

胸腺嘧啶-BH₃构型与性质的 DFT 和 MP2 研究*

张士国^{a, b}, 杨 频^{a**}

(a. 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 ;

b. 滨州学院计算机科学系, 滨州 256600)

摘 要: 对胸腺嘧啶-BH₃ 复合物分别用 B3LYP/6-31G(d) 和 MP2/6-31G(d) 进行计算, 以预测该复合物的构型及结合能, 得到了 5 种构型, 并进行了振动分析和自然键轨道分析. 对各构型进行了更大基组(6-311 + G(2df) 和 aug-cc-pVDZ) 的单点能量计算. 结果表明, B 原子与 O 原子直接相连的构型(a) 和(b) 比较稳定, 其结合能为 90.4 和 88.0 kJ/mol (B3LYP/6-31G(d), BSSE 校正). N 原子向 B 原子的空轨道提供电子形成构型(c) 和(d), 只找到了一种由 C 原子向 B 原子提供 π 电子的构型(e). 所有构型中均存在电荷授受, 各构型的结合能与电荷转移量有良好的相关性. 复合物的形成, 使其红外光谱均有不同程度的红移, 红移幅度与复合物的稳定性相关.

关键词: 密度泛函理论; MP2; 量子化学; 胸腺嘧啶-BH₃ 复合物

中图分类号: O641.121 文献标识码: A

Structures and Properties of Thymine-BH₃ Complex : DFT and MP2 Calculation *

Zhang Shiguo^{a, b}, Yang Pin^{a**}

(a. Key Laboratory of Chemical Biology and Molecular Engineering of Ministry of Education ,

Institute of Molecular Science , Shanxi University , Taiyuan 030006 ;

b. Computer Department of Binzhou University , Binzhou 256600)

Abstract Geometries and combination energies are predicated at B3LYP/6-31G(d) and MP2/6-31G(d) level for thymine-BH₃ complexes and 5 geometries have been obtained. Then single point energy calculations using larger basis sets (6-311 + G(2df) and aug-cc-pVDZ) and vibrational analysis and natural bond orbital analysis are carried out on the 5 optimized conformers. The outcome indicates that the conformers with the boron atom combined with O directly are relatively stable ones, (a) and (b), with the combination energies of 90.4 and 88.0 kJ/mol (B3LYP/6-31G(d), BSSE corrected). The fact is that the nitrogen atom offers electron to the empty atomic orbital of boron which produces the conformers (c) and (d). Only one conformer is found which is formed because two carbon atoms offer π electron to the empty orbital of boron. The charge transference exists in all the conformers. The combination energies have a good line relation with their charge transference. The calculated results show that when the complex forms their IR spectrum moved to the red side and the frequency shifts are relative to the stabilities of the complexes.

Keywords Density function theory, MP2, Quantum chemistry, Thymine-BH₃ complex

* Project supported by the National Science Foundation of China(20171031) and the Foundation for Key Teachers in University of Education Office of Shandong Province.

** Corresponding author, Email: yangpin@sxu.edu.cn Received 5 December 2003; in final form 11 April 2004.

1 引 言

近年来,人们对超分子(supermolecule)或复合物的研究越来越感兴趣^[1-7].两个或多个包括通常化学键的分子可以通过氢键或其他分子间作用(非共价)聚集、组织在一起,可以形成作用机制相当复杂并具有多种形式的超分子.生物体内分子间的相互作用是生物体的生命基础.生物体系中普遍存在着各种分子间相互作用,通过该作用可以形成生物超分子体系,如酶与底物的复合物以及药物分子的复合物等.研究生物分子间的相互作用是了解生物体系的特异作用和识别机理的基础.各种碱基是构成生命遗传信息载体核酸的组成部分,生物体内存在大量的碱基.各种碱基均为含有氮原子共轭体系的杂环化合物,在其所处的环境中弱相互作用广泛存在,对生物体系有重要作用.含硼化合物为缺电子化合物并在多种化学反应中常用作催化剂.另外,人们发现核苷或多肽的硼烷取代物具有抗肿瘤作用并对其进行了研究^[8,9].因此,从理论上研究此类体系的作用本质具有重要的意义.

含有 BH_3 、 BF_3 、 BCl_3 的电荷授受复合物、生物体系内存在的分子如吡啶与 BH_3 的复合物已有理论研究^[4,6],生物体内构成遗传基因信息各种碱基与小分子或金属离子形成的复合物也已有理论研究^[4,6,10],但碱基与硼的各种化合物形成的复合物未见研究.本工作将使用考虑电子相关作用的量子化学计算方法中的密度泛函方法(DFT)和二阶微扰理论方法(MP2)对胸腺嘧啶- BH_3 体系进行研究.目的在于研究该复合物的构型与性质,以及复合物形成过程中电荷转移、几何参数和光谱性质的变化规律.

2 计算方法

使用量子化学计算程序 Gaussian98 程序^[11],对胸腺嘧啶与 BH_3 形成的复合物 $\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_6\text{-BH}_3$ 体系的所有可能的起始构型分别用 DFT 的 B3LYP 方法和 MP2 方法在 6-31G(d) 基组水平上进行几何构型全优化,并且做频率分析,以确认优化计算中得到的驻点为能量极小点(没有虚频)或为鞍点(有虚频).在更大基组(6-311+G(2df),aug-cc-pVDZ)水平进行了单点能量计算.结合自然键轨道(NBO)分析,考察了复合物的分子片间的相互作用情况.考虑到零点能(ZPE)校正和基组超位误差(BSSE)校正^[12],计算了各体系的结合能.结合能(D)定义为

单体能量之和与复合物能量的差,即

$$D = E(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_5) + E(\text{BH}_3) - E(\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_5\text{-BH}_3)$$

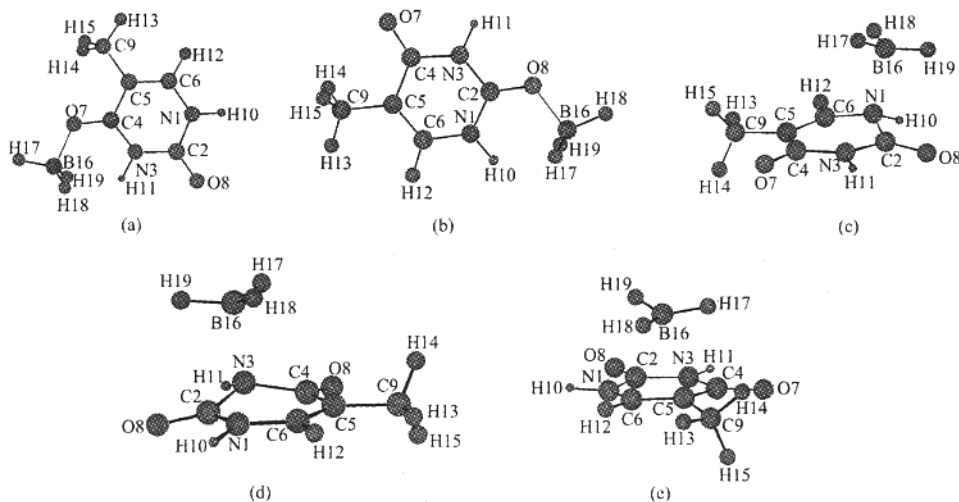
3 结果与讨论

3.1 优化的复合物构型

用 B3LYP/6-31G(d) 和 MP2/6-31G(d) 方法进行几何全优化计算得到 5 种构型.经频率分析,其所有构型均为实频,表明全为能量极小点.其中(a)、(b)为能量较低的构型(c)~(e)皆的能量相对较高.其主要的几何参数列于表 1,复合物构型及原子标号见图 1.对于 $\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_5$ 和 BH_3 单体以及各种构型的复合物的优化结果表明, B3LYP/6-31G(d) 和 MP2/6-31G(d) 的计算结果基本相同,键长相差最大的只有 3.5 pm,平均相差 0.3 pm.各个构型中,键长相差最大的是两个 C=O 键,平均差分别为 7 和 8 pm.结果表明, DFT 和 MP2 方法,在使用 6-31G(d) 时对本工作涉及到的分子构型的计算能达到同一精度并且得到相同的几何构型.

经 B3LYP/6-31G(d) 和 MP2/6-31G(d) 优化后 $\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_5$ 和 BH_3 均为平面结构.复合物构型(a)中的 B 与 O7 (b)中的 B 与 O8 形成化学键而直接相连.构型(c)和(d)的 B 与 N1 或 N3 作用也较为强烈,并引起环结构的变形.构型(e)中 B 位于 C5 和 C6 之上,二者作用相对较弱.

构型(a) B 原子 - O 原子距离为 0.1611 nm (B3LYP/6-31G(d)),比 B 与 O 的共价半径之和(0.154 nm)稍长,可见 B 与 O 作用较为强烈,有化学键成分.与单体相比, BH_3 中的 B-H 由 0.1193 nm 变至复合物中的 0.1201 ~ 0.1218 nm,并且处于共轭环平面的 B-H17 键长较短,平面外的 B-H 键较长. BH_3 由平面结构变为锥形($\angle \text{HBH} \approx 114^\circ$).构型(a)是由于 O7 向 B 的 2p 空轨道提供电子而形成的,从而削弱了 C4-O7 之间的作用,使 C4-O7 键长从 0.1222 nm 增长到 0.1258 nm.由此又引起环内电子向 C4 的移动,导致 N3-C4 和 C5-C4 间电子云密度增加,使这两个化学键均有所缩短,分别由 0.1408、0.1468 nm 变为 0.1370、0.1447 nm.同时,离 C4 再远的化学键键长增加.构型(a)存在一个关于 C4=O7 键的顺反异构体,该构型也是能量局部极小点,其 B 与 O 的距离为 0.1647 nm,较构型(a)略长, B 与 O 共轭环处于同一平面.体系的总能量为 -480.77306 a. u.,比构型(a)高出 32.2 kJ/mol.

图 1 优化得到的胸腺嘧啶-BH₃ 复合物的构型Fig. 1 Optimized structures of thymine-BH₃ system表 1 计算得到的胸腺嘧啶与 BH₃ 及其复合物的主要结构参数Table 1 Principal structure parameters of free C₅N₂O₂H₅, BH₃ and C₅N₂O₂H₅-BH₃ complex

Structural parameters ^a	C ₅ N ₂ O ₂ H ₅ /BH ₃		(a)		(b)		(c)		(d)		(e)	
	B3LYP ^b	MP2 ^b	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
R(N1 - C2)	0.1390	0.1386	0.1392	0.1386	0.1356	0.1353	0.1415	0.1450	0.1379	0.1375	0.1397	0.1398
R(N1 - C6)	0.1380	0.1380	0.1374	0.1375	0.1383	0.1384	0.1432	0.1433	0.1384	0.1387	0.1369	0.1364
R(C2 - N3)	0.1387	0.1386	0.1394	0.1396	0.1361	0.1362	0.1375	0.1374	0.1440	0.1444	0.1386	0.1384
R(C2 - O8)	0.1217	0.1225	0.1212	0.1220	0.1255	0.1259	0.1206	0.1213	0.1207	0.1215	0.1214	0.1220
R(N3 - C4)	0.1408	0.1404	0.1370	0.1366	0.1418	0.1412	0.1408	0.1405	0.1469	0.1467	0.1405	0.1401
R(C4 - C5)	0.1468	0.1462	0.1447	0.1444	0.1468	0.1462	0.1479	0.1474	0.1461	0.1457	0.1481	0.1479
R(C4 - O7)	0.1222	0.1230	0.1258	0.1262	0.1217	0.1226	0.1216	0.1225	0.1210	0.1218	0.1217	0.1224
R(C5 - C6)	0.1352	0.1355	0.1357	0.1358	0.1352	0.1355	0.1339	0.1343	0.1352	0.1354	0.1368	0.1375
R(C5 - C9)	0.1501	0.1497	0.1502	0.1497	0.1501	0.1496	0.1501	0.1496	0.1502	0.1497	0.1506	0.1503
R(B - Y) ^c	-	-	0.1611	0.1638	0.1627	0.1647	0.1830	0.1773	0.1872	0.1796	0.2290 ^d	0.2042 ^d
R(B - H17)	0.1193	0.1200	0.1201	0.1194	0.1218	0.1215	0.1202	0.1203	0.1200	0.1202	0.1195	0.1197
R(B - H18)	0.1193	0.1200	0.1218	0.1214	0.1200	0.1215	0.1206	0.1206	0.1202	0.1203	0.1197	0.1200
R(B - H19)	0.1193	0.1200	0.1218	0.1214	0.1218	0.1198	0.1201	0.1202	0.1201	0.1202	0.1196	0.1198
∠(B - Y - X)	-	-	120.6	120.2	123.2	118.2	108.6	108.1	105.7	106.1	-	-
∠(B - Y - X')	-	-	121.4	-	120.9	-	106.9	107.2	106.2	106.1	-	-
∠(HBH)	120.0	120.0	113.5	114.2	113.7	114.2	116.5	115.9	116.9	116.1	118.9	117.1
∠(aYXb)	-	-	180.0	0.0	179.9	0.0	-24.6	-28.5	30.7	34.0	-167.0	9.1
∠(aYX'b)	-	-	180.0	-	-179.9	-	20.0	23.5	-31.2	-35.2	4.7	-4.6

a. Length of bonds is in nanometer, bond angles and dihedral angles are in degree.

b. B3LYP represents the B3LYP/6-31G(d) level, and MP2 represents the MP2/6-31G(d) level.

c. Y, which is the atom in the adenine fragment, is the closest atom to boron; X and X' are the atoms attached to Y.

d. Distance from boron atom to C5 - C6 bond.

在构型(b)中,B与O8结合,其距离为0.1627 nm,与构型(a)相似.虽然胸腺嘧啶分子中O7与O8并不等价,但二者的化学环境有相似之处,因此构型(b)中的B-O作用和几何参数的变化与构型(a)类似.由于O8向B提供电子,引起了C2-O8键长增长,由0.1217 nm增长为0.1255 nm.由于环内的电子向C2流动,与C2相连的化学键则缩短.与构型(a)类似相同,也存在一个关于C2-O8双键的顺反异构体,该构型也是能量局部极小点,其B-O键长为0.1634 nm,较构型(b)略长,B-O键与共轭环处于同一平面.体系的总能量为-480.78188 a. u.,比构型(b)高出7.2 kJ/mol.

构型(c)和构型(d)分别是B位于N1和N3之上,B与N的距离为0.1830和0.1872 nm,由N向B的空轨道提供电子而形成.由于N向平面外的B供出电子,使N为环内的 π 共轭体系提供的电子减少,从而导致N原子两侧的化学键均增长.构型(c)中分别由0.1390、0.1380 nm增长为0.1415、0.1432 nm,构型(d)中分别由0.1387、0.1408 nm增长为0.1440、0.1469 nm.离N更远的化学键键长基本没有变化.(c)和(d)中N偏向B一侧,引起共轭环的平面性破坏,偏离平面约0.04 nm. BH_3 也变化为锥形,但变化幅度较(a)、(b)小, $\angle\text{HBH}\approx 117^\circ$.

在构型(e)中,B位于C5和C6两原子的上方,B到C5-C6的距离为0.2290 nm.该构型是由环上C5和C6的 π 电子与B的空轨道作用的结果,由于这种

作用弱于N提供电子的情况,所以B离环平面的距离较构型(c)和(d)大,环的平面性以及 BH_3 的平面性变化也较小($\angle\text{HBH} = 118.9^\circ$).计算中,曾设计 BH_3 位于C2、C4、C5、C6或其他的位置上方的初始构型,但经能量优化后都变成了本文中的(c)~(e)构型.由此表明,在 BH_3 共轭环平面的上方,只有三个能量局部极小点(图1).

3.2 能量与稳定性

由B3LYP/6-31G(d)和MP2/6-31G(d)在几何构型全优化的基础上计算了 $\text{C}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_5$ 、 BH_3 单体和得到的各种构型复合物的总能量,同时使用更大基组对各构型进行了单点能量计算,并分别计算了各构型的结合能 D (表2).两种方法的不同基组计算得到的结合能基本一致,并且有相同的变化规律.数值小于一般的化学键键能.其中MP2计算的结合能比密度泛函方法得到的结果大,这是由于在分子间作用中静电力、色散力和诱导力都起作用,而色散力在目前的密度泛函理论中不能包括,但MP2和更高理论水平则包括该部分内容^[13],所以DFT的结合能小于MP2方法.使用大的基组6-311G添加弥散函数并且对重原子添加激化函数(两组 d 函数和一组 f 函数)时,没有考虑零点能校正,计算的结合能普遍较小,此现象与文献[14]一致.同时,B3LYP和MP2方法计算的结合能进一步接近.使用更大基组aug-cc-pVDZ时,B3LYP方法的结合能有所增大,进一步接近MP2的计算结果,这表明B3LYP/aug-cc-pVDZ可以较好的

表2 用计算的胸腺嘧啶- BH_3 复合物体系的总能量、结合能

Table 2 Total energies, combination energies of different geometries of thymine- BH_3 system

Geometries	B3LYP/6-31G(d)		MP2/6-31G(d)		B3LYP/6-311+G(2df)//6-31G(d)		MP2/6-311+G(2df)//6-31G(d)		B3LYP/aug-cc-pVDZ//B3LYP/6-31G(d)	
	$E_{\text{total}}/\text{a. u.}$	D^*	$E_{\text{total}}/\text{a. u.}$	D	$E_{\text{total}}/\text{a. u.}$	D	$E_{\text{total}}/\text{a. u.}$	D	$E_{\text{total}}/\text{a. u.}$	D
(a)	-480.78581	95.78	-477.91100	102.50	-480.94387	85.20	-478.05837	91.34	-481.00355	87.65
		90.36		96.78		82.45		86.70		82.52
(b)	-480.78462	92.66	-477.90956	98.72	-480.94288	82.59	-478.05687	87.41	-481.00242	84.69
		87.98		92.90		79.78		83.09		79.01
(c)	-480.75563	16.55	-477.88154	25.17	-480.91735	15.58	-478.03304	24.83	-480.97692	17.76
		13.24		21.45		13.09		21.48		14.99
(d)	-480.75441	13.35	-477.88084	23.31	-480.91609	12.27	-478.03204	22.21	-480.97588	15.03
		10.10		19.48		9.98		19.06		12.12
(e)	-480.75311	9.96	-477.88007	21.31	-480.91491	9.16	-478.02956	15.71	-480.97401	10.11
		7.87		17.87		7.96		12.74		8.07

* Binding energies(D) are in kJ/mol. Data in the second line of every geometries are the BSSE corrected binding energies.

考虑到分子间的色散作用,并可得到与 MP2 较为一致的结果.

表 2 数据表明,BSSE 校正对体系的结合能影响较大,对较为稳定的构型(a)和(b),BSSE 一般占 D 的 5%. 而较为不稳定的构型(c)~(e),则 BSSE 占 D 的比例可达 20%. 所以讨论分子间的弱作用时,进行 BSSE 校正是必要的.

构型(a),(b)中 B 与 O 形成了化学键,尽管其键长比一般的化学键较长. 同时,BH₃ 变形较大,C₅N₂O₂H₅ 和 BH₃ 单体之间作用强烈,故构型(a)与(b)的结合能较大,体系较稳定. 在构型(c)与(d)中,BH₃ 在 N1 或 N3 原子上面,N 的 2p 电子对填入 B 的空轨道. 但由于 N1 或 N3 的 2p_z 电子对参与六员环的共轭体系,提供电子的能力相对较差,所以构型(c)和(d)结合能较低. 构型(e)中是 C5 和 C6 的 p 电子与 B 原子的作用,作用力较弱,是结合能 D 最小的体系.

3.3 振动频率的变化规律

表 3 列出了单体和各种构型复合物红外强度较大的振动频率. 2593 ~ 2758 cm⁻¹ 是 B-H 键的伸缩振动,3603 ~ 3640 cm⁻¹ 是 N-H 键的伸缩振动,1793 ~ 1845 cm⁻¹ 是 C=O 键的伸缩振动. 总体上看,由于分子间的作用,单体的红外光谱的频率均有不同程度的减小(即红移). 分子间作用强的复合物,稳定性越强,其频率红移越大,其描述复合物解离的振动频率 f_z 也越大,表示 B 与其相邻的原子的作用越强. 另外,构型(c)~(e)中的 C=O 伸缩频率比单体 C₅N₂O₂H₅ 中较高(表 1 中,构型(c)~(e)的 C=O 键长有所减小),是由于共轭环供出电子后,O 的电子向 C 偏移,致使二者作用加强,键长缩短所致. 构型(a)与(b)中的 C=O 频率降低,也与 O 和 B 的结合有关. O 向 B 提供电子,削弱了 O 与 C 之间的作用,使 C=O 键长有所增加,从而引起振动频率的红移. 所有这些变化在实验红外光谱识别上有重要意义.

表 3 复合物的 B3LYP/6-31G(d) 振动分析结果

Table 3 Frequency shifts in complexes at B3LYP/6-31G(d) level

Units	(a)		(b)		(c)		(d)		(e)		
	ν/cm^{-1}	I^b	ν/cm^{-1}	I	ν/cm^{-1}	I	ν/cm^{-1}	I	ν/cm^{-1}	I	
f_z^a	684	0.06	653	0.06	293	0.13	260	0.23	121	0.03	
BH ₃											
2758	1.00	2603(-155)	0.31	2614(-144)	0.21	2635(-123)	0.30	2642(-116)	0.23	2569(-189)	0.03
2756	1.00	2470(-286)	0.31	2473(-283)	0.24	2605(-151)	0.31	2632(-124)	0.31	2682(-74)	0.14
2593	0.00	2442(-151)	0.11	2444(-149)	0.08	2524(-69)	0.13	2540(-53)	0.08	2691(98)	0.17
C ₅ N ₂ O ₂ H ₅											
3640	0.14	3629(-11)	0.16	3591(-49)	0.08	3591(-49)	0.16	3630(-10)	0.21	3632(-8)	0.15
3603	0.90	3511(-92)	0.23	3532(-71)	0.26	3513(-90)	0.15	3581(22)	0.14	3600(-3)	0.11
1845	1.00	1802(-43)	1.00	1810(-39)	0.4	1880(35)	1.00	1875(30)	1.00	1854(9)	1.00
1793	0.74	1714(-79)	0.58	1752(-41)	1.00	1813(20)	0.94	1829(36)	0.90	1809(16)	0.69

a. f_z is the stretching vibration frequency of B-X in complex

b. I is the relative intensity of IR

c. Numbers in parentheses are variations of vibration frequencies of complexes compared with their components.

3.4 电荷转移与成键分析

在 B3LYP/6-31G(d) 水平上进行 NBO 分析表明,构型(a)~(e)中均存在胸腺嘧啶向 BH₃ 的电荷转移,并且电荷的转移量(复合物中 BH₃ 的净电荷)与复合物的结合能有一定的相关性. 由构型(a)~(e),其电荷转移量分别降低为 0.288、0.282、

0.205、0.195、0.139. 表 2 的结合能表明,复合物的稳定性按同样顺序降低. 可见电荷转移对复合物的形成有较大的贡献. B 与 O 结合的构型(a),(b)中电荷转移量最大,其次是 B 与 N 结合的构型(c),(d)其电荷转移量居中,转移最少的 B 与 C 结合的构型(e). 复合物中胸腺嘧啶的电荷变化也与结合

方式有关. 构型(a)中, O7 供出电子, 其电荷由 -0.498 变为 -0.436 a. u., 降低了 0.063 a. u.. 构型(b)中, O8 供出电子前后电荷由 -0.501 降低为 -0.444 a. u., 降低了 0.057 a. u.. 构型(c)和(d)中, 与 B 结合的 N 的电荷基本不变, 反而另外一个 N 的负电荷却降低, 同时, O7 和 O8 的负电荷均降低. 构型(e)的电荷变化特点是大多数原子的电子布局均有降低, C5 和 C6 的电荷变化表现出不规则.

根据 NBO(B3LYP/6-31G(d))的计算结果的分析得知, 构型(a)中 O7 向 B 的空轨道提供电子形成化学键, 用于 O7 和 B 成键的轨道分别为 $sp^{1.84}$ 和 $sp^{5.43}$. 构型(b)中 O8 向 B 的空轨道提供电子形成化学键, 成键使用的杂化轨道分别为 $sp^{1.98}$ 和 $sp^{5.52}$. 以上数据均表明构型(a)、(b)中 B 与 O 成键时, B 的原子轨道比 sp^3 有更多的 p 轨道成分, 而 O 的原子轨道接近 sp^2 . NBO 的 Fock 矩阵的二阶微扰理论分析表明, 构型(c)和(d)中, 对结合能贡献分别是 N1 和 N3 的孤对电子向 B 的空轨道转移电子. 构型(e)的结合能主要来自 C5 与 C6 的 π 电子至 B 的空 p_z 轨道的转移. 另外, C5 和 C6 之间的 σ 键电子向 B 的空 p_z 轨道也有一定的转移.

4 结 论

本工作用量子化学密度泛函 B3LYP 和二阶微扰理论 MP2 计算方法, 使用 6-31G(d) 基组, 计算了胸腺嘧啶- BH_3 复合物的各种构型, 发现二者所得结果基本一致, 对分子构型的计算能达到同一精度并且得到相同的几何构型. 通过对得到的 5 种构型的分析和经过同样方法的较大基组(6-311+G(2df))能量计算表明, B 与 O 直接形成化学键的构型最稳定. 构型(b)和(c)是由 N 向 B 的空轨道提供电子形成, 只得到了一种由 C 向 B 提供 π 电子的构型. 所有构型中均存在电荷授受, 各构型的结合能与电荷转移有良好的相关性. 复合物的形成, 使其红外光

谱均有不同程度的红移, 红移幅度与复合物的稳定性相关.

参 考 文 献

- [1] Liu T, Gu J D, Tian X J, Zhu W L, et al. *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**: 5431
- [2] Dunbar R C. *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**: 8067
- [3] Ju Xuehai(居学海), Xiao Heming(肖鹤鸣), Gong Xuedong(贡雪东). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2002, **23**: 440
- [4] Meng Fancui(孟凡翠), Bu Yuxiang(步宇翔), Liu Chengbu(刘成卜). *Acta Chim. Sinica*(化学学报), 2002, **60**: 7
- [5] Zheng Kangcheng(郑康成), Kuang Daibin(匡代彬), Wang Juping(王菊平), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 551
- [6] Tarakeshwar P, Lee S J, Kim K S. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**: 184
- [7] Ahmed D, Ludwik A, Guido M. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **324**: 127
- [8] Miller MC 3rd, Sood A, Spielvogel B F, Hall I H. *Anti-cancer Res.*, 1997, **17**(5A): 3299
- [9] Vyakaranam K, Rana G, Spielvogel B F, Maguire J A, Hosmane N S. *Nucleosides Nucleotides Nucleic Acids*, 2002, **21**: 581
- [10] Sponer J, Leszczynski J, Hobza P. *Biopolymers (Nucleic Acid Science)*, 2002, **61**: 3
- [11] Frisch M J, Trucks G. W, Schlegel H B, et al. *Gaussian98*, Revision A. 9, Gaussian, Inc., Pittsburgh, Pa, 2000.
- [12] van Duijneveldt F B, van Duijneveldt-van de Rijdt J C M, van Lenthe J H. *Chemical Reviews*, 1994, **94**: 1873
- [13] Rappe A K, Bernstein E R. *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**: 611
- [14] Meng Fancui, Bu Yuxiang, Liu Chengbu. *Journal of Molecular Structure(Theochem)*, 2002, **588**: 1