

胸腺嘧啶振动光谱的 DFT 理论研究及与实验结果的比较

尚治国, 白莹, 张燕珂, 莫育俊*

河南大学物理与信息光电子学院, 河南 开封 475001

摘要 文章运用 DFT(density functional theory, 密度泛函理论)计算了 Th(Thymine, 胸腺嘧啶)的分子振动光谱, 计算时, 作者采用了 B3LYP 混合泛函和 6-31G 基函数组, 并对重原子和轻原子使用离散函数和极化函数; 考虑到胸腺嘧啶晶体粉末中每两个分子之间可能形成氢键, 作者加入两个水分子来模拟晶体内分子间氢键的影响。同时, 在实验上测量了胸腺嘧啶的拉曼光谱和红外光谱, 理论计算结果与实验结果基本一致, 结果表明, 同已报道的计算结果相比, 文章的计算结果总体上更接近实验值。通过理论和实验数据的比较分析, 对胸腺嘧啶的每个振动模式进行了归属。

主题词 密度泛函; 胸腺嘧啶; 拉曼光谱; 红外光谱

中图分类号: O443 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)12-2005-04

引言

胸腺嘧啶(Thymine, 结构式如图 1(a)), 胞嘧啶(Cytosine), 腺嘌呤(Adenine), 鸟嘌呤(Guanine)是 DNA 的 4 个核酸, 是组成 DNA 的基本原料, 在基因表达和基因复制中起着主要作用; 近 10 年来, 核酸, 核苷酸及其衍生物的红外, 拉曼光谱特性以及其吸附在不同金属表面的 SERS 光谱得到了多方面的研究; 拉曼光谱是一种简便, 灵敏的光谱分析技术, 一般的生物样品都可以直接用来测量^[1]。红外光谱与拉曼光谱相互补充, 是我们研究分子结构和分子振动光谱的重要工具; 密度泛函考虑到电子交换和电子相关的能量(这在从头计算理论中被省略), 使得理论计算的结果更精确。虽然人们运用理论计算和红外, 拉曼光谱技术对 TH 的分子结构做了一些研究, 但是, 至今未见将这几种方法很好的结合起来对 TH 的分子光谱进行研究, 并对 Th 的拉曼光谱特征峰进行指认的报道。Giese 等人^[2]的研究结果表明: 计算尿嘧啶分子振动光谱时, 同其他理论模型相比, 运用 DFT 理论模型所得到的计算结果更接近实验值。本文运用 DFT 理论模型计算了 Th 的分子振动光谱, 并与 Santamaria 等^[3]的计算结果进行了比较。Th 晶体粉末中每 2 个 Th 分子之间可能形成分子间氢键, 氢键的形成改变了 Th 分子内各原子之间的力常数, 与气态下 Th 的拉曼光谱频率相比, 这种变化最后使得 Th 晶体的拉曼光谱频率与气态下 Th 的拉曼光谱频率相比发生了频移。为了使计算结果更真实的反映出 Th 晶体粉末的分子振动光谱, 计算时, 我们加入了两个

水分子来模拟 Th 分子间形成氢键的状况(如图 1(b)所示)。

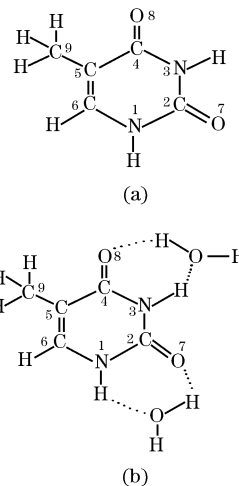


Fig. 1 (a) Molecular structure of thymine
(b) structure of thymine dihydrates
...H, bond

1 计算结果和实验

DFT 理论可以用于计算分子的振动光谱, Santamaria 等运用 DFT 理论, 采用 MINI-1, PM3 基函数组对 Th 在单分子时的分子振动光谱进行了计算, 并对每个振动模式进行了指认; Szczepaniak 等^[4]采用 B3LYP 混合泛函和 6-31G 基函数组计算了 Th 在单分子时的分子振动光谱, 但是没有计算

收稿日期: 2005-05-08, 修订日期: 2005-08-16

基金项目: 国家自然科学基金(10274019)和河南大学校重点学科资助项目

作者简介: 尚治国, 1977 年生, 河南大学物理与信息光电子学院硕士研究生

* 通讯联系人

Th 在晶体状态时的分子振动光谱, 并且没有给出 Th 的特征拉曼峰。我们在计算中采用 B3LYP 混合泛函, 6-31G 基函数组, 并对重原子和轻原子同时使用离散函数和极化函数。计算时在 Th 分子周围加入两个水分子后的结构如图 1(b) 所示。本文实验中用的分析纯 Th 晶体粉末是从 Sigma 公司购买, 拉曼光谱的测试在英国 Renishaw 公司生产的 RM-1000 型共聚焦显微拉曼光谱仪上完成, 激发光波长为 632.8 nm。

实验测得胸腺嘧啶的拉曼光谱如图 2(c) 所示(图 2(a) 为考虑氢键影响的计算结果, 图 2(b) 为单分子理论计算结果), 红外光谱的测试在美国 Nicolet 公司生产的 Avatar 360 傅里叶变换红外光谱仪上完成, 实验测得胸腺嘧啶的红外光谱如图 3(c) 所示(图 3(a) 为考虑氢键影响的计算结果, 图 3(b) 为单分子理论计算结果)。

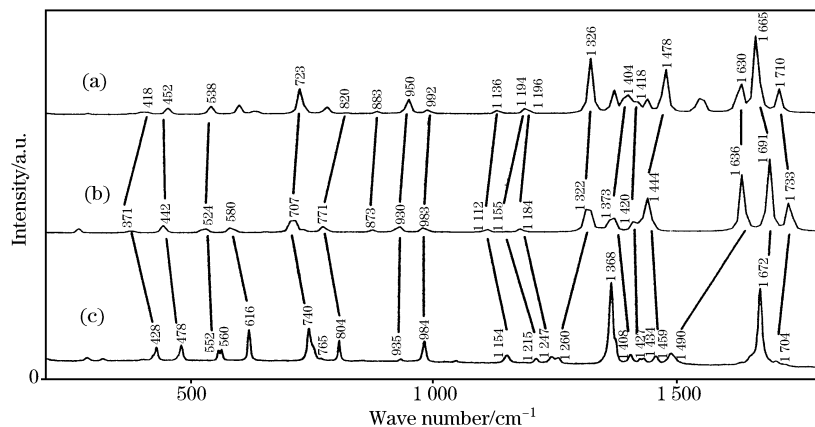


Fig. 2 Theoretical Raman spectrum of thymine dehydrates (a) and gas phase (b), experimental Raman spectrum of thymine crystal powder (c)

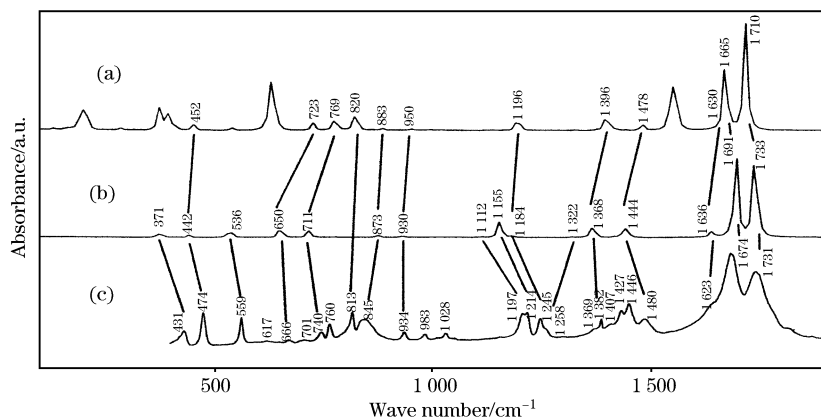


Fig. 3 Theoretical infrared spectra of thymine dehydrates (a) and gas phase (b), experimental infrared spectrum of thymine crystal powder (c)

2 讨论

通过模拟气相下(即单个分子)振动模式的图形分析, 我们对 Th 的振动模式进行了指认, 对有些振动模式的指认与 Santamaria 等的结果不同, 本文的计算结果表明: 位于 1733 cm^{-1} 的峰归属于环呼吸和 $C_2=0$ 的伸缩振动, 并伴随有 N_1-H 和 N_1-H 的对称面内弯曲振动; 位于 1691 cm^{-1} 的峰归属于环呼吸和 $C_4=0$ 的伸缩振动, 并伴随有 N_1-H 和 C_6-H 的反对称面内弯曲振动; 位于 1636 cm^{-1} 的峰归属于环呼吸振动, 并伴随有 N_1-H 和 C_6-H 的反对称面内弯曲振动; 位于 1444 cm^{-1} 的峰归属于 C_9-H_{10} 和 C_9-H_{12} 的剪切振动, 并伴随

有 N_1-H 和 C_6-H 的对称面内弯曲振动; 位于 1435 cm^{-1} 的峰归属于甲基($-CH_3$)的剪切振动, 并伴随有 N_1-H 和 C_6-H 的对称面内弯曲振动; 位于 1420 cm^{-1} 的峰归属于甲基($-CH_3$)的剪切振动, 其他振动模式的指认如表 1 所示。从表 1 中我们可以看到: 考虑到分子间氢键影响后的频率值在 800 cm^{-1} 以下, 1400 cm^{-1} 以上部分和实验结果符合得较好。与计算 Th 单分子时所得到的分子振动谱相比, 水分子的加入, 使得低频部分(1500 cm^{-1} 以下)发生明显地蓝移。

3 结论

本文的计算结果与实验结果符合的较好, 考虑到分子间

氢键的相互作用而引入 2 个水分子,使得计算结果更接近实验值。我们测得的胸腺嘧啶拉曼光谱和红外光谱与文献所报

Table 1 Assignment of the theoretical vibrational modes of thymine and experimental NRS and IRS

No.	TH ^a	TH ^b	BP ^c	IR ^d	NRS ^e	plane	description
1	106	109	110			out	Tors ring, rock CH ₃
2	137	146	125			out	Tors ring, rock CH ₃
3	146	162	167			out	Tors ring(wagC ₂ N ₃ C ₄)
4	264	286	273			in	bend C ₅ -CH ₃
5	283	290	306			out	Tors ring, wag C ₅ -CH ₃
6	371	402	365	431	428	in	A bend C ₂ -O, C ₄ -O
7	381	410	407			out	Tors ring, wag C ₆ -H
8	442	452	452	474	478	in	sqz ring
9	524	538	526		552	in	Def R(sqzC ₂ N ₃ C ₄), A bend N ₁ -H, C ₂ -O
10	536	596	583	559	560	in	S bend C ₂ -O, C ₄ -O, C ₅ -CH ₃
11	580	714	628	617	616	out	wag N ₁ -H
12	650	721	696	666		out	wag N ₃ -H
13	707	723	718	701	740	in	Ring breath
14	711	769	725	740	748	out	Def R(wagN ₁ C ₂ N ₃), S wagNI-H, N ₃ -H
15	732	779	779	760	765	out	Def R, wag N ₃ -H
16	771	820	780	813	804	in	Def R(sqzC ₆ N ₁ C ₂), str C ₅ -CH ₃
17	873	883	879	845		out	Def R, wag C ₆ -H
18	930	950	933	934	935	in	Def R, A bend N ₃ -H, C ₆ -H, S bend C ₉ -H ₁₀ , C ₉ -H ₁₁ , C ₉ -H ₁₂
19	983	992	1 007	983	984	out	Def R, S wag C ₉ -H ₁₀ , C ₉ -H ₁₁ , C ₉ -H ₁₂
20	1 028	1 028	1 058	1 028	1 050	out	Def R, wag C ₉ -H ₁₀ , C ₉ -H ₁₁ , C ₉ -H ₁₂
21	1 112	1 136	1 130	1 197	1 154	in	Def R(strN ₃ -C ₄)
22	1 155	1 194	1 172	1 214	1 215	in	Def R, A bend N ₁ -H, C ₆ -H
23	1 184	1 196	1 208	1 245	1 247	in	Def R(str N ₁ -C ₆), str C ₅ -CH ₃
24	1 322	1 326	1 333	1 258	1 260	in	S bend N ₃ -H, C ₆ -H
25	1 350	1 373	1 365	1 369	1 368	in	A bend N ₃ -H, C ₆ -H
26	1 368	1 396	1 381	1 382	1 377	in	Def R(strC ₄ -C ₅), S bend N ₁ -H, N ₃ -H
27	1 373	1 404	1 413	1 407	1 408	in	Umb CH ₃
28	1 420	1 418	1 446	1 427	1 427	in	Sciss CH ₃
29	1 435	1 441	1 464	1 446	1 434	in	Sciss CH ₃ , A bend N ₁ -H, C ₆ -H
30	1 444	1 478	1 483	1 480	1 459	in	Sciss C ₉ -H ₁₀ , C ₉ -H ₁₂ , S bend N ₁ -H, C ₆ -H
31	1 636	1 630	1 609	1 623	1 490	in	Def R, A bend N ₁ -H, C ₆ -H
32	1 691	1 665	1 646	1 674	1 672	in	Def R(strC ₄ -C ₅), StrC ₄ =O, A bend N ₁ -H, C ₆ -H
33	1 733	1 710	1 680	1 731	1 702	in	Def R, strC ₂ =O, S bend N ₁ -H, N ₃ -H
34	2 927	2 927	949	2 801	2 933	in	S str C ₉ -H ₁₁ , C ₉ -H ₁₀ , C ₉ -H ₁₂
35	2 985	2 983	3 010	2 929	2 965	in	A str C ₉ -H ₁₁ , C ₉ -H ₁₂
36	3 004	3 005	3 036	3 027	2 989	in	A str C ₉ -H ₁₁ , C ₉ -H ₁₀ , C ₉ -H ₁₂
37	3 089	3 090	3 121	3 061	3 062	in	str C ₆ -H
38	3 468	3 266	3 502	3 201		in	str N ₃ -H
39	3 509	3 298	3 543	3 426		in	str N ₁ -H

a, 理论计算所得胸腺嘧啶分子在气相下的振动光谱; b, 计算时考虑氢键影响后的振动光谱; c, Santamaria 等的计算结果; d, 实验测得胸腺嘧啶晶体粉末的红外光谱; e, 实验测得胸腺嘧啶晶体粉末的拉曼光谱

道的结果一致^[5-7]。

通过对理论结果和实验所测拉曼光谱, 红外光谱两组数据的比较分析, 我们认为位于 1 702 cm⁻¹ 的峰归属于 C₂=O 的伸缩振动; 1 672 cm⁻¹ 的峰归属于 C₄=O 的伸缩振动, 并伴随有 N₁-H 和 C₆-H 的反对称面内弯曲振动; 1 368 的峰 cm⁻¹ 由 N₃-H 和 C₆-H 面内弯曲振动; 984 cm⁻¹ 的峰属于环的面内呼吸振动, 并伴随有甲基(-CH₃)的面内反对称伸缩振动; 740 cm⁻¹ 的峰归属于环的呼吸振动, 并伴随有 NI-H,

N₃-H 的反对称面外摇摆振动; 616 cm⁻¹ 的峰归属于 N₁-H 的面外摇摆振动。以上所列出的振动模式具有很强的拉曼活性, 在实验和计算所示光谱图中显示出较强的拉曼峰, 鉴于此, 我们把 1 672, 1 368, 984, 740, 616 cm⁻¹ 指认为胸腺嘧啶的拉曼特征峰。

本文的胸腺嘧啶粉末样品由新加坡生物和纳米技术研究所以(Institute of Bioengineering and Nanotechnology (Singapore))提供。

参 考 文 献

- [1] YAN Xun-ling, DONG Rui-xin, WANG Qiu-guo, et al(闫循领, 董瑞新, 王国秋, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(1), 58.
- [2] Bernd Giese, Don McNaughton. J. Phys. Chem. B, 2002, 106: 1461.
- [3] Santamaria R, Charro E, Zacarias A, et al. J. Computational Chemistry, 1999, 20(5): 511.
- [4] Krystyna Szczepaniak, Martin Szczesniak M, Willis Person B. J. Phys. Chem. A, 2000, 104: 3852.
- [5] Florian J, Hroudá V. Spectrochim. Acta, 1993, 49A: 921.
- [6] Aamouche A, Ghomi M, Grajcar L, et al. J. Phys. Chem. A, 1997, 101: 1808.
- [7] Susi H, Ard J S. Spectrochim. Acta, 1974, 30A, 1843.

Vibrational Spectra of Thymine Calculated from DFT and Their Comparison with Experimental Results

SHANG Zhi-guo, BAI Ying, ZHANG Yan-ke, MO Yu-jun*

School of Physics and Information Optoelectronics, Henan University, Kaifeng 475001, China

Abstract The vibrational spectra of thymine were predicted by density functional theory (DFT). In the calculation B3LYP complex function, and diffuse function and polarization function were added to heavy atoms and light atoms. Taking the effects of H-bonds into consideration, the authors added two water molecules in our calculation and simulated the case of forming H-bonds in crystal thymine. Whilst the Raman and infrared spectra of thymine were recorded, and the spectra of thymine calculated from DFT agree with the experimental results. The calculation results in the present paper are more approximate to the experimental data than ever reported. The vibrational modes of thymine were assigned.

Keywords DFT; Thymine; Raman spectra; Infrared spectra

(Received May 8, 2005; accepted Aug. 16, 2005)

* Corresponding author