

# Espectroscopía de fotofragmentación UV del radical catión citosina<sup>+</sup>

Molina Franco L.<sup>1</sup>, Jara-Toro Rafael A.<sup>1</sup>, Dezalay Jordan<sup>2</sup>, Broquier Michel<sup>2</sup>, Soorkia Satchin<sup>2</sup>, Grégoire Gilles<sup>2</sup>, Hochlaf Majdi<sup>3</sup> y Pino Gustavo A<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>INFIQC (CONICET-UNC) - Dpto. De Fisicoquímica – Fac. De Cs. Químicas – Centro Láser de Cs. Moleculares – Universidad Nacional de Córdoba - (5000) Córdoba, Argentina. <sup>2</sup>ISMO – CNRS, Univ. Paris-Sud – Univ. Paris-Saclay – (F-91405) Orsay, France.

<sup>3</sup> Université Gustave Eiffel – (77429) Champ-Sur-Marne, France.

## Introducción

La ionización de las bases del ADN pueden provocar inestabilidad genómica y carcinogénesis si los mecanismos de reparación de esta molécula fallan. Esto se debe a que se favorecen los procesos de transferencia de carga (TC) o de transferencia de protones intermoleculares o intramoleculares que en última instancia conducen a la formación de tautómeros no-canónicos. [1]

Por ello, es de gran interés comprender la espectroscopía y los procesos tautomerización de los radicales cationes de las bases del ADN. Hasta donde sabemos, hay algunos estudios sobre el radical catión de citosina (C<sup>+</sup>) producido

a temperatura ambiente utilizando diferentes fuentes.[2-5] En este trabajo se presenta la espectroscopía de fotofragmentación UV del C<sup>+</sup> producido fotoquímicamente[4,5] en una trampa de iones enfriados a 10 K que permite una mejor resolución espectroscópica.

Recientemente hemos reportado que la excitación electrónica en el UV (316 nm) del complejo CitosinaAg<sup>+</sup> (C<sub>1</sub>Ag<sup>+</sup>) en la fase gaseosa induce un proceso de TC, que conduce a la formación de C<sup>+</sup> y un átomo de Ag.[6,7]

## Metodología

El radical catión C<sup>+</sup> fue generado en una trampa de iones cuadrupolar 3D (QIT) por fotofragmentación del complejo C<sub>1</sub>Ag<sup>+</sup> con un primer láser sintonizado a 287 nm al estado ππ\* o 313 nm al estado de TC nσ\*. [6,7] Luego, C<sup>+</sup> fue enfriado a 10-20 K en la QIT y finalmente estudiado por espectroscopía de fotofragmentación UV con un segundo láser sintonizable (Figura 1).

Los espectros experimentales se asignaron por comparación con cálculos de estructura electrónica de alto nivel del estado fundamental y excitado (energías con MRCI-F12/aug-cc-pVDZ a las geometrías optimizadas de C<sup>+</sup> a nivel CASSCF/aug-cc-pVDZ).

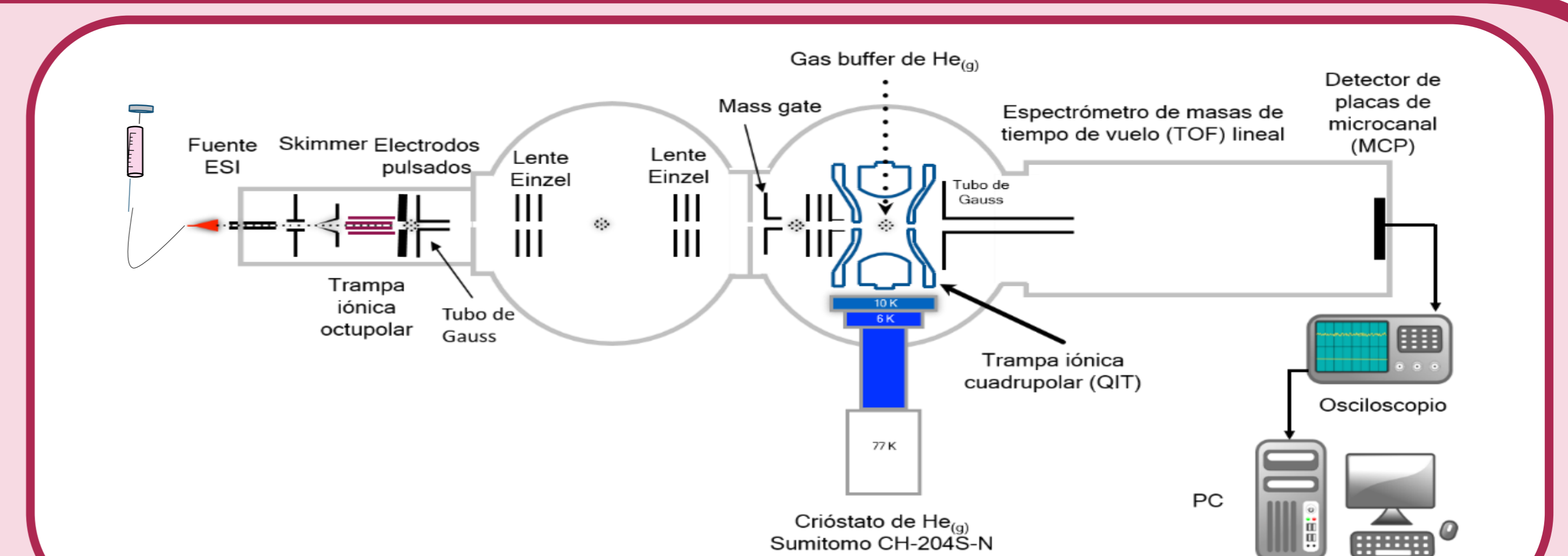


Figura 1: Configuración experimental

## Resultados teóricos

Tabla 1. Energías (eV) adiabáticas y verticales de los cuatro primeros estados excitados electrónicamente de los tautómeros más estables de C<sup>+</sup>. Las energías fueron calculadas con el método MRCI-F12/aug-cc-pVDZ a las geometrías optimizadas con CASSCF/aug-cc-pVDZ de C<sup>+</sup>. Las energías relativas del estado fundamental fueron calculadas al nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ en la Ref 3.

Isómeros y energías relativas	Estado electrónico	E <sub>ad</sub> +Z.P.E. (eV)	E <sub>v</sub> (eV)	Isómeros y energías relativas	Estado electrónico	E <sub>ad</sub> +Z.P.E. (eV)	E <sub>v</sub> (eV)
C <sub>1</sub> <sup>+</sup> 0,00 eV	D <sub>1</sub> (A A')	0,61	1,16	C <sub>2b</sub> <sup>+</sup>	D <sub>1</sub> (A A')	0,84	1,14
	D <sub>2</sub> (B A')	1,83	1,64		D <sub>2</sub> (B A')	1,68	2,02
	D <sub>3</sub> (C A')	1,91	1,75		D <sub>3</sub> (C A')	2,62	3,19
	D <sub>4</sub> (A')	3,42	---		D <sub>4</sub> (A')	3,69	---
C <sub>4</sub> <sup>+</sup> -0,096 eV	D <sub>1</sub> (A A')	1,10	1,66	C <sub>2a</sub> <sup>+</sup>	D <sub>1</sub> (A A')	0,65	1,06
	D <sub>2</sub> (B A')	1,71	2,15		D <sub>2</sub> (B A')	1,48	2,12
	D <sub>3</sub> (C A')	2,89	3,16		D <sub>3</sub> (C A')	2,69	3,31
	D <sub>4</sub> (A')	3,88	---		D <sub>4</sub> (A')	3,71	---

La espectroscopía de FUV de C<sup>+</sup> fue obtenida a partir de la fotodisociación del complejo C<sub>1</sub>Ag<sup>+</sup> a diferentes energías de excitación. Tras la excitación del complejo a 3,92 eV (estado de TC nσ\*) solo se observa una banda correspondiente a la transición D<sub>3</sub> de C<sub>1</sub><sup>+</sup> (Tabla 1) a 2,2 eV, mientras que cuando el complejo se excita a 4,32 eV (estado ππ\*) aparece a 2,98 eV una banda nueva y más intensa de C<sup>+</sup> asignada a la transición D<sub>0</sub> → D<sub>3</sub> de C<sub>4</sub><sup>+</sup>.

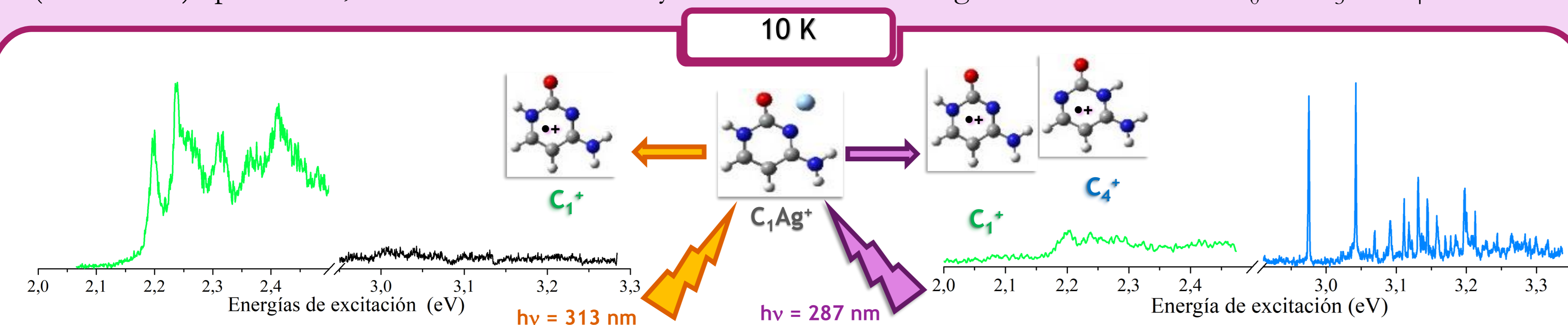


Figura 3: Espectroscopía de fotofragmentación UV (FUV) de C<sup>+</sup>

## Conclusión

El catión radical de citosina (C<sup>+</sup>) se generó fotoquímicamente por excitación del complejo C<sub>1</sub>Ag<sup>+</sup> y fue estudiado por espectroscopía de fotofragmentación UV en una trampa de iones enfriados a 20 K. Los resultados permitieron identificar dos tautómeros diferentes de C<sup>+</sup> (C<sub>1</sub><sup>+</sup> y C<sub>4</sub><sup>+</sup>) dependiendo de la energía de excitación del complejo C<sub>1</sub>Ag<sup>+</sup>, lo que sugiere que la tautomerización tiene lugar de C<sub>1</sub><sup>+</sup> → C<sub>4</sub><sup>+</sup>. También se determinó que el canal de tautomerización se abre a 0,38 eV por encima del umbral de generación de C<sub>1</sub><sup>+</sup>.

## Resultados Experimentales

La espectroscopía de Hole-Burning (HB) UV-UV del complejo C<sub>1</sub>Ag<sup>+</sup>, muestra la presencia de un único isómero de C en su forma cetó-amino, en todo el rango espectral. Este espectro fue obtenido sintonizando un primer láser a 4,32 eV con el fin de seguir la transición ππ\* del complejo C-Ag<sup>+</sup> mientras un segundo láser era sintonizado en la región espectral de 3,9 – 4,4 eV.

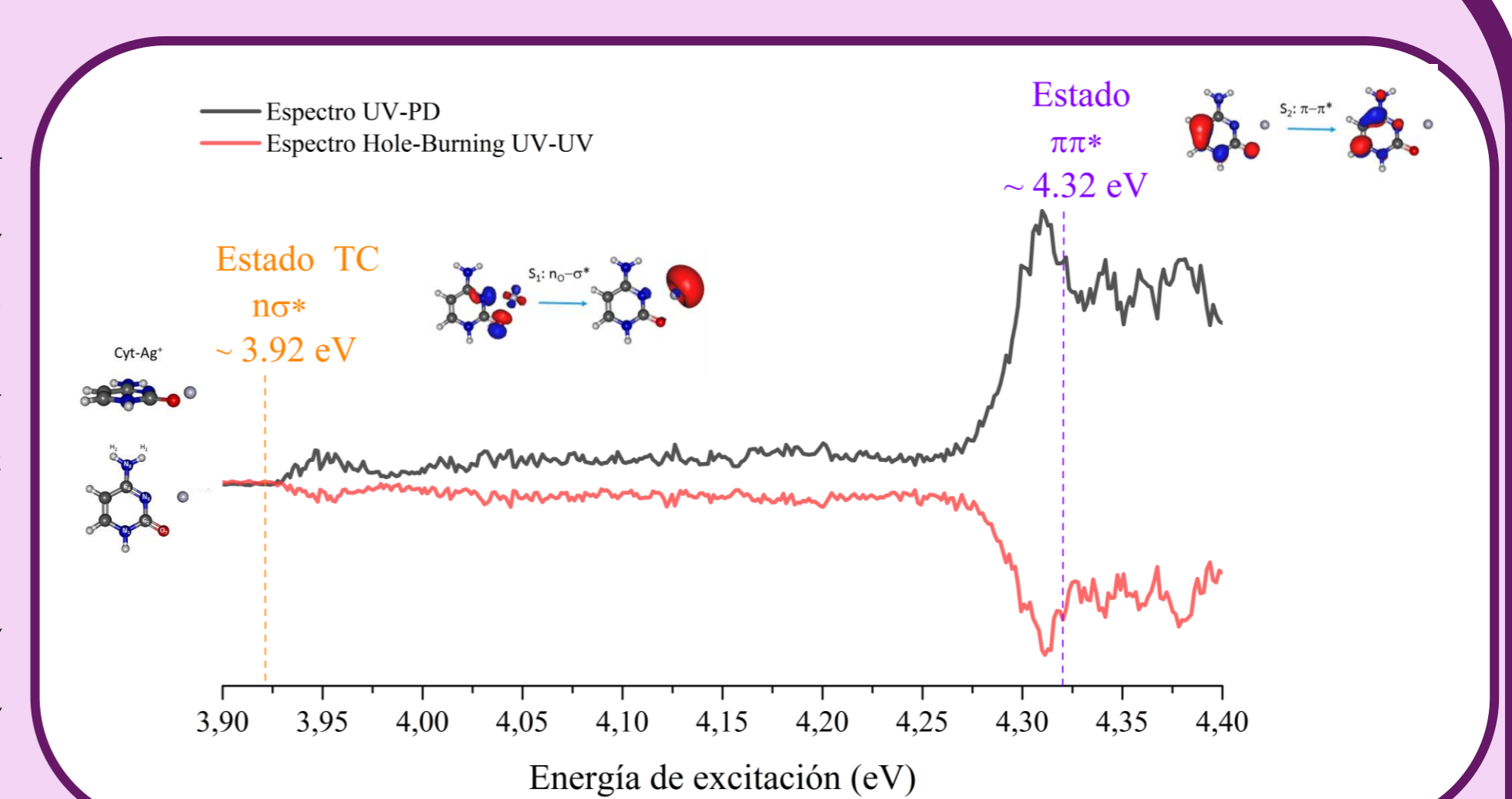


Figura 2: Espectroscopía Hole-Burning UV-UV del complejo C<sub>1</sub>Ag<sup>+</sup>.

Determinación del umbral de tautomerización C<sub>1</sub><sup>+</sup> → C<sub>4</sub><sup>+</sup> (Figura 4). Se probó C<sub>4</sub><sup>+</sup> en la masa del fragmento m/z 83 en el origen de la transición D<sub>0</sub> → D<sub>3</sub> (2,97 eV) mientras se escaneaba el láser de excitación del complejo C<sub>1</sub>Ag<sup>+</sup>.

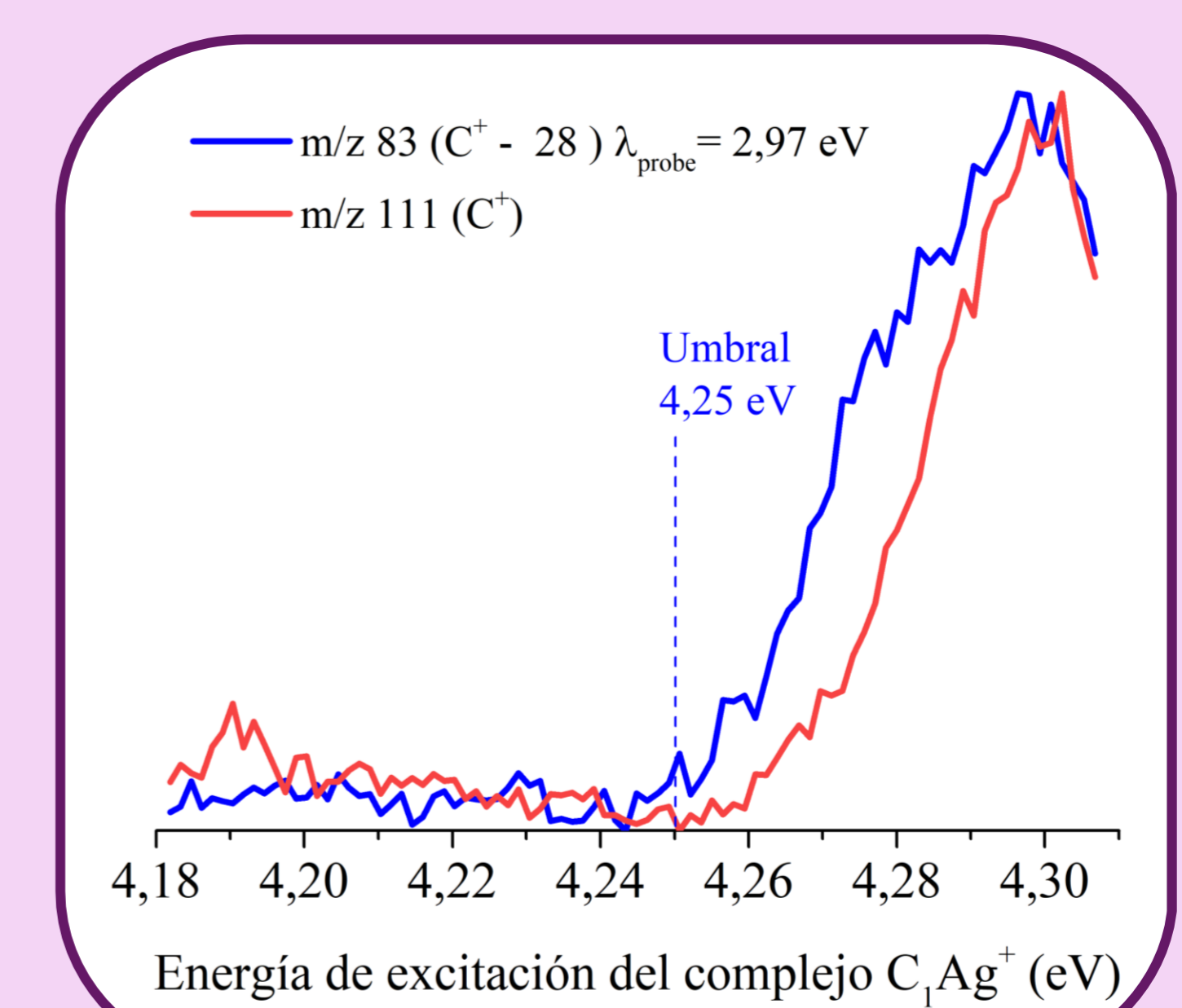


Figura 4: Determinación del umbral de tautomerización

El umbral se sitúa en 4,25 eV. El exceso de energía en el complejo C<sub>1</sub>Ag<sup>+</sup> necesario para inducir la tautomerización es:

$$E_{\text{tautom}} = 4,25 - 3,92 = 0,38 \text{ eV}$$

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado en el marco del Laboratorio Internacional Asociado: LIA-LEMIR (CNRS/CONICET) y fue financiado por CNRS, CONICET, FONCyT, SeCyT-UNC y la Beca de Investigación ANR (ANR2010BLANC040501-ESPEM). GAP agradece a la Labex PALM (ANR-10-LABX-0039-PALM) por la beca de profesor invitado en 2019.

## Referencias

- [1] J.-P. Schermann. Spectroscopy and modelling of biomolecular building blocks Elsevier (2008)
- [2] Z. Chen, K.-Ch. Lau, G. A. Garcia, L. Nahon, D. K. Bozanic, L. Poisson, M. M. Al-Mogren, M. Schwell, J. S. Francisco, A. Belli and M. Hochlaf, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 16596 (2016)
- [3] M. Lesslie, J. T. Lawler, A. Dang, J. A. Korn, D. Bim, V. Steinmetz, P. Maitre, F. Turecek and V. Ryzhov, *ChemPhysChem*, **18**, 1293 (2017)
- [4] V. Feyrer, O. Plekan, R. Richter, M. Coreno, M. de Simone, K. C. Prince, A. B. Trofimov, I. L. Zaytseva and J. Schirmer, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 10270 (2010)
- [5] K. B. Bravaya, O. Kostko, S. Dolgikh, A. Landau, M. Ahmed and A. I. Krylov, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 12305 (2010)
- [6] M. I. Taccone, G. Feraud, M. Berdakin, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet and G. A. Pino, *J. Chem. Phys.* **143**, 041103 (2015)
- [7] M. I. Taccone, A. F. Cruz-Ortiz, J. Dezalay, S. Soorkia, M. Broquier, G. Grégoire, C. Sánchez and G. A. Pino, *J. Phys. Chem. A*, **123**, 7744 (2019)