CT)$ възбуденото състояние. Реакционният път на ${}^{1}\sigma\pi^{*}(CT)$ възбуденото състояние показва ниска енергетична бариера, след която фотореакцията продължава през ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние и конично сечение ${}^{1}\pi\pi^{*/1}\sigma\pi^{*(CT)}$ до конформер D4.

Вътрешномолекулен протонен пренос в основно състояние. Преходните състояния на термичните тавтомерни превръщания на уридина и дезоксиуридина са оптимизирани като седлови точки от първи род. С техните енергии са изчислени енергетичните бариери на тавтомерните превръщания – таблица IV.4.13.

Таблица IV.4.13. Енергетични бариери и термодинамични функции на тавтомерните реакции на уридина и дезоксиуридина (kJ.mol⁻¹)

	енергетични бариери			ΔH	ΔG	$T\Delta S$	
	E _{πp}	Е _{обр}	E ^o _{np}	Е ^о обр	-		
U1⇔U3	191	139	177	126	50.0	51.7	-1.7
U1⇔U5	216	121	201	108	93.4	92.7	0.7
U2⇔U4	187	141	173	128	43.7	45.1	-1.4
U2⇔U6	223	118	207	106	102.4	99.0	3.4
D1↔D3	192	139	177	125	51.7	52.2	-0.5
D1↔D5	213	119	198	106	92.4	92.1	0.3
D2↔D4	190	139	176	126	49.4	50.1	-0.7
D2↔D6	217	124	202	111	91.5	91.7	-0.2

Данните от таблицата показват, че енергетичните бариери на реакциите на вътрешномолекулен протонен пренос в основно състояние са високи. Енергетичните бариери на обратните реакции са по-ниски от тези на правите, следователно правите реакции са ендотермични. Съгласно принципа на *Leffler-Hammond* [454,498], преходните състояния на реакциите са "късни". Тавтомерните процеси протичат с незначителни ентропийни промени, което показва, че стеричните изменения при тавтомерните процеси са минимални: само малък брой вътрешни координати се променят - основно тези, свързани с мигриращия протон.

Изчислените имагинерни честоти на преходните състояния, като паралелни трептения са под -1900 cm⁻¹, което показва, че минимумите на нуклеозидите са дълбоки, а реакционният път на основното състояние е стръмен.

Оксо-хидрокси фототавтомерия през ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние. Оксо-хидрокси фототавтомерията на урацила може да се извърши по PIDA механизма [1,2]. Проведено е изследване на механизмите на дисоциация на N-H връзките на урацила в нуклеозидите U2 и D2 - първият етап на PIDA механизма. Реакционните пътища на възбудените състояния от релаксационното сканиране са представени на фиг. IV.4.17.

Механизмите от фиг. IV.4.17 показват, че фотодисоциацията на N-H връзките на U2 и D2 се извършва през ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудените състояния, които водят до конични сечения S₀/S₁. В двата случая, реакционният път на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние показва плитък минимум към средата на реакционната координата, което е характерно за това възбудено състояние и нивото на изчисленията. Реакционните криви на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ и ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ възбуденото състояния показват повишаване на енергията и пресичане с реакционния път на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние. Възбуденото ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ състояние на нуклеозидите U2 и D2 може да бъде населено от светлото ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние чрез преминаване през ниска енергетична бариера, значително по-ниска от термичната бариера. От коничното сечение S₀/S₁ реакцията може да продължи към стабилизация на основното състояние на оксо (дезокси)уридина или към асоциация на протона към единия от кислородните атоми (втория етап на PIDA механизма). Видно е че, ${}^{1}n\pi^{*}$ (CT) възбудените състояния с висока енергия и не участват в процесите на NH дисоциация в двата нуклеозида.

Механизмите на ОН дисоциация на хидрокси нуклеозидите U4 и D4 са представени на фиг. IV.4.18. Реакционните пътища на възбудените състояния са подобни на тези от фиг. IV.4.17, т. е. ОН дисоциацията на нуклеозидите U4 и D4 се осъществява през ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудените състояния. Прави впечатление (фиг. IV.4.18а), че реакционните криви на ${}^{1}n\pi^{*}$ възбудените състояния на U4 са разположени близо и имат по-висока енергия от ${}^{1}\pi\pi^{*}$ реакционния път.

Двата механизма от фиг. IV.4.17 и фиг. IV.4.18, в съгласие с предхождащи изследвания [1,2], ясно показват че оксо-хидрокси тавтомерията в (дезокси)уридина протича през ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудено състояние. Фотофизичният механизъм започва с абсорбция на фотони до ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние и през ниска енергетична бариера (това важи и за обратната реакция) преминава към коничното сечение ${}^{1}\pi\pi^{*}/{}^{1}\pi\sigma^{*}$. Безизлъчвателната релаксация на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото

състояние през коничното сечение S₀/S₁ води до получаване на оксо или хидрокси тавтомера на (дезокси)уридина.



Фиг. IV.4.17. Реакционни пътища на възбудените състояния на реакциите на NH дисоциация на оксо нуклеозидите а) U2 и б) D2. Енергиите на оптимизираните равновесни геометрии (плътните точки) на основните състояния на U2 (-911.064541 a.u.) и D2 (-835.840374 a.u.) са използвани за референтни



Фиг. IV.4.18. Реакционни пътища на възбудените състояния на реакциите на ОН дисоциация на хидрокси нуклеозидите а) U4 и б) D4. Енергиите на оптимизираните равновесни геометрии (плътните точки) на основните състояния на U4 (-911.047459 а.и.) и D4 (-835.821049 а.и.) са използвани за референтни

IV.5. Реакционни механизми на тимина

Изследването има за задача да изучи механизмите на реакциите на ММПП в тимина, подпомогнати от молекули вода и метанол и да намери конично сечение S_0/S_1 в монохидратиран комплекс тимин-вода, което обяснява релаксацията на възбудените състояния до основно състояние и няма структурен аналог при изолираната молекула.

IV.5.1. Междумолекулен протонен пренос в тимина

Тиминът може да се разглежда като производно на урацила с метилова група на пета позиция, т. е. 5-метил-урацил. Тъй като за това съединение се очаква сходно поведение на тавтомерите като при урацила, то техния брой в това изследване е редуциран до пет (схема IV.5.1) – само тези, които са включени във водородно свързаните комплекси, които се разглеждат по-долу.



Схема IV.5.1. Тавтомерни форми на тимина

Енергиите, изчислени на MP2 и B3LYP нива с базисни функции 6-311++G(d,p) показват (таблица П18 – приложение), че оксо тавтомерът А е енергетично най-стабилен. Двата метода дават противоречиви данни за енергетичната стабилност на останалите тавтомери.

Както стана ясно при цитозина и урацила, реакциите на вътрешномолекулен протонен пренос се извършват през високи енергетични бариери. Поради близостта в структурите на урацила и тимина, тези реакции на последния не са изследвани, за да се избегне повторяемост. Предполагаме, че енергетичните бариери на реакциите на вътрешномолекулен протонен пренос в тимина са също високи, още повече, че метиловата група (единствената разлика между тимина и урацила) в тимина не е ангажирана в процесите на протонен пренос.

Димерни комплекси. B3LYP равновесните геометрии на водородно свързаните комплекси на тавтомерите на тимина с една молекула вода и метанол са представени на фиг. IV.5.1, а техните енергии и термодинамични функции - в таблица П19 (приложение).

Водородното свързване до образуване на комплекса $A2_M$ води до най-голяма промяна на ъгъла $N_1C_2N_3C_4$ (3.0°). Причината затова е вероятно пространственото пречене между метиловата група на метанола и тази на тимина. Образуването на системата A_W от тавтомер A и вода предизвиква незначителна деформация на пиримидиновия пръстен: диедричният ъгъл $N_1C_2N_3C_4$ се изменя от 0.0° (A) до 0.2° (A_W), а ъгълът $O_8C_2N_3C_4$ от 180.0° (A) до 179.7° (A_W). Тези ъгли в комплекса A_{1W} достигат стойности до 0.4° и 179.6°.

При водородно свързване на молекула вода в комплекса B_W се наблюдава нарушаване на равнинната структура: ъгълът $N_1C_2N_3C_4$ се променя с 0.5°, а ъгълът $O_8C_2N_3C_4$ е 179.4°. Големи

структурни изменения при водородното свързване са установени при комплекса C_W : диедричният ъгъл $N_1C_2N_3C_4$ в тавтомера С е 0.0°, докато в комплекса C_W той е 2.6°. Тези деформации на пиримидиновия пръстен водят до намаляване на ароматния му характер.



Фиг. IV.5.1. Равновесни геометрии на водородно свързаните димерни комплекси на тимина с вода и метанол

Стабилността на комплексите е оценена по енергиите на свързване (таблица IV.5.1). В таблицата са дадени също и термодинамичните функции на процесите на комплексообразуване. Данните показват, че димерните комплекси на оксо тимина не са най-стабилни. Значителна стабилност проявяват комплексите на тавтомерите B, C и D, които образуват по-къси H-връзки с протната молекула. Образуването на системите, които не съдържат оксо формата на тимина са термодинамично разрешени процеси ($\Delta G < 0$).

Данните от таблица IV.5.1 показват, че процесите на комплексообразуване са съпътствани с големи стерични изменения. От друга страна, сравняването на стойностите на ΔE_b и ΔE_{int} или ΔE и ΔE_{int} показва, че стеричните изменения са само ориентационни и не включват деформациите в мономерите в хода на всяка реакция.

Съгласно стойностите на ΔE_{b} , димерните комплекси следват следния общ стабилитетен ред:

$$C_M > C_W > B_M = D_M > B_W > D_W > A1_M = A1_W > A_M = A_W > A2_W > A2_M$$
.

Тримерни комплекси. На фиг. IV.5.2 са дадени равновесните геометрии на някои тримерни комплекси на тимина с вода и метанол, а в таблица IV.5.1 са посочени техните енергии на свързване и термодинамичните функции на процесите на комплексообразуване. Както се очакваше, параметрите на свързване са около два пъти по-високи от тези на димерните комплекси. BSSE са също двукратно по-високи.

ривнове	сни конс	тинти (10 300	имери и 1 и	і зитрі	імери)		
	параметри на свързване				термодинамични функции			
	ΔE_{b}	ΔE_{int}	ΔE	BSSE	ΔH	ΔG	$T\Delta S$	K _p
			дим	иерна систе	ема			
A_W	-36	-37	-39	3	-30	9	-39	0.03
$A1_W$	-43	-44	-46	3	-37	3	-40	0.30
$A2_W$	-34	-36	-38	3	-29	11	-40	0.01
B_W	-52	-52	-56	4	-45	-3	-42	3.36
C_W	-58	-56	-62	4	-49	-7	-42	16.87
D_W	-51	-51	-55	4	-43	-1	-42	1.50
A _M	-36	-37	-39	3	-30	10	-40	0.02
$A1_M$	-43	-44	-46	3	-37	4	-41	0.20
A2 _M	-33	-34	-36	3	-27	13	-40	0.01
B_M	-53	-51	-57	4	-44	-2	-42	2.24
C _M	-60	-57	-64	4	-50	-8	-42	25.25
D_M	-53	-52	-57	4	-45	-2	-43	2.24
			три	мерна сист	ема			
A_{2W}	-80	-82	-86	7	-68	12	-79	0.01
B_{2W}	-99	-99	-107	7	-85	-3	-82	3.64
D_{2W}	-82	-82	-89	8	-67	11	-79	0.01
E_{2W}	-87	-87	-95	8	-73	8	-81	0.04
A_{2M}	-81	-82	-86	5	-68	12	-80	0.01
B_{2M}	-102	-100	-108	7	-86	-5	-82	6.67
D_{2M}	-94	-92	-100	6	-81	5	-86	0.13
Env	-92	-91	-100	7	-86	3	-89	0.26

Таблица IV.5.1. Енергии на свързване и термодинамични функции на процесите на комплексообразуване на тимина с вода/метанол (kJ.mol⁻¹). K_P – равновесна константа (Pa^{-1} за димери и Pa^{-2} за тримери)



Фиг. IV.5.2. Равновесни геометрии на тримерните водородно свързани комплекси на тимина с вода и метанол

Съгласно таблица IV.5.1, комплексът B_{2M} е най-стабилен. Прави впечатление, че комплексите на оксо формата на тимина имат по-ниска стабилност от тези на хидрокси тавтомерите. При процесите на комплексообразуване на системите B_{2W} и B_{2M} равновесието е изтеглено в права посока. Стойностите на ΔE_b на тримерните системи водят до следния стабилитетен ред:

$$B_{2M} > B_{2W} > D_{2M} > E_{2M} > E_{2W} > D_{2W} > A_{2M} > A_{2W}.$$

Двата стабилитетни реда (за димерни и тримерни комплекси) показват, че метанолът образува по-стабилни комплекси с тимина. Логично е да се очаква той да измести конкурентно водата от хидратираните комплекси на тази нуклеобаза.

Преходни състояния и енергетични бариери на междумолекулния протонен пренос в комплексите. Преходните състояния на процесите на протонен пренос, подпомогнат от молекули вода и метанол са дадени на фиг. IV.5.3.



Фиг. IV.5.3. ВЗLYP равновесни геометрии на преходните състояния на реакциите на междумолекулен протонен пренос в тимина

	енергетична бариера			лц		TAS	
	1	2	1*	2*	ΔΠ	Δ0	1Δ5
$A_W \leftrightarrow B_W$	85	44	87	45	40.2	43.2	-3.0
$A1_W \leftrightarrow D_W$	85	44	91	45	40.2	43.0	-2.8
$A2_W \leftrightarrow C_W$	95	36	97	36	57.9	60.7	-2.8
$A_M \leftrightarrow B_M$	79	38	81	42	40.0	43.5	-3.5
$A1_M \leftrightarrow D_M$	78	39	72	33	38.5	40.7	-2.2
$A2_M \leftrightarrow C_M$	87	30	94	31	55.1	58.1	-3.0
$A_{2W} \leftrightarrow B_{2W}$	83	45	83	43	37.6	40.4	-2.8
$A_{2W} \leftrightarrow D_{2W}$	82	35	82	32	47.1	47.2	-0.1
$D_{2W} \leftrightarrow E_{2W}$	68	60	68	60	6.9	9.6	-2.7
$B_{2W} \leftrightarrow E_{2W}$	68	51	67	49	16.4	16.4	0.0
$A_{2M} \leftrightarrow B_{2M}$	79	41	80	42	36.5	38.8	-2.3
$A_{2M} \leftrightarrow D_{2M}$	78	40	76	37	33.5	40.8	-7.3
$D_{2M} \leftrightarrow E_{2M}$	67	54	68	56	15.7	11.1	4.6
$B_{2M} \leftrightarrow E_{2M}$	66	52	65	52	12.6	13.0	-0.4

Таблица IV.5.2. Енергетични бариери и термодинамични функции (B3LYP) на процесите на междумолекулен протонен пренос в комплексите на тимина $(kJ.mol^{-1})$

1 права реакция; 2 обратна реакция; 1^{*} права реакция с включване на енергията на разтворителя; 2^{*} обратна реакция с включване на енергията на разтворителя

Енергетичните бариери и термодинамичните функции на процесите на междумолекулен протонен пренос са представени в таблица IV.5.2. Те са няколко пъти по-ниски, отколкото тези на реакциите на вътрешномолекулен протонен пренос в базите на ДНК и РНК и други ароматни органични съединения [500,501]. Протната молекула има катализираща роля, тъй като в края на реакцията тя се регенерира и остава водородно свързана за молекулата на тимина, но чрез нови водородни връзки.

За да се отчетат електростатичните взаимодействия между комплексите и средата са проведени изчисления с отчитане на разтворителя по модела на *Onsager*. Енергетичните бариери с отчитане на средата са посочени също в таблица IV.5.2. Видно е че, този модел не оказва съществено влияние върху енергетичните бариери на превръщанията. В някои случаи е налице слабо понижаване на енергетичните бариери, но в други ефектът е противоположен.

Данните от таблица IV.5.2 показват, че процесите на междумолекулен протонен пренос протичат с незначителни стерични изменения, а за превръщането $B_{2W} \leftrightarrow E_{2W}$ изменението на ентропията е нула. Всички превръщания са ендотермични, което съгласно принципа на *Leffer-Hammond* [454,498] означава, че преходното състояние на всяка реакция е "късно".

В съгласие с вече публикувани изследвания [500,501], включването на втора молекула вода, непосредствено свързана за тимина, води до слабо понижаване на енергетичните бариери на реакциите на междумолекулен протонен пренос.

IV.5.2. Междумолекулен протонен пренос в комплекса на тимина с вода през възбудени състояния

Механизмът на оксо-хидрокси тавтомерия в тимина във възбудено електронно състояние, подпомогнат от молекула вода е изследван на CC2/aug-cc-pVDZ ниво.

Вертикални енергии на възбуждане. Изчислени са вертикалните енергии на възбуждане на оксо тавтомера A на тимина и неговия най-стабилен воден комплекс (Aw), както и на хидрокси тавтомера B и водния му комплекс. Вертикалните енергии на възбуждане на първите пет синглетни и триплетни състояния са представени в таблица IV.5.3.

	S	eV	nm	T	eV	nm
А	${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	4.73	262	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.69	336
А	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.09	243	${}^3n_0\pi^*$	4.52	274
А	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.55	223	${}^{3}\pi\pi^{*}$	5.24	236
А	${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	6.04	205	$^{3}\pi\sigma^{*}$	5.51	225
А	$^{1}\pi\pi^{*}$	6.12	202	${}^{3}\pi\pi^{*}$	5.82	213
A_{W}	${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	4.87	255	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.68	336
A_W	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.98	249	${}^{3}n_{O}\pi^{*}$	4.68	264
A_{W}	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.56	223	${}^{3}\pi\pi^{*}$	5.18	239
A_W	$^{1}n_{O}\pi^{*}$	5.95	208	$^{3}\pi\sigma^{*}$	5.51	225
A_{W}	$^{1}\pi\pi^{*}$	6.01	206	${}^{3}\pi\pi^{*}$	5.70	217
В	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.42	280	$^{3}\pi\pi^{*}$	3.58	346
В	$^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.78	259	${}^{3}n_{O}\pi^{*}$	4.72	262
В	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.37	231	${}^{3}\pi\pi^{*}$	5.03	246
В	${}^{1}n_{N}\pi^{*}$	5.41	229	${}^3n_{\rm N}\pi^*$	5.14	241
В	${}^{1}n_{O}\pi^{*}$	5.86	211	${}^{3}\pi\pi^{*}$	5.14	241
B_{W}	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.45	278	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.61	343
B_{W}	$^{1}n_{O}\pi^{*}$	4.90	253	${}^{3}n_{O}\pi^{*}$	4.85	256
B_{W}	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.38	230	${}^{3}\pi\pi^{*}$	5.02	247
B_{W}	${}^{1}n_{N}\pi^{*}$	5.56	223	${}^{3}\pi\pi^{*}$	5.11	243
\mathbf{B}_{W}	${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	5.91	209	${}^3n_{ m N}\pi^*$	5.32	233

Таблица IV.5.3. Вертикални енергии на възбуждане на тимина (тавтомери A и B) и комплексите му с вода (Aw и Bw)

Изчислените стойности на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудени състояния на тавтомер A на тимина са 5.09 eV и 6.12 eV. При водородно свързване до комплекса Aw е налице червено отместване на тези възбудени състояния до 4.98 eV и 6.01 eV. Същият ефект е установен при триплетните състояния - от 3.69 eV до 3.68 eV, от 5.24 eV до 5.18 eV, и от 5.82 eV до 5.70 eV.

Водородното свързване на тавтомер В до комплекса Вw е съпроводено със синьо отместване на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние (от 4.42 eV до 4.45 eV). Аналогичен е случаят за ниско лежащото ${}^{3}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние (от 3.58 eV до 3.61 eV). Другите две ${}^{3}\pi\pi^{*}$ възбудени състояния претърпяват слабо червено отместване (от 5.03 eV до 5.02 eV и 5.14 eV до 5.11 eV). Тъмните синглетни и триплетни възбудени състояния (${}^{1}n_{0}\pi^{*}, {}^{1}\pi\sigma^{*}, {}^{1}n_{N}\pi^{*}, {}^{3}n_{0}\pi^{*}$ и ${}^{3}n_{N}\pi^{*}$) на тимина В са синьо отместени в комплекса Вw. Те са с по-висока енергия от ${}^{1}\pi\pi^{*}$ и ${}^{3}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния.

Конично сечение. Оптимизирано е коничното сечение S_0/S_1 , през което се извършва вътрешна коверсия $S_1 \rightarrow S_0$ до комплексите A_W и/или B_W . Като изходна структура е използвана геометрията на преходното състояние на превръщането $A_W \leftrightarrow B_W$. Геометрията на това конично сечение, намерена на CASSCF(6,6)/6-31G* ниво е представена на фиг. IV.5.4a.

Както се вижда, коничното сечение S_0/S_1 наподобява структурата на комплекса B_W . Това предполага изследване на реакционните пътища на възбудените състояния на превръщането B_W -жонично сечение S_0/S_1 .

Адиабатните повърхнини W_1 и W_2 , построени чрез проекция на нормалните координати на комплекса на тимина B_W по векторите \vec{g} и \vec{h} са представени на фиг. IV.5.46. Тези повърхнини се допират в точката на коничното сечение, т.е. при координати 0.0/0.0.

За разлика от цитозина и урацила, ППЕ на основното състояние на тимина показва стръмен наклон в две посоки: към точките 1.0/-1.0 и 1.0/1.0. По всяка вероятност това се дължи на метиловата група. В ъгловите точки разликата W₂-W₁ е с 0.02 eV по-голяма, отколкото при урацила.



Фиг. IV.5.4. а) Оптимизирана геометрия на коничното сечение S_0/S_1 на комплекса на тимина с вода; б) адиабатни повърхнини на електронните състояния S_0 и S_1 , построени по векторите \vec{g} и \vec{h} и нормалните координати на комплекса B_W

Реакционни пътища на възбудените състояния. ЛИВК е приложена за изучаване на реакционните пътища на възбудените състояния, които свързват минимумите на комплексите Aw и Bw и коничното сечение S_0/S_1 . Същата процедура е повторена за тавтомерите A и B и коничното сечение S_0/S_1 без молекулата вода (началните и крайната точка не са оптимизирани). При комплекса Aw и тавтомер A, реакционните пътища на електронните състояния минават през високи енергетични бариери или показват непрекъснато нарастване на енергията (фиг. П35 – приложение). Следователно, те не могат да обяснят изследваните процеси на протонен пренос, затова няма да бъдат дискутирани повече.



Фиг. IV.5.5. СС2 реакционни пътища на възбудените състояния при ЛИВК на а) комплекса на тимина B_W и коничното сечение и б) тавтомер B и структурата на коничното сечение без вода

На фиг. IV.5.5 са представени реакционните пътища на възбудените състояния, свързващи минимумите на комплекса на тимина Вw и на тавтомер В на тимина със съответните конични сечения. Както се вижда, реакционните пътища на електронните състояния в двата случая следват един и същи ход.

Реакционният път на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние от фиг. IV.5.5а води, безбариерно, до коничното сечение S₀/S₁. Този реакционен път отличава съществено комплекса на тимина от урацила (фиг. IV.4.4). Докато при комплекса на урацила е налична енергетична бариера (2.07 eV), при комплекса на тимина релаксацията на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние през коничното сечение S₀/S₁ би следвало да се извърши в *fs*-времева област. Освен това, енергетичната бариера на основното състояние при комплекса на тимина е 2.88 eV (278 kJ.mol⁻¹), а при урацила е 4.62 eV (446 kJ.mol⁻¹). Това означава, че коничното сечение S₀/S₁ на комплекса на тимина е с по-ниска енергия от това на урацила. Този факт допълнително подкрепя тезата за *fs*-дезактивация на комплекса на тимина В_W. Реакционните пътища на ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ и ${}^{3}n_{0}\pi^{*}$ възбудените състояния от фиг. IV.5.5а нямат принос към фотохимичните процеси, които изследваме в тимина.

IV.6. Реакционни механизми на барбитуровата и 2-тиобарбитуровата киселина

Задачата на изследването е да обясни механизмите на ВМПП в основно състояние и NH/OH дисоциация във възбудено състояние в тавтомерите на барбитуровата киселина, както и механизма на оксо—хидрокси фототавтомерия на 2-тиобарбитуровата киселина.

IV.6.1. Вътрешномолекулен протонен пренос в барбитуровата киселина

Барбитуровата киселина (БК) е органично съединение с пиримидинов пръстен, даващо началото на голям клас лекарствени препарати – барбитуратите. Чистата БК няма фармакологично приложение. БК има множество протоно-донорни и протоно-акцепторни центрове, които обуславят наличието на голям брой тавтомери.



Схема IV.6.1. Тавтомерни форми и тавтомерни превръщания на барбитуровата киселина

Изследвани са осем тавтомерни форми на БК и техните взаимни превръщания (схема IV.6.1) на B3LYP/D95** теоретично ниво. Оптимизираните равновесни геометрии на тавтомерите на БК (таблица П20 – приложение) показват, че единствено формите D, G и H имат равнинни геометрии. При останалите тавтомери се установява незначително отклонение на атомите (без протоните на метиленовата група) от молекулната равнина.

В таблица IV.6.1 са представени енергетичните характеристики на тавтомерите на БК.

енергии на Gibbs (ΔG) на тавтомерите на БК (kJ.mol ⁻¹)					
	E	$\Delta {\rm E_o}^*$	ΔG		
А	0	0	0		
В	82	80	84		
С	130	128	129		
D	90	91	95		
E	63	62	63		
F	137	135	136		
G	45	45	48		
Н	93	92	96		

Таблица IV.6.1. Относителни енергии (ДЕ) и относителни свободни

Енергията (-490.166492 а.и.), ^{*}енергията+ZPE (-490.07536 а.и.) и свободната енергия на Gibbs (-490.108381 а.и.) на тавтомер A са приети за референтни.



G↔H (ПС_{GH}) Фиг. IV.6.1. Оптимизирани геометрии (B3LYP/D95**) на преходните състояния на реакциите на вътрешномолекулен протонен пренос в тавтомерите на БК в основно състояние

В съгласие с експеримента [29,30], изчисленията показват, че триоксо тавтомерът на БК е енергетично най-стабилен. Най-нестабилен е тавтомерът F. Енергетичният ред на всички тавтомери на БК е A<G<E<B<D<H<C<F.

Преходните състояния на реакциите на вътрешномолекулен протонен пренос на БК, оптимизирани като седлови точки от първи род са представени на фиг. IV.6.1.

Реакциите на вътрешномолекулен протонен пренос между азотен и кислороден атом се извършват в молекулната равнина, докато тези, при които протонът се пренася между между C_4 и кислороден атом протичат извън молекулната равнина. Изчислената имагинерна честота (таблица IV.6.2) във вибрационния спектър на всяко преходно състояние съответства на паралелно трептене по реакционната координата. То описва пътят на вътрешномолекулен протонен пренос в молекулата.

policeunie na competitionen, sien npontonen npenoe (no.mor)												
	ен	ергетичи	ни барие	ри	ΔH	ΔG	$T\Delta S$	ИЧ*,				
	Enp	E _{обр}	E ^o _{np}	Е° _{обр}				cm ⁻¹				
A↔B	202	120	188	108	80	84	-4	-1858				
B↔C	186	138	170	124	46	45	1	-1870				
C↔D	214	200	254	238	16	-34	50	-2017				
A↔E	194	132	181	119	62	63	-1	-1888				
E↔F	203	128	189	116	73	73	0	-1886				
A↔G	268	223	254	208	46	48	-2	-2027				
G↔H	176	128	163	115	48	48	0	-1854				

Таблица IV.6.2. Енергетични бариери и термодинамични функции на процесите на вътрешномолекулен протонен пренос (kJ.mol⁻¹)

^{*} Имагинерна честота. ΔH е изчислено като енергетична разлика E^{o}_{np} - E^{o}_{odp} .

Както се вижда от таблица IV.6.2, тавтомерните превръщания на БК в основно състояние протичат през високи енергетични бариери. Превръщането А \rightarrow G има най-висока енергетична бариера, а най-ниска е намерена за превръщането В \rightarrow A. Тавтомерните превръщания, при които се извършва обмен на протони между C₄ и кислороден атом протичат през високи енергетични бариери: С \leftrightarrow D и А \leftrightarrow G. Прави впечатление отрицателната стойност на Δ G за превръщането С \rightarrow D. Поради ниската положителна стойност на Δ H, ентропийният фактор на това тавтомерно превръщане е най-голям. Очевидно, трансформацията на тавтомер С в D е съпроводена с големи стерични изменения.

Вертикални енергии на възбуждане на тавтомерите на БК. В таблица IV.6.3 са представени вертикалните енергии на възбуждане на тавтомерните форми на БК, изчислени с хибридния функционал B3LYP (TD) и базисните функции aug-cc-pVDZ. Енергиите на оптимизираните равновесни геометрии са дадени в таблица П21 (приложение). Както се вижда от таблица IV.6.3, вертикалната енергия на възбуждане на светлото $^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние за оксо формата на БК е при 6.044 eV (205 nm). Тя се съгласува с експерименталната стойност на УВ абсорбционния максимум на БК – 5.853 eV (212 nm) [363]. Първите три възбудени състояния се отнасят като $^{1}n\pi^{*}$: електронен преход $n_{O} \rightarrow \pi^{*}$ от карбонилен кислороден атом към π^{*} -МО на БК. Второто $^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние има висока енергия (6.462 eV), и затова то не участва във фотохимичните трансформации, които се дискутират тук.

В тавтомер В са налице две ниско лежащи ${}^{1}n\pi^{*}$ възбудени състояния (при 4.034 eV и 4.974 eV), т. е. едно по-малко от тавтомер А, тъй като единият карбонилен кислороден атом е ангажиран в хидроксилна група. Възбуденото ${}^{1}\pi\pi^{*}$ електронно състояние е при 5.347 eV (232 nm).

Тавтомер С има също две тъмни ниско лежащи 1 n π^{*} възбудени състояния - при 3.735 eV (332 nm) и 4.464 eV (278 nm). Вертикалната енергия на първото $^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние е при

4.804 eV (258 nm), а на второто ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние тя е намерена при 6.306 eV и не представлява интерес от фотохимична гледна точка.

A		В		С		D	
състояние	eV	състояние	eV	състояние	eV	състояние	eV
$^{1}n\pi^{*}$	4.593	$^{1}n\pi^{*}$	4.034	$^{1}n\pi^{*}$	3.735	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.485
$^{1}n\pi^{*}$	5.230	$^{1}n\pi^{*}$	4.974	$^{1}n\pi^{*}$	4.464	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.646
$^{1}n\pi^{*}$	5.768	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.347	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.804	$^{1}n\pi^{*}$	5.700
$^{1}\pi\pi^{*}$	6.044	$^{1}n\pi^{*}$	5.376	$^{1}n\pi^{*}$	5.499	$^{1}n\pi^{*}$	5.816
$^{1}n\pi^{*}$	6.087	$^{1}n\pi^{*}$	5.781	$^{1}n\pi^{*}$	5.779	$^{1}\pi\pi^{*}$	6.028
$^{1}n\sigma^{*}$	6.359	$^{1}n\sigma^{*}$	5.970	$^{1}n\sigma^{*}$	5.946	$^{1}\pi\sigma^{*}$	6.187
$^{1}\pi\pi^{*}$	6.462	$^{1}\pi\sigma^{*}$	6.480	$^{1}\pi\pi^{*}$	6.306	$^{1}\pi\sigma^{*}$	6.417
Е		F		G		Н	
състояние	eV	състояние	eV	състояние	eV	състояние	eV
$^{1}n\pi^{*}$	4.471	$^{1}n\pi^{*}$	4.105	$^{1}n\pi^{*}$	4.976	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.859
$^{1}n\pi^{*}$	5.120	$^{1}n\pi^{*}$	4.530	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.219	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.023
$^{1}n\pi^{*}$	5.315	$^{1}n\pi^{*}$	5.528	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.371	$^{1}n\pi^{*}$	5.181
$^{1}\pi\pi^{*}$	5.542	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.643	$^{1}n\pi^{*}$	5.875	$^{1}n\pi^{*}$	5.614
$^{1}n\pi^{*}$	5.755	$^{1}n\pi^{*}$	5.866	$^{1}n\sigma^{*}$	5.906	$^{1}n\pi^{*}$	5.819
$^{1}\pi\pi^{*}$	6.242	$^{1}\pi\pi^{*}$	6.039	$^{1}\pi\pi^{*}$	6.065	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.935
$^{1}n\sigma^{*}$	6.419	$^{1}n\pi^{*}$	6.118	$^{1}\pi\sigma^{*}$	6.125	$^{1}n\sigma^{*}$	5.942

Таблица IV.6.3. Вертикални енергии на възбуждане на тавтомерите на БК

Както се вижда от схема IV.6.1, в тавтомер D са налице три енолни хидроксилни групи. Поради това, светлото ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние е с най-ниската вертикална енергия на възбуждане (5.485 eV). За този тавтомер е намерено ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудено състояние при 5.646 eV (220 nm).

За тавтомер Е е изчислено светло ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние при 5.542 eV (224 nm). В таблица IV.6.3 са посочени три ниско лежащи ${}^{1}n\pi^{*}$ възбудени състояния при 4.471 eV (277 nm), 5.120 eV (242 nm) и 5.315 eV (233 nm). Две от тях са резултат от електронен преход $n_{O} \rightarrow \pi^{*}$. Третото тъмно ${}^{1}n\pi^{*}$ възбудено състояние отговаря на електронен преход $n_{N} \rightarrow \pi^{*}$. Второто светло ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние е при 6.242 eV (199 nm).

При тавтомер F е налице само една C=O връзка, въпреки това тавтомерът има три ниско лежащи ${}^{1}n\pi^{*}$ възбудени състояния при 4.105 eV (302 nm), 4.530 eV (274 nm) и 5.528 eV (224 nm). Тези състояния са: едно ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ и две ${}^{1}n_{N}\pi^{*}$. Светлото ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние е при 5.643 eV (220 nm).

В тавтомер G ниско лежащото ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние е изчислено при 5.371 eV (231 nm). То се предхожда от две тъмни възбудени състояния - ${}^{1}n\pi^{*}$ и ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ - и спомага за тяхното населване чрез вътрешна конверсия. Вертикалните енергии на възбуждане на двете тъмни състояния са при 4.976 eV (249 nm) и 5.219 eV (238 nm).

Първото възбудено състояние на тавтомер Н при 4.859 eV (255 nm) е от ${}^{1}\pi\pi^{*}$ тип. Ниско лежащото тъмно ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудено състояние е при 5.023 eV (nm). Тъмните ${}^{1}n\pi^{*}$ възбудени състояния са при 5.181 eV (239 nm), 5.614 eV (221 nm) и 5.819 eV (213 nm).

IV.6.2. Механизми на NH и OH дисоциация на барбитуровата киселина през възбудени състояния

Чрез реакционно сканиране на B3LYP/aug-cc-pVDZ ниво, са изследвани реакционните механизми на възбудените състояния на процесите на дисоциация на N-H и O-H връзките в тавтомерите на БК. Изходен пункт на изследването са оптимизираните равновесни геометрии на основните състояния на тавтомерите.

Тавтомер *А*. Реакционните пътища на възбудените състояния на реакцията на дисоциация на H_{12} - N_2 връзката на тавтомер A са представени на фиг. IV.6.2. Поради C_{2v} симетрията на молекулата, фотодисоциацията на връзката H_{13} - N_6 протича по идентичен механизъм и затова той няма да бъде представен и дискутиран тук.



Фиг. IV.6.2. Реакционни пътища на възбудените състояния на процеса на H_{12} -N₂ дисоциация на тавтомер А. Плътната точка указва енергията на оптимизираната равновесна геометрия, а контурните точки показват адиабатните енергии на електронните състояния (без оптимизация)

Както се вижда, удължаването на връзката H_{12} - N_2 води до повишаване на енергията на трите ниско лежащи ${}^1n\pi^*$ възбудени състояния. Подобен реакционен път е намерен също за ${}^1\pi\pi^*$ възбуденото състояние. Реакционните пътища на тези състояния пресичат реакционните криви на светлото ${}^1n\sigma^*$ и тъмното ${}^1\pi\sigma^*$ възбудено състояние в съответните конични сечения. Реакционният път на ${}^1\pi\sigma^*$ възбуденото състояние води до конично сечение S_0/S_1 и показва възможност за вътрешна конверсия на ${}^1\pi\sigma^*$ възбуденото състояние до основното състояние S_0 . С други думи, този механизъм е в подкрепа на фотостабилността на триоксо тавтомера на БК. Избрани МО на тавтомер A са дадени на фиг. ПЗ6 (приложение).

Реакционната крива на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние показва плитък и широк минимум. Вертикалната енергия на възбуждане на това възбудено състояние е висока, следователно то не може да се насели директно чрез възбуждане от основното състояние. Една възможност за населване на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние е през светлото ${}^{1}n\sigma^{*}$ възбудено състояние и конично сечение ${}^{1}n\sigma^{*}/{}^{1}\pi\sigma^{*}$. Обаче, реакционната крива на ${}^{1}n\sigma^{*}$ възбуденото състояние показва минимум преди коничното сечение ${}^{1}n\sigma^{*}/{}^{1}\pi\sigma^{*}$. Нещо повече, реакционната крива на ${}^{1}n\sigma^{*}$ възбуденото състояние показва енергетична бариера (H₁₂-N₂ ~1.815 Å), която допълнително възпрепятства фотореакцията. Очевидно, флуоресцентните процеси в тавтомер А на БК ще преобладават.

Реакционните пътища на възбудените състояния на реакцията на дисоциация на H₉-C₄ връзката на тавтомер А на БК (фиг. П37 – приложение) не показват никакви значими за този механизъм фотопроцеси (вътрешна конверсия през конични сечения S₀/S₁ и др.) и няма да бъдат разглеждани и коментирани в настоящата дисертация.

Тавтомер В. Тавтомер В съдържа една енолна ОН група и една N-Н връзка, които биха могли да участват във фотохимични механизми. Резултатите от механизмите на дисоциация на О-Н и N-Н връзките са представени на фиг. VI.6.3.

Кривите от фиг. IV.6.3а показват, че дисоциацията на връзката H_{13} -N₆ в тавтомер В е съпроводена с повишаване на енергията на ${}^{1}n\pi^{*}$ и ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния.



Фиг. IV.6.3. Реакционни пътища на възбудените състояния при дисоциация на връзките а) H_{13} - N_6 и б) H_{12} - O_8 в тавтомер В. Плътната точка указва енергията на оптимизираната равновесна геометрия на тавтомера, а контурните точки показват адиабатните енергии на електронните състояния по реакционната координата (без оптимизация)

Техните реакционни пътища пресичат тези на ${}^{1}n\sigma^{*}$ и ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудените състояния по реакционната координата. Реакционният път на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние преминава през ниска енергетична бариера от 0.117 eV, след което попада в плитък минимум. След минимума, този реакционен път води до конично сечение S_0/S_1 и по този начин обезпечава безизлъчвателната релаксация на възбудената молекула до основно състояние на тавтомер В или до друг тавтомер от схема IV.6.1. От фиг. IV.6.3a се вижда, че реакционният път на светлото ${}^{1}n\sigma^{*}$ възбудено състояние води до конично сечение ${}^{1}n\sigma^{*}/{}^{1}\pi\sigma^{*}$, което се намира в минимумите на двете електронни състояния.

Реакционните пътища на възбудените състояния на реакцията на дисоциация на H_{12} -O₈ връзката в тавтомер В са представени на фиг. IV.6.36. Кривите на ${}^{1}n\pi^{*}$ и ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния показват същият ход като тези на предходния механизъм. Обаче, реакционните пътища на ${}^{1}n\sigma^{*}$ и ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудените състояния водят до конично сечение с основното състояние, което може да се означи като $S_0/S_1/S_2$: в това конично сечение първите три електронни състояния са енергетично изродени. Поради липсата на енергетични бариери на реакционните криви на ${}^{1}n\sigma^{*}$ възбудените състояния, следва изводът, че вътрешна конверсия до S_0 е възможна през двете електронни състояния. Очевидно, ОН дисоциацията на тавтомер В на БК би могла да се извърши по фотофизичен механизъм.

Тавтомер С. На фиг. IV.6.4 са представени реакционните пътища на възбудените състояния на процесите на дисоциация на двете О-Н връзки в тавтомер С на БК. Коментарите на реакционните пътища на ${}^{1}n\pi^{*}$ и ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния ще бъдат спестени в изложението подолу, тъй като те са аналогични на тези на тавтомерите А и В.

Реакционните пътища на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ и ${}^{1}n\sigma^{*}$ възбудените състояния от фиг. IV.6.4а показват плитки минимуми. Двете възбудени състояния се израждат при големите стойности на връзката H₁₂-O₈ и водят до конично сечение на три състояния - S₀/S₁/S₂. В началото на механизма, двете състояния преминават през ниски енергетични бариери. Очевидно, дисоциацията на тавтомер С по връзката H₁₂-O₈ е възможна във възбудено състояние.



Фиг. IV.6.4. Реакционни пътища на възбудените състояния на процесите на дисоциация на връзките а) H₁₂-O₈ и б) H₁₃-O₁₀ в тавтомер С. Плътните точки указват енергията на оптимизираната равновесна геометрия на тавтомера, а контурните точки показват адиабатните енергии на електронните състояния (без оптимизация) по реакционната координата

Реакционните пътища на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ и ${}^{1}n\sigma^{*}$ възбудените състояния от фиг. IV.6.4b показват подълбоки минимуми. Кривата на светлото ${}^{1}n\sigma^{*}$ възбудено състояние е с енергетична бариера в началото на реакцията и показва бързо нарастване на енергията след минимума. Тя пресича кривата на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние като по този начин дава възможност за безизлъчвателно населване (вътрешна конверсия) на това електронно състояние.

Реакционният път на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние води безбариерно до конично сечение S₀/S₁, през което се извършва вътрешна конверсия до основно състояние на тавтомер С или друг тавтомер на БК. Този процес е затруднен от високата енергия на коничното сечение S₀/S₁ (6.5 eV). Тя е по-висока от вертикалните енергии на възбуждане на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ и ${}^{1}n\sigma^{*}$ възбудените състояния. Нещо повече, енергията на коничното сечение е по-висока от минимума на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние. Следователно, от енергетични съображения, дисоциацията на тавтомер С по връзката H₁₃-O₁₀ е невъзможна.

Тавтомер D. Този тавтомер на БК има три енолни ОН групи, които могат да участват в фотодисоциационни процеси. Резултатите от механизмите на дисоциация на трите О-Н връзки са представени на фиг. IV.6.5.

Както се вижда, дисоциацията на H₉-O₇ връзката (фиг. IV.6.5а) на тавтомер D може да се осъществи по реакционните пътища на двете ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудени състояния. Те водят до конични сечения S₀/S₁, през които се осъществява вътрешна конверсия на възбудените състояния до S₀. Ниско лежащото ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудено състояние показва безбариерна релаксация до основно състояние през коничното сечение S₀/S₁ (~ 5 eV). Реакционният път на второто ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудено

състояние съдържа енергетична бариера и минимум преди коничното сечение S_0/S_1 . Освен това, коничното сечение S_0/S_1 е с по-висока енергия от вертикалната енергия на възбуждане на второто ${}^1\pi\sigma^*$ възбудено състояние, което прави невъзможна вътрешната конверсия през това възбудено състояние.



Фиг. IV.6.5. Реакционни пътища на възбудените състояния за процесите на дисоциация на връзките а) H₉-O₇, б) H₁₂-O₈ и в) H₁₃-O₁₀ в тавтомер D. Плътните точки указват енергията на оптимизираната равновесна геометрия на тавтомера, а контурните точки показват адиабатните енергии на електронните състояния (без оптимизация) по реакционната координата

Реакционните пътища на ${}^{1}n\sigma^{*}$ възбудените състояния на трите механизма от фиг. IV.6.5 са високо енергетични и нямат принос към дисоциационните процеси на тавтомер D.

Дисоциационните механизми на тавтомер D по H_{12} -O₈ и H_{13} -O₁₀ връзките (фиг. IV.6.5б,в) показват безизлъчвателна релаксация на ниско лежащите ${}^{1}\pi\sigma$ възбудени състояния през конични сечения S₀/S₁. Реакционните пътища на тези възбудени състояния преминават през ниски енергетични бариери, последвани от плитки минимуми. Ако се сравнят трите дисоциационни механизма от фиг. IV.6.5 се вижда, че дисоциацията на H₉-O₇ връзката протича без енергетични затруднения. Другите два механизма се възпрепятстват от енергетични бариери на ${}^{1}\pi\sigma$ възбудените състояния. Следователно, релаксационните времена при механизмите от фиг. IV.6.56 и IV.6.58 би следвало да са по-дълги от релаксационното време на механизма от фиг. IV.6.5a.



Фиг. IV.6.6. Реакционни пътища на възбудените състояния за процесите на дисоциация на връзките а) H₁₂-O₇ и б) H₁₃-N₆ в тавтомер Е. Плътните точки указват енергията на оптимизираната равновесна геометрия на тавтомера, а контурните точки показват адиабатните енергии на електронните състояния (без оптимизация) по реакционната координата

Тавтомер Е. Тавтомер Е може да участва в два дисоциационни механизма (ако не се отчита възможността за С-Н дисоциация): дисоциация на H_{12} -O₇ и H_{13} -N₆ връзките. Тези механизми са изобразени на фиг. IV.6.6. В двата случая реакционният път на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние се пресича с реакционната крива на светлото ${}^{1}n\sigma^{*}$ възбудено състояние в конично сечение ${}^{1}\pi\sigma^{*}/{}^{1}n\sigma^{*}$. Вътрешната конверсия през това конично сечение е канал за населване на тъмното ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудено състояние от светлото ${}^{1}n\sigma^{*}$ възбудено състояние. Реакционният път на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудено състояние от светлото ${}^{1}n\sigma^{*}$ възбудено състояние. Реакционният път на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние от фиг. IV.6.6a е безбариерен, докато този на NH дисоциацията преминава през ниска енергетична бариера. Той води до конично сечение S_0/S_1 , което има повисока енергия от вертикалната енергия на възбуждане на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние. С други думи, NH дисоциацията на тавтомер Е е енергетично забранена през ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние. Реакционният път на ${}^{1}n\sigma^{*}$ възбуденото състояние на от състояние. С други думи, NH дисоциацията на тавтомер Е е енергетично забранена през ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние. С други състояние път на ${}^{1}n\sigma^{*}$ възбуденото състояние на от състояние на от състояние. С други думи, NH дисоциацията на тавтомер Е е енергетично забранена през ${}^{1}n\sigma^{*}$ възбуденото състояние. С други думи, NH дисоциацията на тавтомер Е е енергетично забранена през ${}^{1}n\sigma^{*}$ възбуденото състояние. През коничното сечение ${}^{1}n\sigma^{*}/{}^{1}n\sigma^{*}$ възбуденото състояние на от състояние на от състояние на от състояние. През коничното сечение ${}^{1}n\sigma^{*}/{}^{1}n\sigma^{*}$ възбуденото състояние на ${}^{1}n\sigma^{*}$ възбуденото състояние на от състояни
връзката на тавтомер Е. Тя се осъществява чрез вътрешна конверсия до основното състояние на тавтомер Е или друг тавтомер.



Фиг. IV.6.7. Реакционни пътища на възбудените състояния за реакцията на дисоциация на връзката H_{12} - O_7 в тавтомер F. Плътните точки указват енергията на оптимизираната равновесна геометрия на тавтомера, а контурните точки показват адиабатните енергии на електронните състояния (без оптимизация) по реакционната координата

Тавтомер F. На фиг. IV.6.7 са представени реакционните пътища на възбудените състояния на процеса на дисоциация на H_{12} - O_7 връзката в тавтомер F на БК. Механизмът на дисоциация на H_{13} - O_{10} връзката няма да бъде разглеждан тук, тъй като молекулата има симетрия C_{2V} и дисоциацията на връзката H_{13} - O_{10} води до идентични резултати като тези от фиг. IV.6.7.

Кривата на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние няма енергетична бариера, но показва плитък минимум. Тя води до конично сечение S₀/S₁, което има малко по-ниска енергия от вертикалната енергия на възбуждане на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние. Има два пътя за населване на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние: а) от ниско лежащото ${}^{1}n\sigma^{*}$ възбудено състояние в минимума на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние; б) от второто ${}^{1}n\sigma^{*}$ възбудено състояние и конично сечение ${}^{1}\pi\sigma^{*}$.

Тавтомер G. За този тавтомер са изследвани механизмите на фотодисоциация на H_{11} - O_7 , H_{12} - N_2 и H_{13} - N_6 връзките. Резултатите са представени на фиг. IV.6.8. Както се вижда, дисоциацията на H_{11} - O_7 връзката (фиг. IV.6.8a) протича през ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние без енергетична бариера. Вътрешната конверсия на това възбудено състояние до S_0 се осъществява през конично сечение S_0/S_1 . Енергията на коничното сечение е ниска (~ 4.2 eV), което предполага ултрабърза релаксация.

Реакционните пътища на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудените състояния (фиг. IV.6.8б,в) на механизмите на NH дисоциация показват енергетични бариери. Енергетичната бариера на дисоциацията по H₁₃-N₆ връзката е по-висока (~ 1 eV) от тази на H₁₂-N₂ връзката. Освен това, реакционният път на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние на фиг. IV.6.8в има минимум, докато този от фиг IV.6..8б – няма. Дисоциацията на H₁₃-N₆ връзката през ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние се възпрепятства още от високата енергия на коничното сечение S₀/S₁. Очаква се тавтомер G да се дисоциира по H₁₂-N₂ връзката.

На фиг. ПЗ8 (приложение) са представени реакционните пътища на възбудените състояния при удължаване на H_9 -C₄ връзката на тавтомер G на БК. Както се вижда, кривата на ${}^1\pi\sigma^*$ възбуденото състояние води до конично сечение S_0/S_1 , което обаче има висока енергия. Това възпрепятства безизлъчвателната релаксация на възбуденото състояние до основно състояние.



Фиг. IV.6.8. Реакционни пътища на възбудените състояния за процеса на дисоциация на връзките а) H_{11} - O_7 , б) H_{12} - N_2 и в) H_{13} - N_6 в тавтомер G. Плътните точки указват енергията на оптимизираната равновесна геометрия на тавтомера, а контурните точки показват адиабатните енергии на електронните състояния (без оптимизация) по реакционната координата

Тавтомер Н. Механизмите на ОН и NH дисоциация на тавтомер H са представени на фиг. IV.6.9. Както се вижда, дисоциацията на H_{11} -O₇ връзката протича без енергетични затруднения през ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние, докато фотодисоциацията на H_{13} -O₁₀ връзката е енергетично неизгодна през това възбудено състояние.



Фиг. IV.6.9. Реакционни пътища на възбудените състояния на реакциите на дисоциация на връзките а) H₁₃-O₁₀, б) H₁₁-O₇ и в) H₁₂-N₂ в тавтомер Н. Плътните точки указват енергията на оптимизираната равновесна геометрия на тавтомера, а контурните точки показват адиабатните енергии на електронните състояния (без оптимизация) по реакционната координата

Механизмът на NH дисоциация на тавтомер H е енергетично възпрепятстван, поради енергетичната бариера на реакционния път на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние и високата енергия на коничното сечение S₀/S₁.

Изследването на механизмите на OH и NH дисоциация на тавтомерните форми на БК доведе до следните основни изводи: a) всички реакционни пътища на $\pi\sigma$ възбудените състояния на процесите на ОН дисоциация показват плитки минимуми и водят до конични сечения S₀/S₁. Изключение правят механизмите на дисоциация на връзките H₁₁-O₇ в тавтомерите G и Н. При тях реакционните криви на възбудените състояния не съдържат енергетични бариери и предполагат ултрабърза релаксация до основно състояние; б) за тавтомерите В (H₁₂-O₈ дисоциация), С (H₁₃-O₁₀ дисоциация) и F (H₁₂-O₇ дисоциация) вертикалните енергии на възбуждане на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудените състояния са високи и населването им вероятно се извършва чрез вътрешна конверсия и конични сечения ${}^{1}\pi\pi^{*/1}\pi\sigma^{*}$. Реакционните пътища на тези състояния са също безбариерни; в) реакционните пътища на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудените състояния на процесите на NH дисоциация показват ниски енергетични бариери в началото на реакционната координата и плитки минимуми след това. Те водят до конични сечения S_0/S_1 . Ниско лежащите $\pi\sigma$ възбудени състояния на тавтомерите А, В и Е могат да бъдат населени чрез вътрешна конверсия и конични сечения ${}^{1}n\sigma^{*/1}\pi\sigma^{*}$. Последните са разположени почти в минимумите на реакционните криви; г) при тавтомерите G (H₁₃-N₆ дисоциация) и H, дисоциацията на N-H връзките през ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудените състояния е невъзможна, тъй като вертикалните енергии на възбуждане на $\pi \sigma^*$ възбудените състояния е по-ниска от енергията на коничните сечения S₀/S₁.

IV.6.3. Фототавтомерия на 2-тиобарбитуровата киселина

Съединението 2-тиобарбитурова киселина (ТБК) е производно на БК, със серен атом на втора позиция. При анализ на вибрационните спектри на ТБК, *Mendez* и сътр. [186] са установили, че в твърдо състояние това съединение съществува като два тавтомера. Поставихме си за цел да изследваме поведението на ТБК при облъчване с УВ светлина^{*} (фототавтомерията). Промяната на състава на фотохимичната смес е проследан чрез заснемане на УВ спектрите на облъчения и необлъчения разтвор и чрез регистриране на вибрационните спектри (КВг таблетки) на изходната и облъчената ТБК^{**}. Избрани отрези от експерименталните вибрационни спектри са дадени на фиг. ПЗ9 (приложение). В таблица П22 (приложение) са посочени някои вибрационни честоти на характеристичните трептения на тавтомерите на ТБК.

Равновесните геометрии на няколко тавтомера на ТБК, които биха били евентуални фотопродукти при фототавтомерията са оптимизирани на B3LYP/aug-cc-pVDZ теоретично ниво - фиг. IV.6.10. Техните вътрешни координати са дадени в таблица П23 (приложение). С изследването на тези тавтомери се обхващат всички възможни механизми на протонен пренос в ТБК, а именно С..Н..О, S..H..N, и О..Н...N.

Данните от таблица П23 показват, че всички тавтомери на ТБК са равнинни. В тавтомерите К, Е, Е1 и Е3 водородните атоми от метиленовата група са разположени симетрично под и над молекулната равнина. Така, наличието на равнина на симетрия (молекулната) улеснява класифицирането на молекулните орбитали и възбудените състояния по симетрия. Това позволи да се използва симетрия при изчисленията. Съгласно симетричните отнасяния, молекулните орбитали (избрани МО на тавтомер К са представени на фиг. П40 – приложение) са разделени по

^{*} Наситен разтвор на ТБК в ацетонитрил е облъчен за 1 час в инертна атмосфера (азот) с живачна лампа TQ 150 високо налягане. През 10 min са вземани проби за заснемане на УВ спектрите.

^{**} След прекратяване на облъчването разтворителят-ацетонитрил е отстранен от разтвора чрез продължително продухване (без нагряване) с азот.

Експериментът е проведен съвместно с д-р Румяна Бакалска (кат. Органична химия, ПУ). Експерименталните УВ и вибрационни спектри са заснети в кат. Аналитична химия и компютърна химия, ПУ.

симетрия както следва: симетрия a' – $n_o / n_N / \sigma$ -MO; симетрия a'' – π -MO. За възбудените електронни състояния: симетрия A'' - ${}^1\pi\pi^* / {}^1\sigma\sigma^* / {}^1n\sigma^*$; симетрия A'' - ${}^1n\pi^* / {}^1\sigma\pi^* / {}^1\pi\sigma^*$.

Вертикални енергии на възбуждане и експериментални УВ абсорбционни максимуми. Експерименталният УВ спектър на разтвора на ТБК в ацетонитрил показа две широки ивици при 280 nm и 228 nm. Максимумите са доста близки до тези, снети в разтворител метанол при 283 nm и 227 nm [186].



Фиг. IV.6.10. Оптимизирани структури на тавтомерите на ТБК

Вертикалните енергии на възбуждане на тавтомерите на ТБК са дадени в таблица IV.6.4 – B3LYP. В съгласие с изследванията на *Mendez* [186], теоретичните и експерименталните данни показват, че необлъченият разтвор на ТБК съдържа тавтомерите К и Е2. УВ максимумите съответстват на $\pi \rightarrow \pi^*$ електронни преходи в тези тавтомери. Също така, $n_S \rightarrow \sigma^*$ електронният преход в тавтомер К допринася за уширяване на ивицата в експерименталния спектър при 228 nm (5.443 eV).

тавтомерите н	u IDK										
		K			E						
	B3L	ВЗГАЬ вксп.		СП.		B3I	LYP	екс	сп.		
	eV	nm	eV	nm		eV	nm	eV	nm		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
${}^{1}n_{s}\pi^{*}(A'')$	3.142	395			${}^{1}n_{s}\pi^{*}(A")$	2.539	488				
${}^{1}n_{0}\pi^{*}(A'')$	4.451	279			$^{1}\pi\pi^{*}(A')$	4.373	284	4.055	306		
$^{1}\pi\pi^{*}(A')$	4.641	267	4.432	280	${}^{1}n_{0}\pi^{*}(A'')$	4.409	281				
${}^{1}n_{0}\pi^{*}(A'')$	4.882	254			${}^{1}n_{N}\pi^{*}(A'')$	4.697	264				
${}^{1}n_{S}\pi^{*}(A")$	5.246	236			${}^{1}n_{s}\pi^{*}(A'')$	4.805	258				
$^{1}\pi\pi^{*}(A')$	5.454	227	5.443	228	${}^{1}n_{s}\sigma^{*}(A')$	5.110	243	5.065	245		
${}^{1}n_{s}\sigma^{*}(A')$	5.513	225			$^{1}\pi\pi^{*}(A')$	5.142	241				
$^{1}\pi\pi^{*}(A')$	5.750	216			$^{1}\pi\pi^{*}(A')$	5.581	222				

Таблица IV.6.4. Вертикални енергии на възбуждане и УВ абсорбционни максимуми (разтвор – ацетонитрил) на тавтомерите на ТБК

(продължава)

МЕХАНИЗМИ НА БАРБИТУРОВАТА И 2-ТИОБАРБИТУРОВАТА КИСЕЛИ	HA
--	----

Таблица IV.6.4								(продъл	жение)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
${}^{1}n_{s}\pi^{*}(A'')$	5.783	214			${}^{1}n_{S}\pi^{*}(A'')$	5.686	218		
$^{1}\pi\sigma^{*}(A'')$	5.913	209			${}^{1}n_{s}\sigma^{*}(A')$	5.714	217	5.881	211
		E1				E	2		
${}^{1}n_{0}\pi^{*}(A'')$	3.713	334			${}^{1}n_{s}\pi^{*}(A'')$	3.657	339		
$^{1}\sigma\pi^{*}(A'')$	4.568	271			${}^{1}n_{s}\pi^{*}(A'')$	4.406	281		
$^{1}\pi\pi^{*}(A')$	4.930	251			$^{1}\pi\pi^{*}(A')$	4.459	278	4.432	280
${}^{1}n_{N}\pi^{*}(A'')$	4.990	248			$^{1}\pi\pi^{*}(A')$	4.788	259		
$^{1}\pi\pi^{*}(A')$	5.414	229			$^{1}\pi\sigma^{*}(A'')$	4.898	253		
$^{1}\pi\sigma^{*}(A'')$	5.543	224			${}^{1}n_{s}\sigma^{*}(A')$	4.928	252		
${}^{1}n_{0}\sigma^{*}(A')$	5.622	221			${}^{1}n_{0}\pi^{*}(A'')$	5.150	241		
${}^{1}n_{0}\pi^{*}(A'')$	5.689	218			$^{1}\pi\pi^{*}(A')$	5.272	235	5.443	228
${}^{1}n_{0}\sigma^{*}(A')$	6.233	199			${}^{1}n_{0}\pi^{*}(A'')$	5.348	231		
$^{1}\pi\sigma^{*}(A'')$	6.263	198			$^{1}n_{s}\sigma^{*}(A')$	5.494	226		
		E3				E	4		
${}^{1}n_{0}\pi^{*}(A'')$	3.430	361			${}^{1}n_{0}\pi^{*}(A'')$	4.417	281		
${}^{1}n_{N}\pi^{*}(A'')$	4.159	298			${}^{1}n_{0}\pi^{*}(A'')$	4.816	257		
$^{1}\pi\pi^{*}(A')$	4.378	283			$^{1}\pi\pi^{*}(A')$	5.020	247		
$^{1}\pi\pi^{*}(A')$	5.084	244			$^{1}\pi\sigma^{*}(A'')$	5.052	245		
${}^{1}n_{N}\pi^{*}(A")$	5.336	232			${}^{1}n_{0}\sigma^{*}(A')$	5.176	240		
${}^{1}n_{0}\pi^{*}(A'')$	5.459	227			$^{1}\pi\sigma^{*}(A'')$	5.198	239		
$^{1}\pi\sigma^{*}(A'')$	5.930	209			$^{1}\pi\sigma^{*}(A'')$	5.346	232		
${}^{1}n_{0}\sigma^{*}(A')$	5.931	209			${}^{1}n_{0}\sigma^{*}(A')$	5.355	232		
$^{1}\pi\sigma^{*}(A'')$	6.150	202			$^{1}\pi\pi^{*}(A')$	5.531	224		
$^{1}\pi\pi^{*}(A')$	6.212	200			${}^{1}n_{N}\pi^{*}(A'')$	5.562	223		

Изчислените вертикални енергии на възбуждане на ниско лежащите тъмни ${}^{1}n_{s}\pi^{*}$ възбудени състояния на тавтомерите K, E, E2 са ниски. Тъмните ${}^{1}n_{s}\pi^{*}$ възбудени състояния на всички HS тавтомери на TБК (E1, E3, E4) имат високи вертикални енергии на възбуждане. Найниско лежащото тъмно състояние в тях е от ${}^{1}n_{0}\pi^{*}$ тип. В експерименталните УВ спектри на облъчените и необлъчените разтвори на ТБК не са открити ивици, които да съответстват на тъмните състояния.

Вибрационни спектри на реактанти и фотопродукти. Експерименталният вибрационен спектър на ТБК (КВг таблетка), изследван от Mendez [186] показва наличието на два тавтомера на ТБК – К и Е2. Ивиците над 1000 ст⁻¹ на регистрирания вибрационен спектър (фиг. П39, таблица П22 – приложение) са отнесени за същите тавтомери. За тавтомер К е установена линейна корелация между експерименталните и теоретичните вибрационни честоти: $v_{exp} = 0.899v_{theor} + 136.2$ (коефициент на корелация 0.989). Това уравнение е използвано за скалиране на теоретичните честоти на останалите тавтомери. От своя страна, скалираните теоретични честоти са използвани за идентификация на реактантите и фотопродуктите.

Ивицата при 3109 cm⁻¹ е отнесена за CH₂ валентното трептене на необлъчената ТБК. ОН валентното трептене на тавтомер Е дава широка ивица в интервала 3346-3666 cm⁻¹, а асиметричните NH валентни трептения на изходните тавтомери са при 3234 cm⁻¹. Ивиците при 2926, 2894 и 2876 cm⁻¹ са отнесени за v_{as} и v_s от CH₂ групата на тавтомер К и CH валентно трептене на тавтомер E2. Характеристичните C=O валентни трептения са регистрирани при 1722 (K, v_s), 1682 (K, v_{as}) и 1699 cm⁻¹ (E2). Валентното C=S трептене на двете тавтомерни форми, налични в необлъчената ТБК, е при 1600 cm⁻¹. Трептенията при 1566 cm⁻¹ и 1165 cm⁻¹ са указание за тионни форми в твърдо състояние.

Облъчената ТБК показва широка ивица в интервала 3192 – 3086 ст⁻¹, която съответства на NH валентното трептене на тавтомер Е. Тази ивица притежава рамо в интервала 3346 – 3666 ст⁻¹, което е отнесено за OH валентното трептене на тавтомер Е. Уширението на ивиците се

дължи вероятно на водородните връзки, които тавтомер Е образува в твърдо състояние. Облъчената ТБК има ивици при 2928 и 2862 cm⁻¹, които са отнесени за асиметричните и симетричните CH₂ валентни трептения на тавтомер Е. Наличието на тези ивици е достатъчно условие за непромяната на метиленовата група при УВ облъчването на ТБК. Липсата на ивици при 2500 cm⁻¹ показва, че тиенолните тавтомери не са между фотопродуктите. Ивиците при 1708 и 1686 cm⁻¹ са отнесени за C=O и C=N валентните трептения на тавтомер Е, докато C=S валентното трептене е регистрирано при 1531 и 1156 cm⁻¹. Наличието на C-O връзка във фотопродукта следва от ивицата при 1381 cm⁻¹. Ивицата при 1273 cm⁻¹ в спектъра на необлъчена ТБК е отнесена от *Mendez* [186] за CH равнинното деформационно трептене на тавтомер К. В облъчената ТБК тази ивица е със слаб интензитет, което е указание, че тавтомер К е претърпял фототавтомеризация до тавтомер Е при облъчването с УВ светлина.

Реакционни пътища на възбудените състояния. За да се обясни PIDA механизма на ТБК са изследвани процесите на NH и OH дисоциация на тавтомерите К и Е съответно. Предполагаме, че тези процеси обясняват фототавтомерията между двете форми на ТБК, предизвикана от УВ светлината. Резултатите от релаксационното сканиране (B3LYP/aug-ccpVDZ) на двете връзки в тавтомерите К и Е са представени на фиг. IV.6.11.



Фиг. IV.6.11. Реакционни пътища на възбудените състояния на процесите на а) NH дисоциация на тавтомер К и б) OH дисоциация на тавтомер Е на ТБК. Плътните точки показват енергиите на оптимизираните равновесни геометрии на тавтомерите К (-813.101222 а.и.) и Е (-813.077473 а.и.)

Механизмът на SH дисоциация в тавтомер E1 е представен на фиг. П41 (приложение). Безбариерната релаксация на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние до конично сечение S₀/S₁ обезпечава бързата фототавтомерия на тавтомер E1 до друга форма, вероятно трикето формата.

Кривите на фиг. IV.6.11a отразяват процеса на N_1 - H_{10} дисоциация в тавтомер К. Реакционните пътища на двете светли ${}^{1}\pi\pi^*$ възбудени състояния пресичат кривите на светлото ${}^{1}n_{s}\sigma^*$ и тъмното ${}^{1}\pi\sigma^*$ възбудено състояние. Двата реакционни пътя водят до едно и също конично сечение $S_0/S_1/S_2$, като по-вероятно е фотодисоциацията на N_1 - H_{10} връзката да протича през светлото ${}^{1}n_{s}\sigma^*$, отколкото през тъмното ${}^{1}\pi\sigma^*$ възбудено състояние. Предполагаме, че механизмът

започва от второто ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние, тъй като то е почти изродено със светлото ${}^{1}n_{s}\sigma^{*}$ възбудено състояние и реакцията преминава през значително по-ниска енергетична бариера. Ако реакцията започне от първото ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние, енергетичната бариера към ${}^{1}n_{s}\sigma^{*}$ възбуденото състояние е значително по-висока. Механизмът от фиг. IV.6.11a показва, че дисоциацията на N₁-H₁₀ връзката в тавтомер К е възможна във възбудено състояние.

На фиг. IV.6.116 са представени реакционните пътища на възбудените състояния на процеса на дисоциация на O_8 - H_{10} връзката в тавтомер Е. Реакционният път на ${}^1n_S\sigma^*$ възбуденото състояние не води до конично сечение с основното състояние, а след минимума си показва нарастване на енергията. Единствено реакционният път на ${}^1\pi\sigma^*$ възбуденото състояние води до конично сечение S_0/S_1 , през което се извършва вътрешна конверсия до основно състояние на тавтомер Е или тавтомер К. Обаче, енергията на коничното сечение S_0/S_1 е висока, а минимумът на реакционния път на ${}^1\pi\sigma^*$ възбуденото състояние е дълбок. Следователно, вътрешна конверсия S_1/S_0 не би трябвало да се наблюдава в тавтомер Е. Ако се предположи, че облъчването на тавтомер К води до получаване на тавтомер Е през възбудени състояния, то обратният процес е енергетично забранен. С други думи, при продължително облъчване на ТБК ще се наблюдава акумулиране на фотопродукта – тавтомер Е. Това се потвърждава от проведения от нас експеримент.

IV.7. Реакционни механизми на гуанина

Задача на изследването е да намери конични сечения S_0/S_1 с деформиран ароматен пръстен, които да обяснят безизлъчвателната дезактивация на възбудените състояния (${}^{l}\pi\pi^{*}$) на оксо/хидрокси и N7H/N9H тавтомерите на гуанина (тяхната стабилност). То има за цел още да изучи механизмите на реакциите на ВМПП и ММПП (подпомогнати от протни молекули) в гуанина както и стабилността на водородно свързаните комплекси.

IV.7.1. Вътрешномолекулен протонен пренос в гуанина

Гуанинът е пуринова нуклеобаза с карбонилна и амино група на шеста и втора позиция в пуриновия пръстен. Тези групи определят възможността на съединението да образува четири тавтомера (амино/имино, оксо/хидрокси). Ако се вземат в предвид тавтомерите, които се получават чрез вътрешномолекулен протонен пренос в пуриновия пръстен, броят на тавтомерите значително нараства. Тавтомери от този тип са например тези, при които водороден атом е свързан за N₉ или N₇ в имидазоловия пръстен. Четири тавтомера на гуанина са изследвани на B3LYP/6-31+G(d) ниво от гледна точка на тяхната електронна структура и механизъм на кетоенолна тавтомерия. Оптимизираните им равновесни геометрии са представени на фиг. IV.7.1.



Фиг. IV.7.1. B3LYP оптимизирани равновесни геометрии на оксо/хидрокси и H(7)/H(9) тавтомерите на гуанина

Амино групата, в четирите тавтомера е разположена извън молекулната равнина: $\theta(H_{15}N_{10}H_{14}C_2)=143.3^{\circ}$ в тавтомер А; 135.2° в тавтомер В; 137.8° в тавтомер С и 145.1° в тавтомер А. Подобна конфигурация на амино групата е намерено в някои монохидратирани комплекси на гуанина [518]. Получените диедрични ъгли показват, че N₁₀ се намира в sp³-хибридно състояние.

Таблица IV.7.1. Енергии на тавтомерите в а. и.									
тавтомер	Е	E _o =E+ZPE							
Α	-542.568468	-542.568468							
В	-542.577446	-542.460539							
С	-542.576444	-542.459691							
D	-542.573126	-542.573126							

Най-ниска енергия има тавтомер В (таблица IV.7.1). Трансформациите му в тавтомерите А и С са ендотермични процеси с топлинни ефекти съответно 24 и 3 kJ.mol⁻¹. Тавтомер D се превръща в тавтомери A и C с топлинни ефекти на реакциите съответно 12 и –9 kJ.mol⁻¹. Някои вибрационни честоти на тавтомерите над 3000 cm⁻¹ са дадени в таблица П24 - приложение.

Преходните състояния на оксо-хидрокси и Н(9)-Н(7) тавтомерните превръщания са оптимизирани като седлови точки от първи род. Техните геометрии са представени на фиг. IV.7.2.



При преходните състояния ПС_{ВС} и ПС_{АD} се наблюдава миграция на H₁₃ в близост до С₈ въглеродния атом. Този ефект показва, че вероятно C₈ атомът променя хибридното си състояние (sp²→sp³) при протичане на N9H-N7H тавтомерията. Това се потвърждава също от диедричните ъгли $\theta(H_{12}C_8N_9C_4)$, които в преходните състояния ПС_{вс} и ПС_{АD} са изчислени на -165.3° и -164.7°. Следователно, вътрешномолекулният водороден пренос при H(9)-H(7) тавтомерните превръщания в гуанина протича по механизма "по връзките", а не по механизма "през пространството". По последния механизъм протичат оксо-хидрокси тавтомерните процеси.

енергетични в	бариери на тавтомерн	ите превръї	цания (k)	(mol^{-1})	6,,
	E _{ΠC}	Enp	E _{обр}	E ^o _{np}	Е ^о обр
B↔C	-542.485518	242	239	227	225
A↔D	-542.477381	239	251	225	236
A↔B	-542.511153	150	174	137	159
C↔D	-542.515082	161	152	147	139

Таблица IV.7.2. Енергии на преходните състояния ($E_{\Pi C}a.u.$) и

Енергетичните бариери на тавтомерните превръщания са дадени в таблица IV.7.2. Тавтомерните трансформации $B \leftrightarrow C$ и $A \leftrightarrow D$ имат доста високи енергетични бариери, което означава, че те протичат трудно в газова фаза. През по-ниски енергетични бариери протичат превръщанията А↔В и С↔D.

IV.7.2. Механизми на безизлъчвателна дезактивация на възбудените състояния на тавтомерите на гуанина

Вертикални енергии на възбуждане. Тавтомерите на гуанина в основно състояния са оптимизирани също на CC2/aug-cc-pVDZ ниво. Вертикалните им енергии на възбуждане са представени в таблица IV.7.3.

<u>Таблица IV.7</u>	Таблица IV.7.3. Вертикални енергии на възбуждане на тавтомерите на гуанина										
A		В		С		D					
състояние	eV	състояние	eV	състояние	eV	състояние	eV				
$^{1}\pi\pi^{*}$	4.435	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.755	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.882	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.746				
$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.042	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.064	$^{1}\pi\sigma^{*}$	4.958	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.113				
$^{1}n\pi^{*}$	5.059	$^{1}n\pi^{*}$	5.159	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.294	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.391				
$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.350	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.359	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.306	$^{1}n\pi^{*}$	5.395				
$^{1}\pi\pi^{*}$	5.593	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.460	$^{1}\pi\pi^{*}$	5.368	$^{1}\pi\sigma^{*}$	5.486				

Както се вижда от таблицата за четирите тавтомера на гуанина, S₁ е спектроскопски активното ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние. При тавтомерите A, B и D ${}^{1}n\pi^{*}$ възбуденото състояние има по-висока енергия от ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние. При тавтомер C липсва ${}^{1}n\pi^{*}$ възбудено състояние между първите пет възбудени състояния. Очевидно, ${}^{1}n\pi^{*}$ възбудените състояния в N9H тавтомерите на гуанина са високо енергетични и не участват във фотохимичните механизми на тези изомери, които ще се разглеждат по-долу.

Емисионни енергии и равновесни геометрии на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ *възбудените състояния.* Оптимизирани са равновесните геометрии на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния на тавтомерите на гуанина, които заедно с равновесните геометрии на основните състояния са представени на фиг. IV.7.3.



Фиг. IV.7.3. СС2 равновесни геометрии на електронните състояния $S_0 u^{-1} \pi \pi^*$

Както се вижда, равновесните геометрии на основните състояния са равнинни, като единствено водородните атоми от амино групата се отклоняват от молекулната равнина (в съгласие с B3LYP изчисленията). Равновесната геометрия на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние на тавтомер A е също равнинна, дори и по отношение на водородните атоми от амино групата. Налице е удължаване на връзките в пиримидиновия пръстен в сравнение с S₀. Изключение прави N₁-C₂ връзката, която се скъсява. Удължават се също N-C връзките в имидазоловия пръстен. Емисионната енергия на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние е 3.808 eV, което е понижаване с 0.627 eV в сравнение с вертикалната енергия на възбуждане.

Равновесната геометрия на ¹ $\pi\pi^*$ възбуденото състояние на тавтомер В показва силна

деформация на ароматния пръстен при пиримидиновия остатък в сравнение с S₀. Наблюдава се значително удължаване на N-C връзките в пиримидиновия пръстен. Почти се запазва дължината на връзката C₂-NH₂. Емисионната енергия е много ниска (0.206 eV), което показва, че равновесната геометрия на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние на тавтомер В лежи в минимум, разположен близо до конично сечение S₀/S₁. Тази равновесна геометрия на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние е получена при оптимизацията, въпреки равнинната геометрия на входната структура, от която тя стартира.

Сходен е случаят с равновесната геометрия на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние на тавтомер С на гуанина. Емисионната енергия на това състояние е 0.720 eV, което също предполага близост до конично сечение S₀/S₁.

За тавтомер D, оптимизацията на S_1 доведе до резултат, който е сходен с този на тавтомер A. Всички връзки в пиримидиновия пръстен се удължават. Изключение прави N_3 - C_4 връзката, която се скъсява в първо възбудено състояние.

Конични сечения. Оптимизирани са три конични сечения, на CASSCF(6,6)/6-31G* ниво, за всеки от тавтомерите B, C и D и две конични сечения за тавтомер A на гуанина. Изходено е от структури на конични сечения, които са добре известни за пиримидиновите бази на нуклеиновите киселини [203,366]. Интуицията ни насочи и към структури на конични сечения, които се получават при деформация на имидазоловия пръстен. Всички намерени геометрии на коничните сечения S₀/S₁ са представени на фиг. IV.7.4.



Фиг. IV.7.4. Конични сечения S_0/S_1 на тавтомерите на гуанина, оптимизирани на CASSCF(6,6)/6-31G* ниво

От направения литературен преглед стана ясно, че типично конично сечение S_0/S_1 на цитозина е това, при което амино групата е разположена перпендикулярно на ароматния пръстен [203]. Такова конично сечение не е намерено за тавтомер А на гуанина, въпреки опити да се оптимизира подобна структура. Коничните сечения S_0/S_1 , свързани с деформация на имидазоловите пръстени в тавтомерите са означени на фиг. IV.7.4 с долни индекси "1". Коничните сечения S_0/S_1 , които показват деформация на пиримидиновия пръстен са означени с долни индекси "2".

За да се докаже, че намерените геометрии са действителни пресечни точки на ППЕ на S₀ и

S₁, са изучени адиабатните повърхнини W₁ и W₂ в близост до коничните сечения. CASSCF адиабатните потенциали W₁ и W₂ са изчислени за 49 точки по векторите \vec{g} и \vec{h} (ϵ =0.3). Поради гъвкавостта на вълновата функция в рамките на активното пространство (6,6), само за някои конични сечения от фиг. IV.7.4 са изчислени адиабатните повърхнини W₁ и W₂. Там където това беше невъзможно адиабатните повърхнини W₁ и W₂ са построени по нормалните координати на минимумите на тавтомерите. На фиг. IV.7.6-8 те са означени с W₁^{*} и W₂^{*}, а диабатните повърхнини с V₁₁^{*} и V₂₂^{*}.

Адиабатните и диабатните ППЕ от фиг. IV.7.5-8 доказват характера на коничните сечения, т. е. пресечни точки S_0/S_1 . Освен това, адиабатните ППЕ показват посоката на реакцията след дезактивиране на възбуденото състояние S_1 през коничното сечение S_0/S_1 . Адиабатните и диабатните ППЕ на коничното сечение CI_{D2} се различават съществено от всички останали. Те са силно "нагънати". Причините може да са две: а) гъвкава вълнова функция с променливо активно пространство в областта около коничното сечение; или б) близки минимуми и максимуми на електронните състояния в областта около коничното сечение CI_{D2} .



Фиг. IV.7.5. CASSCF адиабатни и диабатни повърхнини около коничните сечения CI_{A1} и CI_{A2} на тавтомер A на гуанина



Фиг. IV.7.6

(продължава)

(продължение)



Фиг. IV.7.6. CASSCF адиабатни и диабатни повърхнини около коничните сечения CI_B, CI_{B1} и CI_{B2} на тавтомер В на гуанина



 CI_{C} CI_{C1} CI_{C2} Фиг. IV.7.7. CASSCF адиабатни и диабатни повърхнини около коничните сечения CI_{C} , CI_{C1} и CI_{C2} на тавтомер C на гуанина







Фиг. IV.7.8.

(продължава)



Фиг. IV.7.8. CASSCF адиабатни и диабатни повърхнини около коничните сечения CI_D, CI_{D1} и CI_{D2} на тавтомер D на гуанина

Реакционни пътища на възбудените състояния. С цел да се оцени възможността за дезактивация на възбудените състояния през намерените конични сечения е проведена ЛИВК с геометриите от оптимизациите на CASSCF(6,6)/6-31G* ниво. Енергиите на електронните състояния по реакционата координата (є) са изчислени на CC2/aug-cc-pVDZ ниво.



Фиг. IV.7.9. Реакционни пътища на възбудените състояния на превръщанията а) $A \rightarrow CI_{A1}$ и б) $A \rightarrow CI_{A2}$. СС2 енергията на тавтомер B^* (-541.209822 а.и.) е използвана като референтна при изчисляване на E_{rel}

Резултатите за тавтомер A са представени на фиг. IV.7.9. Както се вижда от фигура IV.7.9а, реакционният път на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние води до коничното сечение CI_{A1} през ниска енергетична бариера от 0.77 eV (74 kJ.mol⁻¹). По всяка вероятност, тази енергетична бариера е резултат от ЛИВК. Реакционните криви на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ и ${}^{1}n_{N}\pi^{*}$ възбудените състояния показват повишаване на енергията, при това те имат по-висока енергия от ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояния. Следователно, тъмните състояния нямат принос към дезактивационния механизъм,

^{*} За тавтомер В е изчислена най-ниска енергия от всички тавтомери на гуанина на CC2/aug-cc-pVDZ ниво.

който се разглежда. Трябва да се отбележи, че второто ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудено състояние и ${}^{1}n_{N}\pi^{*}$ възбуденото състояние са почти изродени по реакционната координата.

На фиг. IV.7.96 са представени реакционните пътища на възбудените състояния на превръщането А \rightarrow CI_{A2}. Видно е, че реакционният път на ${}^{1}\pi\pi$ възбуденото състояние води до конично сечение с основното състояние, което предполага безизлъчвателна дезактивация на S₁ до S₀. Коничното сечение CI_{A2} има по-висока енергия от CI_{A1}. Освен това, реакционният път на ${}^{1}\pi\pi$ възбуденото състояние показва два плитки минимума, разделени от нисък максимум. Очаква се по-трудно протичане на трансформацията А \rightarrow CI_{A2} в сравнение с А \rightarrow CI_{A1}. Въпреки това, двата механизма от фиг. IV.7.9 показват, че тавтомер А на гуанина е фотостабилен, тъй като ${}^{1}\pi\pi$ възбуденото състояние се дезактивира, безизлъчвателно (вътрешна конверсия) до основно състояние.



Фиг. IV.7.10. Реакционни пътища на електронните състояния, получени при интерполация между а) $S_0 u S_1({}^{l}\pi\pi^*) u$ б) $S_0 u S_2({}^{l}\pi\sigma^*)$. Равновесните геометрии, използвани за ЛИВК са означени с плътни точки. Реакционната координата е екстраполирана в двете посоки – $\varepsilon < 0$ и $\varepsilon > 1$. СС2 енергията на тавтомер В (-541.209822 а.и.) е използвана като референтна при изчисляване на E_{rel}

За да се проверят възможните пътища за населване на по-високо енергетичните възбудени състояния е проведена ЛИВК с оптимизираните равновесни геометрии на S₀ и ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние на тавтомер A (на CC2/aug-cc-pVDZ ниво). Резултатите са представени на фиг. IV.7.10а. Населването на ${}^{1}n_{N}\pi^{*}$ възбуденото състояние става през конично сечение с висока енергия ($\epsilon \approx -0.9$).

На фиг. IV.7.106 са представени резултатите от ЛИВК между S_0 и ${}^1\pi\sigma^*$ възбуденото състояние на тавтомер А. И при този механизъм, населването на ${}^1n_N\pi^*$ възбуденото състояние става през високо енергетично конично сечение ($\epsilon\approx$ -0.9). Както се вижда, реакционната крива на ${}^1n_N\pi^*$ възбуденото състояние пресича енергетичните криви на почти всички възбудени състояния, представени на фигурата. Това са потенциални канали за населване на тези възбудени състояния от ${}^1n_N\pi^*$ възбуденото състояние.



Фиг. IV.7.11. Реакционни пътища на възбудените състояния на превръщанията а) $B \rightarrow CI_B$, б) $B \rightarrow CI_{B1}$, и в) $B \rightarrow CI_{B2}$. СС2 енергията на тавтомер B (-541.209822 а.и.) е използвана като референтна при изчисляване на E_{rel}





Фиг. IV.7.12. Реакционни пътища на възбудените състояния на превръщанията а) $C \rightarrow CI_{C}$, б) $C \rightarrow CI_{Cl}$, и в) $C \rightarrow CI_{C2}$. CC2 енергията на тавтомер B (-541.209822 а.и.) е използвана като референтна при изчисляване на E_{rel}



Фиг. IV.7.13. Реакционни пътища на възбудените състояния на превръщанията а) $D \rightarrow CI_D$, б) $D \rightarrow CI_{DI}$, и в) $D \rightarrow CI_{D2}$. СС2 енергията на тавтомер В (-541.209822 а.и.) е използвана като референтна при изчисляване на E_{rel} . Точките X (сивите полета) са намерени чрез графично интерполиране

Реакционните пътища на възбудените състояния на деформационните механизми на тавтомер В на гуанина са представени на фиг. IV.7.11. Съгласно резултатите от фиг. IV.7.11а, вътрешната конверсия на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние през коничното сечение CI_B води до стабилизация на основното състояние на тавтомера. Реакционната крива на това възбудено състояние няма енергетична бариера, което предполага безизлъчвателна дезактивация в *fs*-времева скала. Реакционните криви на тъмните ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудено състояния показват повишаване на енергията, като първото ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудено състояние, в началото на реакционната координата, е близко по енергия до ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние.

Реакционният път на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние на превръщането В \rightarrow CI_{B1} преминава през ниска енергетична бариера от 0.39 eV (38 kJ.mol⁻¹), вероятно следствие от ЛИВК. Този реакционен път показва също, че тавтомер В на гуанина е фотостабилен.

Както се вижда от фиг IV.7.11в, енергията на коничното сечение CI_{B2} е почти равна на адиабатната енергия на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние във Франк-Кондоновата област. Реакционният път на това възбудено състояние води до коничното сечение CI_{B2} , като близо до него показва много ниска енергетична бариера. Очаква се процесите на вътрешна конверсия и флуоресценция до S₀ във Франк-Кондоновата област да са конкурентни.

Реакционните пътища на възбудените състояния на тавтомер С (фиг. IV.7.12) са сходни с тези на тавтомер В. Разликата е единствено в реакционния път на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние, което пресича кривата на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние. Това е възможност за населване на ниско лежащото ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудено състояние на този тавтомер.

Сходни резултати са получени за тавтомер D (фиг. IV.7.13). Единствено за превръщането D \rightarrow CI_{D1} е установено пресичане на реакционните пътища на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ и ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния. В останалите случаи ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние има по-висока енергия от ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние. Превръщането D \rightarrow CI_{D2} е възпрепятствано от високата енергия на коничното сечение CI_{D2}. С други думи, този процес или не протича или протича с много по-малка скорост в сравнение с тази на превръщането D \rightarrow CI_D.

Изследваните механизми показват, че безизлъчвателната дезактивация на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния на тавтомерите на гуанина се извършва чрез деформация на ароматните пръстени и конични сечения S₀/S₁. Налага се изводът, че разглежданите тавтомери на гуанина са фотостабилни. При механизмите на тавтомерите D и C са налице конични сечения ${}^{1}\pi\pi^{*}/{}^{1}\pi\sigma^{*}$, които предполагат населване на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудените състояния. Както е известно, през тези състояния се извършва NH и OH дисоциация на връзките – първият етап от PIDA механизма [1, 2].

IV.7.3. Водородно свързани комплекси на гуанина с една молекула вода / метанол

Както вече стана ясно, оксо-амино тавтомерите на гуанина имат най-ниска енергия на B3LYP/6-31+G* ниво. Водородно свързаните комплекси на тези тавтомери с една молекула вода/метанол са изучени на същото теоретично ниво. Оптимизираните им равновесни геометрии са представени на фиг. IV.7.14, а някои техни геометрични параметри са дадени в таблица П25 (приложение). Както се вижда, амино групата във всички системи не лежи в една равнина с ароматния пръстен. Това е в съгласие с предхождащи изследвания [519,520,521] и резултатите, които са получени тук на CC2 ниво. Валентният ъгъл \angle (H₁₄N₁₀H₁₅) в мономерите N9H и N7H е като този, намерен от *Leszczynski* [407] на същото теоретично ниво, но с друг базисен набор. Вижда се, че ангажирането на амино групата в междумолекулни водородни връзки с водата/метанола води до удължаване на N-H връзките й.

Структурите на комплексите с вода са изследвани подробно по-рано от други учени [142,409,406,518]. Обаче, сравнително разглеждане на водородно свързаните комплекси на гуанина с вода и други протни молекули (като алкохоли) не е известно досега. Настоящото

изследване на комплексите е сравнително по отношение на стабилността на комплексите на метанола и тези на водата.

Пирамидалната структура на амино групата в комплексите е анализирана по сумата от валентните ъгли около азотния атом (Σ AH) и нейното отклонение (δ) от 360° [518]. Ако се сравнят стойностите на Σ AH в мономерите и метанолните комплекси се вижда, че с нарастване на Σ AH, разстоянията C-NH₂ се скъсяват. Тази зависимост е илюстрирана на фиг. IV.7.15. Подобна зависимост е коментирана и представена в работата на *Chandra* и съавт. [518] за водните комплекси на гуанина, изследвани на B3LYP/6-31+G** ниво. Пирамидалният характер на амино групата е най-ясно изразен в мономерите Gua-N9H и Gua-N7H, в които разстоянието C-NH₂ е най-дълго. Значителен пирамидален характер проявява амино групата в комплексите GuaM-N7H-2 и GuaM-N9H-2 (фиг. IV.7.15). Образуването на междумолекулни водородни връзки между амино групата и протната молекула понижава пирамидалния характер на NH₂. При тези системи азотният атом N₁₀ е в sp²-хибридно състояние.



гуанина с вода/метанол



a)

б)

Фиг. IV.7.15. Зависимост на разстоянията r(C-NH₂) от *ΣАН* в метанолните комплекси



Фиг. IV.7.16. Средноаритметични честоти на трептенията $v_{as}(NH_2)$ и $v_s(NH_2)$ като функция от ΣAH в метанолните комплекси

Таблица IV.7.4. Избрани теоретични вибрационни честоти (ст⁻¹) на някои характеристични трептения в комплексите на гуанина с метанол

GuaM	-N9H-1	GuaM	-N9H-2	GuaM	-N9H-3	GuaM	-N9H-4
честота	отнасяне	честота	отнасяне	честота	отнасяне	честота	отнасяне
3552	$v_{s}NH_{2}$	3477	$\nu N_9 H_{13}$	3534	νOH	3331	$\nu N_1 H$
(0.853)	(17-15)	(0.896)	(17-13)	(1.110)	v(17-3)	(1.102)	(17-16)
3480	$\nu N_1 H$	1635	vN_3C_2	3418	$v_s NH_2$	1768	vCO
(1.214)	(17-16)	(0.159)	(18-3)	(1.088)	(18-14)	(0.464)	(17-16)
165	$v_i + \gamma$	167	$v_i + \tau CH_3$	173	γ	169	$v_i + \gamma$
(0.378)	(17-16)	(0.151)	(16-3)	(0.248)	(18-14)	(0.263)	(18-11)
(0.288)	(17-15)	(0.436)	(17-13)				
159	ν_i	163	$v_i + \gamma$	167	ν_i	166	ν_{i}
(0.393)	(17-16)	(0.396)	(17-13)	(0.479)	(17-3)	(0.664)	(17-16)
(0.530)	(17-15)			(0.341)	(18-14)	(0.497)	(18-11)
144	τCH_3	159	ν_i	161	ν_i	88	ν_i
(0.340)	(17-16)	(0.626)	(16-3)	(0.410)	(17-3)	(0.105)	(17-16)
(0.307)	(17-15)	(0.346)	(17-13)	(0.516)	(18-14)	(0.229)	(18-11)
67	$\tau CH_3 + \gamma$	62	γ	59	γ	68	γ
(0.300)	(17-16)	(0.195)	(16-3)	(0.167)	(17-3)	(0.121)	(17-16)
(0.167)	(17-15)	(0.197)	(17-13)	(0.136)	(18-14)	(0.110)	(18-11)

(продължава)

Таблица I	V.7.4					(npe	одължение)	
			Gua-N7H	тавтомер				
GuaM	-N7H-1	GuaM	-N7H-2	GuaM	-N7H-3	GuaM-N7H-4		
3553	$v_{s}NH_{2}$	3360	vN_7H	3528	νOH	3337	ν_i	
(0.885)	(17-15)	(1.076)	(17-13)	(1.066)	(17-3)	(1.079)	(17-16)	
3463	vN_1H	1577	ρH_{13}	3389	Vi	1754	vCO	
(1.246)	(17-16)	(0.619)	(17-13)	(1.108)	(18-14)	(0.483)	(17-16)	
160	$v_i + \gamma$	162	ν	165	v_{i}	168	v_i	
(0.395)	(17-16)	(0.487)	(17-13)	(0.686)	(18-14)	(0.169)	(18-11)	
(0.514)	(17-15)	(0.246)	(18-11)	(0.634)	(17-3)	(0.474)	(17-16)	
158	$v_i + \gamma$	159	$v_i + \gamma$	157	$v_i + \gamma$	165	$\gamma + \nu_i$	
(0.354)	(17-16)	(0.350)	(17-13)	(0.241)	(18-14)	(0.580)	(18-11)	
(0.282)	(17-15)	(0.473)	(18-11)	(0.197)	(17-3)	(0.473)	(17-16)	
150	vi	153	$v_i + \gamma$	77	$v_i + \gamma$	86	ν	
(0.358)	(17-16)	(0.222)	(17-13)	(0.214)	(17-3)	(0.224)	(18-11)	
(0.260)	(17-15)	(0.096)	(18-11)		. ,	(0.110)	(17-16)	
64	γ	94	$v_i + \gamma$	61	γ	68	γ	
(0.128)	(17-16)	(0.125)	(17-13)	(0.131)	(18-14)	(0.110)	(18-11)	
(0.332)	(17-15)	(0.229)	(18-11)	(0.164)	(17-3)	(0.122)	(17-16)	

В таблица IV.7.4 са дадени някои характеристични трептения (нескалирани) на димерните комплекси, както и междумолекулните трептения (v_i) по водородните връзки. Последните са намерени под 200 ст⁻¹. За комплексите GuaM-N7H-3 и GuaM-N7H-4 трептенията при 3389 и 3337 ст⁻¹ включват също междумолекулни трептения.

Mons и сътр. [53] са установили, че NH_2 асиметричните валентни трептения на тавтомерите Gua-N9H и Gua-N7H на гуанина в газова фаза са при 3503 и 3490 cm⁻¹. Изчислените тук стойности са с 165 cm⁻¹ по-големи. Валентните 7/9 NH трептения са намерени експериментално при 3497 и 3504 cm⁻¹ [53], а изчислените честоти са при 3640 и 3644 cm⁻¹. Хармоничните вибрационни честоти на оксо тавтомерите на гуанина в S₁ възбудено състояние са изчислени на BLYP ниво [410]. *Nir* е установил [143], че вибрационните честоти в S₁ възбуденото състояние са средно 10% по-високи от тези в основно състояние.

Изчисленията на BLYP/p.w.; BLYP/6-31++G**; B3LYP/6-31++G** и MP2/6-31G** нива [410,522] показват, че оксо тавтомерът Gua-N7H има най-ниска енергия. Енергетичната разлика (B3LYP/6-31++G**) между тавтомерите Gua-N9H и Gua-N7H е 2.4 kJ.mol⁻¹ [410], а изчислената тук стойност е само с 0.2 kJ mol⁻¹ по-голяма.

Доказано е, че пирамидалният характер на амино групата във водните комплекси оказва влияние върху трептенията $v_{as}(NH_2)$ и $v_s(NH_2)$ [518]. Зависимостите на средноаритметичните честоти на трептенията $v_{as}(NH_2)$ и $v_s(NH_2)$ на всички комплекси на гуанина с метанол от ΣАН са представени на фиг. IV.7.16. Те са сходни с тези, намерени за водните комплекси [518]. Линейните зависимости се нарушават за комплексите GuaM-N9H-3 и GuaM-N7H-3. Предполагаме, че това се дължи на късите водородни връзки HN-H....OH(CH₃), които са изчислени за тези комплекси.

Термодинамични функции на процесите на комплексообразуване. Термодинамичните функции на процесите на комплексообразуване в газова фаза са дадени в таблица IV.7.5. Стойностите на Δ H на процесите показват, че при образуването на комплексите от съответните мономери се отделя топлина. Стойностите на T Δ S са близки до тези на Δ H, откъдето измененията на стандартната енергия на *Gibbs* на процесите са малки. За някои процеси на водородно свързване Δ G>0, а за други Δ G<0. *Shishkin* и сътр. [409] са намерили (на MP2 ниво), че Δ G>0 за образуването на водните комплекси от мономерите при 0 К.

Енергии на свързване. Оценка на стабилността на водородно свързаните комплекси на гуанина е направена по енергиите на свързване - таблица IV.7.6.

Таблица IV.7.5. Термодинамични функции на процесите на комплексообразуване, изчислени на $B3LYP/6-31+G^*$ ниво (kJ.mol¹)

DJL11/0=J1+0	ниво (ко.то	<i>n</i>)					
комплекс	ΔH	$T\Delta S$	ΔG	комплекс	ΔH	$T\Delta S$	ΔG
GuaM-N9H-1	-32.2	-35.8	3.6	GuaW-N9H-1	-31.6	-35.0	3.4
GuaM-N9H-2	-31.2	-39.9	8.7	GuaW-N9H-2	-32.4	-40.0	7.6
GuaM-N9H-3	-31.0	-40.1	9.1	GuaW-N9H-3	-23.5	-37.8	14.3
GuaM-N9H-4	-43.8	-42.0	-1.8	GuaW-N9H-4	-44.5	-41.6	-2.9
GuaM-N7H-1	-31.0	-35.6	4.6	GuaW-N7H-1	-30.3	-35.0	4.7
GuaM-N7H-2	-48.4	-54.6	-6.2	GuaW-N7H-2	-49.4	-41.9	-7.5
GuaM-N7H-3	-37.7	-40.4	2.7	GuaW-N7H-3	-38.3	-40.4	2.1
GuaM-N7H-4	-41.5	-41.7	0.2	GuaW-N7H-4	-42.2	-41.5	-0.7

Таблица IV.7.6. Относителни енергии, BSSE и енергии на свързване на комплексите на гуанина с една молекула вода/метанол (kJ.mol¹)

комплекс	BSSE	ΔE_b	ΔE_{int}	ΔΕ	E _{rel}	комплекс	BSSE	ΔE_b	ΔE_{int}	ΔΕ	E _{rel}
GuaM-N9H-1	4.6	-38	-40	-42	18.9	GuaW-N9H-1	5.9	-35	-39	-41	21.0
GuaM-N9H-2	4.4	-36	-39	-40	19.9	GuaW-N9H-2	5.0	-37	-40	-42	19.7
GuaM-N9H-3	4.6	-35	-38	-40	20.5	GuaW-N9H-3	5.4	-29	-31	-34	28.8
GuaM-N9H-4	4.1	-50	-51	-54	7.2	GuaW-N9H-4	4.8	-51	-52	-55	7.4
GuaM-N7H-1	8.0	-37	-38	-45	17.8	GuaW-N7H-1	5.9	-34	-37	-39	19.8
GuaM-N7H-2	4.7	-54	-56	-59	0^{a}	GuaW-N7H-2	5.5	-54	-58	-60	0^{a}
GuaM-N7H-3	4.6	-42	-45	-47	11.0	GuaW-N7H-3	5.2	-43	-46	-48	11.4
GuaM-N7H-4	4.1	-47	-49	-52	7.0	GuaW-N7H-4	4.8	-48	-50	-53	7.3

Енергиите на комплексите GuaM-N7H-2 (a -658.323911 а.и.) и GuaW-N7H-2 (b -619.021830 а.и.) са взети за референтни при изчисляване на относителните енергии (E_{rel}).

Данните показват, че за три комплекса на гуанина с метанол, а именно GuaM-N7H-2, GuaM-N9H-4 и GuaM-N7H-4, абсолютните стойности на енергиите на свързване ΔE_b са над 45 kJ.mol⁻¹, т.е. тези комплекси проявяват най-висока стабилност. За комплексите с метанол стабилитетният ред изглежда:

 $\label{eq:Guadenvir} GuaM-N7H-2 > GuaM-N9H-4 > GuaM-N7H-3 > GuaM-N9H-1 > GuaM-N7H-1 > \\ > GuaM-N9H-2 > GuaM-N9H-3,$

а тези на комплексите на гуанина с вода е:

Стойностите на BSSE са доста ниски, което води до близки ΔE_b и ΔE . Единствено за комплекса GuaM-N7H-1 стойността на BSSE е почти два пъти по-голяма от останалите. Обяснение за тази разлика не успяхме да намерим.

В обобщение на това изследване трябва да се отбележи, че водородното свързване на водата и на метанола към гуанина протича конкурентно. В някои случаи се образуват постабилни комплекси с метанол, отколкото с вода. Следователно, метанолът би могъл конкурентно да измести водата от хидратирания гуанин. Установено е, че водородното свързване на водата и метанола към амино групата на гуанина води до намаляване на пирамидалния й характер.

IV.7.4. Междумолекулен протонен пренос в гуанина, подпомогнат от вода, метанол и водороден пероксид

Освен оксо тавтомерите, в изследването са включени също хидрокси формите с цел да се изследват механизмите на оксо-хидрокси тавтомерия. Електронната структура на тези комплекси е изучена на B3LYP/6-31+G(d) ниво. Оптимизираните геометрии на комплексите – минимуми GuaW/M-N7/9H-4 са илюстрирани на фиг. IV.7.14, а тези на хидрокси тавтомерите, включително на оксо тавтомерите с водороден пероксид са представени на фиг. IV.7.17.



пероксид

Стабилността на комплексите от фиг. IV.7.17 е оценена по енергиите на свързване, които заедно с термодинамичните функции на процесите на комплексообразуване са представени в таблица IV.7.7.

Таблица IV.7.7. Енергии на свързване, BSSE, и термодинамични функции на процесите на комплексообразуване на комплексите на гуанина с вода, метанол и водороден пероксид $(kJ.mol^{-1})$

комплекс	ΔE_b	ΔE_{int}	BSSE	ΔH	ΔG	$T\Delta S$
GuaW-N7H-4h	-46	-48	7	-40	3	-43
GuaW-N9H-4h	-42	-44	7	-36	6	-42
GuaM-N7H-4h	-46	-47	6	-40	3	-43
GuaM-N9H-4h	-42	-44	4	-36	-7	-29
GuaHP-N7H-4h	-42	-45	7	-38	3	-41
GuaHP-N7H-4	-47	-48	5	-41	-2	-39
GuaHP-N9H-4	-50	-51	5	-44	-4	-40
GuaHP-N9H-4h	-39	-41	7	-34	6	-40

Таблицата следва да се разглежда като продължение на таблици IV.7.5 и IV.7.6.

Както се вижда, образуването на комплексите е съпроводено с понижаване на енталпията и ентропията на системата. Стойностите на Δ H и T Δ S са близки, което показва, че образуването на комплексите от фиг. IV.7.17 се извършва със значителни стерични изменения на мономерите.

Това се отнася в най-голяма степен за протните молекули - водата, метанола и водородния пероксид. При образуването на няколко комплекса ΔG>0.

Стойностите на ΔE_b от таблици IV.7.6 и IV.7.7 показват, че N9H водните комплекси на оксо гуанина са най-нестабилни. Приблизително същата стабилност има комплексът GuaHP-N9H-4h, а хидрокси комплексите имат умерена стабилност. Стойностите на BSSE са ниски и са 8-18% от енергиите на свързване.

Нормални трептения на комплексите на гуанина. Стойностите на вибрационните честоти на междумолекулните трептения в комплексите са дадени в таблица IV.7.8.

Таблица	<i>IV.7.8</i> .	Вибрационни	честоти	(cm^{-1}) /	интензитети	$(km.mol^{-1})$	на	междумолекулните	трептения	в
комплексите на гуанина с вода/метанол/водороден пероксид										

GuaW-N7H-4h	GuaM-N7H-4h	GuaHP-N7H-4h	GuaW-N9H-4h	GuaM-N9H-4h	GuaHP-N9H-4h	Отнасяне
3464/945	3477/955	3431/1264	3474/997	3476/1030	3458/1133	vOH*, vOH
3288/559	3237/826	3306/393	3325/468	3278/719	3319/484	νOH
885/168	887/115	879/192	887/155	887/118	873/175	ρH ₁₇ , ρH ₁₆
794/234	791/84	788/14	796/69	797/78	793/11	ρH ₁₇ , ρH ₁₆
790/45	785/175	766/108	790/213	788/174	763/119	ρH_{16}
365/47	373/46	367/22	360/76	375/45	367/19	v_{int}
195/1	193/3	192/2	192/0	187/2	189/2	v_{int}
132/24	185/2	146/17	128/14	-	142/11	\mathbf{v}_{int}
GuaW-N7H-4	GuaM-N7H-4	GuaHP-N7H-4	GuaW-N9H-4	GuaM-N9H-4	GuaHP-N9H-4	
3484/681	3525/602	3435/807	3471/740	3513/649	3427/790	$\nu OH^*, \nu N_1 H$
3392/210	3349/476	3379/212	3387/182	3342/469	3362/270	$\nu N_1 H$
1761/626	1755/848	1751/866	1775/613	1770/805	1764/848	vC=O
726/181	726/50	778/79	730/193	729/85	782/100	$ ho H_{16}$
722/115	719/109	764/43	723/105	720/102	-	$ ho H_{16}$
711/5	711/37	709/2	688/3	689/8	688/6	γH_{17}
182/4	189/3	116/2	184/1	196/1	197/0	v_{int}
126/7	157/4	135/3	127/13	158/3	135/6	v_{int}

* ОН групата от молекулата вода/метанол/водороден пероксид.

Вижда се че, ОН валентните трептения на хидрокси комплексите на гуанина са смесени с ОН валентните трептения от молекулите на водата, метанола и водородния пероксид. При оксо тавтомерите последните са смесени с N_1 Н валентните трептения на гуанина. Междумолекулните валентни трептения в хидрокси комплексите са изчислени при 365 cm⁻¹ и под 200 cm⁻¹, докато при оксо комплексите те са само под 200 cm⁻¹.

Междумолекулен протонен пренос в комплексите на гуанина. Вътрешномолекулният протонен пренос на гуанина в газова фаза е изследван от други учени на различни теоретични нива [124,406,407]. Тези и нашите изследвания (таблица IV.7.2) показват, че тавтомерните превръщания протичат през високи енергетични бариери.

Таблица *IV.7.9.* Енергетични бариери и термодинамични функции на процесите на междумолекулен протонен пренос в комплексите на гуанина $(kJ.mol^{-1})$

	Епр	E_{odp}	Enpo	Еобр	ΔH	ΔG	$T\Delta S$
GuaW-N7H-4h ↔ GuaW-N7H-4	52	77	35	60	-25	-27	2
GuaW-N9H-4 ↔ GuaW-N9H-4h	72	56	56	38	17	18	-1
GuaM-N7H-4h ↔ GuaM-N7H-4	50	73	32	56	-23	-25	2
GuaM-N9H-4 ↔ GuaM-N9H-4h	69	54	51	35	15	17	-2
GuaHP-N7H-4h ↔ GuaHP-N7H-4	43	69	26	52	-26	-27	1
GuaHP-N9H-4 ↔ GuaHP-N9H-4h	62	44	46	28	18	19	-1

Данните от таблица IV.7.9 показват, че междумолекулният протонен пренос, подпомогнат

от молекули вода, метанол и водороден пероксид протича с около 100 kJ.mol⁻¹ по-ниски енергетични бариери от вътрешномолекулния протонен пренос (таблица IV.7.2). Освен това, най-голямо понижаване на енергетичните бариери е установено при реакциите на междумолекулен протонен пренос, подпомогнат от молекула водороден пероксид. Например, енергетичните бариери на реакциите в комплексите с H_2O_2 са с 7 - 10 kJ.mol⁻¹ (права реакция) и 4 – 12 kJ.mol⁻¹ (обратна реакция) по-ниски от тези на комплексите на метанола и водата. От друга страна, енергетичните бариери на реакциите на междумолекулен протонен пренос са по-ниски при метанолните комплекси, отколкото при водните.

Преходните състояния на реакциите на протонен пренос, подпомогнати от вода/метанол/водороден пероксид са представени на фиг. IV.7.18. За всяко преходно състояние е намерена една имагинерна вибрационна собствена стойност, чиято форма показва преноса на протони между двете молекули, изграждащи комплекса. По абсолютна стойност, тези имагинерни честоти са по-високи от 1000 ст⁻¹.



Фиг. IV.7.18. Преходни състояния на реакциите на междумолекулен протонен пренос в гуанина, подпомогнат от молекули вода/метанол/водороден пероксид

Изхождайки от геометриите на оптимизираните преходни състояния на комплексите на гуанина с метанол и водороден пероксид, ние проведохме SCAN изчисления в ограничена област около преходните състояния. Подобни изследвания на водните комплекси на гуанина са описани и дискутирани в лит. [407]. Като реакционни координати използвахме разстоянията $H_{17}N_1$ и $H_{16}O_{11}$, а ППЕ на основното състояние са построени по 256 точки за всеки отделен случай. Резултатите са представени на фиг. П42 (приложение).

Изследванията доведоха до следните по-важни изводи: а) най-стабилни комплекси се образуват между тавтомер С на гуанина и водата/метанола/водородния пероксид; б) комплексите на гуанина с водороден пероксид показват най-висока стабилност от тези на водата и метанола; в) междумолекулният протонен пренос, подпомогнат от малки протни молекули протича през значително по-ниски енергетични бариери от вътрешномолекулния протонен пренос в гуанина.

МЕХАНИЗМИ НА СЕРОТОНИНА

IV.8. Водородно свързани комплекси на серотонина в основно и възбудено състояние

Изследването цели да изучи дискретните взаимодействия на серотонина с молекула вода/водороден пероксид (за сравнение) и как броят на молекулите вода влияе върху стойностите на вертикалните енергии на възбуждане. То има за задача още да провери дали начинът на свързване на водата (чрез H или чрез O) оказва влияние върху енергиите на възбудените състояния и реда им на подреждане във Франк-Кондоновата област.

IV.8.1. Водородно свързани комплекси на серотонина с вода и водороден пероксид в основно състояние

5-Хидрокситриптаминът, с тривиално наименование серотонин, представлява моноаминен невромедиатор, който се синтезира в ЦНС (серотонергичните неврони). Поради наличието на хидрофилни групи (OH, NH₂ и NH) серотонинът се хидратира силно в живите организми, в които водата е основна среда.

Изучени са (на B3LYP/6-31+G(d) и HF/6-31+G(d) нива) четири комплекса на серотонина с една молекула вода и четири комплекса с една молекула водороден пероксид (за сравнение с водните комплекси). Техните равновесни геометрии (B3LYP) в основно състояние са дадени на фиг. IV.8.1.



Фиг. IV.8.1. Равновесни геометрии (B3LYP) на водородно свързаните комплекси на серотонина с вода и метанол

По отношение на заместителите при индоловия пръстен, серотонинът е конформационно подвижна система. В състава на водородно свързаните комплекси е включен най-стабилният конформер по етиламинния остатък [417]. За да се намери енергетически най-изгодния конформер по отношение на хидроксилната група, са проведени SCAN изчисления на B3LYP/6-31+G(d) ниво. Резултатът е представен на фиг. IV.8.2.

Конформационната крива е симетрична с два дълбоки минимума, в които конформерът с *анти* ориентация на ОН групата спрямо индоловия пръстен лежи. В по-плиткия минимум се намира конформерът със *син* ориентация на ОН групата. Енергетичната разлика между минимумите на двата конформера е 7.6 kJ.mol⁻¹, а взаимната трансформация на единия конформер в другия преминава през ниска енергетична бариера от 14.8 kJ.mol⁻¹.



Фиг. IV.8.2. Конформационна крива, получена при ротация по О-С връзката

Равновесни геометрии на водородно свързаните комплекси с една молекула вода/водороден пероксид. Избрани геометрични параметри на всички комплекси са дадени в таблица П26 – приложение. Във водородно свързания комплекс SER-W1 (фиг. IV.8.1) валентният ъгъл О....Н-О е 172.3°. Образуването на водородно свързания комплекс е съпроводено с незначително изменение на диедричния ъгъл $\theta(H_{11}O_{10}C_{1}C_{2})$ - с 0.3°, в сравнение с изолираната молекула серотонин. Междумолекулната водородна връзка в комплекса SER-HP1 е с 0.081 Å по-дълга от тази в комплекса SER-W1. Забелязва се слабо изменение на диедричния ъгъл $\theta(HOOH)$ - с 0.3° в молекулата на водородния пероксид при комплексообразуването до SER-HP1.

В комплексите SER-W2 и SER-HP2 се образува H-връзка между единия от водородните атоми от водата/водородния пероксид и хидроксилната група на серотонина. За този случай, H-връзка във водния комплекс е по-дълга от тази в комплекса SER-HP2. Изменението на диедричния ъгъл θ (HOOH) (с 8.3°) е доста по-голямо при образуването на този комплекс, отколкото на комплекса SER-HP1.

Комплексите SER-W3 и SER-HP3 се образуват при H-свързване на кислородния атом от водата/водородния пероксид с водородния атом H(N) от пироловия пръстен. В комплекса SER-W3 е налице по-къса водородна връзка от тази в комплекса SER-HP3, в който диедричният ъгъл θ (HOOH) е с 1.5° по-малък, отколкото в изолирана молекула водороден пероксид.

Водородно свързаните комплекси SER-W4 и SER-HP4 се образуват посредством водородни връзки между водата/водородния пероксид и амино групата на ениламинния остатък. Валетният ъгъл НОН във водата (SER-W4) и диедричният ъгъл НООН във водородния пероксид (SER-HP4) имат стойности, които са почти равни на тези в изолираните молекули.

(KJ.MOL)								
	ΔG		Δ	Н	Τz	۱S	K_p	
	1	2	1	2	1	2	1	2
SER-W1	7.4	9.3	-24.9	-21.5	-32.3	-30.8	0.0504	0.0234
SER-W2	9.7	13.7	-17.2	-14.6	-26.9	-28.3	0.0199	0.0040
SER-W3	6.6	8.2	-21.3	-18.7	-27.9	-26.9	0.0697	0.0365
SER-W4	2.7	8.8	-30.7	-22.3	-33.4	-31.1	0.3363	0.0287
SER-HP1	15.4	14.8	-18.4	-16.6	-33.8	-31.4	0.0020	0.0025
SER-HP2	10.2	13.1	-23.4	-19.9	-33.6	-33.0	0.0163	0.0051
SER-HP3	13.6	13.1	-15.7	-14.4	-29.3	-27.5	0.0041	0.0051
SER-HP4	-3.4	6.0	-37.9	-27.0	-34.5	-43.0	3.9445	0.0888

Таблица IV.8.1. Термодинамични функции на процесите на комплексообразуване (kJ.mol⁻¹)

1: B3LYP/6-31+G(d); 2: HF/6-31+G(d).

Термодинамични функции на процесите на комплексообразуване. Термодинамичните функции на процесите на комплексообразуване са дадени в таблица IV.8.1. Както се вижда почти всички комплексообразувателни процеси имат положително изменение на енергията на *Gibbs* (B3LYP). Единствено за реакцията, по която се образува комплекса SER-HP4, ΔG <0. От друга

страна, комплексообразувателните реакции са екзотермични. С други думи, те могат да протичат в газова фаза при ниска температура.

При изчисленията с отчитане на разтворителя (вода и хлороформ) по модела на *Onsager* [523,524] са намерени по-ниски енергии на комплексите в сравнение с газовата фаза – с около 0.5 - 5.1 kJ.mol⁻¹. Най-голямо понижаване на енергията в разтворители е намерено за комплексите SER-W4 и SER-HP4.

Δ	ΔE_b		ΔE_{int}		E	BSSE	
1	2	1	2	1	2	1	2
-24.55	-21.55	-32.69	-29.16	-30.74	-26.42	6.19	4.87
-18.38	-15.72	-24.01	-21.66	-22.05	-19.01	3.68	3.30
-21.06	-19.01	-28.05	-25.45	-25.94	-22.68	4.88	3.67
-32.27	-24.09	-38.52	-30.38	-37.37	-27.98	5.10	3.89
-18.63	-16.75	-25.52	-23.54	-23.44	-20.78	4.81	4.02
-23.25	19.68	-30.25	-26.92	-28.66	-24.46	5.41	4.79
-16.36	-14.71	-21.92	-20.67	-19.70	-17.84	3.34	3.13
-39.21	-27.13	-45.40	-34.83	-45.53	-33.05	6.31	5.92
	<u>Δ</u> -24.55 -18.38 -21.06 -32.27 -18.63 -23.25 -16.36 -39.21	$\begin{tabular}{ c c c c c c } \hline \Delta E_b \\ \hline 1 & 2 \\ \hline -24.55 & -21.55 \\ -18.38 & -15.72 \\ -21.06 & -19.01 \\ -32.27 & -24.09 \\ \hline -18.63 & -16.75 \\ -23.25 & 19.68 \\ -16.36 & -14.71 \\ -39.21 & -27.13 \\ \hline \end{tabular}$	$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$

Таблица IV.8.2. Енергии на свързване на водородно свързаните комплекси на серотонина с вода/водороден пероксид ($kJ.mol^{-1}$)

1: B3LYP/6-31+G(d); 2: HF/6-31+G(d).

Енергии на свързване. Енергиите на свързване на комплексите са дадени в таблица IV.8.2. Данните показват, че най-висока абсолютна стойност на ΔE_b е изчислена за комплекса SER-HP4. Следователно и в съгласие с изчислените стойности на ΔG , този комплекс е найстабилен. Между водните комплекси, системата с най-висока стабилност е SER-W4. Както се вижда, стойностите на ΔE_b и ΔE_{int} (абсолютните) са по-високи от ротационната бариера на OH групата (фиг. IV.8.2). Следователно, енергията, която се освобождава при образуването на ΔE_b (B3LYP) водородно свързаните комплекси следват следния стабилитетен ред:

SER-HP4 > SER-W4 > SER-W1 ≈ SER-HP2 ≈ SER-W3 > SER-HP1≈ SER-W2 > SER-HP3.

Малката разлика между ΔE_b и ΔE_{int} показва, че образуването на водородно свързаните комплекси е съпроводено с незначителни изменения на геометриите на мономерите. Най-малка разлика между ΔE_b и ΔE_{int} е намерена за комплексите SER-W4 и SER-HP4.

BSSE имат ниски стойности. Те са 16 - 26 % от абсолютните стойности на ΔE_b и 13 - 19 % от тази на ΔE_{int} .

6000 (67)									
серот	онин	SER-	W1	SER	R-W2	SER-	W3	SEF	R-W4
			сингле	тни състоя	ния				
$^{1}\pi\pi^{*}$	4.274	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.655	${}^{1}\pi\pi^{*}$	4.312	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.647	${}^{1}\pi\pi^{*}$	4.283
$^{1}\pi\sigma^{*}$	4.460	${}^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	4.013	$^{1}\pi\sigma^{*}$	4.494	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.896	$^{1}\pi\sigma^{*}$	4.386
$^{1}\pi\sigma^{*}$	4.510	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.222	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.552	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.226	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.546
$^{1}\pi\pi^{*}$	4.546	$^{1}\pi\sigma^{*}$	4.336	$^{1}\pi\sigma^{*}$	4.615	$^{1}\pi\sigma^{*}$	4.307	$\pi \sigma^{*}$	4.574
$^{1}\pi\pi^{*}$	4.741	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.548	$^{1}\pi\sigma^{*}$	4.761	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.501	$^{1}\pi\sigma^{*}$	4.653
			трипле	тни състоя	ния				
${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.104	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.098	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.106	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.092	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.114
${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.469	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.423	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.529	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.460	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.470
${}^{3}\pi\pi^{*}$	4.247	$^{3}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.647	${}^{3}\pi\pi^{*}$	4.277	$^{3}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.640	${}^{3}\pi\pi^{*}$	4.255
$^{3}\pi\sigma^{*}$	4.418	$^{3}\pi\sigma^{*}(CT)$	4.010	$^{3}\pi\sigma^{*}$	4.452	$^{3}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.894	$^{3}\pi\sigma^{*}$	4.350
$^{3}\pi\sigma^{*}$	4.469	$^{3}\pi\pi^{*}$	4.211	$^{3}\pi\sigma^{*}$	4.573	$^{3}\pi\pi^{*}$	4.250	$^{3}\pi\sigma^{*}$	4.532

Таблица IV.8.3. Вертикални енергии на възбуждане на серотонина и неговите водородно свързани комплекси с вода (eV)

IV.8.2. Възбудени състояния на водородно свързаните комплекси на серотонина

Равновесните геометрии на водородно свързаните комплекси на серотонина с вода са реоптимизирани на B3LYP/aug-cc-pVDZ ниво, след което са изчислени техните вертикални енергии на възбуждане. Данните са представени в таблица IV.8.3.

Прави впечатление, че във водородно свързаните комплекси се появяват синглетни СТ възбудени състояния, които за комплексите SER-W1 и SER-W3 имат най-ниска енергия. Те всички са от ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ тип. Тези състояния възникват при водородно свързване на кислородния атом от водата с протон от молекулата на серотонина. В останалите комплекси, синглетните възбудените състояния с най-ниска енергия са от ${}^{1}\pi\pi^{*}$ тип. За разлика от изолираната молекула серотонин, при комплексите SER-W1 и SER-W3 е установено слабо червено отместване на ниско лежащите ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудени състояния. Обратно, при комплексите SER-W2 и SER-W4 е налице синьо отместване. Същата зависимост е намерена за ниско лежащото триплетно ${}^{3}\pi\pi^{*}$ възбудено състояния на H-свързване на водната молекула (чрез кислородния или водороден атом) към серотонина влияе върху енергията на спектроскопски значимото ${}^{1}\pi\pi^{*}$



Фиг. IV.8.3. B3LYP (TD) а) абсорбционни и б) флуоресцентни спектри на серотонина и неговите водни комплекси SER-W2 и SER-W4 в газова фаза. При симулирането на спектрите е използвано Лоренцово уширяване на ивиците

Серотонинът и комплексите му с вода SER-W2 и SER-W4 са избрани за моделиране на техните флуоресцентни спектри. Мотивът за този избор следва от факта, че за моделиране на флуоресцентните спектри е необходима оптимизация на равновесните геометрии на спектроскопски значимите ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудени състояния. Само в тези водородно свързани комплекси първото възбудено състояние, което се оптимизира, е от ${}^{1}\pi\pi^{*}$ тип. Нашият опит показва, че оптимизацията на по-високи по енергия възбудени състояния от S₁ в повечето случаи завършва без успех. Абсорбционните и флуоресцентните спектри на трите системи (с Лоренцово уширяване) на ивиците са сравнени на фиг. IV.8.3. Както се вижда, най-интензините абсорбционни максимуми са при 273 nm. Сравнявайки флуоресцентните спектри на системите се забелязва Стоксово отместване от 11-15 nm. По-дълговълновият абсорбционен максимум в системите отговаря на най-ниско лежащото ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудено състояние от таблица IV.8.3. При него се наблюдава значително Стоксово отместване (от 36 до 43 nm), като то е по-голямо при комплексите, отколокото в изолираната молекула серотонин. Освен това, Стоксовото отместване е най-голямо при комплекса с хидратирана хидроксилна група – SER-W2.

Оптимизирани са, на B3LYP/aug-cc-pVDZ ниво, комплексите на серотонина с нарастващ брой молекули вода – до седем. Равновесните геометрии на тези системи са илюстрирани на фиг. IV.8.4.



Фиг. IV.8.4. ВЗ*L*YP равновесни геометрии на основните състояния на водородно свързаните комплекси на серотонина с п молекули вода (n=1-7)

Структурите от фиг. IV.8.4 показват, че добавянето на повече от четири молекули вода води до хидратиране на хидроксилната група на серотонина, чрез образуване на пръстен от водородно свързани молекули вода. При нарастване на молекулите вода над седем се наблюдава верижно свързване на молекулите една за друга.

Понижаването на енергиите в разтворител - вода (по модела на *Onsager*) както и енергиите на свързване на тези комплекси са дадени в таблица IV.8.4.

Данните показват, че образуването на водородни връзки между молекулите на водата в комплексите води до големи (абсолютни) стойности на енергиите на свързване. Съгласно модела на *Onsager*, енергиите на изследваните комплекси се понижават незначително при отчитане на

разтворителя - вода.

Iuomaga Ir	.0.4. 110 <i>music</i>	uoune i	ia enepe	uume o
разтворите.	л и енерги	и на	свързва	ане на
водородно	свързанит	е к	омплекси	и на
серотонина	с повече от е	гдна мо	лекула в	ода
	$\Delta E_{\text{разтворител}}$	ΔE_b	ΔE_{int}	ΔE
SER-W ₂	5	-51	-54	-56
SER-W ₃	1	-69	-73	-76
$SER-W_4$	3	-93	-114	-101
SER-W ₅	2	-112	-163	-121
$SER-W_6$	1	-115	-195	-126
SER-W ₇	1	-115	-227	-128

Таблица IV.8.4. Понижаване на енергиите в

В таблица IV.8.5 са дадени вертикалните енергии на възбуждане на водородно свързаните системи на серотонина с молекули вода (от две до седем) изчислени на B3LYP/aug-cc-pVDZ ниво

Таблица IV.8.5. Вертикални енергии на възбуждане на серотонина и на неговите водородно свързани комплекси с вода (eV)

SER-	W_2	SER-V	W_3	SER-	W_4	SER-	W_5	SER-	W_6	SER-V	W_7
				син	глетни с	състояния					
$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.648	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.490	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.663	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.633	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.676	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.625
$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.997	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.508	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.930	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.904	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.969	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.920
$^{1}\pi\pi^{*}$	4.232	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.759	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	4.132	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	4.094	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	4.041	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.936
$^{1}\pi\pi^{*}$	4.385	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.828	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.248	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.245	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.244	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.219
$^{1}\pi\pi^{*}$	4.414	$^{1}\pi\pi^{*}$	4.242	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	4.405	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	4.368	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	4.340	$^{1}\pi\sigma^{*}(CT)$	4.240
				три	плетни о	състояния					
${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.107	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.095	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.097	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.095	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.089	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.083
${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.425	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.422	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.496	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.498	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.536	${}^{3}\pi\pi^{*}$	3.501
$^{3}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.640	$^{3}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.484	$^{3}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.656	$^{3}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.626	$^{3}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.669	$^{3}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.617
$^{3}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.993	$^{3}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.502	$^{3}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.929	$^{3}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.903	$^{3}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.968	$^{3}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.919
${}^{3}\pi\pi^{*}$	4.219	$^{3}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.758	$^{3}\pi\sigma^{*}(CT)$	4.112	$^{3}\pi\sigma^{*}(CT)$	4.084	$^{3}\pi\sigma^{*}(CT)$	4.032	$^{3}\pi\sigma^{*}(CT)$	3.930

Ако се сравнят вертикалните енергии на възбуждане на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния се вижда, че с нарастване на броя на водородно свързаните молекули вода до четири се наблюдава слабо синьо отместване на позициите на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудените състояния. При последователно прибавяне на петата, шестата и седмата молекула вода, ¹ππ^{*} възбудените състояния претърпяват слабо червено отместване.

В обобщение на това изследване се налагат следните по-важни изводи: а) от гледна точка на енергиите на свързване, най-стабилни комплекси се образуват при водородно свързване на азотния атом от амино групата на серотонина и водороден атом от протната молекула; б) енергетичният ред на светлите и тъмните възбудени състояния на монохидратираните комплекси зависи от начина на H-свързване на протната молекула към серотонина. Възбудените ${}^{I}\pi\pi^{*}$ състояния имат най-ниска енергия, ако комплексът е образуван чрез междумолекулни водородни връзки от типа серотонин....НОН. В другите комплекси първото възбудено състояние е тъмно; в) ако се добавят повече от четири молекули вода, то те се "акумулират" предимно до хидроксилната група на серотонина. Това предизвиква батохромен ефект на спектроскопски значимите ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбудени състояния.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящата дисертация са обобщени резултатите от теоретичните изследвания на механизмите на протонен пренос и релаксация на възбудените състояния на β-дикарбонилни и ароматни биоорганични съединия и техни аналози/изомери, всички съдържащи хетероатом в пръстена.

Изследвани са:

- механизмите на вътрешномолекулен протонен пренос в β-дикарбонилите (кето-енолна тавтомерия) и вътрешно- и междумолекулен протонен пренос (във водородно свързаните комплекси) в нуклеобазите;
- реакционните пътища на възбудените състояния на нуклеобазите при деформация на ароматните пръстени чрез усукване около двойните връзки в тях. Намерени са дезактивационни пътища, които обясняват вътрешната конверсия на възбудените състояния на биоорганичните съединения до основно състояние;
- механизмите на фотоциклодимеризация при някои β-дикарбонили и пиримидини до получаване на циклобутанови и оксетанови циклодимери;
- механизмите на фотодисоциация на N-H/O(S)-Н връзките в β-дикарбонилите и пиримидините – първият етап на PIDA механизма. Установено е, че реакционните пътища на ¹πσ* възбудените състояния водят до конични сечения S₀/S₁.

Изследваните механизми показват, че биоорганичните съединения с ароматен хетеропръстен са фотостабилни, а техните аналози/изомери са нестабилни на облъчване с УВ светлина. Очевидно природата не случайно е "подбрала" тези съединения, за да "гарантира" нормалното протичане на биохимичните процеси, в които те участват.

Основните резултати и изводи могат да бъдат обобщени както следва:

1. Проведените изследвания, на B3LYP ниво, на енолните тавтомери на (тио)малоналдехида и ацетилацетона показаха, че всички ротационни превръщания, които се извършват чрез ротация около C=C връзката имат високи енергетични бариери. Ротациите, свързани с разкъсване на вътрешномолекулната водородна връзка в енолната форма на ацетилацетона понижават значително енергетичните си бариери в разтворител ацетонитрил (IPCM). Кето-енолната тавтомерия в 3-оксопропаноил халогенидите и β-цистеаминилмалоновата киселина протича през високи енергетични бариери. Отчитането на влиянието на средата (по IPCM модела) не води до съществена промяна на височината им. Изследванията показаха, че най-висока стойност на енергията на *цис-транс* изомеризация при кето-енолното превръщане има малоналдехидът, последван от 3-оксопропаноил флуорида.

2. DFT изследванията на реакциите на вътрешномолекулен протонен пренос в нуклеобазите и барбитуровата киселина в основно състояние показаха, че те протичат през високи енергетични бариери в газова фаза. Реакциите на междумолекулен протонен пренос във водородно свързаните комплекси на изследваните нуклеобази преминават през значително по-ниски енергетични бариери. При тях водородно свързаните протни молекули променят механизма на реакциите и ускоряват тавтомерните превръщания. Включването на втора протна молекула в състава на комплексите води до слабо понижаване на енергетичните бариери на тавтомерните процеси.

3. Стабилността на водородно свързаните комплекси на нуклеобазите с протни молекули – вода, метанол и водороден пероксид (при гуанина и серотонина) е оценена по изчислените енергии на свързване. Предложени са стабилитетни редове. От пиримидиновите бази, единствено при тимина е установена безбариерна релаксация на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние при деформация на ароматния пръстен в неговия водородно свързан комплекс с вода. Установено е, че солватацията на кето формата на ацетилацетона предизвиква синьо отместване на ниско лежащите синглетни и триплетни п π^{*} възбудени състояния. За енолната форма е намерено червено отместване на синглетните и триплетните $\pi\pi^{*}$ възбудени състояния. При серотонина, най-стабилни комплекси се образуват между азотния атом от амино групата и водороден атом от протната молекула (например водата).

4. Намерени са реакционни пътища на възбудените състояния (на СС2 ниво), които обясняват разкъсването на вътрешномолекулната водородна връзка в енолната форма на ацетилацетона при облъчване с УВ светлина. Посочен е механизмът, който обяснява получаването на фотопродукта - ротамер С през ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние и ротация около С=С връзката. За две ротации около тази връзка са намерени конични сечения S₀/S₁, през които се извършва вътрешна конверсия до стабилните равнинни ротамери на ацетилацетона.

5. Резултатите от B3LYP изчисленията показаха, че малоналдехидът циклодимеризира до *трансанти* циклодимер през ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние. Фотореакцията протича през конично сечение S₀/S₁, което е доказано чрез анализ на адиабатните повърхнини. Опитите да се намерят други циклодимери и конични сечения не дадоха резултат. Две стиковани молекули урацил фотоциклодимеризират през съответните конични сечения S₀/S₁ до циклобутанови и оксенатови структури. Изчисленията на CASPT2(12,12) ниво показват, че тези фотопроцеси се извършват безбариерно през реакционните пътища на ${}^{1}\pi\pi^{*}$ възбуденото състояние на оксетановия циклодимер (във Франк-Кондоновата област), разрушаването му през същото възбудено състояние е енергетически невъзможно.

6. Реакциите на деформация на ароматните пръстени на нуклеобазите през възбудените състояния водят до конични сечения S_0/S_1 , чиито структури са разположени най-често в пресечните точки на ППЕ на основните и ${}^1\pi\pi^*$ електронните състояния. При реакцията на деформация на 4-пиримидинона (аналог на урацила) по C=C връзката е намерена значителна енергетична бариера на реакционния път на ${}^1\pi\pi^*$ възбуденото състояние. Тази бариера възпрепятства релаксацията на ${}^1\pi\pi^*$ възбуденото състояние. Тази бариера възпрепятства релаксацията на ${}^1\pi\pi^*$ възбуденото състояние. Те обясняват ниските флуоресцентни квантови добиви на съединенията и ултрабързата дезактивация на възбудените състояния до основното състояние. Също така е установено, че конформационните трансформации в (дезокси)уридина се извършват по-лесно във възбудено състояние, отколкото в основно.

7. Изследваните механизми на NH дисоциация на цитозина и изоцитозина показаха, че последният фототавтомеризира до хидрокси тавтомера през ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбуденото състояние, докато цитозинът е фотостабилен. Подобен е случаят при урацила и 4-пиримидинона (последният тавтомеризира до хидрокси тавтомер, докато урацилът не се променя при УВ облъчване). Всички реакционни пътища на ${}^{1}\pi\sigma^{*}$ възбудените състояния на процесите на ОН дисоциация на тавтомерите на БК показват плитки минимуми и водят до конични сечения S₀/S₁. Изключение правят механизмите на дисоциация на връзките H₁₁-O₇ в тавтомерите G и H. При тях се очаква *fs*-

релаксация до основно състояние. Изследването показва, в съгласие с експеримента, че триоксо формата на барбитуровата киселина е фотостабилна.

приложение



Схема П1. Възможни фотореакции на базите на нуклеиновите киселини при облъчване с УВ светлина с различна дължина на вълната. Схемата е съгласно Cadet [241]



Схема П2. Хидратация на цитозина при облъчване с УВ светлина [256]
	газова	фаза [36,37]	инертна мат	рица [<mark>36</mark>]	изчислени	ия [<mark>36</mark>], LSD
	cm ⁻¹	отнасяне	аргон	ксенон	cm ⁻¹	отнасяне
енол	3020	$\nu(CH_3)$	3012	3009	-	v(CH ₃)
	2960	ν (C-H ₈)	2974	2963	3148	ν (C-H ₈)
	2750	ν(O-H)	-	-	2626	ν(O-H)
	1623	ν (C=O)	1635	1634	1641	v(C=C)
	1623	$v(C=C)+\delta(C-H_8)$	1616	1610	1595	ν(C=O)+ δ(O-H)
	1460	δ(О-Н)	1462	1459	1445	$v(C-O) + v(\tilde{N}-C)$
	1432	δ_{acum} (CH ₃)+	1432	1426	-	δ_{acum} (CH ₃)
		v(C=O)				
	1368	δ _{сим} (CH ₃)	1360	1354	-	$\delta_{\text{сим}}$ (CH ₃)
	-		1282	1288	1334	$v(C-O) + v(\tilde{N}=O)$
	1250	v(C-C)+v(C=C)	1251	1247	1260	$\delta(O-H) + \nu(\tilde{N}=O)$
	1170	δ(C-H ₈)	1172	1170	1131	δ(C-H ₈)
	995	$\rho(CH_3)$	1018	1016	-	$\rho(CH_3)$
	-		1005	995	958	пръст. деф.
	945	γ(O-H)	958	943	1001	γ(O-H)
	908/810	$v(C-CH_3)$	921	909	892	v(C-CH ₃)
	760	$\gamma(C-H_8)$	764	774	783	$\gamma(C-H_8)$
кетон						
	1727	ν _{сим} (С=О)	-	1735		
	1707	ν _{асим} (С=О)	-	1721		
	1360	$δ_{cum}(CH_3)$	1371	1369		
	1300	$\gamma(CH_2)$	-	1301		

* В литература [36] липсват данни за изчислени вибрационни спектри на дикето формата.

Таблица П2. Отнасяне на ивиците от Раман спектърс	а на БК.	[54	1
--	----------	-----	---

		,	1		
cm ⁻¹	отнасяне	cm ⁻¹	OTH.	cm ⁻¹	отнасяне
3205 m	vNH	1705 m		1201 w	vпръстен vCH
3100 m	vNH	1697 sh	$vC_2 = O$	1043 vw	vпръстен vCC
3000 ms		1690 sh		957 vw	ипръстен vCC
2976 sh		1459 vw	ипръстен vCH	665 vs	деформиран пръстен
2883 s	$\nu_a CH_2$	1428 w	ипръстен vCH	657 m	δСО деформация
2921 m	$\nu_a CH_2$	1389 w	СН ₂ завъртане	642 vw	уСО деформация
1760 sh		1369 w	δNH деформация	508 w	бпръстендеформация
1734 s	$v_aC_{4,6}=O$	1349 w	δNH деформация	477 w	δ пръстен деформация
1719 m	$v_a C_{4,6} = O$	1249 w	ипръстен vCH	403 vw	δСО деформация

Cъкращения: s = силен; m = среден; w = слабо; v = много; sh = рамо

Таблица ПЗ. Стойности на *pK*_a на тимина, урацила, цитозина и гуанина при 25°С и в присъствие на KNO₃ [304]

органичен разтворител	ω%		pl	Ka	
		G	Т	U	С
метанол	0	9.21±0.02	9.79±0.02	9.55±0.02	4.72±0.02
	20	8.99±0.01	9.89 ± 0.02	9.59±0.02	4.56±0.02
	50	8.92±0.02	10.07 ± 0.02	9.64±0.02	4.42 ± 0.02
етанол	20	9.36±0.01	9.90 ± 0.02	9.69 ± 0.02	4.57±0.02
	50	9.56±0.03	10.08 ± 0.02	9.84±0.03	4.18±0.03
ацетон	20	9.44±0.02	10.01 ± 0.02	9.88±0.02	4.96±0.01
	50	9.75±0.03	10.34 ± 0.03	10.37 ± 0.03	5.33±0.03
DMSO	20	9.59±0.02	10.03 ± 0.02	9.76±0.03	4.90±0.02
	50	10.15 ± 0.04	10.40 ± 0.04	10.10 ± 0.04	5.18±0.04
диоксан	20	9.44±0.03	-	10.10 ± 0.02	4.95±0.03
	50	10.68 ± 0.04	-	10.54 ± 0.04	5.26±0.03

ω % - масови проценти на органичния разтворител; (100%- ω %) – масови проценти на водните разтвори на базите.

Таблица П4. Имагинерни честоти (ст⁻¹) на преходните състояния на ротациите на малоналдехида и някои междуядрени разстояния (Å)

ротация	HF/6-311G**			BI	YP/6-3110]**	B3LYP/D95**		
	IF	C_3H_6	ОН	IF	$C_3 \ldots H_6$	ОН	IF	$C_3 \ldots H_6$	ОН
A↔B	-397	2.9061	3.2000	-600	2.9369	3.1560	-552	2.9433	3.1982
A↔C	-589	2.3567	3.3668	-1359	2.3636	3.7127	-1434	2.3289	3.5874
A↔E	-172	2.5112	3.1148	-248	2.5290	3.0929	-227	2.5236	3.0890
C↔D	-431	2.7793	4.6187	-597	2.8580	4.7322	-545	2.8395	4.7038
E↔F	-837	2.3310	4.3361	-1385	2.3622	4.3063	-1671	2.3283	4.3427
E↔G	-240	2.7595	4.2548	-527	2.8547	4.4291	-481	2.8412	4.3998
G↔H	-1206	3.1717	5.2668	-1722	3.2062	5.3545	-2688	3.2026	5.3554
F↔H	-397	2.7939	5.0831	-566	2.8618	5.1926	-509	2.8500	5.1733

Таблица П5. Структурни параметри на Е-ротамерите на тиомалоналдехида

	A(E)		B(E)	C(E)		D(E)	
параметър	1	2	1	2	1	2	1	2
R(1,2)	1.641	1.650	1.620	1.633	1.626	1.631	1.628	1.633
R(2,3)	1.427	1.425	1.449	1.447	1.446	1.452	1.445	1.450
R(3,4)	1.352	1.372	1.335	1.355	1.337	1.352	1.333	1.350
R(4,5)	1.299	1.316	1.320	1.344	1.320	1.343	1.325	1.348
R(5,6)	0.956	0.999	0.940	0.961	0.943	0.964	0.940	0.960
A(1,2,3)	128.8	127.1	130.5	128.8	129.2	128.1	129.3	128.2
A(2,3,4)	125.5	124.0	128.8	128.3	122.9	123.1	122.5	122.7
A(3,4,5)	128.0	125.9	125.7	124.2	126.0	126.2	122.0	121.5
A(4,5,6)	110.9	106.3	111.0	107.6	111.4	108.0	111.2	108.1
D(1,2,3,4)	0.0	0.0	8.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
D(2,3,4,5)	0.0	0.0	0.0	1.2	180.0	180.0	180.0	179.9
D(3,4,5,6)	0.0	0.0	180.0	180.0	1.2	0.0	180.0	180.0
<u> </u>	E(E)	F(E)	G(E)	H((E)
R(1,2)	1.618	1.630	1.620	1.629	1.618	1.630	1.620	1.630
R(2,3)	1.442	1.439	1.440	1.440	1.446	1.442	1.440	1.439
R(3,4)	1.337	1.358	1.334	1.353	1.331	1.352	1.331	1.351
R(4,5)	1.326	1.345	1.323	1.345	1.334	1.354	1.329	1.350
R(5,6)	0.941	0.964	0.943	0.964	0.939	0.959	0.940	0.960
A(1,2,3)	126.0	125.1	126.2	125.1	125.4	124.3	126.3	125.3
A(2,3,4)	125.0	124.8	120.3	120.7	123.0	123.3	119.9	120.3
A(3,4,5)	129.0	128.0	126.6	126.7	123.5	122.3	122.4	121.9
A(4,5,6)	112.5	108.5	111.3	107.9	111.2	108.2	111.4	108.4
D(1,2,3,4)	180.0	180.0	180.0	179.9	180.0	180.0	179.9	180.0
D(2,3,4,5)	0.0	0.0	179.9	180.0	0.0	0.0	180.0	180.0
D(3,4,5,6)	1.2	0.0	0.0	0.0	180.0	179.9	180.0	179.9

1: B3LYP/6-311G(d,p); 2: MP2/6-311G(d,p).

Таблица П6. Структурни параметри на Т-ротамерите на тиомалоналдехида

	A(T)	B(T)		C(T)		D(T)	
параметър	a	б	a	б	a	б	a	б
1	2	3	4	5	6	7	8	9
R(1,2)	1.190	1.228	1.187	1.224	1.185	1.218	1.186	1.218
R(2,3)	1.473	1.461	1.473	1.463	1.481	1.478	1.481	1.477
R(3,4)	1.331	1.359	1.328	1.355	1.324	1.348	1.324	1.348
R(4,5)	1.744	1.729	1.754	1.740	1.748	1.736	1.754	1.741
R(5,6)	1.328	1.341	1.331	1.338	1.331	1.337	1.328	1.333
A(1,2,3)	126.1	125.8	124.4	123.2	124.8	124.5	124.8	124.4
A(2,3,4)	126.6	125.8	124.2	122.2	120.1	119.8	120.1	119.4
A(3,4,5)	131.2	129.3	126.8	126.2	128.3	128.4	124.1	124.0
A(4,5,6)	98.5	94.6	95.2	93.8	98.3	96.4	97.3	96.0

1	2	3	4	5	6	7	8	9
D(1,2,3,4)	0.0	8.5	8.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
D(2,3,4,5)	0.0	0.0	8.5	0.0	180.0	180.0	180.0	180.0
D(3,4,5,6)	0.0	8.5	179.9	180.0	0.0	8.5	180.0	179.9
	E(T)	F(T)	G(T)	H(T)	
R(1,2)	1.184	1.219	1.184	1.217	1.184	1.219	1.183	1.217
R(2,3)	1.475	1.466	1.477	1.468	1.477	1.468	1.474	1.468
R(3,4)	1.326	1.353	1.323	1.349	1.324	1.350	1.323	1.348
R(4,5)	1.760	1.747	1.752	1.739	1.768	1.756	1.758	1.745
R(5,6)	1.327	1.333	1.330	1.336	1.328	1.333	1.328	1.333
A(1,2,3)	122.7	123.0	124.0	124.1	122.9	123.3	124.1	124.3
A(2,3,4)	127.0	126.6	120.3	119.7	125.1	124.4	120.2	119.5
A(3,4,5)	132.5	131.8	128.2	128.3	126.4	125.7	123.9	123.9
A(4,5,6)	100.4	98.1	98.0	96.1	96.5	95.0	97.3	96.0
D(1,2,3,4)	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	179.9	180.0
D(2,3,4,5)	0.0	0.0	179.9	180.0	8.5	0.0	180.0	180.0
D(3,4,5,6)	8.5	8.5	8.5	0.0	180.0	179.9	180.0	180.0

a : B3LYP/6-311G(d,p); **6** : MP2/6-311G(d,p).

Таблица П7. Относителни енергии (E) и ZP коригирани енергии ($E^{\circ}=E+ZPE$) на 3-оксопропаноил халогенидите ($kJ.mol^{-1}$)

			Е			E°=E+ZPE				
-	X=H	X=F	X=Cl	X=Br	X=I	X=H	X=F	X=Cl	X=Br	X=I
E-X	0^{a}	0^{6}	0в	0 ^г	0 ^д	0^{e}	0^{*}	0 ³	0 ^и	0 ^ĸ
K-X	73	62	60	60	60	64	54	52	52	52
<i>цис-</i> К-Х	88	73	68	68	67	78	65	60	60	59
K-E-X	320	316	310	310	308	301	297	291	291	289

^{*a*}-265.702185 а.и.; ^{*b*}-364.417786 а.и.; ^{*e*}-723.220724 а.и.; ^{*г*}-2827.153110 а.и.; ^{*d*}-7155.743552 а.и.; ^{*e*}-265.633421 а.и.; ^{*ж*}-364.356318 а.и.; ^{*s*}-723.161060 а.и.; ^{*u*}-2827.093909 а.и.; ^{*к*}-7155.684880 а.и.

Таблица П8. Теоретични вибрационни честоти (cm^{-1}) и интензитети $(kM.mol^{-1})$ на тавтомерните форми на β -цистеаминилмалоновата киселина

енолна	форма	дикето	форма	експ.	отнасяне
6-31++G(d)	6-31+G(d)	6-31++G(d)	6-31+G(d)	-	
3696/105	3695/107	3678/67	3678/67	-	vOH ^{COOH}
3569/2	3571/3	3564/2	3567/2	-	$v_{as}NH_2$
3484/ 0	3485/0	3481/0	3483/0	-	$v_{s}NH_{2}$
3252/1	3252/1	-	-	-	$v_{s}C(3)H$
3159/2	3160/1	3149/2	3149/2	-	$v_{as}CH_2$
3096/14	3096/15	3091/20	3091/20	-	v _s CH ₂
-	-	3073/1	3072/1	-	$v_s C(\alpha) H_2$
3073/461	3073/460	-	-	2800^{6}	vOH
3062/39	3063/38	3064/23	3065/23	-	$v_{as}CH_2$
3004/ 50	3003/49	3014/38	3014/38	-	$v_{s}CH_{2}$
-	-	1765/244	1765/246	-	vC=O
1696/47	1698/47	1698/ 54	1699/ 57	-	δNH_2
1691/300	1691/303	1828/260	1829/259	1634 ^{a)}	$vC=O, vC=C^{ehon}$
1614/779	1614/ 783	-	-	-	vC=Сенол
1525/5	1525/5	1526/5	1526/5	-	δCH_2
1484/281	1485/283	-		-	vC(2)-C(3)
-	-	1471/22	1471/21	-	$\delta C(\alpha) H_2$
1467/14	1468/15	1459/16	1460/16	-	δCH ₂
1429/27	1429/ 27	1432/16	1432/16	-	ωCH_2
1401/3	1402/3	-	-	1426 ⁶⁾	vC-O ^{енол}

а) Експерименталните вибрационни честоти са на ацетилацетона в матрица [36]; и б) в газова фаза [456].

Таблица П9. Относителни енергии на ротамерите A и B на ацетилацетона и преходното състояние на превръщането $A \leftrightarrow B$ на изолирани молекули и молекули в хлороформ и ацетонитрил (IPCM модела, HF/6-31G**, kJ.mol¹)

	E _{rel}						
	газова фаза	CHCl ₃	CH ₃ CN				
ротамер А	25	7	0				
ротамер В	88	48	30				
ΠC _{AB}	100	65	51				

Енергията на конформер A в ацетонитрил (-343.752157 а.и.) е приета за референтна.

Таблица П10. Изчислени и експериментални вибрационни честоти (ст⁻¹) на водородно свързаните комплекси на ацетилацетона с една молекула метанол

ицетилицет		лекула метапол					
K6O	експ.	отнасяне	E1H	E5H	E8O	експ.	отнасяне
3648 /548	3415 /0.45	ν (OH _{meth})	3680 /616	3771 /325	3853 /25	3415 /0.45	$\nu(OH_{meth})$
3176 /6	-	$v_{\rm as}({\rm CH}_3)$	3245 /2	3246 /1	3246 /6	-	v(CH)
3172 /8	-	$v_{\rm as}({\rm CH}_3)$	3169 /10	3267 /7	3169 /0	-	$\nu_{\rm as}({\rm CH}_3)$
3163 /7	-	$v_{\rm as}({\rm CH_2})$	3164 /3	3163 /12	3156/18	-	$v_{\rm as}({\rm CH}_3)$
3119 /5	-	$v_{\rm as}({\rm CH}_3)$	3127 /11	3133 /9	3131 /8	-	$v_{\rm as}({\rm CH}_3)$
3118 /44	-	$v_{as}(CH_{3,meth})$	3126 /7	3122 /6	3117 /9	-	$v_{\rm as}({\rm CH}_3)$
3106 /10	-	$v_{\rm as}({\rm CH}_3)$	3113 /54	3121 /46	3140 /28	-	$v_{\rm as}({\rm CH}_{3,{\rm meth}})$
3082 /5	-	$v_{\rm s}({\rm CH_2})$	3058 /7	3056 /2	3056 /180	-	$v_{\rm s}({\rm CH}_3)$
3055 /71	-	$v_{\rm as}(\rm CH_{3,meth})$	3051 /5	3053 /5	3051/12	-	$\nu_{\rm s}({\rm CH}_3)$
3048 /4	-	$v_{\rm s}({\rm CH}_3)$	3041 /82	3051 /75	3074 /58	-	$v_{\rm as}(\rm CH_{3,meth})$
3038 /10	-	$\nu_{\rm s}({\rm CH}_3)$	2989 /87	2996 /80	3012 /76	2945 /0.40	$v_{\rm s}({\rm CH}_{3,{\rm meth}})$
2998 /102	2945 /0.40	$\nu_{\rm s}({\rm CH}_{3,{\rm meth}})$	2913 /476	2598 /583	2784 /425	-	v(OH)
1798 /74	1728 /0.59	$v_{\rm s}({\rm C=O})$	1672 /525	1687 /577	1677 /538	-	ν (C=C)
1762 /364	1708 /0.59	$v_{as}(C=O)$	1636 /214	1658 /121	1654 /122	1621 /0.81	ν (C=O)
1509 /2	-	$\delta(CH_{3,meth})$	1509 /82	1508 /123	1514 /126	-	δ (C-C)+
							δ (CH ₃ +CH _{3,meth})
1488 /18	-	δ (CH ₃ +CH _{3,meth})	1489 /12	1489 /9	1488 /4	-	δ (CH ₃ +CH _{3,meth})
1486 /3	-	$\delta(CH_{3,meth})$	1486 /1	1507 /20	1504 /17	-	$\delta(CH_{3,meth})$
1479 /4	-	δ (CH ₂ +CH ₃)	1481 /14	1487 /0	1486 /8	-	δ (CH ₃ +CH _{3,meth})
1470 /34	-	δ (CH ₂ +CH ₃)	1473 /35	1479 /46	1481 /14	-	δ (CH ₃)
1464 /36	-	δ(CH ₃)	1467 /12	1475 /40	1478 /6	-	δ (CH ₃)
1460 /6	-	δ (CH ₂ +CH ₃)	1462 /89	1467 /14	1471 /14	-	$\delta(CH_3)$
1431 /117	-	δ (CH ₂ +CH ₃	1433 /72	1461 /71	1467 /110	-	$\delta(CH_3) + \rho(H_{16})$
		$+CH_{3,meth}$)					
1398 /38	-	$\delta(CH_3) + \nu(C-CH_3)$	1410/34	1415 /6	1411 /6	-	δ(CH ₃)+ ν(C-C)
1391 /82	-	$\delta(CH_3) + \nu(C-CH_3)$	1399 /35	1393 /35	1391 /41	-	δ(CH ₃)+ ν(C-CH ₃)
1301 /66	-	ν (C-C) + γ (H ₈)	1378 /204	1341 /121	1370 /154	1362 /0.62	$v_{as}(C=C+C-O)+$
		. ,,					v(C=O)
1258 /123	1172 /0.31	ν (C-C) + ω (CH ₂)	1290 /99	1295 /108	1287 /101	1172 /0.31	$v_{\rm s}({\rm C-CH_3})$
1194 /110	1158 /0.33	и(C-CH ₃)	1195 /10	1191/15	1203 /16	1158 /0.33	$\rho(H_8) + \nu(C-CH_3)$
1166 /0	-	$\rho(CH_{3.meth})$	1165 /0	1165 /0	1360 /27	-	$\rho(CH_{3.meth})$
1153 /15	-	$\tau(CH_2)$	1121 /20	1112/32	1164 /0	1106 /0.21	$\rho(CH_{3.meth})$
1125 /36	1106 /0.21	$\rho(CH_{3 meth})$	1081 /114	1075 /103	1078 /1	1029 /0.61	$\nu(CO_{meth})$
1080 /80	1029 /0.61	$\nu(CO_{meth})$	1057 /2	1040 /16	1063 /9	-	$\delta(CH_3)$
1077 /59	-	$\nu(CO_{meth})$	1043 /34	1060 /8	1040 /4	-	$\rho(CH_3)$
1055 /3	-	$\nu(CH_2) + \delta(C-CH_3)$	1019 /62	1088 /95	1056 / 120	-	γ(H ₆)

/ изчислени (в kM.mol⁻¹) и експериментални интензитети.

К1	K	2	експ.	отнасяне
1	1	2		
4120/392	4124/328	3714/417	3392/0.68	$\nu(OH_{meth})$
4102/313	4108/335	3683/509	-	$\nu(OH_{meth})$
3289/11	3292/6	3143/8	-	$v_{as}(CH_3)$
3270/2	3269/1	3132/0	-	$v_{as}(CH_2)$
3250/54	3251/49	3099/77	-	$v_{as}(CH_{3 meth})$
3242/7	3284/13	3083/3	-	$v_{as}(CH_3)$
3233/8	3241/6	3077/7	-	$v_{as}(CH_3)$
3184/13	3188/12	3057/3	-	$v_{s}(CH_{2})$
3245/61	3245/67	3042/53	-	$v_{as}(CH_{3 meth})$
3172/3	3172/2	3062/2	-	$v_{s}(CH_{3})$
3171/5	3171/5	3021/8	-	$v_{s}(CH_{3})$
3191/78	3195/73	3020/68	-	$v_{as}(CH_{3 meth})$
3144/84	3148/83	2991/89	-	$v_{s}(CH_{3 \text{ meth}})$
3140/83	3139/73	2978/71	2945/0.57	$v_{s}(CH_{3 \text{ meth}})$
1976/222	1982/226	1785/121	1728/0.59	$v_{s}(C=O)$
1950/402	1944/383	1727/384	1708/0.60	$v_{as}(C=O)$
1632/4	1632/4	1510/8	-	$\delta(CH_{3 \text{ meth}})$
1631/3	1620/2	1496/4	-	$\delta(CH_{3 \text{ meth}})$
1619/3	1631/4	1494/2	-	$\delta(CH_{3 \text{ meth}})$
1599/7	1600/15	1485/13	-	δ(CH ₂ , CH ₃ , CH _{3 meth})
1608/25	1609/27	1481/19	-	$\delta(CH_3, CH_{3 \text{ meth}})$
1609/14	1597/9	1478/4	-	$\delta(CH_{3 \text{ meth}}, CH_2)$
1598/16	1585/8	1473/9	-	δ(CH ₃)
1587/13	1581/13	1469/15	-	δ(CH ₃ , CH ₂)
1578/12	1529/76	1467/34	-	δ(CH ₃)
1589/17	1593/11	1465/9	-	$\delta(CH_2, CH_3)$
1533/54	1523/98	1421/35	-	$\rho(H_{OH meth})$
1530/82	1519/28	1415/89	-	$\rho(H_{OH meth})$
1524/60	1527/39	1396/35	-	$\delta(CH_3)$
1520/46	-	1394/63	-	δ(CH ₃)
1477/75	1473/71	1308/48	-	$\omega(CH_2)$
1380/36	1385/36	1264/123	1251/0.57	ν(C-C), τ(CH ₂)
1282/42	1282/79	1193/106	1158/0.34	v(C-C)
1279/3	1288/10	1171/0	-	$\tau(CH_{3 meth})$
1294/46	1278/4	1160/43	-	$\tau(CH_2)$
1199/44	1200/69	1121/41	1111/0.26	$\rho(CH_{3 \text{ meth}}, H_{OH \text{ meth}})$
1194/54	1192/40	1110/10	-	$\rho(CH_{3 \text{ meth}}, H_{OH \text{ meth}})$
1181/5	1180/18	1084/5	-	$\rho(CH_3)$
1158/0	1161/1	1063/10	-	$\rho(CH_3, CH_2)$
1183/97	1182/91	1059/115	1030/0.77	ν (C-O _{meth})
1177/150	1177/118	1055/121	-	v(C-O - 1)

Таблица П11. Изчислени вибрационни честоти на комплексите на ацетилацетона с две молекули

(продължава)

(OH_{meth}) (OH _{meth}) (OH _{meth}) $v(CH_8)$ $v_{as}(CH_3)$ $v_{as}(CH_3)$ $s(CH_3 meth)$
(OH_{meth}) (OH_{meth}) $\nu(CH_8)$ $\nu_{as}(CH_3)$ $\nu_{as}(CH_3)$ $s(CH_3 meth)$
(OH_{meth}) (OH_{meth}) $v(CH_8)$ $v_{as}(CH_3)$ $v_{as}(CH_3)$ $s(CH_3 meth)$ $v_{as}(OH)$
$(OH _{meth})$ $(OH _{meth})$ $v(CH_8)$ $v_{as}(CH_3)$ $v_{as}(CH_3)$ $s(CH_3 _{meth})$ $v_{as}(OH)$
$v(CH_{a})$ $v_{as}(CH_{3})$ $v_{as}(CH_{3})$ $s(CH_{3})$ meth) $v_{as}(CH_{3})$
$v_{as}(CH_3)$ $v_{as}(CH_3)$ $v_{as}(CH_3)$ $s_s(CH_3 meth)$
$v_{as}(CH_3)$ $v_{as}(CH_3)$ $s(CH_3 meth)$
$V_{as}(CH_3)$ $_s(CH_3_{meth})$
$_{\rm s}(\rm CH_{3\ meth})$
V (()H)
v _{as} (OII)
$V_{as}(CH_3)$
$_{\rm s}(\rm CH_{3\ meth})$
$v_{as}(CH_3)$
$_{\rm s}({\rm CH}_{\rm 3\ meth})$
$v_{s}(CH_{3})$
$v_{s}(CH_{3})$
$_{\rm s}({\rm CH}_{\rm 3\ meth})$
$(CH_{3 meth})$
$(CH_{3 meth})$
C=C, C=O)
C=O, C=C)
$(CH_{3 meth})$
(CH _{3 meth})
$(H_3), \rho(H_8)$
(CH _{3 meth})
(CH _{3 meth})
H _{3 meth} , CH ₃)
$H_{3 meth}, CH_3)$
δ(CH ₃)
$\delta(CH_3)$
$O(H_{16})$
$\delta(CH_3)$
$\delta(CH_2)$
$C = C o(H_c)$
$\delta(CH_{2,meth})$
$V(C-CH_2)$
$(CH_{2}) \circ (H_{2})$
$(CH_{2}, p(H_{8}))$
(- 13 meth)
(CH.)
$(C \Omega)$
$(U-U_{meth})$
$p(CH_3)$
(() ())

 $1: HF/6-311++G^{**}; 2: B3LYP/6-311++G^{**}. Честотите в курсив се отнасят за междумолекулните трептения. / изчислени (в kM.mol⁻¹) и експериментални интензитети.$

на цитозина		• ••• • P					<i>P</i>		P
метод /		А			В			С	
базис									
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
B3LYP/6-31G	0.0	0.0	180.0	0.0	0.0	180.0	0.0	0.0	180.0
B3LYP/6-31G(d)	19.7	0.4	180.0	0.0	0.0	180.0	20.7	0.3	179.9
B3LYP/6-31G(d,p)	0.0	0.0	180.0	0.0	0.0	180.0	18.3	0.2	179.9
B3LYP/6-31+G(d,p)	9.8	0.1	180.0	0.0	0.0	180.0	14.3	0.1	179.9
B3LYP/6-31++G(d,p)	10.1	0.1	180.0	0.0	0.0	180.0	14.5	0.1	179.9
B3LYP/6-311G	0.0	0.0	180.0	0.0	0.0	180.0	0.0	0.0	180.0
B3LYP/6-311G(d)	15.1	0.3	180.0	0.0	0.0	180.0	17.5	0.2	179.9
B3LYP/6-311G(d,p)	14.2	0.2	180.0	0.0	0.0	180.0	16.7	0.1	179.9
B3LYP/6-311+G(d,p)	11.1	0.2	180.0	0.0	0.0	180.0	14.8	0.1	179.9
B3LYP/6-311++G(d,p)	11.6	0.2	180.0	0.0	0.0	180.0	15.0	0.1	179.9
		D			Ε				
B3LYP/6-31G	0.0	0.0	180.0	0.0	0.0	180.0			
B3LYP/6-31G(d)	0.0	0.0	180.0	0.0	0.0	180.0			
B3LYP/6-31G(d,p)	0.0	0.0	180.0	0.0	0.0	180.0			
B3LYP/6-31+G(d,p)	0.0	0.0	180.0	0.0	0.0	180.0			
B3LYP/6-31++G(d,p)	0.0	0.0	180.0	0.0	0.0	180.0			
B3LYP/6-311G	0.0	0.0	180.0	0.0	0.0	180.0			
B3LYP/6-311G(d)	0.0	0.0	180.0	0.0	0.0	180.0			
B3LYP/6-311G(d,p)	0.0	0.0	180.0	0.0	0.0	180.0			
B3LYP/6-311+G(d,p)	0.0	0.0	180.0	0.0	0.0	180.0			
B3LYP/6-311++G(d,p)	0.0	0.0	180.0	0.0	0.0	180.0			

Таблица П12. Стойности на някои диедрични ъгли на равновесните геометрии на изомерите

1: θ(12,11,6,5); **2**: θ(1,2,3,4); **3**: θ(7,2,3,4).

Таблица П13. Относителни енергии на комплексите на цитозина с вода и метанол (kJ.mol¹)

		комплекси с вода		комплекси с метано.		
		B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	
1	2	3	4	5	6	
	6-311G	1	4	1	2	
	6-311G(d)	2	2	2	3	
	6-311G(d,p)	2	2	2	3	
А	6-311+G(d,p)	2	2	2	2	
	6-311++G(d,p)	2	2	2	2	
	6-311+G(d)	12	0	2	2	
	6-31+G(d)	3	3	3	3	
	6-311G	0	0	0	0	
	6-311G(d)	0	0	0	0	
	6-311G(d,p)	0	0	0	0	
A1	6-311+G(d,p)	0	0	0	0	
	6-311++G(d,p)	0	0	0	0	
	6-311+G(d)	0	5	0	0	
	6-31+G(d)	0	0	0	0	
	6-311G	12	18	12	15	
	6-311G(d)	12	13	12	13	
	6-311G(d,p)	11	11	11	11	
В	6-311+G(d,p)	13	14	13	14	
	6-311++G(d,p)	13	14	13	14	
	6-311+G(d)	14	13	14	15	
	6-31+G(d)	16	15	15	15	
B1	6-311G	27	22	26	21	
	6-311G(d)	23	17	22	16	
	6-311G(d,p)	20	15	20	14	

	2	3	4	5	6
	6-311+G(d,p)	22	2	21	16
	6-311++G(d,p)	22	16	21	16
	6-311+G(d)	24	16	23	17
	6-31+G(d)	24	18	24	17
	6-311G	12	8	12	8
	6-311G(d)	11	7	12	6
	6-311G(d p)	10	6	10	5
B2	6-311+G(d n)	11	6	11	6
02	6-311+G(d n)	11	7	11	6
	6-311+G(d)	13	5	12	15
	6-31+G(d)	13	8	13	8
	6-311G	29	25	29	30
	6-311G(d)	15	13	15	15
	6-311G(d n)	7	3	7	5
C	6-311+G(d,p)	10	5	/ 8	5
C	6-311++G(d n)	10	5	8	5
	6.211+C(d)	10	12	0 17	15
	6.31+G(d)	13	13	17	15
	6 311G	13	24	12	13
	6 211C(d)	37	12	20	12
	6.311G(d n)	20	12	20	15
C1	$6.211 \pm C(d n)$	11	2	11	1
CI	6.211 + C(d,p)	11	2	11	2
	6.211 + C(d)	20	∠ 11	20	12
	6.21 + C(d)	20	0	20	13
	6.211C	10	9	10	9
	0-311G	100	109	102	107
	6-311G(d)	91	98	92	98
Ъ	6-311G(a,p)	82	88	82	87
D	6-311+G(a,p)	84	88	82	8/
	0-311++G(a,p)	84	88	82	8/
	0-311+G(d)	93	96	92	99
	6-31+G(d)	90	96	89	95
	0-311G	12		12	15
	6-311G(d)	60	64	61	65
Б	6-311G(d,p)	52	55	52	54
E	6-311+G(d,p)	56	57	54	56
	6-311++G(d,p)	56	57	54	56
	6-311+G(d)	64	64	63	67
	6-31+G(d)	61	64	59	63
	6-311G	80	82	82	80
	6-311G(d)	64	67	64	67
	6-311G(d,p)	55	56	55	56
E1	6-311+G(d,p)	57	57	54	57
	6-311++G(d,p)	57	57	57	57
	6-311+G(d)	66	66	66	68
	6-31+G(d)	63	64	63	65

Таблица П14. Кинетика на фотореакцията при изоцитозина в среда от MeCN

t,	λ_{max}, nm	абс.	k,
min			min ⁻¹
0	288	2.747584	-
15	286	1.883853	0.02516019
30	286	1.398445	0.02251204
45	285	1.016087	0.02210584
60	283	0.684288	0.02316831
75	280	0.518361	0.0222374

Таблица П15. Енергии на изомерите на урацила (а.и.)								
	B3LYP/6-31+G(d)	B3LYP/6-31++G(d,p)	MP2/6-31++G(d,p)					
А	-414.837659	-414.847487	-413.694927					
В	-414.816343	-414.828472	-413.676031					
С	-414.804647	-414.816994	-413.664156					
D	-414.817858	-414.829806	-413.678150					
Е	-414.812864	-414.827114	-413.677497					
F	-414.803857	-414.818295	-413.668349					
G	-414.804344	-414.816520	-413.664273					
Н	-414.810937	-414.825210	-413.675547					
Ι	-414.803804	-414.818227	-413.668327					

Таблица П16. Изчислени енергии и термодинамични функции на комплексите на урацила с вода/метанол (а.и.)

	1	E 2	E _o =E+ZPE	H=E*+RT	G=H-TS
		диме	ерна системи		
\mathbf{A}_{W}	-491.275442	-489.888782	-491.163613	-491.153579	-491.197885
$\mathbf{B}_{\mathbf{W}}$	-491.258699	-489.873072	-491.147417	-491.137441	-491.181683
C_{W}	-491.278252	-489.891597	-491.166229	-491.156262	-491.200445
D_{W}	-491.260892	-489.874929	-491.148929	-491.139352	-491.182558
E_W	-491.274513	-489.888092	-491.162789	-491.152679	-491.197176
F_W	-491.249569	-489.864597	-491.138199	-491.128397	-491.172091
A_M	-530.577844	-529.037851	-530.436956	-530.425447	-530.474584
B_M	-530.562043	-529.022958	-530.421424	-530.410151	-530.458617
C_M	-530.580524	-529.040644	-530.439431	-530.427972	-530.477118
D_M	-530.563501	-529.025011	-530.422583	-530.411436	-530.459421
E _M	-530.576853	-529.037185	-530.436021	-530.424447	-530.473803
F_M	-530.552504	-529.014609	-530.412155	-530.400806	-530.449441
		трим	ерна системи		
A_{2W}	-567.716306	-566.118976	-567.579490	-567.566631	-567.617506
B_{2W}	-567.700630	-566.104285	-567.564284	-567.551523	-567.602152
C_{2W}	-567.699067	-566.104137	-567.562492	-567.549908	-567.600071
D_{2W}	-567.694519	-566.100063	-567.557801	-567.545414	-567.595042
A_{2M}	-646.320970	-644.417114	-646.126036	-646.110202	-646.170790
B_{2M}	-646.306631	-644.403254	-646.111746	-646.096199	-646.156003
C_{2M}	-646.305845	-644.403331	-646.111239	-646.095661	-646.155349
D_{2M}	-646.299975	-644.399686	-646.105215	-646.089785	-646.149043

1: B3LYP/6-31+G(d); **2:** MP2/6-31+G(d); $E^*=E_o+E_{vib}+E_{rot}+E_{transl}$

Таблица	П17.	Вертикални	енергии	на	възбуждане	(eV)	на	урацила	и 4Пи,
изчислени	і на С	ASPT2 ниво ('om MP2	pa	вновесните ен	нергі	u)		

	ура	експ.	
	CASP	Г2(10,9)	-
	cc-pVDZ	aug-cc-pVDZ	-
${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	4.77	4.74	
$^{1}\pi\pi^{*}$	5.18	4.80	5.08 [505]
$^{1}\pi\sigma^{*}$	-	5.66	
	4	Пи	-
	CASP	T2(8,7)	-
${}^{1}n_{0}\pi^{*}$	4.87	4.77	-
$^{1}\pi\pi^{*}$	4.47	4.30	4.51 [177]
$^{1}\pi\sigma^{*}$	-	5.84	

Таблица П18. Енергии, термодинамични функции (а.и.) и относителни енергии на тавтомерите на тимина (kJ.mol⁻¹)

	Е	Н	G	E _{rel}	Е	E _{rel}
А	-454.275747	-454.152665	-454.194100	0	-453.108895	0
В	-454.254633	-454.131929	-454.173119	55	-453.103272	15
С	-454.245191	-454.122734	-454.164181	80	-453.044960	168
D	-454.257587	-454.134924	-454.176049	48	-453.060719	127
Е	-454.252934	-454.130259	-454.171199	60	-453.067897	108

Таблица П19. Енергии, термодинамични функции (а.и.) и относителни енергии на комплексите на тимина с вода/метанол $(kJ.mol^{-1})$

		B3LYP		MP2		
	Е	Н	G	E _{rel}	Е	E _{rel}
		Į	имерна система	ı		
A_{W}	-530.748499	-530.597671	-530.646120	7	-529.366314	3
$A1_W$	-530.751087	-530.600126	-530.648330	0	-529.367508	0
$A2_W$	-530.747838	-530.596995	-530.645442	9	-529.365135	6
$\mathbf{B}_{\mathbf{W}}$	-530.732946	-530.582373	-530.629651	48	-529.350673	44
C_W	-530.725227	-530.574943	-530.622338	68	-529.343953	62
D_{W}	-530.735379	-530.584817	-530.631957	41	-529.354838	33
A_M	-570.054678	-569.873687	-569.927104	7	-568.537125	6
$A1_M$	-570.057396	-569.879238	-569.929123	0	-568.539431	0
$A2_M$	-570.053504	-569.872463	-569.926066	10	-568.536141	9
B_M	-570.039141	-569.858440	-569.910544	48	-568.531993	20
C _M	-570.031820	-569.851481	-569.903944	67	-568.516796	59
D_M	-570.042243	-569.861594	-569.913628	40	-568.527525	31
		T	римерна систем	а		
A_{2W}	-607.224082	-607.045454	-607.100814	0	-605.724934	0
B_{2W}	-607.209472	-607.031149	-607.085432	38	-605.648033	202
D_{2W}	-607.205919	-607.027537	-607.082848	48	-605.645831	208
E_{2W}	-607.203053	-607.024896	-607.079205	55	-605.646755	205
A_{2M}	-685.836977	-685.598004	-685.663152	0	-684.005879	0
B_{2M}	-685.822749	-685.584093	-685.648382	37	-683.993498	33
D_{2M}	-685.822650	-685.585254	-685.647630	38	-683.965525	106
E_{2M}	-685.817731	-685.579286	-685.643414	51	-683.993394	33

Таблица П20. Оптимизирани (B3LYP/D95**) вътрешни координати на тавтомерните форми на барбитуровата киселина

координата	тавтомерни форми									
	А	В	С	D	Е	F	G	Н		
1	2	3	4	5	6	7	8	9		
R(1,6)	1.394	1.376	1.390	1.336	1.413	1.425	1.382	1.377		
R(1,2)	1.394	1.292	1.304	1.337	1.404	1.425	1.399	1.433		
R(1,8)	1.217	1.341	1.338	1.348	1.215	1.214	1.221	1.221		
R(2,3)	1.391	1.400	1.392	1.337	1.286	1.280	1.374	1.354		
R(2,12)	1.016	2.278	2.234	2.231	2.265	2.279	1.014	1.015		
R(3,4)	1.520	1.538	1.540	1.403	1.503	1.503	1.364	1.376		
R(3,7)	1.218	1.218	1.219	1.353	1.341	1.345	1.351	1.348		
R(4,5)	1.520	1.517	1.496	1.402	1.521	1.503	1.456	1.428		
R(5,6)	1.391	1.398	1.292	1.336	1.382	1.280	1.418	1.313		

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
_	R(5,10)	1.218	1.216	1.336	1.348	1.219	1.345	1.225	1.348
	A(1,2,3)	127.8	118.6	118.4	115.6	119.3	119.2	123.6	123.8
	A(2,3,4)	115.8	118.9	117.8	123.0	127.5	126.2	121.9	120.0
	A(3,4,5)	117.9	117.9	113.3	114.9	113.4	108.8	119.5	114.6
	A(4,5,6)	122.9	114.1	125.2	123.7	114.4	126.2	114.0	126.3
	A(2,1,6)	114.9	127.8	130.3	127.9	117.6	120.3	113.2	115.7
	A(9,4,11)	105.8	105.7	106.1	-	106.2	106.6	-	-
	D(6,1,2,3)	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0
	D(2,1,6,5)	0.1	0.2	-0.4	0.0	-0.2	-0.1	0.0	0.0
	D(1,2,3,4)	0.3	-0.7	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	D(2,3,4,5)	-0.8	1.2	-1.1	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.0
	D(2,3,4,11)	122.0	124.3	121.1	-	121.7	121.2	-	-
_	D(2,3,4,9)	-123.9	-121.5	-123.6	180.0	-121.9	-121.3	180.0	180.0

Таблица П21. Енергии на равновесните геометрии на основното състояние на тавтомерите на барбитуровата киселина - B3LYP/aug-cc-pVDZ

I I I I I I I I I I I I I I I I I I I		B B F
тавтомер	E, a.u.	${\rm E_{rel}}^*$, eV
А	-490.141357	0.00
В	-490.111144	0.82
С	-490.094048	1.29
D	-490.111915	0.80
Е	-490.118739	0.62
F	-490.091488	1.36
G	-490.127423	0.38
Н	-490.110179	0.85
*		

*Относителните енергии на тавтомерите са изчислени с енергията на тавтомер А

Таблица П22. Изчислени и експериментални (КВr таблетка) характеристични валентни трептения на тавтомерните форми на 2-тиобарбитуровата киселина

	K				E	, ,	
ОТН.	теорети	чни	експ.	ОТН.	теоретич	ни	експ.
	нескалирани	скалирани*			нескалирани	скалирани	
1	2	3	4	5	6	7	8
ν _s NH	3580 / 32 [†] /120 [‡]	3354	3234	νOH	3708 / 85 / 133	3469	3346-3666
$\nu_{as} NH$	3576 / 8 / 107	-	-	νNH	3571 / 54 / 68	3346	3192-3086
$\nu_{as}CH_2$	3104 / 1 / 72	2926	3109	$\nu_{as}CH_2$	3094 / 0 / 98	2917	2928
$\nu_s CH_2$	3068 / 6 / 2	2894	2876	$\nu_s CH_2$	3059 / 0 / 276	2886	2862
v _s C=O	1792 / 364 / 83	1747	1722	vC=O	1777 / 551 / 45	1733	1708
$v_{as}C=O$	1772 / 603 / 41	1729	1682	vC=N	1671 / 634 / 157	1638	1686
vC=S	1539 / 560 / 50	1519	1566	vC=S	1473 / 233 / 73	1460	1531
$v_{as}NCN$	1429 / 207 / 13	1421	1398	vC-O	1444 / 149 / 1	1434	1381
vC=S	1143 / 179 / 28	1163	1165	vC=S	1150 / 357 / 67	1170	1156
	E1				Ež	2	
vNH	3575 / 60 / 80	3349		νOH	3807 / 122 / 122	3558	3418-3564
$\nu_{as}CH_2$	3104 / 1 / 63	2926		$\nu_s NH$	3606 / 89 / 66	3377	3234
$\nu_s CH_2$	3066 / 1 / 149	2892		$v_{as}NH$	3590 / 78 41	3363	-
νSH	2674 / 11 / 108	2540		νCH	3237 / 4 / 100	3046	2876
v _s C=O	1795 / 321 / 52	1749		vC=O	1756 / 695 / 59	1714	1699
$v_{as}C=O$	1767 / 317 / 47	1724		vC=C	1681 / 376 / 43	1647	1616
vC=N	1608 / 823 / 55	1581		vC-O	1266 / 104 / 1	1274	-
vC-N	1217 / 82 / 14	1230		vC-N,C-O	1230 / 177 / 12	1242	1244
vC-S	995 / 63 / 1	1030		vC=S	1145 / 202 / 7	1165	1165

(продължава)

ПРИЛОЖЕНИЕ-ТАБЛИЦИ

E3					E4						
1	2	3	4	5	6	7	8				
vOH	3708 / 79 / 155	3469		vOH	3807 / 106 / 122	3558					
$v_{as}CH_2$	3095 / 0 / 79	2918		vNH	3610 / 93 / 74	3381					
$v_s CH_2$	3058 / 1 / 192	2885		vCH	3216 / 3 / 119	3027					
vSH	2663 / 3 / 117	2530		vSH	2678 / 10 / 91	2543					
vC=O	1763 / 327 / 68	1721		vC=O	1734 / 343 / 52	1695					
vC=N	1677 / 648 / 23	1643		vC=C	1707 / 657 / 38	1670					
vC=N	1532 / 654 / 104	1513		vC=N	1607 / 412 / 9	1581					
vC-O	1450 / 100 / 9	1439		vC-O	1270 / 133 / 5	1278					
vC-S	1116 / 285 / 16	1139		vC-S	1140 / 11 / 3	1161					

^{*} Скалираните честоти са намерени по уравнението $v_{exp} = 0.899 v_{\text{theor}} + 136.2$. [†] ИЧ интензитет / [‡] Раман

активност

Таблица П23. Избрани геометрични параметри на тавтомерите на 2-тиобарбитуровата киселина

параметър	K	E	E1	E2	E3	E4
$^{\dagger}r(N_1C_2)$	1.378	1.387	1.290	1.380	1.298	1.284
$r(C_2N_3)$	1.379	1.395	1.383	1.366	1.399	1.380
$r(N_3C_4)$	1.394	1.383	1.397	1.420	1.289	1.376
$r(C_4C_5)$	1.514	1.515	1.510	1.449	1.491	1.355
$r(C_5C_6)$	1.514	1.497	1.532	1.361	1.534	1.465
$r(N_1C_6)$	1.394	1.287	1.404	1.373	1.396	1.424
$r(C_4O_9)$	1.215	1.217	1.213	1.222	1.335	1.354
$r(C_6O_8)$	1.214	1.338	1.214	1.348	1.215	1.222
$r(C_2S_7)$	1.660	1.656	1.778	1.669	1.766	1.789
$^{\dagger}\theta(N_1C_2N_3C_4)$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$\theta(C_2N_3C_4C_5)$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$\theta(N_3C_4C_5C_6)$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$\theta(C_4C_5C_6N_1)$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$\theta(C_5C_6N_1C_2)$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$\theta(H_{12}C_5C_4N_3)$	122.9	122.5	123.1	180.0	122.1	180.0
$\theta(H_{10}O_8C_6N_1)$	-	0.0	-	-	-	-
$\theta(H_{13}O_8C_6N_1)$	-	-	-	180.0	-	-
$\theta(H_{10}S_7C_2N_1)$	-	-	0.0	-	0.0	0.0
$\theta(H_{11}O_9C_4N_3)$	-	-	-	-	0.0	
$\theta(H_{13}O_9C_4N_3)$	-	-	-	-	-	180.0

[†] Дължини на връзки в \hat{A} ; [‡] диедрични ъгли в градуси.

(ст.) на гуанина в интервала нао 5000 ст.										
отнасяне	А		H	В		C		D		
	експ.	ИЗЧ.	експ.	ИЗЧ.	експ.	ИЗЧ.	експ.	ИЗЧ.		
	[53]		[53]		[53]		[53]			
ν(OH)	3587	3690	-	-	-	-	3590	3689		
$v_a(NH_2)$	3577	3707	3490	3655	3503	3668	3583	3712		
7/9 NH	3515	3655	3504	3644	3497	3640	3508	3646		
1 NH	-	-	3456	3583	3449	3580	-	-		
$\nu_{s}(NH_{2}$	3462	3588	-	3551	-	3562	-	3593		

Таблица П24. Експериментални (в газова фаза) и теоретични вибрационни честоти (cm^{-1}) на гуанина в интервала над 3000 cm⁻¹

*Изчислените честоти не са скалирани.

			O W	NIGHT			O W	NITE V			
	мономери		GuaW-	N9H-X			GuaW-	N/H-X			
	Gua-N9H	X=1	X=2	X=3	X=4	X=1	X=2	X=3	X=4		
$r(C_2 - N_{10})$	1.379	1.371	1.379	1.371	1.379	1.371	1.379	1.371	1.379		
$r(H_{15}-N_{10})$	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013	1.013		
$r(H_{14}-N_{10})$	1.013	1.011	1.013	1.011	1.013	1.011	1.013	1.011	1.013		
$\angle(H_{15}N_{10}C_2)$	117.7	118.5	117.5	118.5	117.5	118.5	117.5	118.5	117.5		
$\angle(H_{14}N_{10}C_2)$	113.2	115.1	113.7	115.1	113.7	115.1	113.7	115.1	113.7		
$\angle(H_{15}N_{10}H_{14})$	113.7	116.9	113.4	116.9	113.4	116.9	113.4	116.9	113.4		
$\theta(H_{15}N_{10}C_2N_1)$	33.9	21.1	32.0	21.1	32.0	21.1	32.0	21.1	32.0		
$\theta(H_{14}N_{10}C_2N_3)$	12.6	15.8	14.8	15.8	14.8	15.8	14.8	15.8	14.8		
			GuaM-N9H-X				GuaM-N7H-X				
	Gua-N7H	X=1	X=2	X=3	X=4	X=1	X=2	X=3	X=4		
$r(C_2 - N_{10})$	1.383	1.371	1.378	1.371	1.378	1.371	1.378	1.371	1.378		
$r(H_{15}-N_{10})$	1.014	1.014	1.013	1.014	1.013	1.014	1.013	1.014	1.013		
$r(H_{14}-N_{10})$	1.014	1.011	1.013	1.011	1.013	1.011	1.013	1.011	1.013		
$\angle(H_{15}N_{10}C_2)$	117.2	118.2	117.6	118.2	117.6	118.2	117.6	118.2	117.6		
$\angle(H_{14}N_{10}C_2)$	112.2	115.1	113.8	115.1	113.8	115.1	113.8	115.1	113.8		
$\angle(H_{15}N_{10}H_{14})$	113.0	116.9	113.5	116.9	113.5	116.9	113.5	116.9	113.5		
$\theta(H_{15}N_{10}C_2N_1)$	38.5	21.1	32.3	21.1	32.3	21.1	32.3	21.1	32.3		
$\theta(H_{14}N_{10}C_2N_3)$	11.1	16.2	14.1	16.2	14.1	16.2	14.1	16.2	14.1		

Таблица П25. Избрани геометрични параметри на N9H и N7H тавтомерите на оксо-амино формата на гуанина и техните водни/метанолни комплекси

Таблица П26. Геометрични параметри на оптимизираните водородно свързани комплекси на серотонина с вода/водороден пероксид

* * *	SER-W1		SER	SER-W2		-W3	SER	R-W4
	1	2	1	2	1	2	1	2
НО	1.879	1.980	1.944	2.063	1.970	2.072	1.904	2.067
$O_{10}C_1$	1.373	1.355	1.389	1.368	1.382	1.363	1.380	1.361
$H_{11}O_{10}$	0.979	0.952	0.970	0.947	0.969	0.947	0.969	0.947
N ₉ H ₁₂	1.008	0.993	1.008	0.993	1.016	0.997	1.009	0.993
C ₁₄ N ₁₅	1.471	1.457	1.469	1.456	1.470	1.457	1.479	1.464
НОНвода	105.7	106.6	105.3	106.1	106.0	106.7	106.0	106.7
$N_{15}H_{20}H_{21}$	106.8	107.0	106.9	107.1	106.8	107.1	106.5	106.6
$H_{11}O_{10}C_1C_2$	179.3	179.1	174.9	173.3	179.5	179.4	179.3	179.1
$H_{12}N_9C_4C_5$	177.9	177.8	178.1	179.3	179.3	178.8	178.8	178.6
$N_{15}C_{14}C_{13}C_{7}$	179.6	179.0	-	179.9	-	179.6	-	-179.3
			178.7		179.3		179.8	
	SER	-HP1	SER	-HP2	SER	-HP3	SER	-HP4
НО	1.960	2.070	1.869	1.975	2.058	2.180	1.807	1.971
$O_{10}C_1$	1.392	1.357	1.392	1.371	1.382	1.362	1.379	1.360
$H_{11}O_{10}$	0.976	0.950	0.970	0.947	0.969	0.947	0.970	0.947
$N_{9}H_{12}$	1.008	0.993	1.009	0.993	1.014	0.995	1.009	0.993
C ₁₄ N ₁₅	1.471	1.457	1.469	1.456	1.470	1.457	1.478	1.463
$N_{15}H_{20}H_{21}$	106.8	107.0	106.9	107.1	106.8	107.1	106.6	106.6
НООН водороден пероксид	119.4	114.1	112.0	109.8	116.6	113.9	118.8	114.4
$H_{11}O_{10}C_1C_2$	-	-	-	179.0	179.6	179.5	179.4	179.3
	179.1	179.6	178.8					
$H_{12}N_9C_4C_5$	177.8	177.3	178.9	178.7	178.0	178.1	178.8	178.7
$N_{15}C_{14}C_{13}C_{7}$	-	178.3	-	179.9	-	179.6	-	-174.6
	179.6		178.8		179.2		172.2	

1: B3LYP/6-31+G(d); 2: HF/6-31+G(d).



Фиг. П1. Поглед на структурата на гуанин-монохидрата от посока перпендикулярна на кристалната равнина 301 – приблизително перпендикулярна на молекулите на гуанина [28]



Фиг. П2. Изомерни форми на циклобутановите циклодимери на тимина предложени от Wulff [254,279]



Фиг. П3. Молекулна структура на транс-анти циклодимера на тимина, получена от рентгеноструктурния анализ [254]

ПРИЛОЖЕНИЕ-ФИГУРИ



Фиг. П4. Реакционни пътища на електронните състояния $S_0 u^{l} \pi \pi^*$ на а) урацила и б) тимина при прилагане на алгоритъма MEP [208] - CASSCF(10,11)/ANO-S ниво



К-Br К-I Фиг. П5. Равновесни геометрии на енолните и транс-дикето формите на 3-оксопропаноил халогенидите, оптимизирани на B3LYP/3-21G**



Фиг. Пб. Геометрии на цис-дикарбонилните форми на 3-оксопропаноил халогенидите, B3LYP/3-21G**



Фиг. П7. Равновесна геометрия на цис-K-Cl, оптимизирана на B3LYP/3-21G** ниво





Фиг. П8. Преходни състояния (седлови точки от първи род) на кето-енолните изомеризации на 3-оксопропаноил халогенидите. Посочена е формата на имагинерното трептене на всяко преходно състояние



Фиг. П9. Равновесна геометрия на основно състояние на малоналдехида, намерена на B3LYP/aug-cc-pVDZ ниво



Фиг. П10. Енергетична крива на основното състояние на дисоциационния процес на транс-анти циклодимера на малоналдехида, намерена на B3LYP/aug-cc-pVDZ ниво



191

HOMO-3 (35)



Фиг. П12. В3LYP оптимизирани молекулни орбитали, които участват в електронните преходи на а) циклодимера и б) стикования димер на малоналдехида



Фиг. П13. Оптимизирани (B3LYP/D95**) структури на преходните състояния на ротациите на ацетилацетона. Вдясно на всяко преходно състояние е показана формата на паралелното трептене с имагинерната честота



Фиг. П14. СС2 оптимизирани молекулни орбитали, участващи в електронните преходи на ротамер А на ацетилацетона



Фиг. П15. Реакционни пътища на възбудените състояния при релаксационно сканиране на диедричния ъгъл H₆O₅C₄C₃ за ротацията С↔D. Относителната енергия е изчислена от СС2 енергията на ротамер С (-344.835022 а.и.). Плътната точка • указва изходната равновесна геометрия, от която РС стартира. Контурните точки о дават адиабатните енергии на електронните състояния в хода на реакцията



Фиг. П16. Реакционни пътища на възбудените състояния при релаксационно сканиране на диедричния ъгъл H₆O₅C₄C₃ за ротацията А⇔В. Относителната енергия е изчислена от СС2 енергията на ротамер А (-344.893518 а.и.). Плътната точка • указват изходната равновесна геометрия, от която РС стартира. Контурните точки о дават адиабатните енергии на електронните състояния в хода на реакцията



Фиг. П17. Реакционни пътища на възбудените състояния при релаксационно сканиране на диедричния ъгъл H₆O₅C₄C₃ за ротацията А⇔В. Относителната енергия е изчислена от СС2 енергията на ротамер А (-344.893518 а.и.). Плътните точки • указват оптимизираните геометрии по реакционната координата. Контурните точки ○ дават адиабатните енергии на възбудените състояния в хода на реакцията



Фиг. П18. Реакционни пътища на възбудените състояния при релаксационно сканиране на диедричния ъгъл H₆O₅C₄C₃ за ротацията A↔E. Относителната енергия е изчислена от CC2 енергията на ротамер A (-344.893518 а.и.). Плътните точки • указват оптимизираните геометрии по реакционната координата. Контурните точки ∘ дават адиабатните енергии на възбудените състояния в хода на реакцията



Фиг. П19. Комплекси на ацетилацетона с една молекула метанол



Фиг. П20. УВ спектри на а) цитозина и б) изоцитозина, регистрирани при различни времена на облъчване с УВ светлина (в среда от ацетонитрил)



Фиг. П21. Експериментални вибрационни спектри на необлъчен и облъчен изоцитозин с УВ светлина. Спектрите са регистрирани в таблетка (KBr)



Фиг. П22. Реакционни пътища на възбудените състояния на трансформациите урацил $A_{(W)}$ \rightarrow конично сечение а) с и б) без вода. Реакционните пътища са изчислени на CC2/aug-cc-pVDZ ниво



Фиг. П23



Фиг. П23

(продължава)



Фиг. П24





Фиг. П25. Оптимизирани геометрии (C_s симетрия) на ${}^{l}n_{0}\pi^{*}$ възбудените състояния на а) урацила и б) 4Пи на CASSCF и CC2 нива



Фиг. П26. Характеристични NH (и OH) трептения на урцила и 4Пи преди и след облъчване с УВ лъчи (матрица от аргон, 10 К, λ>270 nm). Експерименталните спектри са заснети от А. Зоболевски (ПАН, Институт по Физика, Варшава)



Фиг. П27. Характеристични NH и OH трептения в недеутериран и деутериран 4-пиримидинон при различни времена на облъчване с VB светлина (λ>270 nm, матрица от аргон, 10 K): а) 0 min; b) 4 min; c) 32 min. Лявата част на фигурата показва прогреса на интензитетите на ивиците. Експерименталните спектри са заснети от А. Зоболевски (ПАН, Институт по Физика, Варшава)



Фиг. П28. Сравнение на СС2 и CASPT2 реакционните механизми на възбудените състояния при ЛИВК между урацила и коничните сечения $uCI_{C=C\uparrow}$ (дясно) и $uCI_{C=C\downarrow}$ (ляво)



Фиг. П29. Оптимизирано конично сечение -CASSCF(6,6)/6-31G* - на реакцииятя на NH фотодисоциация на 4-пиримидинона



Фиг. П30. Оптимизирано конично сечение -CASSCF(6,6)/6-31G* - на реакцииятя на NH фотодисоциация на урацила



Фиг. П31. Реакционни пътища на възбудените състояния при удължаване на C=O връзките в а) урацила и б) 4Пи.
 Оптимизации на геометриите са проведени на ¹nπ^{*} възбудените състояния по реакционната координата (плътни точки). Адиабатните енергии на S₀ и ¹ππ^{*} електронните състояния (контурни точки) по реакционната координата са изчислени с оптимизираните геометрии на ¹nπ^{*} възбудените състояния. Относителните енергии (E_{rel}) са изчислени спрямо CC2/cc-pVDZ-енергиите на равновесните ¹nπ^{*} възбудени състояния на урацила и 4Пи











ПРИЛОЖЕНИЕ-ФИГУРИ



Фиг. П33. Орбитали от активното пространство на а) циклодимера ${}^{b}U <> U$ и б) на димера ${}^{b}U + U$ на урацила



Фиг. П34. Молекулни орбитали на U1 и Ur1, включени в електронните преходи



Фиг. П35. Реакционни пътища на възбудените състояния на трансформациите тимин_{A(W)}→конично сечение а) с и б) без вода. Реакционните пътища са изчислени на CC2/aug-cc-pVDZ ниво



Фиг. П36. Избрани МО на тавтомер А на барбитуровата киселина, които участват в електронните преходи



Фиг. П37. Реакционни пътища на възбудените състояния при дисоциация на връзката H₉-C₄ в тавтомер А на барбитуровата киселина. Плътната точка указва енергията на оптимизираната равновесна геометрия, а контурните точки показват енергиите на електронните състояния по реакционната координата (без оптимизация)



Фиг. П38. Реакционни пътища на възбудените състояния при дисоциация на връзката H₉-C₄ в тавтомер G на барбитуровата киселина. Плътната точка указва енергията на оптимизираната равновесна геометрия на тавтомера, а контурните точки показват енергиите на електронните състояния по реакционната координата (без оптимизация)



Фиг. ПЗ9. Избрани отрези а) 3750 – 2750 ст⁻¹; б) 1900 – 1000 ст⁻¹; от вибрационните спектри (КВг таблетка) на необлъчена (син) и облъчена (червен) ТБК



Фиг. П40. Избрани молекулни орбитали (оптимизирани на CC2/aug-cc-pVDZ ниво) на трикето тавтомера на 2тиобарбитуровата киселина


Фиг. П41. Реакционни пътища на възбудените състояния при SH дисоциацията на тавтомер E1 на 2тиобарбитуровата киселина. Плътната точка отговаря на енергията на оптимизираната равновесна геометрия на тавтомер E1 (-813.069020 а.и.)



Фиг. П42. Повърхнини на потенциална енергия на основното състояние в ограничена област около преходното състояние за превръщанията а) GuaHP-N9H-4 ↔ GuaHP-N9H-4h, б) GuaHP-N7H-4h ↔ GuaHP-N7H-4, в) GuaM-N9H-4 ↔ GuaM-N9H-4h, и г) GuaM-N7H-4h ↔ GuaM-N7H-4

- [1] A.L. Sobolewski (1993) Chem. Phys. Lett., 211, 293.
- [2] B. Chmura, M. Rode, A.L. Sobolewski, L. Lapinski, M. Nowak (2008) J. Phys. Chem. A, 112, 13655.
- [3] Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш (1975) в Комплексние соединения в аналитической химии, Мир, Москва.
- [4] F.D. Lewis, G.D. Salvi, D.R. Kanis, M.A. Ratner (1993) Inorg. Chem., 32, 1251.
- [5] A.A. Drozdov, A.N. Grigor'ev, L.I. Martynenko (1992) Russ. J. Inorg. Chem., 39, 1056.
- [6] S.I. Troyanov, A.N. Grigor'ev, A.A. Drozdov, L.I. Martynenko (1992) Zh. Neorg. Khim., 37, 107.
- [7] J. Nash, S.C. Thompson, D.F. Foster, D.J. Cole-Hamilton, J. Barnes (1995) J. Chem. Soc. Dalton Trans., 269.
- [8] K. Schank, H. Beck (1997) Synthesis, 787.
- [9] A.H. Lowrey, C. George, P. D'Antonio, J. Karle (1971) J. Am. Chem. Soc., 93, 6399.
- [10] J.B. Foresman, Æ. Frisch (1995/96) in *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed, Gaussian Inc, Pittsburgh, PA, 64
- [11] A. Camerman, D. Mastropaolo, N. Camerman (1983) J. Am. Chem. Soc., 105, 1584.
- [12] W. Egan, G. Gunnarsson, T.E. Bull, S. Forsen (1977) J. Am. Chem. Soc., 99, 4568.
- [13] B. Cohen, S. Weiss (1984) J. Phys. Chem., 88, 3159.
- [14] N.N. Shapet'ko, V.P. Bazov (1989) Zh. Fiz. Khim., 63, 2832.
- [15] A.V. Kel'in (2003) Current Organic Chemistry (Recent Advances in the Synthesis of 1,3-Diketones), 7, 1691.
- [16] R. Srinivasan, J.S. Feenstra, S.T. Park, S. Xu, A.H. Zewail (2004) J. Am. Chem. Soc., 126, 2266.
- [17] A. Kossel, H. Steudel (1903) *Physiol. Chem.*, **38**, 49.
- [18] D. Kosenkov, Y. Kholod, L. Gorb, O. Shishkin, D. M. Hovorun, M. Mons, J. Leszczynski (2009) J. Phys. Chem. B, 113, 6140.
- [19] M. Spencer (1959) Acta Cryst., 12, 59.
- [20] G.A. Jeffrey, Y. Kinoshita (1963) Acta Cryst., 16, 20.
- [21] J.F. McConnell, B.D. Sharma, R.E. Marsh (1964) Nature, 203, 399.
- [22] B.D. Sharma, J.F. McConnell (1965) Acta Cryst., 19, 797.
- [23] C. Clark (1951) Arch. Biochim. Biophys., 31, 18.
- [24] G.S. Parry (1954) Acta Cryst., 7, 313.
- [25] S. Furberg, A. Hordvik (1956) Acta Chem. Scand., 10, 135.
- [26] K. Ozeki, N. Sakabe, J. Tanaka (1969) Acta Cryst. B, 25, 1038.
- [27] R. Gerdil (1961) Acta Cryst., 14, 333.
- [28] U. Thewalt, C.E. Bugg, R.E. Marsh (1971) Acta Cryst. B, 27, 2358.
- [29] W. Bolton (1963) Acta Cryst., 16, 166.
- [30] G.A. Jeffrey, S. Ghose, J.O. Warwicher (1961) Acta Cryst., 14, 881.
- [31] M.M. Rapport, A.A. Green, I.H. Page (1948) Science, 108, 329.
- [32] A. Dalpiaz, V. Ferretti, P. Gilli, V. Bertolasi (1996) Acta Cryst. B, 52, 509.
- [33] J. Powling, H.J. Bernstein (1951) J. Am. Chem. Soc., 73: 4353.
- [34] B. Schrader (1989) in Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds 2nd ed., B2-05.
- [35] B. Cohen, Sh. Weiss (1988) Spectrochim. Acta A, 44, 529.
- [36] T. Chiavassa, P. Verlaque, L. Pizalla, P. Roubin (1994) Spectrochim. Acta A, 50, 343.
- [37] N. Ogoshi, K. Nakamoto (1966) J. Chem. Phys., 45, 3113.
- [38] R. Mecke, E. Funck (1956) Z. für Elektrochem., 60, 1124.
- [39] P. Bal, B. Lesyng, J.A. Maccammon (1994) Chem. Phys., 180, 271.

- [40] K. Luth, S. Scheiner (1994) J. Phys. Chem., 98, 3582.
- [41] D.W. Firth, R.F. Barbara, H.P. Trommsdorff (1989) Chem. Phys., 136, 349.
- [42] Т.Ш. Шкуров, П.Т. Зоиров, Н.Г. Недосеков (1989) Тез. Докл. 6 Всес. Координац. Совещ. По Спектроскопии Полимеров, Минск, 136.
- [43] J. Burdett, M. Rogers (1964) J. Am. Chem. Soc., 86, 2105.
- [44] J. Burdett, M. Rogers (1966) J. Phys. Chem., 70, 939.
- [45] L.W. Reeves (1957) Can. J. Chem., 35, 1351.
- [46] W. Strobmeier, G. Briegleb (1951) Z. Naturforsch., 66, 1.
- [47] C. Cunningham, K. Lunder, D. Stone, T. McConville (1999) *Physical Chemistry*, 301 (http://inst.augie.edu/~tmmcconv/e4.html).
- [48] J.B. Lambert, H.F. Shurvell, D.A. Lightner, R.G. Cooks (1998) in *Organic Structural Spectroscopy*, Prentice Hall. New Jersey.
- [49] L.G. Wade (1995) in Organic Chemistry 3rd ed., Pentice Hall, Inc., New Jersey, 535.
- [50] M.T. Rogers, J.L. Burdett (1965) Can. J. Chem., 43: 1516.
- [51] S.H. Bertz, G. Dabbagh (1990) J. Org. Chem., 55, 5161.
- [52] L. Beyere, P. Arboleda, V. Monga, G.R. Loppnow (2004) Can. J. Chem., 82, 1092.
- [53] M. Mons, I. Dimicoli, F. Piuzzi, B. Tardivel, M. Elhanine (2002) J. Phys. Chem. A, 106, 5088.
- [54] L.F.C. de Oliveira, P.S. Santos, J.C. Rubim (1991) J. Raman Spectr., 22,485.
- [55] О.А. Реутов (1964) в Теоретические основы органической химии, Моск. Унив., 642.
- [56] A. Geuther (1863) *Göttinger Anz.*, 281, 323.
- [57] E. Frankland, B.J. Duppa (1865) Annalen, 135, 217.
- [58] E. Frankland, B.J. Duppa (1866) Annalen, 138, 204.
- [59] W. Wislicenus (1877) Annalen, 186, 163.
- [60] P.C. Laar (1885) *Ber.*, **18**, 648.
- [61] P.C. Laar (1886) Ber., 19, 730.
- [62] L. Claisen (1896) Liebigs Ann. Chem., 291, 25.
- [63] W. Wislicenus (1896) Liebigs Ann. Chem., 291, 147.
- [64] L. Knorr (1896) Liebigs Ann. Chem., 291, 70.
- [65] В. Енчев (2006) в Дисертация (д.х.н.), Институт по органична химия БАН, София.
- [66] J. Brühl (1899) Ber., 32, 2326.
- [67] A. Lapworth, A.O. Hann (1902) J. Chem. Soc., 1512.
- [68] P.Y. Bruice (1990) J. Am. Chem. Soc., 112, 7361.
- [69] T. Lowry (1925) J. Chem. Soc., 1371.
- [70] B. Eistert, F. Arndt, E. Auca (1951) Ber., 84, 156.
- [71] М.И. Кабачник (1955) Изд. АН СССР, ОНХ, 98.
- [72] M.I. Cabachnik, S.T. Ioffe, E.M. Popov, K.V. Vazuro (1961) Russ. J. Org. Chem., 31, 2122.
- [73] M.I. Cabachnik, S.T. Ioffe, E.M. Popov, K.V. Vazuro (1961) Russ. J. Org. Chem., 31: 2682.
- [74] A.M. Polozov, N.A. Polezhaeva, B.A. Arbuzov (1987) Zh. Obshch. Khim., 57, 2200.
- [75] A.M. Polozov, A.V. Khotinen, E.N. Klimovitskii, O.N. Kataeva, I.A. Litvinov (1992) J. Mol. Struct., 273, 171.
- [76] O.N. Kataeva, I.A. Litvinov, V.A. Naumov, A.M. Polozov, N.A. Polezhaeva (1990) Zh. Obshch. Khim., 60, 555.
- [77] A.M. Polozov, N.A. Polezhaeva, A.H. Mustaphin, A.V. Khotinen, B.A. Arbuzov (1990) Synthesis, 515.
- [78] J. Molin, J. Navratilova (1988) Phys. Chem. (DDR), 269, 1037.
- [79] M. I. Kabachnik, S.T. Ioffe, E.M. Popov, K.V. Vatwro (1961) Tetrahedron, 12, 76.
- [80] О.Я. Нейланд, Я.П. Страдынь, Э.А. Силиньш, Д.Р. Балоде, С.П. Валтере, В.П. Кадыш, С.В. Калнинь, В.Э. Кампар, И.Б. Мажейка, Л.Ф. Тауре (1977) в *Строение и таутомерные*

превращения *β*-дикарбонильных соединений, Зинатне, Рига.

- [81] М.И. Кабачник (1952) ДАН, 83, 859.
- [82] K. Mayer (1912) Chem. Ber., 45, 2843.
- [83] K. Mayer (1911) *Lieb. Ann.*, **380**, 212.
- [84] W. Dieckmann (1922) Chem. Ber., 55, 2470.
- [85] A. Gero (1954) J. Org. Chem., 19, 469.
- [86] G. Hesse, G. Krehbiel (1955) *Lieb. Ann.*, **593**, 35.
- [87] G. Schwarzenbach, E. Felder (1944) Helv. Chim. Acta, 27, 1044.
- [88] G. Schwarzenbach, K. Lutz (1940) Helv. Chim. Acta, 23, 1162.
- [89] G. Schwarzenbach, Ch. Witwer (1947) Helv. Chim. Acta, 30, 669.
- [90] G. Schwarzenbach, Ch. Witwer (1947) Helv. Chim. Acta, 30, 663.
- [91] W. Walisch (1960) Chem. Ber., 93, 1481.
- [92] A. Hantzsch, (1910) Chem. Ber., 43, 3049.
- [93] О.Я. Нейланд (1961) в *Циклические β-дикетоны*, Рига, 41.
- [94] О.Я. Нейланд, Г.Я. Ванаг (1959) *Успехи химии*, **28**, 436.
- [95] С.Т. Иоффе (1962) ДАН, 144, 802.
- [96] М.И. Мовсесян (1958) *Изв. АН СССР Сер. Физ.*, 22, 1126.
- [97] K. Kuratani (1951) Rept. Inst. Sci. and Technol. (Univ. Tokyo), 5, 25
- [98] M.M. Schiavoni, H.E. Di Loreto, A. Hermann, H.-G. Mack, S.E. Ulic, C.O. Della Vedova (2001) J. Raman Spectr., 32, 319.
- [99] А.И. Кольцов, Г.М. Хейфец (1971) Успехи химии, 40, 1647.
- [100] E. Funck, R. Mecke (1959) in *Hydrogen Bonding*, ed. H. Hadzi, Pergamon Press, London, 433.
- [101] L.W. Reeves (1957) Can. J. Chem., 35: 1551.
- [102] K. Auwers (1931) J. Am. Chem. Soc., 53, 1496.
- [103] I.W. Brühl (1892) Chem. Ber., 25B, 366.
- [104] L. Knorr, O. Rothe, H. Averbeck (1911) Chem. Ber., 44, 1138.
- [105] Ю.П. Китаев, Т.В. Троепольская (1963) Изв. АН ЛатвССР. Сер. Хим., **3**, 454.
- [106] М.И. Кабачник (1962) Журн. Всесоюз. Хим. Об-ва им. Д. И. Менделеева, 7, 263.
- [107] B. Eistert et al. (1959) Chem. Ber., 92:130.
- [108] M. Grosmann (1924) Ztschr. Phys. Chem., 109, 305.
- [109] B. Eistert, W. Reiss (1954) Chem. Ber., 92, 92.
- [110] A. Lehninger (2004) in *Principles of Biochemistry 4th ed.*, Freeman, 608.
- [111] J.D. Watson (1968) in *The Double Helix: A Personal Account of the Discovery of the Structure of DNA*, Atheneum.
- [112] M.J. Nowak, L. Lapinski, J. Fulara (1989) J. Spectrochim. Acta A, 45, 229.
- [113] I.R. Gould, M.A. Vincent, I.H. Hiller, L. Lapinski, M.J. Nowak (1992) J. Spectrochim. Acta A, 48, 811.
- [114] A. Jaworski, M. Szczepaniak, K. Szczepaniak, K. Kubulat, W.B. Person (1990) J. Mol. Stuct., 223, 63.
- [115] H. Morita, S. Nagakura (1968) Theoret. Chim. Acta, 11, 279.
- [116] J.S. Kwiatkowski, B. Pullman (1975) Adv. Heterocycl. Chem., 18, 199.
- [117] J.E. Del Bene (1983) J. Phys. Chem., 87, 367.
- [118] P.R. Lowe, C.H. Schwalbe, G.J.B. Williams (1987) Acta Cryst. C,43, 330.
- [119] C. Helene, P.C.R. Dozou (1964) Acad. Sci. (Paris), 259, 4387.
- [120] D.J. Brown, T. Teitei (1965) Aust. J. Chem., 18, 559.
- [121] R. Kobayashi (1998) J. Phys. Chem. A, 102, 10813.
- [122] R.D. Brown, P.D. Gordfrey, D. McNaughton, A.P. Pierlot (1987) J. Am. Chem. Soc., 111, 2308.
- [123] M.D. Topal, J.R. Fresco (1976) *Nature (London)*, **263**, 285.

[124] Y. Podolyan, L. Gorb, J. Leszczynski (2003) Int. J. Mol. Sci., 4, 410.

- [125] H. Ruterjans, E. Kaun, W.E. Hall, H.H. Limbach (1982) Nucleic Acids Res., 10, 7027.
- [126] M. Fujii, T. Tamura, N. Mikami, M. Ito (1986) *Chem. Phys. Lett.*, 126, 583.
- [127] B.B. Brady, L.A. Peteanu, D.H. Levy (1988) Chem. Phys. Lett., 147, 538.
- [128] Y. Tsuchiya, T. Tamura, M. Fijii, M. Ito (1988) J. Phys. Chem., 92, 1760.
- [129] A. Padva, P.R. LeBreton, R.J. Dinerstein, J.N.A. Ridyard (1974) Biochem. Biophys. Res. Commun., 60, 1262.
- [130] G. Lauer, W. Schafer, A. Schweig (1975) Tetrahedron Lett., 45, 3939.
- [131] A. Padva, T.J. O'Donnell, P.R. LeBreton (1976) Chem. Phys. Lett., 41, 278.
- [132] D. Dougherty, K. Wittel, J. Meeks, S.P. McGlynn (1976) J. Am. Chem. Soc., 98, 3815.
- [133] M.J. Nowak, K. Szczepaniak, A. Barski, D. Shugar (1978) Z. Naturforsch. C, 33, 876.
- [134] M. Kubota, T. Kobayashi (1996) J. Electron Spectrosc. Relat. Phe-nom., 82, 61.
- [135] T. Shimanouchi, M. Tsuboi, Y. Kyogoku (1964) in I. Prigogine, S.A. Rice (Eds.), Advances in Chemical Physics, Wiley, New York, 7, 435.
- [136] R.C. Lord, G.J. Thomas (1967) Spectrochim. Acta A, 23, 2551.
- [137] D. Shugar, K. Szczepaniak (1981) Int. J. Quantum Chem., 20, 573.
- [138] M. Szczesniak, M.J. Nowak, K. Szczepaniak, W.B. Person, D. Shugar (1983) J. Am. Chem. Soc., 105, 5969.
- [139] S. Chin, I. Scot, K. Szczepaniak, W.B. Person (1984) J. Am. Chem. Soc., 106, 3415.
- [140] Ye.D. Radchenko, G.G. Schema, N.A. Smorygo, Yu.O. Blagoi (1984) J. Mol. Struct., 116, 387.
- [141] J.P. Kokko, L. Mandell, J.H. Goldstein (1962) J. Am. Chem. Soc., 84, 1042.
- [142] F. Piuzzi, M. Mons, I. Dimicoli, B. Tardivel, Q. Zhao (2001) Chem. Phys., 270, 205.
- [143] E. Nir, L. Grace, B. Bauer, M.S. deVries (1999) J. Am. Chem. Soc., 121, 4896.
- [144] В.И. Слесарев, Б.А. Ивин (1974) Журн. Орг. Хим., 10, 113.
- [145] В.И. Слесарев и др. (1970) Журн. Орг. Хим., 6, 1313.
- [146] M. Eigen, G. Ilgenfritz, W. Kruse (1965) Chem. Ber., 98, 1623.
- [147] S.L. Miller (1953) Science, 117, 528.
- [148] K.H.Kraemer (1997) Proc. Natl. Acad. Sci., 94, 11.
- [149] H. Muktar, C.A. Elmets (1996) Photochem. Photobiol., 63, 355.
- [150] A.R. Young (1997) Br. J. Clin. Pract., 89, 10.
- [151] P.R. Callis (1983) Annu. Rev. Phys. Chem., 34, 329.
- [152] M.H. Daniels, W.W. Hauswirth (1971) Science, 171, 675.
- [153] A.R. Reuther, H. Iglev, R. Laenen, A. Laubereau (2000) Chem. Phys. Lett., 325, 260.
- [154] C.E. Crespo-Hernandez, B. Cohen, P.M. Hare, B. Kohler (2004) Chem. Rev., 104, 1977.
- [155] Г. Андреев (2010) в *Молекулна спектроскопия*, Университетско издателство "П. Хилендарски", Пловдив.
- [156] В.Б. Делчев (2010) в Квантовохимични методи, Пловдивско университетско издателство, Пловдив, 2012.
- [157] M.A. El-Sayed (1963) J. Chem. Phys., 38, 2834.
- [158] П.С. Николов (2000) в Дисертация (д.х.н.), Институт по ортганична химия БАН, София.
- [159] D. Hercules ed. (1966) in *Fluorescence and Phosphorescence Analysis*, Ieters. Publ., New York.
- [160] K.K. Rohatgi-Mukherjee in *Fundamentals of Photochemistry*, New Age International (P) Limited
- [161] J. Bowen, F. Wokes (1953) in *Fluorescence of Solutions*, Longmans and Green and Co., London (1953)
- [162] M. Kasha (1950) Discuss. Faraday Soc., 9, 14.
- [163] A.D. McNaught, A. Wilkinson (1997) in Kasha rule Compendium of Chemical Terminology,

2nd ed. (the "Gold Book"), Blackwell Scientific Publications, Oxford.

- [164] N.J. Turro, V. Ramamurthy, J.C. Scaiano (2009) in *Principles of Moleculear Photochemistry: An Introduction*, University science Books, Sausalito, California
- [165] M. Rodgers, J. Burdett (1975) Can. J. Chem., 43, 1516.
- [166] C. Giessner-Prettre (1970) Compt. Rand. Acad. Sci. (Paris), 250, 2547.
- [167] C. Plutzer, E. Nir, M.S. deVries, K. Kleinermanns (2001) Phys. Chem. Chem. Phys., 3, 5466.
- [168] F. Zaloudek, J.S. Novros, L.B. Clark (1985) J. Am. Chem. Soc., 107, 7344.
- [169] D. Voet, W.B. Gratzer, R.A. Cox, P. Doty (1963) *Biopolymers*, 1, 193.
- [170] T. Yamada, H. Fukutome (1968) *Biopolymers*, **6**, 43.
- [171] W.C. Johnson Jr., P.M. Vipond, J.C. Girod (1971) *Biopolymers*, 10, 923.
- [172] A. Kaito, M. Hatano, T. Ueda, S. Shibuya (1980) Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 3073.
- [173] K. Raksany, I. Foldvary (1978) *Biopolymers*, 17, 887.
- [174] E. Epifanovsky, K. Kowalski, P.-D. Fan, M. Valiev, S. Matsika, A.I. Krylov (2008) J. Phys. Chem. A, 112, 9983.
- [175] M.K. Shukla, J. Leszczynski (2007) J. Biomol. Struct. Dyn., 25, 93
- [176] Y. He, C. Wu, W. Kong (2004) J. Phys. Chem. A, 108, 943.
- [177] M.J. Nowak, K. Szczepaniak, A. Barski, D. Shugar (1980) J. Mol. Struct., 62, 47.
- [178] D.W. Miles, R.K. Robins, H. Eyring (1967) Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 57, 1139.
- [179] W. Kong, Y. He, C. Wu (2009) in *Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acids*, ed. M. Shukla and J. Leszczynski, Springer, 2009, vol. 5, ch. 11, 301-321.
- [180] L.B. Clark (1977) J. Am. Chem. Soc., 99, 3934.
- [181] L.B. Clark (1994) J. Am. Chem. Soc., 116, 5265.
- [182] C. Santhosh, P.C. Mishra (1989) J. Mol. Struct., 198, 327.
- [183] M. Mons, F. Piuzzi, I. Dimicoli, L. Gorb, J. Leszczynski (2006) J. Phys. Chem. A, 110, 10921.
- [184] M.K. Shukla, J. Leszczynski (2006) Chem. Phys. Lett., 429, 261.
- [185] F. Zuccarello, G. Buemi, C. Gandolfo, A. Contino (2003) Spectrochim. Acta A, 59, 139.
- [186] E. Mendez, M.F. Cerda, J.S. Gancheff, J. Torres, C. Kremer, J. Castiglioni, M. Keininger, O.N. Ventura (2007) J. Phys. Chem. C, 111, 3369.
- [187] M.R. Chierotti, L. Ferrero, N. Garino, R. Gobetto, L. Pellegrino, D. Braga, F. Grepioni, L. Maini (2010) Chem. Eur. J., 16, 4347.
- [188] R.K. Goel, C. Gupta, S.P. Gupta (1985) Ind. J. Pure. Appl. Chem., 23, 344.
- [189] R.L. Bowman, R. Caulfield, S. Udenfriend (1955) Science, 122, 32.
- [190] S. Udenfriend (1962) in *Fluorescence Assay in Biology and Medicine*, Academic Pres, New York, 170.
- [191] R.F. Chen (1968) *Biochem.*, **60**, 598.
- [192] H. Kang, K.T. Lee, B. Jung, Y.J. Kao, S.K. Kim (2002) J. Am. Chem. Soc., 124, 12958.
- [193] H. Kang, B. Jung, S.K. Kim (2003) J. Chem. Phys., 118:15, 6117.
- [194] D.C. Lührs, J. Viallon, I. Fischer (2001) Phys. Chem. Chem. Phys., 3, 1827.
- [195] N.J. Kim, G. Jeong, Y.S. Kim, J. Sung, S.K. Kim, Y.D. Park (2000) J. Chem. Phys., 113, 10051.
- [196] M. Mons, I. Dimicoli, F. Piuzzi, B. Tardivel, M. Elhanine (2002) Eur. Phys. J. D, 20, 5088.
- [197] W. Chin, M. Mons, I. Dimicoli, F. Piuzzi, B. Tardivel, M. Elhanine (2002) Eur. Phys. J. D, 20, 347.
- [198] H. Saigusa (2006) J. Photochem. Photobiol. C, 7, 197.
- [199] J.-M. Pecourt, J. Peon, B. Kolher (2001) J. Am. Chem. Soc., 123, 10370.
- [200] T. Gustavsson, A. Sharonov, D. Onidas, D. Markovitsi (2002) Chem. Phys. Lett., 356, 49.
- [201] D. Onidas, D. Markovitsi, S. Marguet, A. Sharonov, T. Gustavsson (2001) J. Phys. Chem. B, 106, 11367.
- [202] J. Peon, A. Zewail (2001) Chem. Phys. Lett., 348, 255.

- [203] C. Canuel, M. Mons, F. Piuzzi, B. Tardivel, L. Dimicoli, M. Elhanine (2005) J. Chem. Phys., 122, 074316.
- [204] M.K. Kuimova, J. Dyer, M.W. George, D.C. Grills, J.M. Kelly, P. Matousek, A.W. Parker, X.Z. Sun, M. Towrie, A.M. Whelan (2005) *Chem. Commun.*, 1182.
- [205] E. Samoylova, H. Lippert, S. Ullrich, I.V. Hertel, W. Radloff, T. Schultz (2004) J. Am. Chem. Soc., 127, 1782.
- [206] W. Hauswirth, M. Daniels (1971) Chem. Phys. Lett., 10, 140.
- [207] P.R. Callis (1979) Chem. Phys. Lett., 61, 563.
- [208] M. Merchan, R. Gonzalez-Luque, T. Climent, L. Serrano-Andres, E. Rodriguez, M. Reguero, D. Pelaez (2006) J. Phys. Chem. B, 110, 26471.
- [209] R.H. Bisby, A.G. Crisostomo, S.W. Botchway, A.W. Parker (2006/2007) Central Laser Facility Annual Report, 101.
- [210] R.H. Bisby, A.G. Crisostomo, S.W. Botchway, A.W. Parker (2005/2006) Central Laser Facility Annual Report, 127.
- [211] A. Trivella, S. Coussan, T. Chiavassa, P. Theul, C. Manca, P. Roubin (2006) *Fizika Nizkikh Temperatur*, **32**, 1372.
- [212] X.-B. Chen, W.-H. Fang, D.L. Phillips (2006) J. Phys. Chem. A, 110, 4434.
- [213] N. Nagashima, S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata (2001) J. Phys. Chem. A, 105, 10832.
- [214] S. Hirokami, T. Takahashi, K. Kurosawa, M. Nagata, T. Yamazaki (1985) J. Org. Chem., 50, 166.
- [215] S. Hirokami, T. Takahashi, M. Nagata, Y. Hirai, T. Yamazaki (1981) J. Org. Chem., 46, 1769.
- [216] T. Takahashi, S. Hirokami, K. Kato, M. Nagata, T. Yamazaki (1983) J. Org. Chem., 48, 2914.
- [217] T. Takahashi, S. Hirokami, M. Nagata, T. Yamazaki (1985) Tetrahedron Lett., 26, 3247.
- [218] T. Takahashi, S. Hirokami, M. Nagata, T. Yamazaki, T. Date (1989) J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1231.
- [219] S. Hirokami, Y. Hirai, M. Nagata, T. Yamazaki, T. Date (1979) J. Org. Chem., 44, 2083.
- [220] L. Lapinski, M.J. Nowak, A. Les, L. Adamowicz (1994) J. Am. Chem. Soc., 116, 1461.
- [221] M.J. Nowak, J. Fulara, L. Lapinski (1988) J. Mol. Struct., 175, 91.
- [222] L. Lapinski, J. Fulara, M.J. Nowak (1990) Spectrochim. Acta A, 46, 61.
- [223] M.J. Nowak, L. Lapinski, J. Fulara, A. Les, L. Adamowicz (1992) J. Phys. Chem., 96, 1562.
- [224] L. Lapinski, J. Fulara, R. Czerminski, M.J. Nowak (1990) J. Spectrochim. Acta A, 46, 1087.
- [225] L. Lapinski, M.J. Nowak, J. Fulara, A. Les, L. Adamowicz (1990) J. Phys. Chem., 94, 6554.
- [226] O.L. Chapman, J.D. Lassila (1968) J. Am. Chem. Soc., 90, 2449.
- [227] J. Griffiths, H. Hart (1968) J. Am. Chem. Soc., 90, 3297.
- [228] G. Quinkert (1973) Pure Appl. Chem., 33, 285.
- [229] O.L. Chapman, C.L. McIntosh, J. Pacansky (1973) J. Am. Chem. Soc., 95, 244.
- [230] R.G.S. Pong, J.S. Shirk (1973) J. Am. Chem. Soc., 95, 248.
- [231] A. Krantz (1974) J. Am. Chem. Soc., 96, 4992.
- [232] A. Weller (1961) Progr. React. Kinet., 1, 187.
- [233] S.M. Ormson, R.G. Brown (1994) Progr. Reaction Kinetics, 19, 45.
- [234] P.J. Kovi, C.L. Miller, S.G. Schulman (1972) Analyt. Chim. Acta, 61, 7.
- [235] D. Prusinowska, L. Lapinski, M.J. Nowak, L. Adamowicz (1995) Spectrochim. Acta A, 51,1809.
- [236] I.R. Dunkin, J. Gębicki, M. Kiszka, D. Sanín-Leira (2001) J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1414.
- [237] Z.Smedarchina, V.Enchev (1994) J. Photochem. Photobiol. A, 80, 135.
- [238] D. Veierov, T. Bercovici, E. Fisher, Y. Mazur, A. Yogev (1973) J. Am. Chem. Soc., 95, 8173.
- [239] D. Veierov, T. Bercovici, E. Fischer, Y. Mazur, A. Yogev (1977) J. Am. Chem. Soc., 99, 2723.
- [240] Y.L. Chow, X. Cheng, A.S. Tracey, S.-Z. Hu (1990) J. Photochem. Photobiol. A, 52, 303.
- [241] J. Cadet, S. Courdavault, J.-L. Ravanat, Th. Douki (2005) Pure Appl. Chem., 77, 947.
- [242] E. Sage (1993) Photochem. Photobiol. 57: 163.

- [243] G.P. Pfeifer (1997) *Photochem. Photobiol.*, **65**, 270.
- [244] E. Adman, L.H. Jensen (1970) Acta Cryst., B26, 1326.
- [245] E. Fahr (1969) Angew. Chem., 16, 581.
- [246] E. Adman, M.P. Gordon, L.H. Jensen (1968) Chemical Commun., 1019.
- [247] L.A. Frederico, T.A. Kunkel, B.R. Shaw (1990) Biochem., 29, 2532.
- [248] K. Dönges, E. Fahr (1966) Z. Naturforsch., 21b, 87.
- [249] G.M. Blackburn, R.J.H. Davies (1967) J. Am. Chem. Soc., 89, 5941.
- [250] T. Kunieda, B. Witkop (1967) J. Am. Chem. Soc., 89, 4232.
- [251] C.H. Wei, J.R. Einstein (1968) Abstr. Amer. Cryst. Assoc. Meeting, Buffalo, 102.
- [252] N. Camerman, A. Camerman (1968) Science, 160: 1451.
- [253] N. Camerman, D. Weinblum, S.C. Nyburg (1969) J. Am. Chem. Soc., 91, 982.
- [254] N. Camerman, S.C. Nyburg (1969) Acta Cryst. B, 25, 388.
- [255] J. R. Einstein, J.L. Hosszu, J.W. Longworth, R.O. Rahn, C.H. Wei (1967) Chem. Commun., 1063.
- [256] D.O. Cowan, R.L. Drisko (1976) in *Elements of Organic Photochemistry*, Plenum Press.
- [257] A. Sancar (1994) *Biochem.*, **33**, 2.
- [258] S.-T. Kim, K. Malhotra, C.A. Smith, J.-S. Taylor, A. Sancar (1993) Biochem., 32, 7065.
- [259] P.F. Heelis, R.F. Hartman, S.D. Rose (1995) Chem. Soc. Rev., 24, 289.
- [260] T. Carell, L. T. Burgdorf, L. M. Kundu, M. Cichon (2001) Curr. Opin. Chem. Biol., 5, 491.
- [261] F.-T. Liu, N.C. Yang (1978) Biochem., 17, 4865.
- [262] T. Douki, J. Cadet (1992) J. Photochem. Photobiol. B, 15, 199.
- [263] D.G.E. Lemaire, B.P. Ruzsicska (1993) Biochem., 32, 2525.
- [264] R.L. Sinsheimer, R. Hastings (1949) Science, 45, 100.
- [265] D. Shugar (1960) in *The Nucleic Acids: Chemistry and Biology*, Academic Press, New York, vol. III.
- [266] K.C. Smith (1964) in *Photophysiology*, Academic Press, New York, vol. II.
- [267] P.A. Swenson, R.B. Setlow (1963) Photochem. Photobiol., 2, 419.
- [268] D.L. Wulff (1963) J. Biophys., 3, 355.
- [269] S.Y. Wang (1965) Fed. Proc., 24, S-71.
- [270] J. Konnert, J.W. Gibson, I.L. Karle (1970) Nature, 227, 953.
- [271] M.N. Khattak, S.Y. Wang (1969) Science, 163, 1341.
- [272] P. Richter, E. Fahr (1969) Angew. Chem. Internat. Edition, 8, 208.
- [273] G. Dörhöfer, E. Fahr (1966) *Tetrahedron Lett.*, 37, 4511.
- [274] J. Cadet, P. Vigny (1990) in P., in *Bioorganic Photochemistry, The Photochemistry of Nucleic Acids*, ed. H. Morrison, Wiley Interscience, New York., vol. 1, 1-272.
- [275] I. Anusiewicz, J. Berdys, M. Sobszyk, P. Shurski, J. Simons (2004) J. Phys. Chem. A, 108, 11381.
- [276] A.E. Koziol, A. Rajchel (1982) Acta Cryst. B, 38, 999.
- [277] R. Beukers, J. IJlstra, W. Berends (1960) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 79, 101.
- [278] R. Beukers, W. Berends (1960) Biochim. Biophys. Acta, 41, 550.
- [279] D.L. Wulff, G. Fraenkel (1961) Biochim. Biophys. Acta, 51, 332.
- [280] D. Weinblum, H.E. Hohns (1966) Biochim. Biophys. Acta, 114, 450.
- [281] C.G. Suresh, B.P. Gangamani, K.N. Ganesh (1996) Acta Cryst. B, 52, 376.
- [282] H.E. Johns, S.A. Rapaport, M. Delbrück (1962) J. Mol. Biol., 4, 104.
- [283] E.V. Ivanova, G.I. Fraikin (1985) *Biokhimiia*, 50, 1374.
- [284] K. Takasawa, Ch. Masutani, F. Hanaoka, S. Iwai (2004) Nucleic Acids Res., 32, 1738.
- [285] T. Douki, J. Cadet (1992) *Biochem.*, 40, 2495.
- [286] H.E. Johns, M.L. Pearson, J.C. LeBlanc, C.W. Helleiner (1964) J. Mol. Biol., 9, 503.
- [287] R.E. Rycyna, J.L. Alderfer (1985) Nucleic Acids Res., 13, 5949.
- [288] J.-S. Taylor, M.P. Cohrs (1987) J. Am. Chem. Soc., 109, 2834.

- [289] I.L. Karle (1969) Acta Cryst. B, 25, 2119.
- [290] G.G. Gurzadyan, H. Görner (1996) Photochem. Photobiol., 63, 143.
- [291] J.E. Cleaver, F. Cortes, D. Karentz, L.H. Lutze, W.F. Morgan, A.N. Player, L. Vuksanovic, D.L. Mitchell (1988) *Photochem. Photobiol.*, 48, 41.
- [292] P.F. Heelis, T. Okamura, A. Sancar (1990) *Biochem.*, 29, 5694.
- [293] L.-O. Essen (2006) Curr. Opp. Struct. Biol., 16, 51.
- [294] L.O. Essen, T. Klar (2006) Cell. Mol. Life Sci., 63, 1266.
- [295] R.S. Becker, G. Kogan (1980) *Photochem. Photobiol.*, **31**, 5.
- [296] S. Georghiou, L.S. Gerke (1999) Potochem. Photobiol., 69, 646.
- [297] Æ. Frisch, M.J. Frisch (1998) in Gaussian 98 User's reference, Gaussian Inc.
- [298] H. Burdick, Jackson (1997) in Burdick and Jackson Solvent Guide, AlliedSignal.
- [299] Л. Белайц, Р. Нурмухаметов, Д. Шигорин (1967) Журн. Физ. Хим., 41, 1928.
- [300] Л. Белайц, Р. Нурмухаметов, Д. Шигорин (1969) Журн. Физ. Хим., 43, 869.
- [301] Р. Рао (1964) в Електронние спектри в химии, Мир.
- [302] Р. Нурмухаметов (1967) в Поглощение и люминесценции ароматических соединении, Химия.
- [303] T. Gustavsson, N. Sarker, A. Banyasz, D. Markovitsi, R. Improta (2007) *Photochem. Photobiol.*, 83, 595.
- [304] H.A. Azab, Z.M. Anwar, M. Sokar (2004) J. Chem. Eng. Data, 49, 256.
- [305] H.A. Azab, A.M. El-Nady, S.A. El-Shatoury (1993) Bull. Poll. Acad. Sci., 41, 1.
- [306] T. Gustavsson, A. Banyasz, E. Lazzarotto, D. Markovitsi, G. Scalmani, M.J. Frisch (2006) J. Am. Chem. Soc., 128, 607.
- [307] T. Gustavsson, N. Sarker, E. Lazzarotto, D. Markovitsi, V. Barone, R. Improta (2006) J. Phys. Chem. B, 110, 12843.
- [308] A. Weller (1956) Z. Elektrochem., 60, 1144.
- [309] T. Gustavsson, N. Sarker, E. Lazzarotto, D. Markovitsi, R. Improta (2006) Chem. Phys. Lett., 429, 551.
- [310] F. Santoro, V. Barone, T. Gustavsson, R. Improta (2006) J. Am. Chem. Soc., 128, 16312.
- [311] K.I. Pashkevich, V.K. Salutin, I. Ya. Postovski (1981) Russ. Chem. Revs., 50, 325.
- [312] G. Buemi, C. Gandolfo (1989) J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 85, 215.
- [313] G.S. Nikolov, C. Tsiamis, Molecular and Electronic Structures of β-Diketones and Their Transition Metal Complexes. Part I. Symmetric β-Diketones unpublished (private communication).
- [314] M.A.V.R. da Silva, M.L.C.C. Ferro (1988) Pure Appl. Chem., 60, 1225.
- [315] M.A. Rios, J. Rodriguez (1992) J. Comput. Chem., 13, 860.
- [316] Т. Кларк (1990) в Компьютерная химия, Мир, Москва.
- [317] A.L. Andreassen, S.H. Bauer (1972) J. Mol.Struc., 12, 381.
- [318] G.S. Nikolov, P. Markov (1977/78) Годишник на СУ, Хим. Ф-т, 1, 109.
- [319] W.J. Orville-Thomas- ed. (1974) in Internal Rotations in Molecules, J. Wiley&Sons, London.
- [320] H. Nakai, K. Sodeyama (2002) Chem. Phys. Lett., 365, 203.
- [321] K. Yagi, T. Taketsugu, K. Hirao (2001) J. Chem. Phys., 115, 10647.
- [322] J.J. Dannenberg, R. Rios (1994) J. Phys. Chem., 98, 6714
- [323] L. Gonzalez, O. Mo, M. Yanez (1997) J. Phys. Chem. A, 101, 9710.
- [324] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebish, E.F. Healy, J.J.P. Stewart (1985) J. Am. Chem. Soc., 107, 3902.
- [325] M.J.S. Dewar (1986) *Q.C.P.E. Bulletin*, program no. 506.
- [326] G. Buemi, F. Zuccarello, A. Raudino (1988) J. Mol. Struct. (Theochem.), 164, 379.
- [327] G. Buemi, F. Zuccarello (1988) Gazz. Chim. Ital., 118, 359.
- [328] S.L. Baughcum, R.W. Duerst, W.F. Rowe, Z. Smith and E.B. Wilsom (1981) J. Am. Chem. Soc., 103, 6296.

- [329] K. Iijima, A. Ohnogi, S. Shibata (1987) J. Mol. Struct., 156, 111.
- [330] W.S. Rowe Jr., R.W. Duerst, E.B. Wilson (1976) J. Am. Chem. Soc., 98, 4021.
- [331] J. Mavri, J. Grdadolnik (2001) J. Phys. Chem. A, 105, 2039.
- [332] Z. Latajka, S. Scheiner (1992) J. Phys. Chem., 96, 9764.
- [333] A.L. Sobolewski, W. Domcke (2000) Chem. Phys., 259, 181.
- [334] A.L. Sobolewski, W. Domcke (1999) Chem. Phys. Lett., 300, 533.
- [335] N. Shida, P.F. Barbara, J.E. Almlclf (1989) J. Chem. Phys., 91, 4061.
- [336] K. Carrington et al. (1986) J. Chem. Phys., 84, 4364.
- [337] M.M. Schiavoni, H. Mack, C.O. Dellavedova (1996) J. Mol. Struct., 382, 155.
- [338] H.G. Mack, H. Oberhammer, C.O. Dellavedova (1995) J. Mol. Struct., 346, 51.
- [339] S. Sadhukhan, D. Munoz, C. Adamo, G. E. Scuseria (1999) Chem. Phys. Lett., 306, 83.
- [340] R. Car, M. Parrinello (1985) Phys. Rev. Lett., 55, 2471.
- [341] K. Wolf, W. Mikenda, E. Nusterer, K. Schwarz (1998) J. Mol. Struct., 448, 201.
- [342] G.S. Nikolov, P. Markov (1981) J. Photochem., 93.
- [343] P. Markov, L. Shishkova, Z. Zdravkova (1972) Tetrahedron Lett., 39, 4017.
- [344] P. Markov, L. Shishkova, A. Raduschev (1973) Tetrahedron, 29, 3203.
- [345] Г.Ст. Николов (1996) в Основи на квантовата химия и строеж на веществото, Пловдивско университетско издателство, Пловдив.
- [346] J.A. Pople, D.L. Beveridge (1970) in *Approximate Molecular Orbital Theory*, New Jork, MsGraw Hill.
- [347] J. Mavri, J. Grdadolnik (2001) J. Phys. Chem. A, 105, 2045.
- [348] S.F. Tayyari, J.S. Emampour, M. Vakili, A.R. Nekoei, H. Eshghi, S. Salemi, M. Hassanpour (2006) J. Mol. Struct., 794, 204.
- [349] M. Zahedi-Tabrizi, F. Tayyari, Z. Moosavi-Tekyeh, A. Jalali, S.F. Tayyari (2006) Spectrochim. Acta A, 65, 387.
- [350] P.Ü. Civcir (2000) J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 532, 157.
- [351] I.R. Gould., N.A. Burton, R.J. Hall, I.H. Hiller (1995) J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 331, 147.
- [352] V. Feyer, O. Plekan, R. Richter, M. Coreno, G. Vall-llosera, K.C. Prince., A.B. Trofimov, I.L. Zaytseva, T.E. Moskovskaya, E.V. Gromov, J. Schirmer (2009) J. Phys. Chem. A, 113, 5736.
- [353] E.S. Kryachko, M.T. Nguyen, Th. Zeegers-Huyskens (2001) J. Phys. Chem. A, 105, 1934.
- [354] M.Y. Choi, F. Dong, R.E. Miller (2005) Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A, 363, 393.
- [355] M. Hanus, I. Kyjacek, M. Kabelac, I. Kubar, T.V. Bogdan, S.A. Trygubenko, P. Hobza (2003) J. Am. Chem. Soc., 125, 7678.
- [356] S.A. Trygubenko, T.V. Bogdan, M. Rueda, M. Orozco, F.J. Luque, J. Sponer, P. Slavicek, P. Hobza (2002) Phys. Chem. Chem. Phys., 4, 4192.
- [357] G. Fogarasi (2002) J. Phys. Chem. A, 106, 1381.
- [358] L. Gorb, Y. Podolyan, J. Leszczynski (1999) J. Mol. Struct. THEOCHEM, 487, 47.
- [359] G. Fogarasi, P.G. Szalay (2002) Chem. Phys. Lett., 356, 383.
- [360] A. Lest, L. Adamowicz (1989) J. Phys. Chem, 93, 7078.
- [361] P. Ilich, C.F. Hemann, R. Hille (1997) J. Phys. Chem B, 101, 10923.
- [362] X. Hu, H. Li, W. Liang, S. Han (2004) J. Phys. Chem. B, 108, 12999.
- [363] R. Kakkar1, V. Katoch (2001) in *Theoretical study of the excited state intramolecular proton transfer in barbituric acid*, University of Delhi, Delhi 110 007, India.
- [364] S. Perun, A. Sobolewski, W. Domcke (2006) J. Phys. Chem. A, 110, 13238.
- [365] A.L. Sobolewski, W. Domcke (2006) Europhysics News, 37, 20.
- [366] K.A. Kistler, S. Matsika (2008) J. Chem. Phys., 128, 215102.

- [367] K.A. Kistler, S. Matsika (2007) J. Phys. Chem. A, 111, 2650.
- [368] J. Lorentzon, M. Fülscher, B.O. Roos (1995) J. Am. Chem. Soc., 117, 9265.
- [369] M.P. Fülscher, B.O. Ross (1995) J. Am. Chem. Soc., 117, 2089.
- [370] M. Schreiber, M.R. Silva-Junior, S.P.A. Sauer, W. Thiel (2008) J. Chem. Phys., 128, 134110(25).
- [371] S. Matsika (2004) J. Phys. Chem. A, 108, 7584.
- [372] K. Tomic, J. Tatchen, C.M. Marian (2005) J. Phys. Chem. A, 109, 8410.
- [373] L. Blancafort, B. Cohen, P.M. Hare, B. Kohler, M.A. Robb (2005) J. Phys. Chem. A, 109, 4431.
- [374] M.Z. Zgierski, S. Patchkovskii, T. Fujiwara, E.C. Lim (2005) J. Phys. Chem. A, 109, 9384.
- [375] M.Z. Zgierski, S. Patchkovskii, E.C. Lim (2005) J. Phys. Chem. A, 123, 081101.
- [376] L. Blancafort, M.A. Robb (2004) J. Phys. Chem. A, 108, 10609.
- [377] S. Matsika (2005) J. Phys. Chem. A, 109, 7538.
- [378] A. Dreuw, G.A. Worth, L.S. Cederbaum, M. Head-Gordon (2005) J. Phys. Chem. B, 108, 19049.
- [379] D.G. Truhlar, C.A. Mead (2003) Phys. Rev. A, 68, 032501.
- [380] L. Blancafort (2007) *Photochem. Photobiol.*, **83**,603.
- [381] M.K. Shukla, P.C. Mishra (1999) Chem. Phys., 240, 319.
- [382] M.K. Shukla, J. Leszczynski (2002) J. Phys. Chem. A, 106, 8642.
- [383] D. Jacquemin, E.A. Perpète, G. Scalmani, M.J. Frisch, X. Assfeld, I. Ciofini, C. Adamo (2006) J. Chem. Phys., 125, 164324.
- [384] D. Jacquemin, E.A. Perpète, G. Scalmani, I. Ciofini, C. Peltier, C. Adamo (2010) Chem. Phys., 372, 61.
- [385] L. Wang, R. Su, S. Qi, W. Gong, T. Cheng (2011) in Advanced Materials Research, vols. 233-235, 1878.
- [386] A.F. Jalbout, L. Adamowicz (2006) Chem. Phys. Lett., 420, 209.
- [387] R.B. Zhang, L.A. Eriksson (2006) J. Phys. Chem. B, 110, 7556.
- [388] K.M. Langner, W.A. Sokalski, J. Leszczynski (2007) J. Chem. Phys., 127, 111102.
- [389] Z. Czyznikowska, R. Zalesny, M. Ziolkowski, R.W. Gora, P. Cysewski (2007) Chem. Phys. Lett., 450, 132.
- [390] M.L. Leininger, I.M.B. Nielsen, M.E. Colvin, C.L. Janssen (2002) J. Phys. Chem. A, 106, 3850.
- [391] P. Hobza, J. Sponer (2002) Chem. Phys. Lett., 288, 7.
- [392] J. Gu, J. Wang, J. Leszczynski, Y. Xie, H.F. Schaefer III (2008) Chem. Phys. Lett., 459, 164.
- [393] P. Jurecka, J. Sponer, P. Hobza (2004) J. Phys. Chem. B, 108, 5466.
- [394] P. Jurecka, P. Hobza (2003) J. Am. Chem. Soc., 125, 15608.
- [395] I. Dabkowska, P. Jurecka, P. Hobza (2005) J. Chem. Phys., 122, 204322.
- [396] I. Dabkowska, H.V. Gonzalez, P. Jurecka, P. Hobza (2005) J. Phys. Chem. A, 109, 1136.
- [397] P. Jurecka, J. Sponer, J. Cerny, P. Hobza (2006) Phys. Chem. Chem. Phys., 8, 1985.
- [398] P. Hobza, J. Sponer (2002) J. Am. Chem. Soc., 124, 11802.
- [399] J. Sponer, J. Leszczynski, P. Hobza (1996) J. Phys. Chem., 100, 5590.
- [400] M. Pitonak, K.E. Riley, P. Neogrady, P. Hobza (2008) ChemPhysChem, 9, 1636.
- [401] M. Rubes, O. Bludsky (2008) Phys. Chem. Chem. Phys., 10, 2611.
- [402] P. Cysewski (2008) Phys. Chem. Chem. Phys., 10, 2636
- [403] A. Heβelmann, G. Jansen, M. Schütz (2005) J. Chem. Phys., 122, 014103.
- [404] S.A. Arnstein, C.D. Sherrill (2008) Phys. Chem. Chem. Phys., 10, 2646.
- [405] J. Gu, J. Leszczynski (1999) J. Phys. Chem. A, 103, 2744.
- [406] L. Gorb, J. Leszczynski (1998) J. Am. Chem. Soc., 120, 5024.
- [407] J. Leszczynski (1998) J. Phys. Chem. A, 102, 2357.
- [408] L. Gorb, Y. Podolyan, J. Leszczynski, W. Siebrand, A. Fernandez-Ramos, Z. Smedarchina (2002) *Biopolymers (Nuc. Acid Sci.)*, 61, 77.

- [409] O.V. Shishkin, O.S. Sukhanov, L. Gorb, J. Leszczynski (2002) Phys. Chem. Chem. Phys., 4, 5359.
- [410] H. Langer, N.L. Doltsinis (2003) J. Chem. Phys., 118, 5400.
- [411] H. Chen, Sh. Li (2005) J. Phys. Chem. A, 109, 8443.
- [412] C.M. Marian (2005) J. Chem. Phys., 122, 104314.
- [413] S. Perun, A.L. Sobolewski, W. Domcke (2005) J. Am. Chem. Soc., 127, 6257.
- [414] L. Blancafort (2006) J. Am. Chem. Soc., 128, 210.
- [415] A.A. Akhrem, V.P. Golubovich, S.G. Galaktionov, V.P. Shibut (1977) Teoreticheskaya i Eksperimental'naya Khimiya, 13, 682.
- [416] G. Alagona, C. Ghio, P.I. Nagy (2005) J. Chem. Theory Comput., 1, 801.
- [417] T. van Mourik, L.E. Emson (2002) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4: 5863.
- [418] S. Millefiori, A. Alparone (2004) Chem. Phys., 303, 27.
- [419] M.J. Frisch et al. (1998) Gaussian 98, Revision A.3, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.
- [420] M.J. Frisch et al. (2004) Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- [421] Werner, H. -J. et al. MOLPRO, version 2006.1, a package of *ab initio* programs, 2006.
- [422] H.-J. Werner et al. (2010) MOLPRO, version 2010.1, a package of *ab initio* programs (http://www.molpro.net)
- [423] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel (1989) Chem. Phys. Lett., 162, 165.
- [424] M.W. Schmidt et al. (1993) J. Comput. Chem., 14, GAMESS ver. 2009 (R3).
- [425] M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch (1988) Chem. Phys. Lett., 153, 503.
- [426] M.J. Frisch, M. Head-Gordon, J.A. Pople (1990) Chem. Phys. Lett., 166, 275.
- [427] M.J. Frisch, M. Head-Gordon, J.A. Pople (1990) Chem. Phys. Lett., 166, 281.
- [428] M. Head-Gordon, T. Head-Gordon (1994) Chem. Phys. Lett., 220, 122.
- [429] S. Saebo, J. Almlof (1989) Chem. Phys. Lett., 154, 83.
- [430] C. Lee, W. Yang, R.G. Paar (1988) Phys. Rev. B, 37, 785.
- [431] A.D. Becke (1988) *Phys. Rev. A*, **38**, 3098.
- [432] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss (1989) Chem. Phys. Lett., 157, 200.
- [433] A.D. Becke (1993) J. Chem. Phys., 98, 5648.
- [434] H.-J. Werner, P. J. Knowles (1985) J. Chem. Phys., 82, 5053.
- [435] P. J. Knowles, H.-J. Werner (1985) Chem. Phys. Lett., 115, 259.
- [436] H.-J. Werner (1996) Mol. Phys., 89, 645.
- [437] P. Celani, H.-J. Werner (2000) J. Chem. Phys., 112, 5546.
- [438] C. Hättig, F. Weigend (2000) J. Chem. Phys., 113, 5154.
- [439] C. Hättig, K. Hald (2002) Phys. Chem. Chem. Phys., 4, 2111.
- [440] C. Hättig (2003) J. Chem. Phys., 118, 7751.
- [441] A. Köhn, C. Hättig (2003) J. Chem. Phys., 119, 5021.
- [442] M.W.Schmidt, M.S.Gordon (1998) Annu. Rev. Phys. Chem., 49,233.
- [443] R. Shepard (1987) Adv. Chem. Phys., 69, 63.
- [444] H.-J.Werner (1987) Adv. Chem. Phys., 69, 1.
- [445] H. Nakano (1993) J.Chem. Phys., 99, 7983.
- [446] H. Nakano (1993) Chem. Phys. Lett., 207, 372.
- [447] H. Nakano, K. Nakayama, K. Hirao, M. Dupuis (1997) J. Chem. Phys., 106, 4912.
- [448] T. Hashimoto, H. Nakano, K. Hirao (1998) J. Mol.Struct. (THEOCHEM), 451, 25.
- [449] P.W. Atkins, R.S. Friedman (1997) in *Molecular Quantum Mechanics 3th ed.*, Oxford University Press.
- [450] T. Fleig, S. Knecht, C. Hättig (2007) J. Phys. Chem. A, 111, 5482.
- [451] C. Møller, M.S. Plesset (1934) *Phys. Rev.*, 618.
- [452] X. Li, Z. Cai, M.D. Sevilla (2002) J. Phys. Chem. A, 106, 9345.

- [453] X. Li, Z. Cai, M.D. Sevilla (2002) J. Phys. Chem. A, 106, 1596.
- [454] J.E. Leffler (1953) Science, 117, 340.
- [455] X. Li, Z. Cai, M.D. Sevilla (2001) J. Phys. Chem. B, 105, 10115.
- [456] S.F. Tayyari, F. Milani-nejad (2000) Spectrochim. Acta A, 56, 2679.
- [457] S.F. Tayyari, H. Reissi, F. Milani-nejad, I.S. Butler (2001) Vib. Spectrosc., 26, 187.
- [458] N. Russo, E. Sicilia, M. Toscano, A. Grand (2001) Int. J. Quant. Chem., 90, 903.
- [459] D. Feller (1996) J. Comp. Chem., 17, 1571.
- [460] K.L. Schuchardt, B.T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T.L. Windus (2007) J. Chem. Inf. Model., 47, 1045 (see https://bse.pnl.gov/bse/portal).
- [461] S.F. Boys, F. Bernadi (1970) Mol. Phys., 19, 553.
- [462] P. Hobza, R. Zahradnik (1989) in *Intermolecular Complexes*, Mir Press, Moscow, 36 (in Russian).
- [463] S. Simon, M. Duran, J.J. Dannenberg (1999) J. Phys. Chem. A, 103, 1640.
- [464] P. Atkins, J. de Paula (2006) in Atkins' Physical Chemistry -8th ed., Oxford University Press.
- [465] P. Sinha, S.E. Boesch, C. Gu, R.A. Wheeler, A.K. Wilson (2004) J. Phys. Chem. A, 108, 9213.
- [466] J.P. Merrick, D. Moran, L. Radom (2007) J. Phys. Chem. A, 111, 11683.
- [467] M. Olivucci (2005) in Computational Photochemistry (Theoretical and Computational Chemistry), Elsevier Ltd.
- [468] W. Domcke, D.R. Yarkony, H. Köppel ed. (2004) in Conical Intersections, Advanced Series in Physical Chemistry, World Scientific, vol. 15.
- [469] C. Woywod, W. Domcke, A.L. Sobolewski, H.-J. Werner (1994) J. Chem. Phys., 100, 1400.
- [470] S. Millefiori, S.A. Di Bella (1991) J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87, 1297.
- [471] J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre (1980) J. Am. Chem. Soc., 102, 939.
- [472] M.S. Gordon, J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Pietro, W.J. Hehre (1982) J. Am. Chem. Soc., 104, 2797.
- [473] W.J. Pietro, M.M. Francl, W.J. Hehre, D.J. Defrees, J.A. Pople, J.S. Binkley (1982) J. Am. Chem. Soc., 104, 5039.
- [474] K.D. Dobbs, W.J. Hehre (1986) J. Comp. Chem., 7, 359.
- [475] K.D. Dobbs, W.J. Hehre (1987) J. Comp. Chem., 8, 861
- [476] K.D. Dobbs, W.J. Hehre (1987) J. Comp. Chem., 8, 880
- [477] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi (1981) Chem. Phys., 55: 117.
- [478] S. Miertus, J. Tomasi (1982) Chem. Phys., 65, 239.
- [479] D.L. Nelson, M.M. Cox (2004) in *Lehninger Principles of Biochemistry* ed 4.A., Palgrave Macmillan.
- [480] G. Allen, R.A. Dwek (1966) J. Chem. Soc., B, 161
- [481] H. Koshimura, J. Saito, T. Okubo (1973) Bull. Chem. Soc. Jpn., 46, 632.
- [482] O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen (1995) Chem. Phys. Lett., 243, 409.
- [483] T.H. Dunning Jr. (1989) J. Chem. Phys., 90, 1007.
- [484] S. Hünig, H.-J. Buysch, H. Hoch, W. Lendle (1967) Chem. Ber., 100, 3996.
- [485] M.I. Kabachnik, S.E. Yakushkina, N.V. Kisliakova (1954) DAN, 96, 1169 (Russian transl.).
- [486] S. Coussan, Y. Ferro, A. Trivella, M. Rajzmann, P. Roubin, R. Wieczorek, C. Manca, P. Piecuch, K. Kowalski, M. Wloch, S.A. Kucharski, M. Musial (2006) J. Phys. Chem. A, 110, 3920.
- [487] S. Coussan, C. Manca, Y. Ferro, P. Roubin (2003) Chem. Phys. Lett., 370, 118.
- [488] M. Barbatti, J. Paier, H. Lischka (2004) J. Chem. Phys., 121, 11614.
- [489] J.J. Szymczak, M. Barbatti, J.T.S. Hoo, J.A. Adkins, T.L. Windus, D. Nachtigallova, H. Lischka (2009) J. Phys. Chem. A, 113, 12686.
- [490] M.I. Cabachnik (1952) Reports Russ. Acad. Sci., 83, 407.
- [491] O.A. Reutov (1964) in Theoretical Fundaments of Organic Chemistry, Univ Press, Moscow, 642.

- [492] W.W. Cleland, M.M. Kreevoy (1994) Science, 103, 264.
- [493] P. Hobza, J. Sponer (1999) Chem. Rev., 99, 3247.
- [494] H. Vranken, J. Smets, G. Maest (1994) Spectrochim. Acta A, 50, 875.
- [495] D. Barker, R.E. Marsh (1964) Acta Cryst., 17, 1581.
- [496] A.A. Tulub, S.G. Semenov, A.I. Stetsenko, E.E. Yudovich (1988) *Teoreticheskaya i Eksperimental'naya Khimiya*, 24, 29.
- [497] A. Sharonov, T. Gustavsson, V. Carre, E. Renault, D. Markovitsi (2003) Chem. Phys. Lett., 380, 173.
- [498] G.S. Hammond (1955) J. Am. Chem. Soc., 77, 334.
- [499] X. Bao, H. Sun, N.B. Wong, J. Gu (2006) J. Phys. Chem. B, 110, 5865.
- [500] V. Enchev, N. Markova, S. Angelova (2007) Chem. Phys. Res. Journ., 1, 1.
- [501] V. Enchev, N. Markova, S. Angelova (2005) J. Phys. Chem. A, 109, 8904.
- [502] C.M. Marian, F. Schneider, M. Kleinschmidt, J. Tatchen (2002) Eur. Phys. J. D, 20, 357.
- [503] D. Voet, A. Rich (1970) Prog. Nucleic Acid Res. Mol. Biol., 10, 183.
- [504] G. Ferenczy, L. Harsanyi, B. Rozondai, I. Hargittai (1986) J. Mol. Struct., 140, 71.
- [505] L.B. Clark, G. Peschel, I. Tinoco (1965) J. Phys. Chem., 69, 3615.
- [506] A.L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet (2002) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 1093.
- [507] I.J. Palmer, I.N. Ragazos, F. Bernardi, M. Olivucci, M.A. Robb (1993) J. Am. Chem. Soc., 115, 673.
- [508] S.Y. Wang –ed. (1976) in *Photochemistry and Photobiology of Nucleic Acids*, Academic Press, New York, vol. 1, 295-356.
- [509] J.-S. Taylor (1995) Pure Appl. Chem., 67, 183.
- [510] J. Cadet, M. Berger, T. Douki, B. Morin, S. Raoul, J.-L. Ravanat, S. Spinelli (1997) J. Biol. Chem., 378, 1275.
- [511] M. Boggio-Pasqua, G. Groenhof, L.V. Schäfer, H. Grubmüller, M.A. Robb (2007) J. Am. Chem. Soc., 129, 10996.
- [512] Q.H. Song, X. Hei, Z. Xu, X. Zhang, Q. Guo (2003) Bioorg. Chem., 31, 357.
- [513] A. Joseph, D.E. Falvey (2002) Photochem. Photobiol. Sci., 1, 632.
- [514] E.A. Green, R.D. Rosenstein, R. Shiono, D.J. Abraham (1975) Acta Cryst., B31, 102.
- [515] A. Rahman, H.R. Wilson (1972) Acta Cryst., B28, 2260.
- [516] Y. Okahata, H. Nakayama (2000) Symp. Biofunct. Chem., 15, 128.
- [517] H. Nakayama, H. Ohno, Y. Okahata (2001) Chem. Commun. (Camb.), 21, 2300.
- [518] A.K. Chandra, M.T. Nguyen, T. Uchimaru, T. Zeegers-Huskens (1999) J. Phys. Chem. A, 103, 8853.
- [519] J. Leszczynski (1992) Int. J. Quant. Chem., Quantum Biol. Symp., 19, 43.
- [520] O. Bludski, J. Sponer, J. Leszczynski, V. Spirko, P. Hobza (1996) J. Chem. Phys., 105, 11042.
- [521] T. van Mourik, S.L. Price, D.C. Clary (1999) J. Phys. Chem. A, 103, 1611.
- [522] T.K. Ha, H.J. Keller, R. Gunde, H.H Gunthard (1999) J. Phys. Chem. A, 103, 6612.
- [523] L. Onsager (1936) Electric Moments of Molecules in Liquids, 58, 1486.
- [524] J.G. Kirkwood (1934) J. Chem. Phys., 2, 351.

Публикации, включени в дисертацията

	2001 г.	<u>импакт</u> фактор
1	V. Delchev , H. Mikosch, "An ab initio study of the rotamers and rotations of propane-1,3-dial by DFT and SCF calculations" (2001) <i>Monatshefte für Chemie</i> , 132:2 , 223-233.	0.821
	<u>2003 г.</u>	
2	V. B. Delchev , "Conformational analysis of planar enol rotamers of 2,4- pentanedione: an ab initio study" (2003) <i>Journal of Structural Chemistry</i> , 44:4 , 630- 636.	0.479
	<u>2004 г.</u>	
3	V. B. Delchev , "DFT ab initio study of the keto-enol tautomerism of barbituric acid" (2004) <i>Journal of Structural Chemistry</i> , 45:4 , 602-610.	0.472
4	V. B. Delchev , "Hydrogen bonded complexes of acetylacetone and methanol: HF and DFT level study" (2004) <i>Monatshefte für Chemie</i> , 135:3 , 249-260.	0.904
5	V. B. Delchev , "A DFT study of electron structure, geometry, and keto-enol tautomerism of 3-oxopropionyl halogenides" (2004) <i>Monatshefte für Chemie</i> , 135:4 , 371-384.	0.904
6	В. Б. Делчев , Х. Микош, " <i>Ab initio</i> изучаване на кето-енолната тавтомерия на гуанин в газова фаза" (2004) <i>Научни трудове на Съюза на учените в Пловдив</i> , IV , 130-135.	
7	V. Delchev , H. Mikosch, "Theoretical study of 2,4-pentanedione enol form conformers and their interconversions at DFT and HF levels" (2004) <i>Russian Journal of Physical Chemistry</i> , 78:9 , 1445-1452.	0.414
8	V. B. Delchev , H. Mikosch, "Electron and geometry structure of hydrogen-bonded complexes of guanine with one molecule methanol. A DFT level study" (2004) <i>Monatshefte für Chemie</i> , 135:11 , 1373-1387.	0.904
	<u>2005 г.</u>	
9	В. Б. Делчев , Х. Микош, "Изучаване на кето-енолната тавтомерия в малонилцистеамина с помощта на теорията за функционала на плътността" (2005) <i>Съюз на учените в България – Пловдив, серия Б. Естествени и хуманитарни науки</i> , V , 7-12.	
10	V. B. Delchev , H. Mikosch, "H-bonded complexes between acetylacetone and two molecules of methanol: HF and DFT level study" (2005) <i>Journal of Molecular Modeling</i> , 11:6 , 474-480.	1.670
	<u>2006 г.</u>	
11	V. B. Delchev , H. Mikosch, "DFT study of the gas phase proton transfer in guanine assisted by water, methanol and hydrogen peroxide" (2006) <i>Journal of Molecular Modeling</i> , 12:2 , 229-236.	1.384

12 **V. B. Delchev**, H. Mikosch, "Theoretical study of the hydrogen-bonded complexes serotonin-water/hydrogen peroxide" (2006) *Journal of Molecular Modeling*, **12:3**, 272-280.

1.384

13 И. Г. Щерев, В. Б. Делчев, "Теоретично изследване на изомерните превръщания на урацил в газова фаза" (2006) Научни трудове на ПУ, 34:5, 105-111.

<u>2007 г.</u>

- I. G. Shterev, V. B. Delchev, "Conformational landscape of the enol form conformers of thiomalonaldehyde: DFT and MP2 level study" (2007) *Bulgarian Chemical Communications*, 39:2, 88-97.
 2008
- 15 V. B. Delchev, M. Nenkova, "Theoretical modeling of the ground state 0.909 intramolecular proton transfer in cytosine: DFT level study" (2008) *Acta Chimica Slovenica*, 55, 132-137.
- V. B. Delchev, I. G. Shterev, H. Mikosch, "Theoretical investigation (DFT and MP2) 1.426 of the intermolecular proton transfer in the supersystems uracil–(H₂O)_n and uracil–(CH₃OH)_n (n=1,2)" (2008) *Monatshefte für Chemie*, 139, 349-362.

<u>2009</u>

- 17 **V. B. Delchev,** I. G. Shterev, "Ground state intermolecular proton transfer in the supersystems thymine– $(H_2O)_n$ and thymine– $(CH_3OH)_n$, n=1,2: a theoretical study" *Journal of Molecular Modeling* (2009) 15:4, 411-419
- I. G. Shterev, V. B. Delchev, "Theoretical investigation of the intermolecular Hbonding and proton transfer in cytosine assisted by water and methanol" (2009) *Monatshefte für Chemie*, 140:11, 1381-1394.

<u>2010</u>

- 19 V. B. Delchev, "Computational (DFT and TD DFT) study of the electron structure of the tautomers / conformers of uridine and deoxyuridine and the processes of intramolecular proton transfers" (2010) *J. Mol. Mod.*, 16:4, 749-757.
- 20 V. B. Delchev, W. Domcke, "Cyclodimerization of DNA and RNA bases: *Ab initio* study of the cyclodimerization of the uracil dimer through a butane-like conical intersection" (2010) *High Performance Computing in Science and Engineering, Garching/Munich 2009*, Part 7, 709-718, DOI: 10.1007/978-3-642-13872-0_59 (Springer)
- V. B. Delchev, A. L. Sobolewski, W. Domcke, "Comparison of the non-radiative decay mechanisms of 4-pyrimidinone and uracil: an ab initio study" (2010) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 5007 5015.
- V. B. Delchev, "Photoinduced conformational transformation of the hydroxy form of uridine and deoxyuridine and hydrogen detachment in oxo and hydroxy tautomers of the compounds: a computational study" (2010) *Monatshefte für Chemie*, 141:10, 1153 –1157.
- V. B. Delchev, "Face-to-back" photo-cyclodimerization of the malonaldehyde enol form with the strong intramolecular H-bond: A TD DFT theoretical study" (2010) *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 958, 101-105.

<u>2011</u>

- 24 **V. B. Delchev**, Ivan G. Shterev, "Local characterization of the conical intersection of the cyclodimerization reaction of the malonaldehyde enol form: an *ab initio* study" (2011) *Asian Chemistry Letters*, **15:1,2**, 59-66.
- V. B. Delchev, Ivan G. Shterev, "Photoinduced disruption of the strong 1.437 intramolecular H-bond in the enol form of acetylacetone: mechanisms of radiationless decay" (2011) *Computational and Theoretical Chemistry*, 967, 152-159.
- 26 В. Б. Делчев, И. П. Иванова, "Изследване на реакционните пътища на възбудените състояния при NH- и CH- дисоциация на барбитуровата киселина" (2011) Сборник доклади, Юбилейна национална научна конференция с международно участие "Човекът и Вселената", СУБ-Смолян, първо издание, 6-8 Октомври 2011, 379-383. (ISBN: 978-954-397-025-4)

<u>2012</u>

- R. Bakalska, V. B. Delchev, "Photoinduced tautomerism of 2-thiobarbituric acid studied by theoretical and experimental methods" (2012) *Acta Chim. Slov.*, 59, 75-82.
- 28I. G. Shterev, V. B. Delchev, "Excited-state deactivation of the monohydrated
complexes of cytosine, uracil and thymine through S_0/S_1 conical intersections"
(2012) Monatshefte für Chemie, 143, 763-770.1.532

Научни форуми, на които са представени части от изследванията в дисертацията

<u>I. Международни научни конференции</u>

HLRB, KONWIHR and Linux-Cluster: Review, Results and Future Projects постер Workshop, Munich, Garching, 8.12-9.12.2009 - V. B. Delchev, <u>W. Domcke</u>, "Cyclodimerization of DNA and RNA bases: Ab initio study of the cyclodimerization of uracil through a butane-like conical intersection"

Форма

2 International conference of young scientists, Пловдив, 16-20 юни 2009 – <u>V. B.</u> постер <u>Delchev</u>, W. Domcke "Photochemical cyclodimerization of uracil through butane-like conical intersection: CC2, CASPT2 and TD DFT clculations"

II. Национални научни конференции и сесии

- 3 Годишна научна сесия на СУБ Пловдив, секция Естествени и хуманитарни постер науки, 24 октомври 2003 – <u>В. Б. Делчев</u>, Х. Микош, "Ab initio изучаване на кетоенолната тавтомерия на гуанин в газова фаза" 4 Годишна научна сесия на СУБ - Пловдив, Естествени и хуманитарни науки, постер 22 октомври 2004 - В. Делчев, Х. Микош, "Изучаване на кето-енолната тавтомерия в малонилцистеамина с помощта на теорията за функционала на плътността" Годишна научна сесия на Химически факултет при ПУ, 15 – 16 юни 2006 – 5 постер Ив. Г. Щерев, В. Б. Делчев, "Теоретично изследване на изомерните превръщания на урацил в газова фаза" 6th chemistry conference, Faculty of chemistry, PU, 20 -22 June 2007 (Plovdiv) – <u>B.</u> 6 постер Б. Делчев, М. В. Ненкова, "Theoretical modeling of the ground state intramolecular proton transfer in cytosine: DFT level study" 7th chemistry conference, Faculty of chemistry, PU, 10 - 11 October 2008 (St. St. 7 постер Cyric and Juliett) - V. Delchev, A. Sobolewski, W. Domcke, "Uracil is photostable in an argon matrix, but 4-pyrimidinone is not" 8
- 8 7th chemistry conference, Faculty of chemistry, PU, 10 11 October 2008 (St. St. постер Cyric and Juliett) <u>I. G. Shterev</u>, V.B. Delchev, "Theoretical investigation of the intermolecular proton transfer in cytosine, assisted by water and methanol"
- 9 Годишна научна сесия на СУБ Пловдив, Секция Химия, 11-12 ноември 2010 постер
 <u>V. Delchev</u> "The shape of the conical intersections of monohydrated pyrimidine bases cytosine, uracil, and thymine: a theoretical study"
- 10 Юбилейна научна конференция с международно участие "Човекът и постер вселената" (25 години СУБ-Смолян), СУБ-Смолян, 6-8 октомври 2011 В. Делчев, И. Иванова "Изследване на релаксационните механизми на възбудените състояния при NH- и ОН-дисоциация на барбитуровата киселина»
- 9th Chemistry Conference с международно участие, Faculty of chemistry, PU, 14 постер
 16 October 2011 Vassil B. Delchev, <u>Pavlina B. Kancheva</u> "Excited-state reaction paths of cytosine and isocytosine: C=O elongation"
- 12 Заключителна конференция по проект "Мадара": Изчислителен комплекс за доклад

авангардни изследвания по молекулен дизайн, нови материали и нанотехнологии, Музей "Земята и хората" - София, 20-21 октомври 2011 – Васил Б. Делчев "Моделиране на реакционните пътища на възбудените състояния на фотопроцеси при ацетилацетона, цитозина и изоцитозина"

III. Научни семинари в чужбина

- 13 Solvay Institute, Germany, Hannover, 4 юли 2001 <u>V. B. Delchev</u>, "Electron доклад structure and vibration spectra of 1,3-propanediale and 2,4-pentanedione and their tautomeric enol forms"
- 14 **Trakya University, Edirne, Turkey, 23 май 2005** <u>V. B. Delchev</u>, "Theoretical study доклад of the inter- and intramolecular proton transfer in biomolecules"
- 15 **Trakya University, Edirne, Turkey, 24 Maŭ 2007** <u>V. B. Delchev</u>, Ivan Shterev, Hans Mikosch, "Theoretical investigation (DFT and MP2) of the intermolecular proton transfer in the supersystems uracil– $(H_2O)_n$ and uracil– $(CH_3OH)_n$ (n=1,2)"
- 16 Vienna University, Inst. Theoretical Chemistry and Structural Biology, Vienna, доклад Austria, 16 юли 2012 <u>V. B. Delchev</u>, "Excited-state reaction paths of some photochemical mechanisms of β-diketones and pyrimidine derivatives"

Цитирания на работите по дисертацията

1. V. Delchev, H. Mikosch, "An ab initio study of the rotamers and rotations of propane-1,3-dial by DFT and SCF calculations" (2001) *Monatshefte für Chemie*, **132:2**, 223-233.

- 1.1. G. Buemi (2002) Chemical Physics, 277:3, 241-256.
- **1.2.** S. J. Grabowski (2002) Monatshefte für Chemie, **133:11**, 1373-1380.
- **1.3.** G. Buemi (2006), Springer Netherlands, pp 51-107.
- 1.4. Y. Kurokawa et al. (2012) Molecular Simulation, 38:5, 442–447.

2. V. B. Delchev, "Conformational analysis of planar enol rotamers of 2,4-pentanedione: an ab initio study" (2003) *Journal of Structural Chemistry*, **44:4**, 630-636.

- 2.1. V.M. Buznik et al. (2004) Russian Journal of Structural Chemistry, 45:6, 1096-1106
- 2.2. X. Zhang et al. (2006) Polymer, 47, 3390-3340.
- 2.3. D. Bal et al. (2009) Journal of Organic Chemistry, 74:22, 8604-8609.
- 2.4. T. Weil, Kumulativ-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaftlichen Fachbereiche (Fachbereich 08 – Biologie und Chemie) der Justus-Liebig-Universität Giessen, Giessen 2008
- **2.5.** A. Mansouree et al. (2011) 15th Iranian Chemistry Cogress, 4.09.2011, Book of abstracts, Physical Chemistry (Chemistry, our life, our future), 1002 abstract.

3. V. B. Delchev, "DFT ab initio study of the keto-enol tautomerism of barbituric acid" (2004) *Journal* of Structural Chemistry, **45:4**, 602-610.

- 3.1. R. Jin (2007) Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 15:1, 55-59
- **3.2.** J.E. Sheppeck II et al. (2007) *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **17:5**, 1408-1412.
- **3.3.** M. Gryl et al. (2008) *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, **64:5**, 623-632
- 3.4. M.V. Roux et al. (2008) Journal of Physical Chemistry A, 112:32, 7455-7465
- **3.5.** M. Gryl et al. (2008) *Acta Crystallographica Section A*, A64, C487.
- **3.6.** M.V. Roux et al. (2009) *Pure and Applied Chemistry*, **81:10**, 1857-1870.
- **3.7.** K. Sweidan, et al. (2009) *Lett. Org. Chem.*, **6**, 669-672.
- **3.8.** А. А. Швед (2009) Вісник Харківського національного університету, № 870, 17:40, 117-123.
- **3.9.** B. B. Ivanova et al. (2010) *Crystal Growth and Design*, **10:6**, 2470-.2474.
- **3.10.** S. Arai et al. (2010) *Tetrahedron Letters*, **51:39**, 5177-5180.

4. V. B. Delchev, "Hydrogen bonded complexes of acetylacetone and methanol: HF and DFT level study" (2004) *Monatshefte für Chemie*, **135:3**, 249-260.

- **4.1.** S. Li et al. (2008) *Fluid Phase Equilibria*, **265:1-2**, 37-45.
- **4.2.** S. Li et al. (2008) *Journal of Chemical and Engineering Data*, **53:1**, 194-198.
- **4.3.** M. Hisamoto et al. (2009) *Journal of Physical Chemistry C*, **113:20**, 8794-8805.

5. V. B. Delchev, "A DFT study of electron structure, geometry, and keto-enol tautomerism of 3oxopropionyl halogenides" (2004) *Monatshefte für Chemie*, **135:4**, 371-384.

- **5.1.** B. A. Murray, "Organic Reaction Mechanisms, 2004" (2008) John Wiley and Sons, ISBN 047001847X, 978047001847-7 Chris Knipe (Ed.)
- 5.2. J.C. Hargis et al. (2008) Journal of the American Chemical Society 130:51, 17471-17478.
- 5.3. H. Hajiabadi et al. (2012) International Journal of Quantum Chemistry, 112:5, 1384-1391.

6. V. B. Delchev, H. Mikosch, "Theoretical study of 2,4-pentanedione enol form conformers and their interconversions at DFT and HF levels" (2004) *Russian Journal of Physical Chemistry*, **78:9**, 1445-1452.

6.1. A. Trivella et al. (2006) Low Temperature Physics, 32:11, 1042-1049.
6.2. A. Trivella et al. (2007) Journal of Physical Chemistry A, 111: 16, 3074-3081.
6.3. A. Trivella et al. (2006) Fizika Nizkikh Temperatur (Kharkov), 32:11, 1372-1381.
6.4. D. Bal et al. (2009) Journal of Organic Chemistry 74:22, 8604-8609.

7. V. B. Delchev, H. Mikosch, "Electron and geometry structure of hydrogen-bonded complexes of guanine with one molecule methanol. A DFT level study" (2004) *Monatshefte für Chemie*, **135:11**, 1373-1387.

7.1. T. L. McConnell et al. (2005) *Journal of Physical Chemistry A*, 109:28, 6351-6362.
7.2. L. Zendlová et al. (2007) *Journal of Physical Chemistry B*, 111:10, 2591-2609.
7.3. K.C. Hunter et al. (2007) *Journal of Physical Chemistry A*, 111:10, 1933-1942.
7.4. A. Landau et al. (2010) *Journal of Chemical Physics*, 132:1, 014109.
7.5. A. Pavlov et al. (2010) *Current Organic Chemistry*, 14:2, 129-137.

8. V. B. Delchev, H. Mikosch, "DFT study of the gas phase proton transfer in guanine assisted by water, methanol and hydrogen peroxide" (2006) *Journal of Molecular Modeling*, **12:2**, 229-236.

8.1. M. Kabelac et al. (2007) *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 903-917. **8.2.** G. Frapper et al. (2011) *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13:2**, 628-636.

9. V. B. Delchev, H. Mikosch, "Theoretical study of the hydrogen-bonded complexes serotoninwater/hydrogen peroxide" (2006) *Journal of Molecular Modeling*, **12:3**, 272-280.

9.1. J. Pratuangdejkul et al. (2008) Current Med. Chem. 15:30, 3214-3227

9.2. T. A. LeGreve et al. (2009) Journal of Physical Chemistry A 113:2, 399-410.

9.3. B. Wang, "Computational study for the interaction of protonated serotonin and fluoxetine" Master's Thesis, Graduate Institute of Chemistry (2008)

10. V. B. Delchev, M. Nenkova, "Theoretical modeling of the ground state intramolecular proton transfer in cytosine: DFT level study" (2008) *Acta Chimica Slovenica*, **55**, 132-137.

10.1. N. Bošnjaković-Pavlović et al. (2010) *Journal of Physical Chemistry A*, 114:39, 10664-10675.
10.2. R. Abbasoglu (2010) *Acta Chimica Slovenica*, 57:4, 842-848
10.3. H. Zhang et al. (2011) *Acta Chimica Slovenica*, 58, 217–222.

11.V. B. Delchev, Andrzej L. Sobolewski, Wolfgang Domcke, "Comparison of the non-radiative decay mechanisms of 4-pyrimidinone and uracil: an ab initio study" (2010) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 5007 – 5015.

11.1. S. Matsika et al. (2011) Annu. Rev. Phys. Chem., 62, 621–643.

- **11.2.** B. Ph. Fingerhut (PhD Thesis) (2010) Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München, 05.11.2010.
- 11.3. G. Ryseck et al. (2011) ChemPhysChem, 12, 1880-1888, DOI: 10.1002/cphc.201001063
- 11.4. S. Yang et al. (2011) J. Phys. Chem. B, 115:36, 10692-10698.