



UNC

Universidad Nacional de Córdoba



Facultad de Ciencias Químicas

TAUTOMERIA DE GUANINA EN COMPLEJOS IÓNICOS CON Ag^+ INVESTIGADA POR ESPECTROSCOPIA IRMPD Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Cruz-Ortiz, Andrés F., Molina, Franco L., Maitre, Philippe y Pino, Gustavo A.

INFIQC

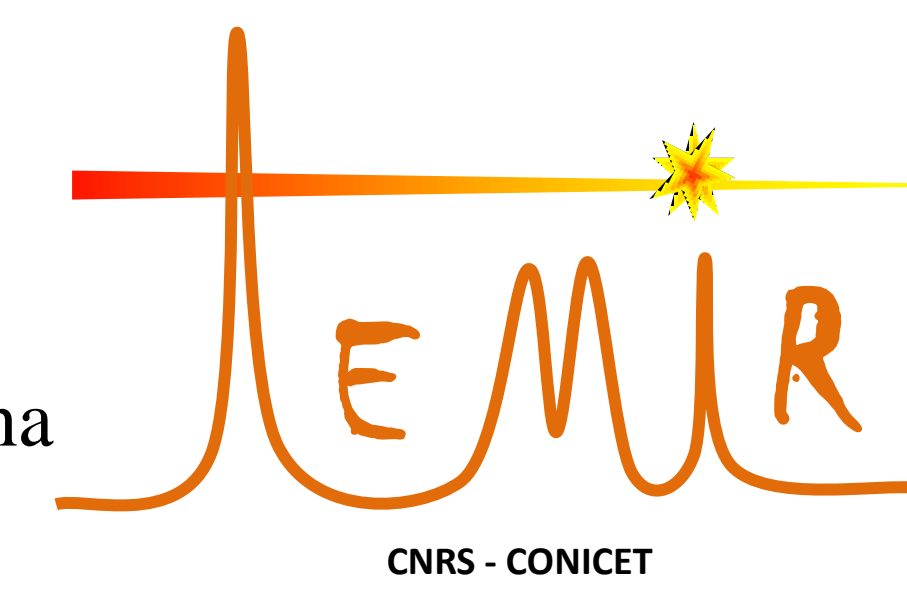


CONICET

U N C

¹ Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), CONICET – UNC, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina
Dpto. de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Centro Láser de Ciencias Moleculares, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, X5000HUA Córdoba, Argentina

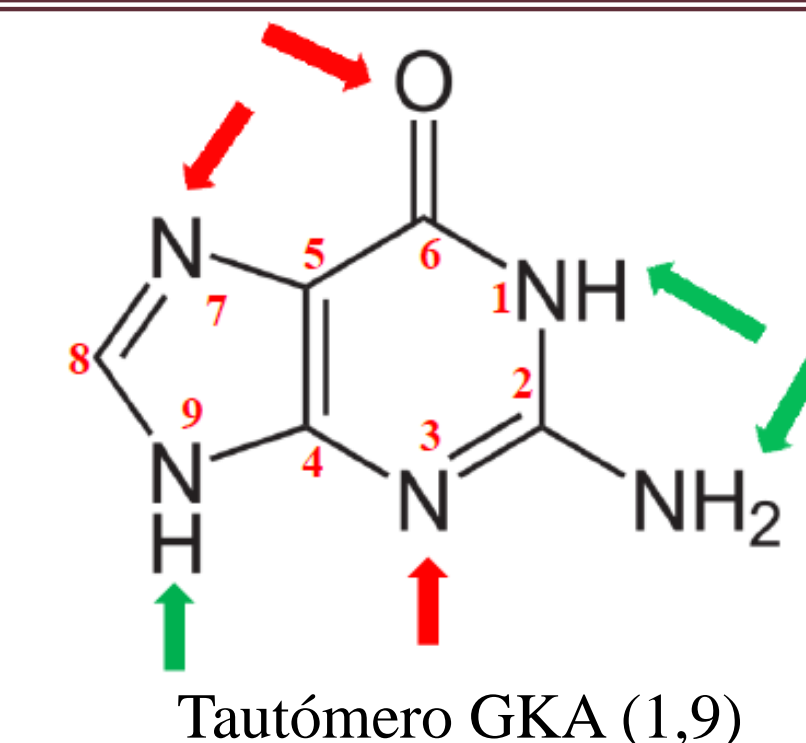
² Laboratoire de Chimie Physique, Paris-Saclay, F-91405 Orsay, France



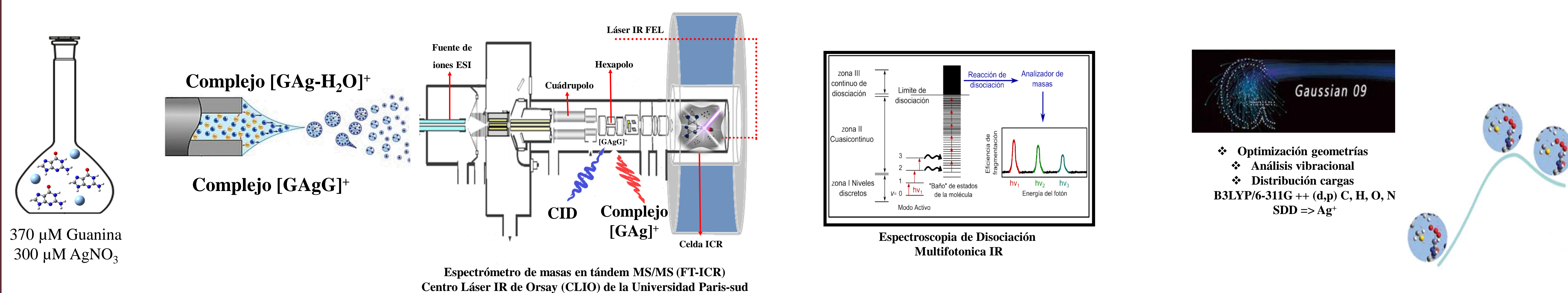
Laboratorio de Estructura y Reactividad de Moléculas, Iones y Radicales

INTRODUCCIÓN

Las cinco bases de ácidos nucleicos citosina (C), timina (T), uracilo (U), adenina (A) y guanina (G) son de fundamental importancia en biología, ya que son los componentes básicos del código genético. Particularmente, la guanina (G) puede formar además estructuras de orden superior en el ADN a partir de las interacciones por puente de hidrógeno e interacciones con cationes metálicos, gracias a las características estructurales que le confieren los dos grupos donores (N1H, N9H y NH₂) y aceptores (N7, N3 y C=O) de hidrógeno.^{1,2} Principalmente, se han encontrado poblaciones significativas de los tautómeros cetó-amino (KA(9) y KA(7)) y los rotámeros (*anti* o *syn*) enol-amino (EA(9)), tanto en fase gaseosa, como acuosa.³⁻⁵ En este trabajo presentamos el estudio de la interacción entre G y Ag^+ mediante la espectroscopía IRMPD acoplada a espectrometría de masas en tándem de complejos que se forman entre ambas especies, en complemento con cálculos a nivel DFT.



METODOLOGIA



RESULTADOS: Complejo $[\text{GAg}-\text{H}_2\text{O}]^+$

Tabla 1: Energías y poblaciones relativas del complejo $[\text{GAg}-\text{H}_2\text{O}]^+$ calculadas a nivel DFT

Estructura	Fase gaseosa			PCM (agua)		
	EE+ZPE (kcal/mol)	$\Delta G^{\ddagger}_{298\text{K}}$ (kcal/mol)	R.P. 298 K	EE+ZPE (kcal/mol)	$\Delta G^{\ddagger}_{298\text{K}}$ (kcal/mol)	R.P. 298 K
	0	0	1	0	0	1
	4,3	4,0	1×10^{-3}	0,2	0,3	0,6
	7,0	6,7	1×10^{-5}	7,3	6,9	9×10^{-6}

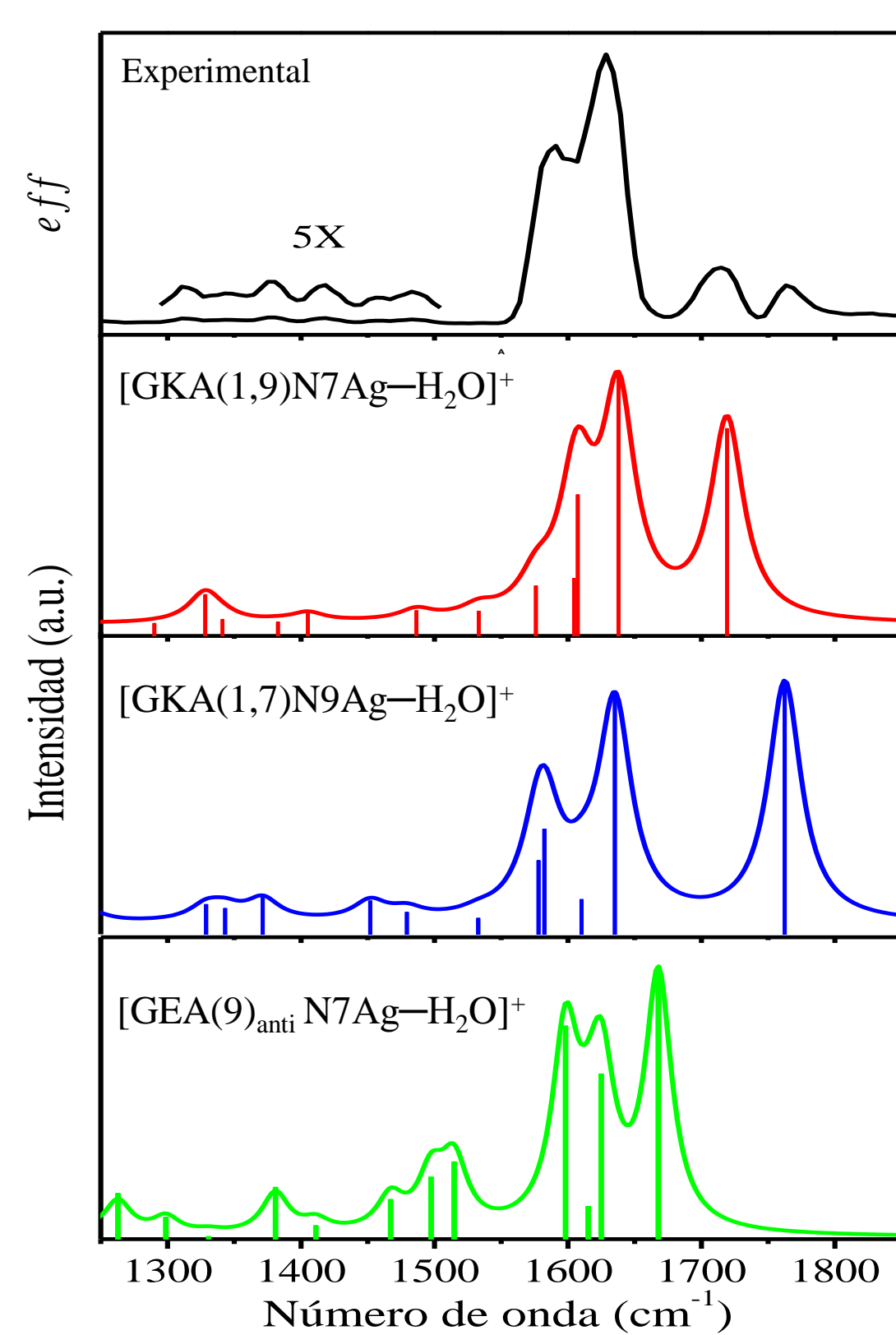


Figura 1. Comparación espectro IRMPD $[\text{GAg}-\text{H}_2\text{O}]^+$ con espectros de absorción IR calculados de isómeros más estables.

RESULTADOS: Complejo $[\text{GAgG}]^+$

Tabla 2: Energías y poblaciones relativas del complejo $[\text{GAgG}]^+$ calculadas a nivel DFT

Estructura	Fase gaseosa			PCM (agua)		
	EE+ZPE (kcal/mol)	$\Delta G^{\ddagger}_{298\text{K}}$ (kcal/mol)	R.P. 298 K	EE+ZPE (kcal/mol)	$\Delta G^{\ddagger}_{298\text{K}}$ (kcal/mol)	R.P. 298 K
	0	0	1	0	0	1
	2,2	2,7	1×10^{-2}	0,5	2,2	2×10^{-2}
	2,9	2,9	1×10^{-2}	0,6	1,2	0,1

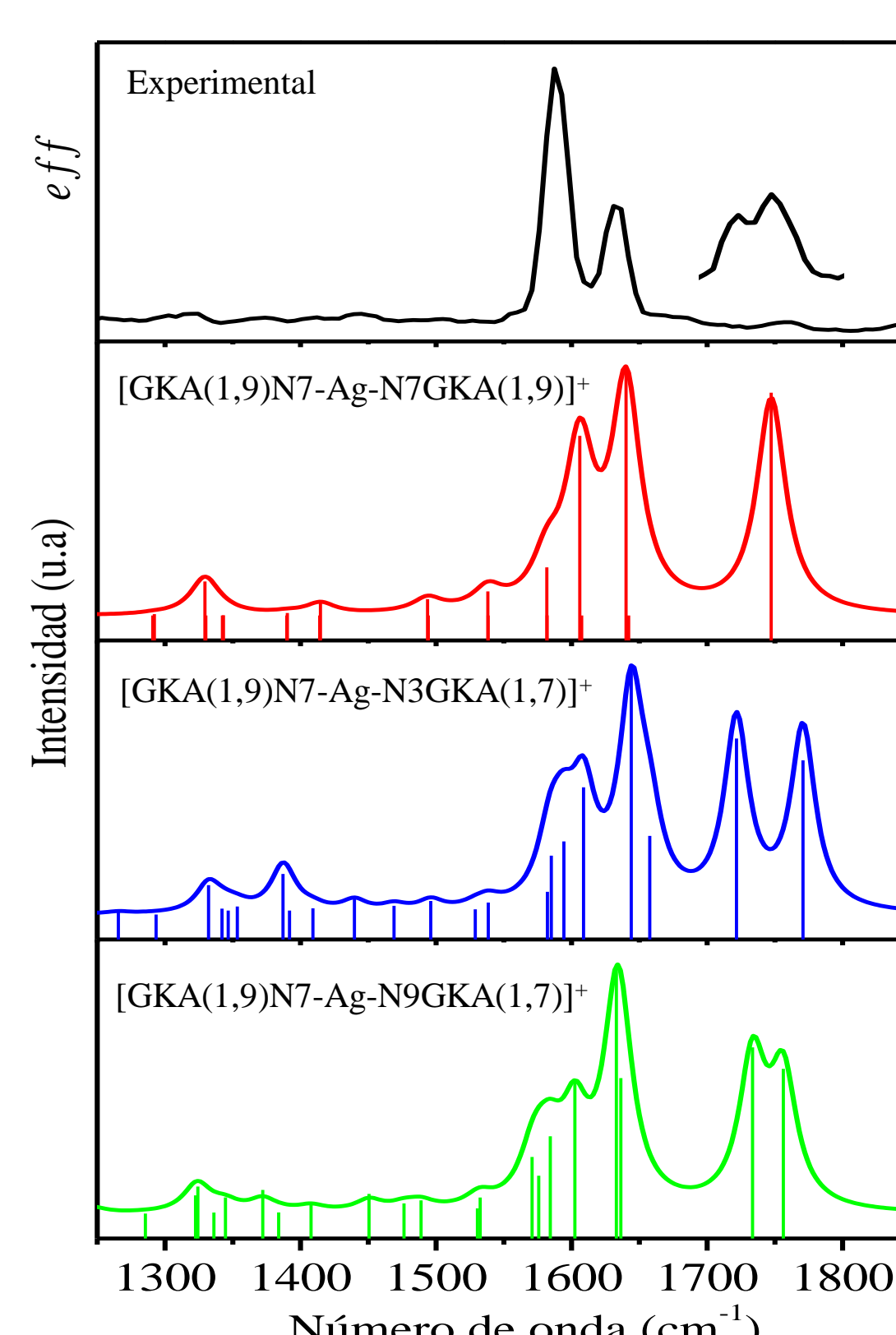


Figura 2. Comparación espectro IRMPD $[\text{GAgG}]^+$ con espectros de absorción IR calculados de isómeros más estables.

RESULTADOS: Complejo $[\text{GAg}]^+$ producido por CID del complejo $[\text{GAgG}]^+$

Tabla 3: Energías y poblaciones relativas del complejo $[\text{GAg}]^+$ calculadas a nivel DFT

Estructura	Fase Gaseosa		
	EE+ZPE (kcal/mol)	$\Delta G^{\ddagger}_{298\text{K}}$ (kcal/mol)	R.P. 298 K
	0	0	1
	8,1	8,1	1×10^4

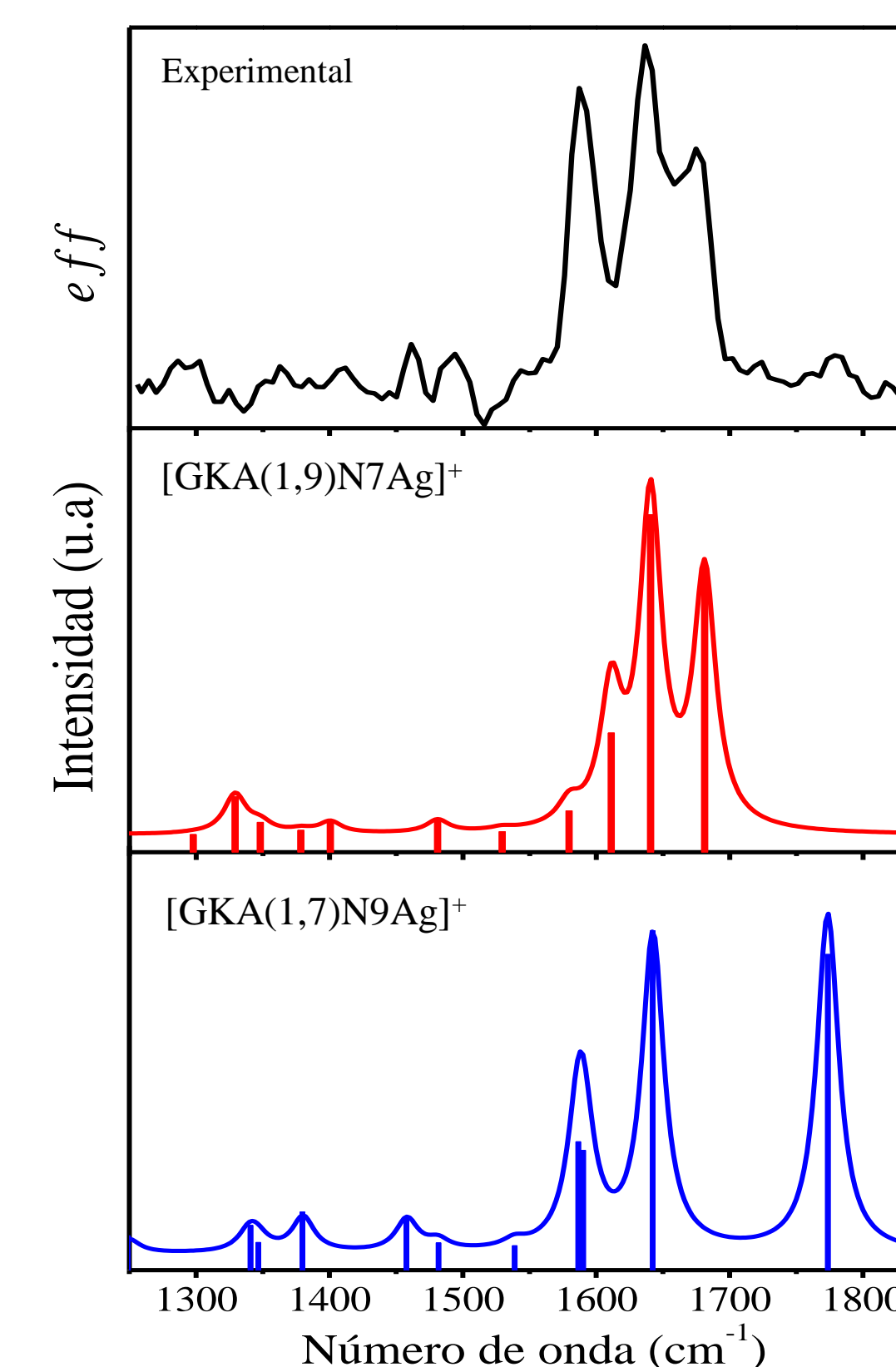
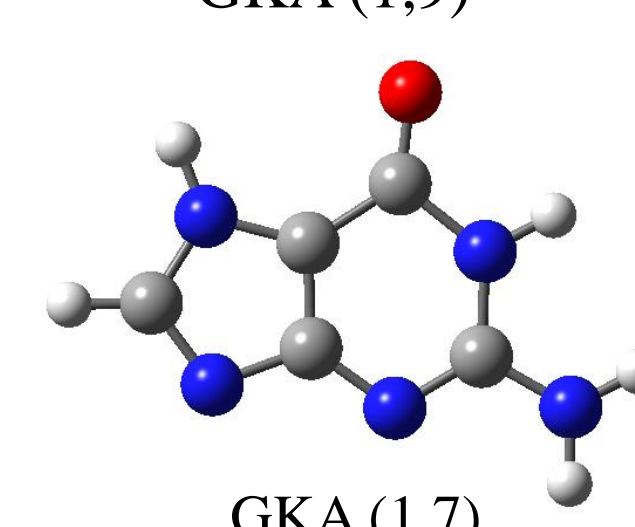
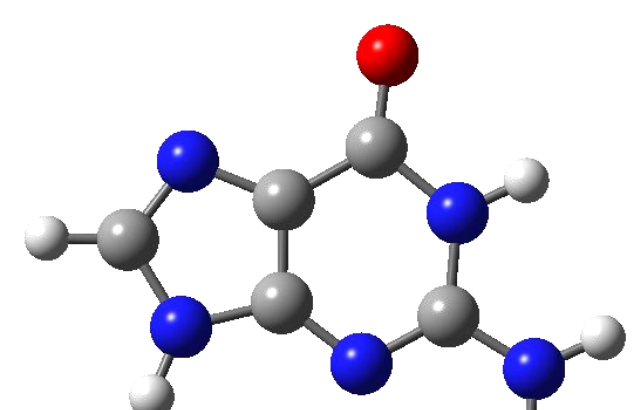


Figura 3. Comparación espectro IRMPD $[\text{GAg}]^+$ con espectros de absorción IR calculados de isómeros más estables.

CONCLUSIONES



❖ A partir de los experimentos de espectrometría de masas en tándem acoplada a espectroscopia IRMPD se demostró que producto de la interacción entre G y Ag^+ se forman diferentes isómeros de los complejos $[\text{GAg}-\text{H}_2\text{O}]^+$, $[\text{GAgG}]^+$ y $[\text{GAg}]^+$ con los tautómeros GKA(1,9) y GKA(1,7) de G.

❖ La población relativa de los diferentes isómeros encontrados para los complejos $[\text{GAg}-\text{H}_2\text{O}]^+$ y $[\text{GAgG}]^+$ está más cerca de la población predicha en una solución acuosa a temperatura ambiente, que en la fase gaseosa, lo que sugiere que los complejos se forman en solución y su estructura se mantiene durante el proceso de evaporación en la fuente de ESI.

REFERENCIAS Y AGRADECIMIENTOS

- V. Gabelica, F. Rosu, E. De Pauw, J. Lemaire, J.C. Gillet, J.C. Pouilly, F. Lecomte, G. Grégoire, J.P. Schermann and C. Desfrancois, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 1810–1811.
- A. F. Cruz-Ortiz, M. Rossa, F. Berthias, M. Berdakin, P. Maitre and G. A. Pino, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, **8**, 5501–5506.
- M. Hanus, F. Ryjáček, M. Kabeláč, T. Kubař, T. V. Bogdan, S. A. Tryubenko and P. Hobza, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 7678–7688.
- M. Y. Choi and R. E. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 7320–7328.
- A.F. Cruz-Ortiz, Molina, Franco L. Maitre, Philippe, y Pino, Gustavo A., *Eur. Phys. J. D* 2021., (DOI:10.1140/epjd/s10053-021-00129-0).

AGRADECIMIENTOS

CONICET, FONCYT, SeCYT-UNC, MinCYT-Cba y LIA-LEMIR (CNRS-CONICET)