

• 研究论文 •

## 胞嘧啶···NO 复合物结构与性质的理论研究

张士国<sup>a,b</sup> 刘明<sup>a</sup> 李红<sup>a</sup> 杨频<sup>\*b</sup>

(<sup>a</sup>滨州学院化学与化工系材料化学研究所 滨州 256603)

(<sup>b</sup>山西大学分子科学研究所化学生物学与分子工程教育部重点实验室 太原 030006)

**摘要** 用密度泛函理论在 BL3YP/6-311+G\*基组水平上对胞嘧啶···NO 复合物体系进行了理论计算, 发现了 6 个能量极小的复合物. 其结合方式是 NO 的 N 或 O 原子与胞嘧啶的 N—H 键形成氢键, 最稳定的复合物的结合能为 -9.65 kJ/mol. NO 的 N 原子与胞嘧啶的结合具有更强的优势, N 结合的复合物中 NO 的键长缩短, 而 O 结合的复合物中 NO 键长伸长. 同时, 对复合物的振动分析发现, 在胞嘧啶中所有的与 NO 结合的 N—H 键的伸缩频率下降, 而所有氨基的面内弯曲振动频率是增加的.

**关键词** 密度泛函理论; MP2; 分子间复合物; 胞嘧啶; 一氧化氮

## A Theoretical Study on Structure and Properties of the Complexes between Cytosine and NO

ZHANG, Shi-Guo<sup>a,b</sup> LIU, Ming<sup>a</sup> LI, Hong<sup>a</sup> YANG, Pin<sup>\*b</sup>

(<sup>a</sup> Institute of Material Chemistry, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Binzhou University, Binzhou 256603)

(<sup>b</sup> Key Laboratory of Chemical Biology and Molecular Engineering of Ministry of Education, Institute of Molecular Science, Shanxi University, Taiyuan 030006)

**Abstract** The calculations about the interaction between cytosine and nitrogen monoxide have been made and six isomers with minimum energies have been found. Both N and O can combine with N—H bonds of cytosine and then hydrogen bonds between them are formed. The nitrogen atom of NO has a privilege to bind with cytosine, which makes nitrogen combined complexes have larger population in experiment. The length of NO bond diminished in N combined complexes and it lengthened in O combined complexes. Still, the frequencies of NO in the former suffered blue shifts but did red shifts in the latter.

**Keywords** density functional theory; MP2; intermolecular complex; cytosine; nitrogen monoxide

对于 NO 的认识, 起初是作为一种环境毒物对人类的危害而引起全球的关注, 它被列为规定削减排放的 6 种温室气体之一<sup>[1]</sup>. 然而, 自 20 世纪 80 年代后期发现 NO 在生命过程中扮演着极为重要的角色以后, 特别是 1992 年被 Science 评选“今年的分子”以后<sup>[2]</sup>, NO 成为引人瞩目的“明星分子”. 从此对 NO 生理功能的研究迅速发展成为一个十分活跃的多学科前沿领域, 受到越来越多的关注<sup>[3-5]</sup>. 近年来的研究发现 NO 广泛分布于生

物体内, 并几乎遍及机体各处. 现已知道体内的 NO 来自精氨酸的氧化反应<sup>[5]</sup>, NO 在机体中以适宜的节律和强度生成, 并参与机体内各种重要的生理效应, 维持机体细胞和组织正常的生命活动. 如果 NO 的浓度过高或者过低, 都会对机体的正常生理过程产生不利的作用<sup>[2]</sup>. NO 分子本身具有孤对电子, 可以与过渡金属形成配合物, 与生物分子形成分子间复合物, 因而对某些生物过程产生重要的影响. 生物分子与 NO 之间的结合是不够

\* E-mail: yangpin@sxu.edu.cn

Received October 20, 2006; revised March 11, 2007; accepted June 18, 2007.

国家自然科学基金(Nos. 20171031, 20471033)资助项目.

稳定的, 故也难于进行实验手段的研究, 因此, 用量子化学对一氧化氮跟核酸碱基形成的复合物进行研究, 对于了解这些活性小分子与生物分子的作用规律, 进而阐明其生物学效应的机制无疑是有益的. 本文将选择胞嘧啶为研究对象, 研究一氧化氮与碱基之间的作用规律.

近年来分子间的弱作用已经引起了实验研究和理论研究的广泛关注, 其中多数的研究是对于闭壳层分子之间的作用而展开的, 而关于开壳层分子间的作用则报道得较少<sup>[6-10]</sup>. 作为开壳层分子与闭壳层分子之间作用的简单例子, 文献<sup>[10-12]</sup>对于 NO 与卤化氢之间的弱作用进行了研究. Davis, Andrews 和 Trindle<sup>[11]</sup>首次使用红外技术和 HF 计算方法研究了 NO<sub>2</sub>, NO 与 HF 之间作用的研究, Krim 和 Alikhani<sup>[12]</sup>使用红外技术和 DFT 计算方法研究了 NO...HCl 体系, 而 Saxce 等<sup>[13]</sup>研究了 NO...HBr 复合物体系. Zofia Mielke 等<sup>[6]</sup>使用红外实验和从头算方法研究了 HONO 与 NO 体系的作用特性以及 Ball 等<sup>[14,15]</sup>利用从头算方法 G2 研究了 NO 与 H<sub>2</sub>O 分子的作用. 上述研究表明 NO 可与含有 X—H 键(X=N, O, 卤素)的分子之间形成氢键, 并且发现一氧化氮的 N 原子与 X—H 键有更强的结合性. 胞嘧啶分子中含有吡咯型氮和氨基型氮形成的 N—H 键, 可以与 NO 的孤对电子形成氢键. 本文将使用密度泛函理论方法和从头算方法 MP2 对碱基胞嘧啶与 NO 形成的复合物的几何结构、结合方式、稳定性、振动光谱的特性等进行研究.

## 1 计算方法

计算是使用包括电子相关作用的 B3LYP 方法和 MP2 方法进行的. 为得到胞嘧啶与 NO 复合物体系可能的最低能量构型和局部极小构型, 设置了所用可能的初始构型, 包括 NO 位于胞嘧啶分子平面的一侧(考虑到 NO 与胞嘧啶的 N—H 之间可能存在氢键作用, 并考虑到 O 或 N 与 N—H 键结合的两种可能)或 NO 位于胞嘧啶分子平面之上(考虑到胞嘧啶与 NO 是否存在类似于  $\pi$ - $\pi$  堆积作用). 在 B3LYP/6-311+G\*水平上, 没有加任何对称性限制, 对上述的初始构型进行了全优化. 在进行振动分析以确认是能量极小点而不是鞍点的基础上, 又对优化得到的稳定构型使用更大基组进行了 B3LYP 方法和 MP2 的单元能量计算. 同时, 使用 NBO 方法和 AIM 方法对胞嘧啶与 NO 之间作用的本质进行了分析. 考虑到零点能(ZPE)校正<sup>[16]</sup>和基组重叠误差(BSSE)校正<sup>[17]</sup>, 计算了各复合物体系的结合能. 复合物体系的结合能定义为复合物的能量与单体能量之和的差:

$$E_D = E(C_4N_4H_5O-NO) - E(C_4N_4H_5O) - E(NO)$$

式中  $E$  是体系用 B3LYP 方法或 MP2 方法计算的能量,

所有计算使用 Gaussian98 程序<sup>[18]</sup>进行.

## 2 结果与讨论

在仔细考察 NO 与胞嘧啶各种可能结合方式的基础上, 对设计的胞嘧啶...NO 复合物体系的各初始构型进行 UB3LYP/6-311+G\*水平上的全优化并做了振动分析, 优化中未加任何的对称性限制, 优化的结果给出了 6 个能量极小的构型(均为能量极小点, 所有振动频率均为正值), 得到的构型均是由胞嘧啶的 N—H 键与 NO 之间的氢键作用形成的, 其中 3 个构型是由 N—H 键与 NO 的氮原子之间的作用形成[图 1, C-NO(a), C-NO(b), C-NO(c)], 3 个构型是由 N—H 键与 NO 的氧原子之间的作用形成[图 1, C-ON(a), C-ON(b), C-ON(c)]. 由于开壳层体系的自洽场收敛速度较慢, 计算中调整了 SCF 关键词选项: SCF=(MAXCYCLE=128), 以确保计算的正常进行.

优化得到的各个构型的主要几何参数列在表 1 中, 其结合能在表 2 列出. 形成复合物后其振动频率的变化情况列于表 3. 使用自然键轨道方法对 NO 与胞嘧啶之间的作用本质进行了分析, 复合物中有关分子间的电荷转移作用列于表 4 中, 另外关于胞嘧啶与 NO 之间作用的 AIM 分析结果在表 5 列出.

### 2.1 复合物的几何结构

由图 1 可知, 胞嘧啶与 NO 的结合只发生在胞嘧啶的 N—H 键与 NO 的 N 或 O 形成氢键的情况下. 总体上看, NO 与胞嘧啶在一个近似的平面内, 与单分子相比, 胞嘧啶分子骨架的几何参数基本上没有变化, 只有与形成氢键的原子 X [X=N(1), N(7)]有关的分子骨架上的键长有不大于 0.4 pm 的缩短, 其中最稳定的体系 C-NO(a) 中的 N(1)—C(2)、N(1)—C(6) 的键长分别从 0.1427, 0.1359 nm 缩短到了 0.1423, 0.1356 nm, 这是缩短程度最大的复合物体系. 除部分骨架键长发生变化外, 胞嘧啶分子中与 NO 结合的 X—H 的键长多数有所增加, 增加幅度为 0.1 pm, 其中, O 与胞嘧啶结合时的 2 个构型 C-ON(b), C-ON(c) 的 X—H 键长没有变化. 对于 NO 部分, 形成复合物后键长也有变化, 但在两类复合物中的变化情况不同. N 原子与胞嘧啶结合时, NO 键长缩短, 而 O 原子与胞嘧啶结合时, 其键长伸长或保持孤立分子时的键长. 这是因为 NO 分子中存在一个 3 电子  $\pi$  键, 其中 O 提供 2 个电子, N 提供 1 个电子, 总体上 NO 分子中存在由 O 向 N 的电子转移. 当 N 提供孤对电子与胞嘧啶形成氢键时, 强化了 NO 中由 O 向 N 电子转移, 从而使 N 与 O 之间的结合加强, 故键长缩短. 而 O 提供孤对电子时, 情况相反, 会弱化 NO 中 N 与 O 之间的结合,

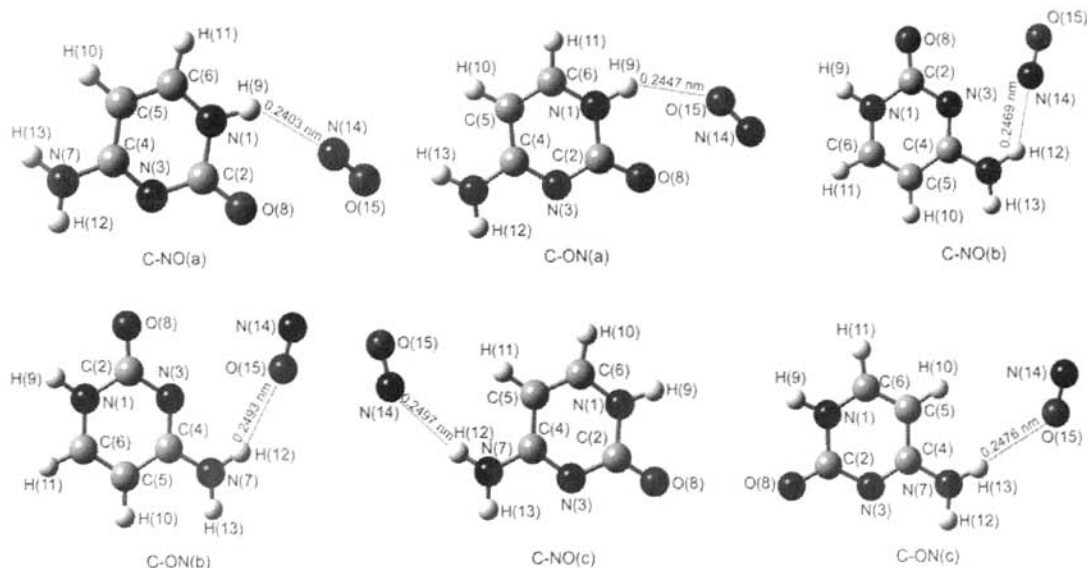


图1 优化得到的胞嘧啶...NO复合物的构型  
Figure 1 The optimized geometries of cytosine...NO isomers

表1 优化得到的胞嘧啶(C)...NO复合物的主要结构参数(距离的单位是nm,角度的单位是度)

Table 1 Principal geometry parameters for cytosine(C)...NO complex (distances are in nm, angles are in degree)

Geometry parameter	C <sub>4</sub> N <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O/NO	C-NO(a)	C-NO(b)	C-NO(c)	C-ON(a)	C-ON(b)	C-ON(c)
R[N(1)—C(2)]	0.1427	0.1423	0.1426	0.1428	0.1427	0.1427	0.1428
R[N(1)—C(6)]	0.1356	0.1356	0.1357	0.1357	0.1356	0.1357	0.1357
R[C(2)—N(3)]	0.1371	0.1368	0.1371	0.1370	0.1370	0.1371	0.1371
R[C(2)—O(8)]	0.1224	0.1228	0.1224	0.1224	0.1225	0.1224	0.1224
R[N(3)—C(4)]	0.1321	0.1322	0.1323	0.1322	0.1321	0.1322	0.1322
R[C(4)—C(5)]	0.1441	0.1440	0.1441	0.1442	0.1441	0.1442	0.1442
R[C(4)—N(7)]	0.1364	0.1363	0.1361	0.1361	0.1364	0.1362	0.1362
R[C(5)—C(6)]	0.1361	0.1361	0.1361	0.1361	0.1361	0.1361	0.1361
R[N(1)—H(9)]	0.1013	0.1014	0.1013	0.1013	0.1014	0.1013	0.1013
R[N(7)—H(12)]	0.1012	0.1012	0.1013	0.1011	0.1012	0.1012	0.1011
R[N(7)—H(13)]	0.1009	0.1009	0.1009	0.1010	0.1009	0.1009	0.1009
R[Y—H]		0.2403	0.2469	0.2497	0.2447	0.2493	0.2476
R[X—Y] <sup>ab</sup>		0.3214	0.3321	0.3498	0.3385	0.3453	0.3481
A[X—H—Y]		136.4	141.4	171.0	153.5	158.1	173.6
A[H—Y—Y] <sup>c</sup>		144.6	109.8	142.4	127.1	127.5	141.6
R[N—O]	0.1427	0.1423	0.1426	0.1428	0.1427	0.1427	0.1428

<sup>a</sup> X is an atom of cytosine, and binds to NO with a hydrogen bond; <sup>b</sup> Y is an atom of NO, and binds to cytosine by offering an electron pairs to form a hydrogen bond;

<sup>c</sup> Y' is the other atom of NO except Y.

从而可能引起 NO 键长的伸长。这与实验和理论计算中发现的 NO 与 HONO 的作用是相似的<sup>[6]</sup>。所有构型中,原子 Y 与 H 的距离都较一般的氢键大,胞嘧啶...NO 系列中, H—N 距离在 0.2403~0.2497 nm 之间,而在胞嘧啶...ON 系列中该距离在 0.2447~0.2493 nm 之间。表 1

列出的 X...Y 距离在 0.3214~0.3498 nm 之间,这一数据与文献<sup>[6]</sup>报道的用 ROMP2/6-31++G(2d,2p)计算的 ONOH...NO 或 ONOH...ON 中的分子间距离相当,分别为 0.3168~0.3233 nm 和 0.3187~0.3336 nm,表示胞嘧啶与 NO 之间有氢键形成。



表4 胞嘧啶...NO复合物中单元间相互作用的自然键轨道分析<sup>a</sup>

Table 4 NBO analysis for the interaction between different unit in the cytosine...NO complexes

Complex	Interaction type	Donor NBO (i)	Acceptor NBO(j)	$E(\alpha)$	$E(\beta)$	$E_{\text{total}}$	
C-NO(a)	1→2	BD(1)N(1)—H(9)	BD*(2)N(14)—O(15)	0.21	0.29	0.50	
		LP(1)O(8)	BD*(1)N(14)—O(15)	0.25	0.13	0.38	
		LP(1)O(8)	BD*(2)N(14)—O(15)	0.25	0.42	0.67	
		LP(2)O(8)	BD*(1)N(14)—O(15)	1.47	0.23	1.69	
		LP(2)O(8)	BD*(2)N(14)—O(15)	0.71	2.89	3.60	
			BD*(1)N(1)—C(2)	RY*(4)N(1)		0.33	0.33
	2→1	BD(2)N(14)—O(15)	BD*(1)C(2)—O(8)	0.17	0.13	0.29	
		BD(2)N(14)—O(15)	RY*(1)O(8)	0.63		0.63	
		BD(2)N(14)—O(15)	RY*(5)O(8)	0.25		0.25	
		LP(1)N(14)	BD*(1)N(1)—H(9)	1.42	2.60	4.02	
LP(2)N(14)		BD*(1)N(1)—H(9)	2.68		2.68		
C-NO(b)	1→2	BD(1)N(7)—H(12)	BD*(1)N(14)—O(15)	0.13	0.21	0.33	
		LP(1)N(3)	RY*(2)N(14)	0.13	0.13	0.25	
		LP(1)N(3)	BD*(1)N(14)—O(15)	0.92		0.92	
		LP(1)N(3)	BD*(2)N(14)—O(15)	0.54	1.47	2.01	
		LP(1)N(3)	BD*(3)N(14)—O(15)		0.38	0.38	
	2→1	BD(2)N(14)—O(15)	RY*(1)N(3)	0.88		0.88	
		BD(3)N(14)—O(15)	RY*(1)N(3)		0.71	0.71	
		LP(1)N(14)	BD*(1)N(7)—H(12)	1.05	1.88	2.93	
		LP(2)N(14)	BD*(1)N(7)—H(12)	2.39	0.00	2.39	
C-NO(c)	1→2	BD(1)N(7)—H(13)	RY*(4)N(14)	0.21	0.38	0.59	
	2→1	LP(1)N(14)	BD*(1)N(7)—H(13)	0.96	2.01	2.97	
		LP(2)N(14)	BD*(1)N(7)—H(13)	2.97		2.97	
C-ON(a)	1→2	LP(1)O(8)	RY*(3)N(14)	0.13	0.13	0.25	
		LP(2)O(8)	RY*(2)O(15)	0.21	0.17	0.38	
	2→1	BD(2)N(14)—O(15)	RY*(1)O(8)	0.17	0.13	0.29	
		LP(1)O(15)	BD*(1)N(1)—H(9)	0.63	1.00	1.63	
		LP(2)O(15)	BD*(1)N(1)—H(9)	1.59		1.59	
		BD(1)N(14)—O(15)	BD*(1)N(1)—H(9)	0.13	0.59	0.71	
C-ON(b)	1→2	LP(1)N(3)	RY*(2)N(14)	0.17	0.38	0.54	
		LP(1)N(3)	RY*(2)O(15)	0.63	0.33	0.96	
	2→1	BD(2)N(14)—O(15)	RY*(1)N(3)	0.25	0.21	0.46	
		LP(1)O(15)	BD*(1)N(7)—H(12)	0.50	0.75	1.26	
		LP(2)O(15)	BD*(1)N(7)—H(12)	1.42		1.42	
		BD(3)N(14)—O(15)	BD*(1)N(7)—H(12)		0.50	0.50	
C-ON(c)	1→2	BD(1)N(7)—H(13)	RY*(3)O(15)	0.13	0.21	0.33	
	2→1	LP(1)O(15)	BD*(1)N(7)—H(13)	0.67	0.96	1.63	
		LP(2)O(15)	BD*(1)N(7)—H(13)	1.30		1.30	

<sup>a</sup> BD is bonding orbital. BD\* is anti-bonding orbital. LP is lone pair electron orbital. RY\* is Rydberg orbital.

尽管不同方法和基组给出的结合能数据不相同,但给出了相同的变化趋势。各种水平的计算均表明,对于NO与胞嘧啶的N—H键的两种可能结合方式中,N原子结合方式比O原子结合方式有更强的结合力,前者的结合优势在4 kJ/mol左右。

裸质子与NO的结合可以看做以氢键方式与NO作用的极限形式,文献[6]曾研究了NO与质子结合的能量。

研究表明,质子可以结合在NO分子的两边,并且N与质子结合强于O与质子的结合。计算得到NO中N的质子化能为529.2 kJ/mol,O的质子化能为431.4 kJ/mol,也表明质子更易与NO中的N原子结合。在同一种结合方式的复合物中,稳定性按N(1)—H(9),N(7)—H(12),N(7)—H(13)的顺序下降。对于这3个H原子,其酸性是依次下降的,因此N—H...NO作用或N—H...

ON 作用的强度是与 N—H 的酸性有关的。

### 2.3 复合物的振动分析

在复合物的振动频率中, 用  $\nu_1$  表示 NO 部分的伸缩振动频率;  $\nu_2$  近似描述  $\text{NH}_2$  的反对称伸缩振动,  $\nu_3$  近似描述其对称伸缩,  $\nu_4$  近似描述  $\text{NH}_2$  的面内弯曲振动频率;  $\nu_5$  和  $\nu_6$  分别描述  $\text{N}(1)\text{—H}(9)$  和  $\text{C}(2)=\text{O}(8)$  的伸缩振动频率。NO 部分的伸缩振动频率  $\nu_1$  对于 N 结合方式和 O 结合方式发生了相反的变化, 即胞嘧啶...NO 中  $\nu_1$  增加, 发生蓝移现象, 蓝移幅度在  $5.7\sim 9.8\text{ cm}^{-1}$  之间, 而在胞嘧啶...ON 中发生红移现象, 变化幅度在  $-3.7\sim -6.0\text{ cm}^{-1}$  之间。上述数据与文献[6]在 ROMP2/6-311++G(2d,2p)水平上计算的 HONO 与 NO 复合物中  $\text{OH}\cdots\text{NO}$  结合方式中 NO 的振动蓝移  $2.8\text{ cm}^{-1}$  和  $\text{OH}\cdots\text{ON}$  结合方式中 NO 振动红移  $-4.5\text{ cm}^{-1}$  的计算结果是相一致的, 该文献报道的  $\text{HONO}\cdots\text{NO}$  复合物的 NO 振动频率的变化值是蓝移  $11.1\text{ cm}^{-1}$ 。所有与  $\text{N}(7)\text{—H}[12(13)]$  结合的复合物构型中,  $\text{NH}_2$  的反对称伸缩和对称伸缩频率  $\nu_2$  和  $\nu_3$  均是降低的, 而  $\text{NH}_2$  的面内伸缩频率  $\nu_4$  则均是升高的。对比两种不同的结合方式, N 原子结合的复合物的振动频率有较大的变化值。  $\text{NH}_2$  的振动频率的变化与含羟基化合物 HONO 与 NO 形成的复合物中 OH 的振动频率的变化规律是一致的。另外, 在  $\text{N}(1)\text{—H}(9)$  与 NO 结合的复合物中,  $\text{N}(1)\text{—H}(9)$  的振动频率  $\nu_5$  红移, 这是  $\text{N}(1)\text{—H}(9)$  形成氢键的结果。与  $\text{H}(12)$  和  $\text{H}(13)$  形成的复合物中  $\nu_5$  的变化很小 ( $<1\text{ cm}^{-1}$ )。最后, 羰基  $\text{C}(2)=\text{O}(8)$  的伸缩频率在各构型中都发生了很小的红移, 这与复合物中羰基的键长有微弱的伸长是一致的。

### 2.4 自然键轨道分析

为探讨胞嘧啶与 NO 之间的作用本质, 对复合物进行了 UB3LYP/6-311+G\*\*水平上的自然键轨道分析,

表 4 列出了子单元(unit)间的部分相互作用, 包括电子供体(donor)轨道  $i$ 、电子受体(acceptor)轨道  $j$  和它们之间的相互作用的稳定化能  $E$ 。由于对开壳层体系的计算是按照  $\alpha, \beta$  两种不同的自旋方式分别进行的, 表 4 分别列出了两种自旋方式的作用能  $E_{(\alpha)}$ 、 $E_{(\beta)}$  和总作用能  $E_{(\text{total})}$ 。

由表 4 并结合图 1 可知, 构型 C-NO(a)中 N(14)孤对电子轨道与  $\text{N}(1)\text{—H}(9)$  的  $\sigma$  反键轨道作用的稳定化能为  $6.70\text{ kJ/mol}$ 。另外, O(8)孤对电子轨道与 NO 中的  $\pi$  反键轨道存在一定的作用, 其稳定化能为  $6.34\text{ kJ/mol}$ , 该构型中既存在 NO 向胞嘧啶的电荷转移, 也存在胞嘧啶向 NO 的电荷转移。构型 C-NO(b)中的 N(14)孤对电子轨道与  $\text{N}(7)\text{—H}(12)$   $\sigma$  反键轨道作用的稳定化能为  $5.32\text{ kJ/mol}$ 。另外, N(3)的孤对电子轨道与 NO 中的  $\pi$  反键轨道也存在一定的作用, 其总的稳定化能为  $3.31\text{ kJ/mol}$ , 与 C-NO(a)类似, 该构型中既存在 NO 向胞嘧啶的电荷转移, 也存在胞嘧啶向 NO 的电荷转移。构型 C-NO(c)中的主要作用是 N(14)孤对电子轨道与  $\text{N}(7)\text{—H}(13)$  的  $\sigma$  反键轨道的作用, 其稳定化能为  $5.94\text{ kJ/mol}$ 。对于 O 结合复合物, 子体系之间的作用明显地小于 N 结合的复合物。构型 C-ON(a)中的主要作用是 O<sub>15</sub> 的孤对电子轨道与  $\text{N}(1)\text{—H}(9)$  的  $\sigma$  反键轨道的作用, 其稳定化能为  $3.21\text{ kJ/mol}$ , NO 的 O(15)与邻近的 O(8)之间有稳定化能为  $0.38\text{ kJ/mol}$  的微弱作用。构型 C-ON(b)中的主要作用是 O(15)的孤对电子轨道与  $\text{N}(7)\text{—H}(12)$  的  $\sigma$  反键轨道的作用, 其稳定化能为  $2.68\text{ kJ/mol}$ , O(15)与 N(3)之间亦有稳定化能为  $0.96\text{ kJ/mol}$  的微弱作用。构型 C-ON(c)中的作用主要是 O(15)的孤对电子轨道与  $\text{N}(7)\text{—H}(13)$  的  $\sigma$  反键轨道的作用, 稳定化能为  $2.93\text{ kJ/mol}$ 。上述分析可知, 与 N 结合的复合物不同, O 结合的复合物中, 主要存在的是 NO 与胞嘧啶的 N—H 键形成氢键的作用。分子间上述的各种作用形式在 AIM 分析中均得到了证实。

表 5 复合物中分子间的键鞍点及其参数<sup>a</sup>

Table 5 The bond critical points (bpc) between cytosine and NO and their parameters

Isomer	Atom pairs of bpc	$\rho$	$\nabla^2\rho$	$H_b$
C-NO(a)	N(14)...H(9)	0.0096	0.0086	-0.0068
	N(14)...O(8)	0.0139	0.0118	-0.0102
C-NO(b)	N(14)...H(12)	0.0084	0.0072	-0.0057
	N(14)...N(3)	0.0103	0.0082	-0.0068
C-NO(c)	N(14)...H(13)	0.0078	0.0062	-0.0050
C-ON(a)	O(15)...H(9)	0.0075	0.0064	-0.0054
	O(15)...O(8)	0.0040	0.0040	-0.0033
C-ON(b)	O(15)...H(12)	0.0068	0.0057	-0.0048
	O(15)...N(3)	0.0068	0.0057	-0.0048
C-ON(c)	O(15)...H(13)	0.0069	0.0059	-0.0049

<sup>a</sup> Electron charge is in atomic unit; energy density ( $H_b$ ) is in Hartree/ $\text{\AA}^3$ .

## 2.5 复合物的 AIM 分析

对于胞嘧啶...NO 复合物体系中分子间的作用使用 Bader 的分子中的原子(AIM)理论进行了电子密度拓扑分析. 表 5 列出了 6 个构型中胞嘧啶与 NO 之间所有键鞍点(bond critical points, bcp)的有关参数. 包括电荷密度  $\rho$ , 电荷密度的 Laplace  $\nabla^2\rho$  和能量密度  $H_b$ . 键鞍点(bcp)的电子密度  $\rho(r)$  的大小是与化学键的键级相关的, 所以也与键的强度相关<sup>[19]</sup>. 对比表 2 中各构型的结合能, 表 5 的数据显示, 各构型键鞍点的电荷密度  $\rho$ ,  $\nabla^2\rho$  和能量密度随着结合能的降低呈现递减变化. 因为所有构型中, NO 与邻近的 N—H 键之间都找到了键鞍点, 故胞嘧啶的 N—H 键与 NO 之间有氢键形成. 另外, 由于两种结合方式的复合物中, 构型(a)或(b)的 N(14)或 O(15)与 NO 之间也存在键鞍点, 也表明 N(14)或 O(15)与 NO 之间存在一定的作用. 这与自然键轨道分析的结果是一致的.

## 3 结论

对胞嘧啶与 NO 形成的复合物体系的计算研究表明, 该体系存在 6 个能量极小的复合物结合方式. 其结合方式均是 NO 的 N 或 O 原子与胞嘧啶的 N—H 键形成氢键. 其中, NO 的 N 原子与胞嘧啶的结合具有更强的优势, 实验中将发现 N 结合的构型有优势的分布; N 结合的复合物中 NO 的键长缩短, 而 O 结合的复合物中 NO 键长伸长; 与此对应的是前者 NO 的振动频率蓝移而后者的振动频率红移; 同时, 对复合物的振动分析发现, 在胞嘧啶中所有的与 NO 结合的 N—H 键的伸缩频率下降, 而所有氨基的面内弯曲振动频率是增加的. 对复合物的自然键轨道分析表明, 复合物中的作用主要是 NO 中的 N 或 O 与胞嘧啶的 N—H 键之间的氢键作用. 另外, 在部分构型中亦存在 NO 与胞嘧啶中邻近的 N 原子之间的作用. 对于复合物的 AIM 分析也发现了上述两种作用的存在.

## References

- Dickinson, R. E.; Cicerone, R. J. *Nature* **1986**, *319*, 109.
- Koshland, D. E. *Science* **1992**, *258*, 1861.
- Ridnour, L. A.; Thomas, D. D.; Mancardi, D.; Donzelli, S;

- Paolucci, N.; Pagliaro, P. *Curr. Med. Chem.* **2004**, *33*, 181.
- Moreno, L. B.; Romero, G. C.; Noval, J. A.; Murillo, C. M.; Matarredona, E. R.; Estrada, C. *J. Neurosci.* **2004**, *24*(1), 85.
- Dawson, V. L.; Dawson, T. M. *Neurochem. Int.* **1996**, *29*(2), 97.
- Mielke, Z.; Latajka, Z.; Olbert-Majkut, A.; Wiczorek, R. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3764
- Johnsson, K.; Engdahl, A.; Ouis, P.; Nelander, B. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5778.
- Francisco, J. S.; Sander, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9917.
- Meng, F.-C.; Bu, Y.-X.; Liu C.-B. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 7 (in Chinese).  
(孟凡翠, 步宇翔, 刘成卜, 化学学报, **2002**, *60*, 7.)
- Mao, S.-C.; Yu, X.-Y.; Shen, Y.; Zheng, K.-C. *Chin. J. Org. Chem.* **2000**, *20*, 243 (in Chinese).  
(毛淑才, 余向阳, 沈勇, 郑康成, 有机化学, **2000**, *20*, 243.)
- Davis, S. R.; Andrews, L.; Trindle, C. O. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 6027.
- Krim, L.; Alikhani, M. E. *Chem. Phys.* **1998**, *237*, 265.
- Saxce, A. D.; Sanna, N.; Schriver, A.; Schiver-Mazzuoli, L. *Chem. Phys.* **1994**, *185*, 365.
- Ball, D. W. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4835.
- Grzegorz, M. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318*, 232.
- Dkhissi, A.; Adamowicz, L.; Mages, G. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2112.
- Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A. Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA 1998.
- Matta, C. F.; Hernandez-Trujillo, J.; Tang, T.-H.; Bader, R. F. W. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1940.