

水溶液中四种脱氧核苷酸与水合铀酰离子相互作用的理论计算

牟永晓 曹建平 陈媛媛 卫 涛 王朝杰*

(温州医科大学药学院, 温州 325035)

摘要: 运用密度泛函理论(DFT)方法 M06-2X, 在相对论有效势基组水平下研究水溶液中水合铀酰脱氧核苷酸配合物 $[\text{UO}_2(\text{dNMP})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ (dNMP=单磷酸脱氧核苷酸)的几何结构、能量和电子结构等性质, 采用极化连续介质模型考虑水溶剂环境。结果表明, 除了脱氧胸苷酸, 其它脱氧核苷酸均以磷酸基团 $\text{P}=\text{O}$ 键与铀原子形成的配位结构最稳定, 4 类配离子 $\text{U}=\text{O}$ 键长值较接近, 但配位键键长有所不同。脱氧腺苷酸配离子的总结合能最大, 但脱氧腺苷酸变形能最小。振动光谱分析发现 $\text{U}=\text{O}$ 键和 $\text{P}=\text{O}$ 键伸缩振动频率均发生红移, 脱氧腺苷酸配离子的变化程度最大。电子密度拓扑分析表明 $\text{U}-\text{dNMP}$ 键和 $\text{U}-\text{OH}_2$ 键具有离子键性质。电荷转移分析显示配体片段向铀酰离子发生了电子转移, 脱氧腺苷酸配离子中配体转移的电荷数最多。轨道成分分析表明, 高占据轨道贡献主要来自脱氧核苷酸配体 π 轨道, 而低阶空轨道基本是 U 的 $5f$ 轨道组成, 脱氧鸟苷酸配离子的 HOMO-LUMO 能级差最小。

关键词: 铀酰离子; 脱氧核苷酸; 密度泛函理论; 结合能; 电子结构

中图分类号: O614.62 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)09-1609-10

DOI: 10.11862/CJIC.2019.193

Theoretical Calculations of Interaction between Four Deoxyribonucleotides and Hydrated Uranyl Ion in Aqueous Solution

MOU Yong-Xiao CAO Jian-Ping CHEN Yuan-Yuan WEI Tao WANG Chao-Jie*

(School of Pharmaceutical Sciences, Wenzhou Medical University, Wenzhou, Zhejiang 325035, China)

Abstract: The geometric structures, energetics and electronic structures of $[\text{UO}_2(\text{dNMP})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ (dNMP=deoxy-nucleotide monophosphate) in aqueous phase have been studied using density functional theory (DFT) method M06-2X with RLC ECP and ECP60MWB-SEG basis sets. Solvent effects of water was simulated by the polarized continuum model. The results showed that the most stable coordination uranyl ions formed by $\text{P}=\text{O}$ bond of the phosphate group in dNMP, except the dTMP coordination ion. The bond lengths of $\text{U}=\text{O}$ in four coordination uranyl ions were almost the same, but the coordination bond lengths were significantly different. The deoxyadenosine monophosphate (dAMP) coordination ion had the maximum binding energy among all the coordination ions, however, the coordinated dAMP possessed the smallest deformation energy. Concerning the differences in the calculation results of the two basis sets, the $\text{U}=\text{O}$ bond lengths calculated by the ECP60MWB-SEG basis set were slightly longer than those obtained by the RLC ECP basis set, while the lengths of the coordination bonds showed opposite tendency. Additionally, the binding energy values calculated at the ECP60MWB-SEG basis set level were more negative than the RLC ECP basis set. The stretching vibrational frequencies of the $\text{U}=\text{O}$ and $\text{P}=\text{O}$ bonds exhibited a general red-shift, and the stretching vibrational frequencies of dAMP coordination ion decreased significantly. The topological analysis of electron density indicated that the coordination bond showed ionic character. It revealed that the charge transfer was from ligands to uranyl ion

收稿日期: 2019-04-26。收修改稿日期: 2019-06-10。

国家自然科学基金(No.21177098)和浙江省自然科学基金(No.LY16B070006)资助项目。

*通信联系人。E-mail: chjwang@wmu.edu.cn

during the coordination process, and the maximum number of charge transferred by ligands in the dAMP coordination ion. Moreover, the molecular orbital composition demonstrated that the high-lying occupied molecular orbitals were actually contributed by π orbital of dNMP ligands, while the $5f$ atomic orbitals of uranium center mainly contributed to the low-lying unoccupied molecular orbitals. The frontier orbitals energy gap of deoxyguanosine monophosphate (dGMP) coordination ion was much smaller than any other coordination ions.

Keywords: uranyl ion; deoxynucleotide monophosphate; density functional theory; binding energies; electronic structures

0 引言

随着核能事业的高速发展,人类对能源的需求量与日俱增,其中以铀(U)为基础的核能发电占比越来越大,随之产生的核废料也在不断增加。核废料具有成分复杂、化学毒性和放射性强以及半衰期长达数十万年的特性,因此如何安全转化和处置核废料,同时如何防范核泄漏等问题一直备受关注。但是,目前对铀生物毒性的化学机制认识远不如放射性机制,而 DNA 是生命体系中储存和传递遗传信息最重要的分子,铀酰离子(UO_2^{2+})是铀在水体环境中最稳定的存在形式,且在六价铀酰阳离子中尤为突出,故对铀酰离子与 DNA 片段相互作用的研究对理解铀酰离子在生物环境中的迁移以及合成对铀酰有较高络合能力的功能核酸分子具有重要的意义。

至今针对铀酰离子对 DNA 分子结构及正常生理功能影响的研究已广为报道。研究显示,铀在生物体内的化学毒性远大于其放射性毒性,低浓度下铀酰离子可引起生物毒性并造成 DNA 和多肽结构的氧化损伤^[1]。朱寿彭^[2]等发现浓缩铀(尤其是可溶性的 UO_2F_2)可诱发精原细胞染色体断片,并随着摄入量的增加,染色体断片发生率随之增高,浓缩铀还可诱发初级精母细胞染色体畸变和精子 DNA 链断裂。Nielsen 课题组^[3]在 420 nm 可见光条件下,发现 UO_2^{2+} 能催化单链 DNA 产生缺口,其机制是 UO_2^{2+} 与脱氧核苷酸的磷酸基团结合进而破坏了 DNA 结构的完整性。除了铀酰离子对 DNA 分子正常生理功能影响的研究,近年来功能核酸也广泛应用于环境水体中铀元素的检测。李弘杨等^[4]报道了基于铀酰离子特异性脱氧核酶的荧光分光光度法检测铀酰离子。Tang^[5]等利用二茂铁修饰的脱氧核酶通过电化学检测技术实现了对铀酰离子的检测。相比于实验研究,国内外对铀酰离子与 DNA 基本结构单元作用体系的理论计算研究仍然较少^[6-7],两者具体如何发生作用还待细究。

有关核酸分子结构单元的理论计算研究主要集中在其与主族和过渡金属离子的相互作用^[8-9]。Mohamadi^[7]等首先对化学合成的 $[\text{UO}_2(\text{L})(\text{DMSO})_2]$ (L 为芳酰席夫碱)进行了表征,并结合分子对接方法对该化合物与鲑鱼精子 DNA 的相互作用进行了研究,发现该化合物与 DNA 亲和力强,有部分嵌入到了 DNA 双链小沟中。Terron^[10]等报道了金属银与 5'-单磷酸胞苷配合物的 X 射线固态表征,同时采用 M06-2X 方法计算了银与胞嘧啶的相互作用性质。李振彰^[11]等应用 B3LYP 方法研究了铬(Cr)金属团簇与碱基相互作用体系,发现铬团簇与碱基环上氮原子及氧原子结合形成的铬-碱基复合物较为稳定。张淑琴^[12]在 B3LYP/6-311++G**(LANL2DZ)水平详细探讨了 Cu^{2+} 与胞嘧啶(鸟嘌呤)核苷分子相互作用体系的空间构型及其稳定性,研究表明 Cu^{2+} 易于与胞苷分子以共价作用形成配位键,当形成四配位键且结构处于同一平面时较为稳定。

本文应用密度泛函理论方法 M06-2X^[13]结合不同的有效核势(effective core potential, ECP),计算了系列由 4 种单磷酸脱氧核苷酸(deoxynucleotide monophosphate, dNMP)与铀酰离子在水溶液中形成的配离子结构,探索其红外振动光谱和电子结构性质,并考察 4 种 dNMP 与铀酰离子的相互作用特征。

1 计算方法

采用明尼苏达系列泛函中的 M06-2X 计算水合铀酰离子与脱氧核苷酸分子的相互作用体系,该泛函对计算非共价结合配合物的相互作用能、热化学能和异构化能等性质性能较佳^[14-17],已有较多研究使用该泛函计算铀酰离子配合物^[18-21]。计算中对铀原子分别采用 Stuttgart RLC ECP 的“大核势”赝势基组^[22]和 ECP60MWB-SEG 价层基组^[23],对其它原子(H、C、N、O 和 P)采用 6-31++G(d,p)基组。其中 RLC ECP 对铀内层电子 $1s\sim 5s$ 、 $2p\sim 5p$ 、 $3d\sim 5d$ 和 $4f$ 共 78 个电子做冻芯处理,外层 14 个电子($5f^3 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$)做价电

子处理,ECP60MWB-SEG 则对铈内层 60 个电子做冻芯处理,外层的 32 个电子($5s^25p^65d^{10}5f^36s^26p^66d^17s^2$)为价层电子。应用 Gaussian16^[24]程序对水合铈酰脱氧核苷酸配离子体系 $[UO_2(dNMP)(H_2O)_3]^{2+}$ 进行结构优化和振动频率计算,解析频率结果显示无任何虚频,表明计算所得构型稳定。应用 Multiwfn3.6 程序^[25]对配离子 U-dNMP 和 U-OH₂ 键临界点进行 QTAIM^[26](quantum theory of atoms in molecules) 拓扑分析,并通过原子电荷和分子轨道成分分析探讨了在配位前后各片段的电荷转移以及配离子的轨道组成和能级分布情况,根据 Lu 等^[27]研究结果,使用 6-31G(d,p) 结合小核势基组进行波函数计算分析。采用极化连续介质模型(polarized continuum model, PCM)^[28]模拟水溶液对结构的溶剂效应。

2 结果与讨论

2.1 水合铈酰脱氧核苷酸配离子的结构性性质

根据碱基的不同,有脱氧腺苷酸(dAMP)、脱氧胸苷酸(dTMP)、脱氧鸟苷酸(dGMP)和脱氧胞苷酸(dCMP)共 4 种脱氧核苷酸。自然界游离脱氧核苷酸中,磷酸最常见是位于戊糖的 C-5'上,故本文主要以 5'-脱氧核苷酸(5'-dNMP)配位进行分析,其化学结构式如图 1 所示。鉴于脱氧核苷酸分子柔性较大,空间效应明显,首先用 GaussView 6.0^[29]程序中 GMMX 分子构象搜索模块分别筛选出 4 种 5'-dNMP 的最低能量构象,并在 M06-2X/6-31++G(d,p)

水平对水溶液中 4 种脱氧核苷酸的优势构象进行优化和振动频率计算,其结构绘于支持信息图 S1。从图 S1 中发现磷酸基团 P=O 键均与碱基环上和戊糖相连的氮原子邻位的 C-H 键中氢原子形成了 P=O...H 氢键,其键长范围在 0.218 6~0.227 6 nm,同时磷酸基团羟基与戊糖环氧原子(Os)形成了长约 0.194 5~0.198 1 nm 的 O-H...Os 键(除了 5'-dGMP 结构)。与其它 3 种脱氧核苷酸不同的是,5'-dGMP 分子磷酸基团上 P=O 键和羟基分别与鸟嘌呤氨基氢(N11-H 键)和 N3 原子作用形成了距离为 0.190 1 和 0.166 6 nm 的氢键。由于 5'-dNMP 中磷酸基团(H₂PO₄⁻)的 pK_a 值为 7.20,在水溶液中几乎不发生电离,主要以分子形态存在,故本文以中性的 5'-dNMP 进行计算。

在铈酰阳离子赤道平面配位的配体数量一般取决于配位键性质和配体的空间体积,以配体与铈原子作用形成四齿至六齿配位的结构最为常见^[30-34]。5'-dNMP 结构中磷酸基团、戊糖环羟基和碱基 3 个部分均可与铈酰离子配位形成多种不对称性配离子,同时 5'-dNMP 分子的柔性和空间效应较强,因此本文对一分子脱氧核苷酸与三水合铈酰离子配位的结构进行计算讨论。采用 M06-2X/6-31++G** (RLC ECP) 和 M06-2X/6-31++G** (ECP60MWB-SEG) 两种水平计算配离子结构 $[UO_2(dNMP)(H_2O)_3]^{2+}$,以 M06-2X/6-31++G** (ECP60MWB-SEG) 水平计算得到的吉布斯自由能由低到高的顺序,依次编号为 UdN-j(dN

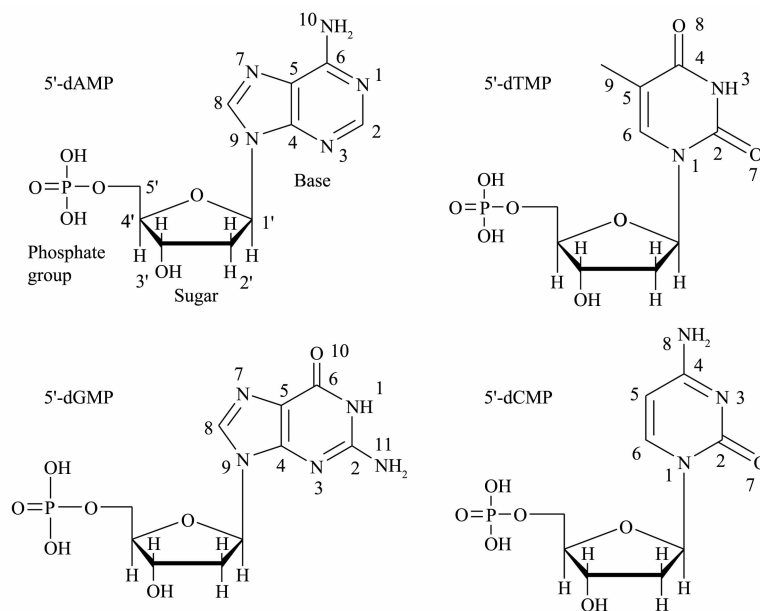


图 1 四种单磷酸脱氧核苷酸(5'-dNMP)的结构示意图

Fig.1 Schematic structures of the four kinds of deoxynucleotide monophosphate (5'-dNMP)

代表 4 种 5'-dNMP, 分别记为 **dA**、**dT**、**dG** 和 **dC**, $j=1\sim5$ 。共计算得到 4 种 **UdA** 稳定结构, 5 种 **UdT** 结构, 4 种 **UdG** 结构, 4 种 **UdC** 结构, 2 种水平计算得到的结构和能量数据如图 S2 和表 S1 所示。下文的分析讨论中括号内数值为 M06-2X/6-31++G** (ECP60MWB-SEG) 水平的计算结果。

脱氧核苷酸与三水合铀酰离子的配位形式主要有 4 种情况: 第一种是磷酸基团 $P=O$ 键与铀原子形成的单齿配位, 如结构 **UdA-1**、**UdG-1**、**UdC-1** 和 **UdT-3**, 我们发现在所有配离子中以该配位类型作用形成的结构最为稳定(除了 **UdT** 体系)。第二种是碱基环上原子参与的配位, 结构 **UdA-2** 是氮原子与铀原子作用形成的单齿配位, 其中 2 个水分子分别与磷酸基团的羟基和碱基环上的氨基发生了弱相互作用。**UdT-1**、**UdT-2**、**UdG-2** 和 **UdC-2** 结构是羰基氧与铀原子作用形成的单齿配位, 发现羰基氧与铀原子的作用距离比 $U-OH_2$ 配位键稍短。第三种是戊糖环 C-3' 位羟基氧($O3'$)与铀酰离子作用形成的单齿配位, 如结构 **UdA-3**、**UdT-4**、**UdG-3** 和 **UdC-3**, 羟基氧与铀原子的作用距离比水分子与铀原子的作用距离稍长。第四种是磷酸基团上 2 个羟基氧均与铀酰离子作用形成的双齿配位, 如结构 **UdA-4**、**UdT-5**、**UdG-4** 和 **UdC-4**, 其配位键距离同样比 $U-OH_2$ 配位键长。与其它 3 种体系不同的是, **UdT** 体系最稳定构型是以碱基环上的 $O4$ 原子与铀酰离子配位(**UdT-1**), 而磷酸基团 $P=O$ 键作用结构(**UdT-3**)的吉布斯自由能比 **UdT-1** 结构高 $15.4(9.9) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。2 种计算水平得到的构型相对吉布斯自由能顺序大致相

同。为比较 4 种脱氧核苷酸与铀酰离子配位行为的差异, 下文对 5'-dNMP 中磷酸基团 $P=O$ 键与中心铀原子配位的配离子结构进行详细讨论。

优化得到的四水合铀酰离子及 **UdN** 体系在水溶液中的结构如图 2 所示(以 M06-2X/6-31++G** (ECP60MWB-SEG) 水平下优化构型为例), 几个关键的键长和键角参数列于表 1 中。计算得到四水合铀酰离子 $U=O$ 键和 $U-OH_2$ 配位键的平均键长分别为 $0.169\ 8(0.172\ 6) \text{ nm}$ 和 $0.251\ 6(0.243\ 2) \text{ nm}$, 结构中水分子排列类似于“梯形”, 与孙晓玲^[35]采用 M06-2X/6-311++G** (RLC ECP) 水平计算得到的水溶液中 $UO_2(H_2O)_4^{2+}$ 构型一致, 其 $U=O$ 键和 $U-OH_2$ 配位键长分别为 $0.169\ 4$ 和 $0.255\ 7 \text{ nm}$, 与本文计算值相接近。Cao^[36]等采用 B3LYP/RLC ECP 和 MP2/RLC ECP 计算水平得到水溶液中四水合铀酰离子 $U=O$ 键长分别为 $0.174\ 0$ 和 $0.177\ 4 \text{ nm}$, $U-OH_2$ 键键长分别为 $0.239\ 7$ 和 $0.238\ 2 \text{ nm}$, 与本文在大核势下的计算结果相差较大, 可能是由于密度泛函方法选取不同。在 ECP60MWB-SEG 基组水平下的计算结果与通过 X 光吸收精细结构谱(EXAFS)实验方法^[37]测得的 $U=O$ 键 $0.176\ 0 \text{ nm}$ 、 $U-OH_2$ 键 $0.241\ 0 \text{ nm}$ 符合较好, 表明应用小核势基组计算铀酰离子脱氧核苷酸体系是较为合适的。

对采用 ECP60MWB-SEG 赝势基组的计算结果进行比较, 我们发现 **UdN** 体系中一水分子均倾向于与脱氧核苷酸配体发生协同作用。4 种配离子的 $U=O$ 键长值较接近, 最大相差不超过 $0.000\ 7 \text{ nm}$, 平均键长为 $0.173\ 0 \text{ nm}$, 与 $UO_2(H_2O)_4^{2+}$ 的 $U=O$ 键长相比

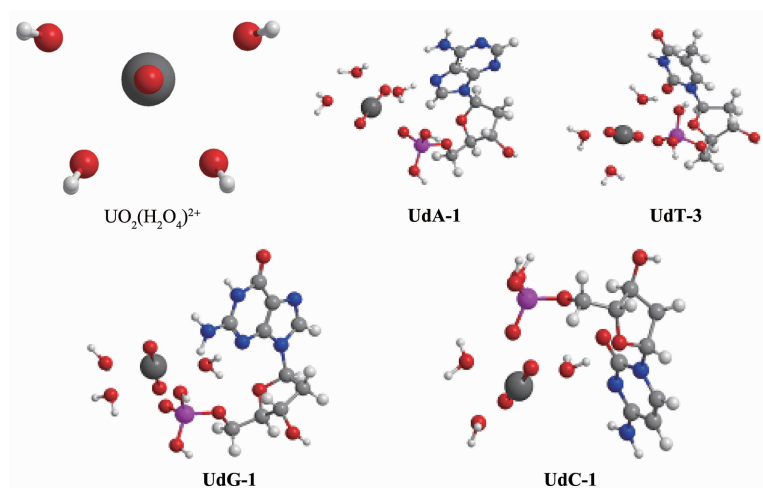


图 2 在 M06-2X/6-31++G** (ECP60MWB-SEG) 水平水合铀酰脱氧核苷酸配离子在水溶液中的结构
Fig.2 Structures of hydrated deoxynucleotides coordination uranyl ions in aqueous phase obtained from the M06-2X/6-31++G** (ECP60MWB-SEG) level

表 1 水合铀酰脱氧核苷酸配离子在两种水平上的结构参数,括号中为 M06-2X/6-31++G** (ECP60MWB-SEG)方法的计算结果

Table 1 Equilibrium structure parameters of hydrated deoxynucleotides coordination uranyl ions at the M06-2X/6-31++G**(RLC ECP) and M06-2X/6-31++G**(ECP60MWB-SEG) levels, the results of the M06-2X/6-31++G** (ECP60MWB-SEG) are in parentheses

Complex	Bond length / nm			Bond angle / (°)
	U=O	U-O _{dNMP}	U-OH ₂	
UO ₂ (H ₂ O) ₄ ²⁺	0.169 8(0.172 6)	—	0.251 6(0.243 2)	178.4(174.4)
UdA-1	0.170 3(0.173 3)	0.244 4(0.237 9)	0.254 7(0.247 5)	172.6(171.3)
UdT-3	0.169 9(0.172 6)	0.239 7(0.234 0)	0.258 8(0.253 5)	175.9(177.0)
UdG-1	0.170 3(0.173 0)	0.242 2(0.237 8)	0.253 9(0.249 1)	173.4(173.7)
UdC-1	0.170 3(0.173 1)	0.242 3(0.237 0)	0.253 1(0.246 9)	173.2(175.2)

有伸长趋势。而 U-O_{dNMP} 键键长有所不同,最大差值为 0.003 9 nm, 配离子 U-O_{dNMP} 键长按照 **UdA-1** (0.237 9 nm)>**UdG-1** (0.237 8 nm)>**UdC-1** (0.237 0 nm)>**UdT-3** (0.234 0 nm)的顺序递减。文献^[38]采用 B3LYP/6-31++G*(RSC ECP)方法计算水溶液中三水合铀酰氨甲酰磷酸配合物体系[UO₂(CPO)(H₂O)₃]²⁺, 配合物结构中 U-OP 键长 0.238 0 nm, 与本文在小核势基组水平得到的配离子结构 U-O_{dNMP} 键键长相接近。优化得到 U-OH₂ 键长在 0.246 9~0.253 5 nm 范围内, 这一距离在已报道的水合铀酰配合物 U-OH₂ 距离范围内^[39-42], 计算结果显示 **UdT-3** 配离子的 U-OH₂ 键最长,**UdC-1** 配离子的 U-OH₂ 键最短。4 种配离子的 O=U=O 角度在 171.3°~177.0°之间, 近似为线形结构, 以 **UdA-1** 配离子的 O=U=O 键角最小。对两种基组水平的计算结果进行比较, ECP60MWB-SEG 基组计算 U=O 键长比 RLC ECP 基组计算值长约 0.002 8 nm, 但配位键键长比 RLC ECP 基组计算值短, 表明在 ECP60MWB-SEG 基组下配位键合更强, 与辜家芳等^[43]分别通过大核和小核有效赝势基组计算环辛四烯与金属铀有机配合物的结果相一致。

2.2 水合铀酰脱氧核苷酸配离子的能量分析

为了分析比较 4 种配离子稳定性及脱氧核苷酸与水合铀酰离子的结合强度, 并考察形成配离子前后脱氧核苷酸由于形变所产生的能量变化。我们分别计算了 **UdN** 体系的总结合能(E_{Total}), 脱氧核苷酸与铀酰离子作用的单结合能($E_{\text{dNMP}}^{\text{b}}$)以及脱氧核苷酸的变形能(E_{D}), 计算公式如下:

$$E_{\text{Total}} = E_{\text{UdN}} - E_{\text{UO}_2^{2+}} - E_{\text{dNMP}} - 3E_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

$$E_{\text{dNMP}}^{\text{b}} = E_{\text{UdN}} - E_{\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}} - E_{\text{dNMP}} \quad (2)$$

$$E_{\text{D}} = E_{\text{dNMP}} - E_{5'-\text{dNMP}} \quad (3)$$

将配离子划分为铀酰离子、脱氧核苷酸和水分子 3 个片段, 各片段能量分别用 $E_{\text{UO}_2^{2+}}$ 、 E_{dNMP} 和 $E_{\text{H}_2\text{O}}$ 表示, 其中 E_{UdN} 表示水溶液中配离子的能量, $E_{\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}}$ 为三水合铀酰离子的能量, E_{dNMP} 和 $E_{5'-\text{dNMP}}$ 分别表示在复合物中和在自由状态下 dNMP 的能量, 能量数值均为配体结构的电子能量。根据文献^[44-46]结论, 计算相互作用能时未考虑基组重叠误差(basis set superposition error, BSSE)校正。计算得到的结合能和变形能数据在表 2 中列出。UO₂(H₂O)₄²⁺ 结构在 ECP60MWB-SEG 赝势基组下的结合能为 -194.1 kJ·

表 2 水合铀酰脱氧核苷酸配离子在两种水平上的结合能和变形能

Table 2 Binding energies and deforming energies of hydrated deoxynucleotides coordination uranyl ions at the M06-2X/6-31++G**(RLC ECP) and M06-2X/6-31++G** (ECP60MWB-SEG) levels

Complex	$E_{\text{Total}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		$E_{\text{dNMP}}^{\text{b}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		$E_{\text{D}} / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	
	RLC ECP	ECP60MWB-SEG	RLC ECP	ECP60MWB-SEG	RLC ECP	ECP60MWB-SEG
UO ₂ (H ₂ O) ₄ ²⁺	-116.8	-194.1	—	—	—	—
UdA-1	-200.5	-249.3	-94.8	-113.5	12.3	16.3
UdT-3	-116.9	-172.4	-42.9	-79.7	38.3	44.7
UdG-1	-181.0	-224.2	-104.3	-124.6	38.3	42.0
UdC-1	-186.6	-230.5	-107.8	-128.7	48.2	57.5

mol^{-1} , 文献^[47]在 B3LYP/6-31++G** (ECP) 水平计算得到 $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ ($n=4, 5, 6$) 在水溶液中的结合能在 $-145.6 \sim -243.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 本文小核势基组计算值在文献范围内, 而 RLC ECP 基组下的计算值为 $-116.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 略偏小。比较 ECP60MWB-SEG 基组下的计算结果, 我们发现 **UdN** 体系总结结合能在 $-172.4 \sim -249.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的范围内, 与 $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 相比有不同程度的增大(除了 **UdT-3** 结构), 同时总结结合能总体上比 Cheng^[19] 在 M06-2X/6-31G** (ECP60MWB-SEG) 水平计算的四齿配位硝酸铀酰 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 的结合能 ($-211.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 大。**UdA-1** 配离子总结结合能最大最稳定, 为 $-249.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, **UdG-1** 和 **UdC-1** 总结结合能较接近, 二者相差 $6.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。本文在 ECP60MWB-SEG 赝势基组水平计算得到的单结合能与文献^[20]应用 M06-2X 方法结合 def2-TZVP 基组计算铀酰磷酸二戊酯体系的结合能 ($-127.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 相接近。

除了总结结合能, **UdT-3** 结构的单结合能也较其它 3 种配离子的低, 这是由于 **UdT-3** 结构中的一分子水与磷酸的羟基氧作用形成氢键, 而另 3 种配离子中一分子水是与碱基环上氮原子和(或)戊糖环氧原子作用形成了氢键, 前者形成的氢键强度相对较弱。对比 2 种赝势基组的计算结果, ECP60MWB-SEG 基组计算的配离子单结合能数值均比 RLC

ECP 基组的计算值大, 与前文 U-dNMP 配位键键长计算结果相对应, 同时 2 种计算水平得到的单结合能强弱顺序是一致的, 按照 **UdC-1** > **UdG-1** > **UdA-1** > **UdT-3** 的顺序依次减弱。变形能数值最小是 5'-dAMP, 说明 5'-dAMP 在形成配离子后构型变化最小。比较不同配位类型的总结结合能(表 S1), 结果表明, 磷酸基团 P=O 参与配位时, 配离子总结结合能最大, 而当磷酸基团上双羟基氧进行配位时, 总结结合能最小。

2.3 水合铀酰脱氧核苷酸配离子的振动光谱

UdN 体系的红外光谱模拟图如图 3 所示, 图中标注了 U=O 键对称(ν_s)和反对称(ν_{as})伸缩振动频率及 P=O 键的伸缩振动频率。例如在 ECP60MWB-SEG 赝势基组下, **UdA-1** 结构 970 和 $1\,021 \text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰分别归属于 U=O 键的对称和反对称伸缩振动, $1\,223 \text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰归属于 P=O 键的伸缩振动。U=O 键反对称伸缩振动峰强度明显高于对称伸缩振动峰强度, 与文献^[36]报道的结果一致。计算得到在 ECP60MWB-SEG 基组下四水合铀酰离子 U=O 键对称和反对称振动频率分别为 $1\,004$ 和 $1\,050 \text{ cm}^{-1}$, 文献^[48-49]应用 EXAFS 方法测定五水合铀酰离子 U=O 键对称和反对称振动频率分别为 869 和 965 cm^{-1} , 比本文计算值分别低了 135 和 85 cm^{-1} , 其原因是理论方法的不同会对频率计算造成系统性偏差, 同时

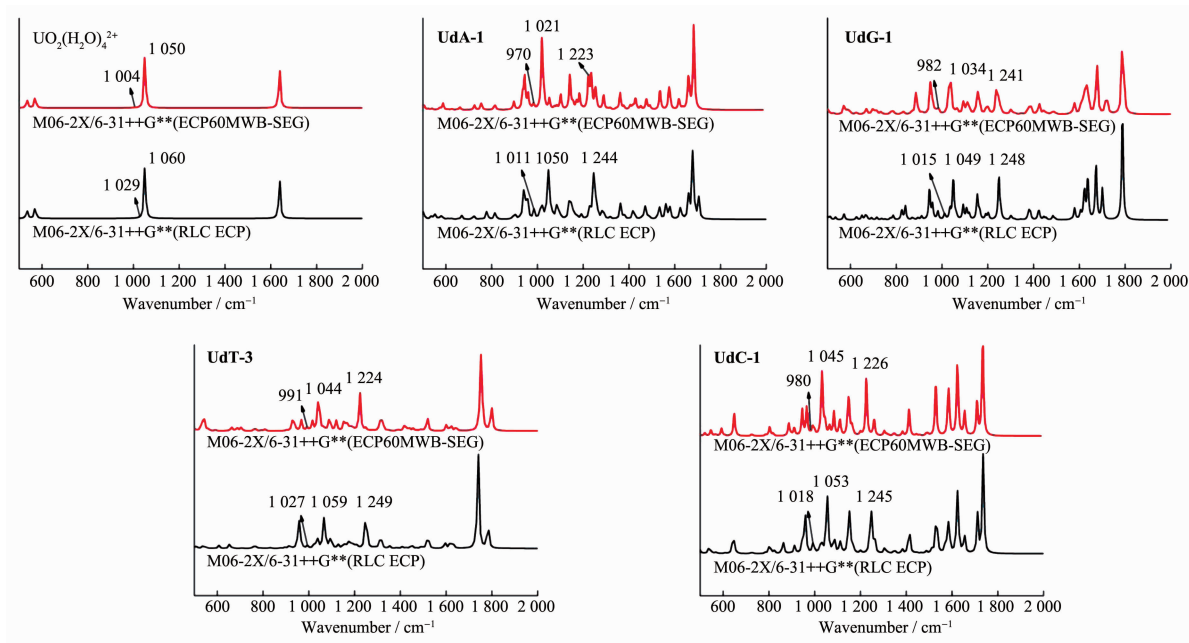


图 3 水合铀酰脱氧核苷酸配离子在两种水平上的红外光谱图

Fig.3 Infrared spectra of hydrated deoxynucleotides coordination uranyl ions at the M06-2X/6-31++G** (RLC ECP) and M06-2X/6-31++G** (ECP60MWB-SEG) levels

随着铀酰赤道面配体数的增加, $\text{U}=\text{O}$ 键伸缩振动频率逐渐减弱^[6]。

与四水合铀酰离子 $\text{U}=\text{O}$ 键的伸缩振动频率相比, **UdN** 体系中 $\text{U}=\text{O}$ 键伸缩振动频率均发生红移, 以 **UdA-1** 配离子变化程度最大, 对称和反对称伸缩振动频率分别红移了 34 和 29 cm^{-1} 。4 种配离子 $\text{U}=\text{O}$ 键的对称伸缩振动频率按照 **UdA-1** (970 cm^{-1}) < **UdC-1** (980 cm^{-1}) < **UdG-1** (982 cm^{-1}) < **UdT-3** (991 cm^{-1}) 的顺序递增, 表明对应 $\text{U}=\text{O}$ 键变强, 键长逐渐减小, 与上文给出的键长结果相对应。文献^[50]表明 $\text{U}=\text{O}$ 键的振动频率红移程度越大, 则配合物稳定性越强, 结合前文结合能分析, 我们得到的结果与文献结论一致。与自由状态下 5'-dNMP 的振动频率值(表 S2)相比, 形成配离子后 $\text{P}=\text{O}$ 键的振动频率均发生红移, 红移范围在 20~61 cm^{-1} 间, 表明 $\text{P}=\text{O}$ 键强度减弱, 其中 **UdA-1** 配离子的 $\text{P}=\text{O}$ 键红移程度最大, 红移最小的是 **UdC-1** 配离子。2 种计算水平的结果表明, RLC ECP 基组下计算得到的红外振动频率值稍大于 ECP60MWB-SEG 赝势基组下的计算结果。

2.4 电子密度拓扑分析

为进一步分析配离子中 $\text{U}-\text{O}_{\text{dNMP}}$ 和 $\text{U}-\text{OH}_2$ 配位键性质和强度, 我们对其进行 QTAIM 分析。根据

QTAIM 理论^[26], 2 个相互作用原子之间会有一键临界点(BCP), 它是电子密度曲线上的鞍点, 对应于电子对电子密度的最小值。当 BCP 处的电子密度 $\rho(r)$ 大于 0.2 且拉普拉斯电子密度 $\nabla^2\rho(r)$ 小于 0 时, 说明该配位键具有共价键性质(开壳层作用), 反之当 $\rho(r)$ 小于 0.2 且 $\nabla^2\rho(r)$ 大于 0 时, 该配位键具有离子键性质(闭壳层作用)。表 3 为采用 2 种计算水平得到的 $\text{U}-\text{O}_{\text{dNMP}}$ 和 $\text{U}-\text{OH}_2$ 配位键在键临界点处的电子密度和电子密度拉普拉斯值。以 ECP60MWB-SEG 赝势基组计算结果为例, **UdN** 体系中 $\text{U}-\text{O}_{\text{dNMP}}$ 键在 BCP 处的 $\rho(r)$ 和 $\nabla^2\rho(r)$ 分别在 0.061~0.066 和 0.258~0.288 范围内, $\text{U}-\text{OH}_2$ 键在 BCP 处的 $\rho(r)$ 和 $\nabla^2\rho(r)$ 分别在 0.045~0.053 和 0.177~0.208 范围内, 说明 $\text{U}-\text{O}_{\text{dNMP}}$ 和 $\text{U}-\text{OH}_2$ 配位键具有离子键性质。 $\text{U}-\text{O}_{\text{dNMP}}$ 键临界点参数值均比 $\text{U}-\text{OH}_2$ 键的参数值大, 表明 5'-dNMP 与铀原子的作用键强度大于水分子与铀原子的作用键强度。与四水合铀酰离子 $\text{U}-\text{OH}_2$ 键的临界点参数值相比, 形成配离子后 $\text{U}-\text{OH}_2$ 键各参数值均减小, 表明 $\text{U}-\text{OH}_2$ 配位键有减弱趋势。2 种水平的计算结果的定量差异也较为明显, 在 RLC ECP 基组下计算的临界点参数值偏小。

表 3 两种水平上水合铀酰脱氧核苷酸配离子配位键临界点处的 $\rho(r)$ 和 $\nabla^2\rho(r)$, 括号中为 M06-2X/6-31G**(ECP60MWB-SEG)方法的计算结果

Table 3 $\rho(r)$ and $\nabla^2\rho(r)$ at the bond critical point of hydrated deoxynucleotides coordination uranyl ions calculated at the M06-2X/6-31G**(RLC ECP) and M06-2X/6-31G**(ECP60MWB-SEG) levels, the results of the M06-2X/6-31G** (ECP60MWB-SEG) are in parentheses

Complex	U-OdNMP		U-OH ₂	
	$\rho(r)$ / a.u.	$\nabla^2\rho(r)$ / a.u.	$\rho(r)$ / a.u.	$\nabla^2\rho(r)$ / a.u.
$\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$	—	—	0.047(0.056)	0.189(0.236)
UdA-1	0.053(0.061)	0.226(0.262)	0.047(0.053)	0.176(0.206)
UdT-3	0.059(0.066)	0.253(0.288)	0.041(0.045)	0.159(0.177)
UdG-1	0.057(0.062)	0.235(0.258)	0.046(0.051)	0.183(0.202)
UdC-1	0.057(0.063)	0.234(0.262)	0.047(0.052)	0.184(0.208)

2.5 电荷转移分析

为考察形成配离子后各片段的电荷转移变化情况, 我们将 **UdN** 体系分为 3 个片段(铀酰离子、脱氧核苷酸和水分子)进行 Mulliken 电荷分析。在 2 种计算水平下铀酰离子和配体所带的 Mulliken 电荷于表 4 中列出。

自由状态下铀酰离子所带电荷为 2.000, 具有较强的吸电子能力, 可吸引配体向其转移电子。从表 4 中可以看出, 在配位前后, 铀酰离子电荷减少的同时配

体片段电荷有所增加。文献^[36]采用 B3LYP/RLC ECP 和 MP2/RLC ECP 水平计算得到水溶液中四水合铀酰离子 UO_2^{2+} 的 Mulliken 电荷分别为 1.150 和 1.440, 本文对应的计算值在上述 2 种水平范围内。比较 ECP60MWB-SEG 赝势基组计算结果, 显示 **UdA-1** 中铀酰离子片段带有最少的正电荷, **UdC-1** 配离子次之, 表明 5'-dAMP 和水分子向中心铀酰离子转移电子数最多, 共为 0.822, 而铀酰离子所带电荷数最多的是 **UdT-3** 配离子, 表明 5'-dTMP 和水分

表 4 水合铀酰脱氧核苷酸配离子中各配体在两种水平上的 Mulliken 电荷
Table 4 Mulliken charges of each ligand in hydrated deoxynucleotides coordination uranyl ions at the M06-2X/6-31G**(RLC ECP) and M06-2X/6-31G**(ECP60MWB-SEG) levels

Complex	UO ₂ ²⁺		dNMP		H ₂ O	
	RLC ECP	ECP60MWB-SEG	RLC ECP	ECP60MWB-SEG	RLC ECP	ECP60MWB-SEG
UO ₂ (H ₂ O) ₄ ²⁺	1.272	1.284	—	—	0.182	0.179
UdA-1	1.066	1.178	0.427	0.376	0.169	0.149
UdT-3	1.191	1.233	0.296	0.295	0.171	0.157
UdG-1	1.095	1.210	0.434	0.374	0.157	0.139
UdC-1	1.099	1.205	0.409	0.363	0.164	0.144

子向铀酰离子片段转移电子数最少, 共为 0.767, 与前文配离子的总结合能结果相一致, 说明配体与铀酰离子之间转移电子数越多, 配离子结合强度越大。5'-dNMP 失去的电子数比水分子片段失去的电子数多(0.138~0.235), 表明 5'-dNMP 更容易转移电子, 形成的 U-O_{dNMP} 配位键亦较强。比较 2 种水平的计算结果, RLC ECP 基组下计算得到的配体间电子转移数较多。

2.6 前线分子轨道分析

图 4 为 UdN 体系的前线分子轨道能级图, 图中 $\Delta\epsilon$ 表示最高占据轨道和最低空轨道的能级差, 表 5 为使用 Mulliken 方法计算得到体系原子对前线分子轨道的贡献结果。下文中将最高占据轨道 HOMO 简写为 H, 最低空轨道 LUMO 简写为 L。结合图 4 和

表 5 可知, 4 种配离子的高占据轨道 H~H-1 主要为碱基或戊糖环贡献。对于 H-1 轨道, UdA-1 中是碱基环上 N1、N3 和 C5 原子各自的 2p 轨道形成的离域 π 键, 其中 N1、N3 和 C5 原子 2p 壳层的贡献分别为 28.6%、14.6%和 12.3%。UdC-1 配离子 H-1 轨道与 UdA-1 类似, 同为碱基环上原子的贡献。UdT-3 和 UdG-1 配离子中戊糖环氧原子(Os)和 C-3'位羟基氧(O3')原子 2p 壳层对 H-1 轨道有主要贡献, 后者鸟嘌呤环上 N9 原子的 2p 壳层对此分子轨道也有少量贡献。再如 4 种配离子的 H 轨道, 主要对应碱基环上双键碳原子 2p 壳层形成的 π 键, 同时 N 或 O 原子的 2p 壳层也有不同程度的贡献。4 种配离子的 L~L+5 分子轨道基本属于 U(5f)轨道(图 S3), 且配离子的轨道图形类似 (除了 UdT-3 结构), L~L+1

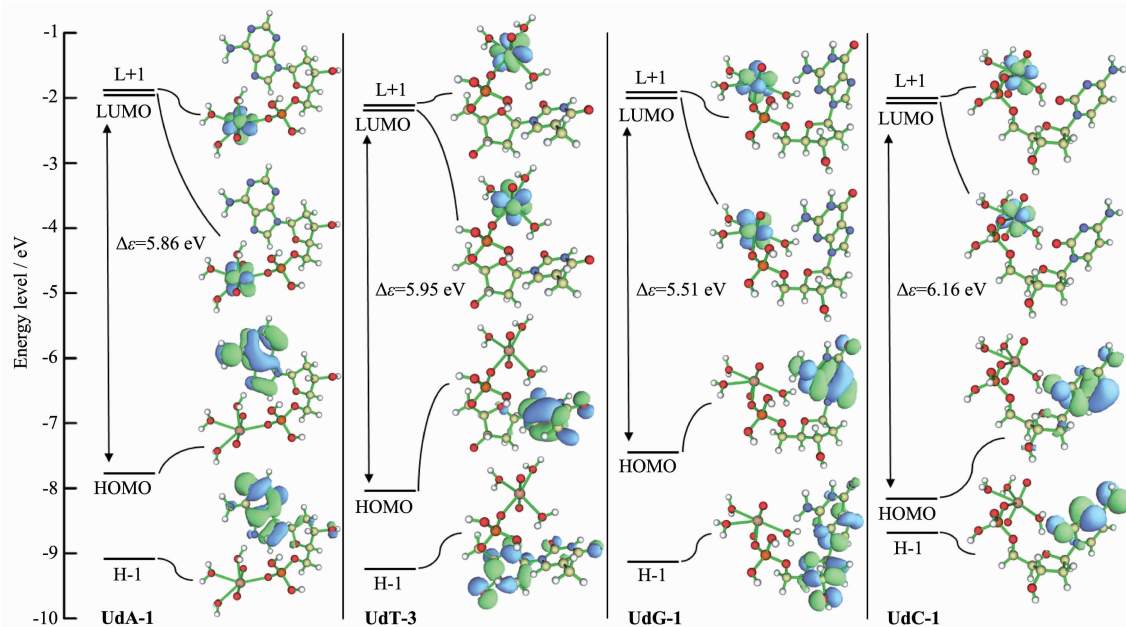


图 4 在 M06-2X/6-31G**(ECP60MWB-SEG)水平上水合铀酰脱氧核苷酸配离子的部分前线分子轨道能级图, 轨道等值面为 0.04

Fig.4 Partial frontier molecular orbitals energy level diagrams of hydrated deoxynucleotides coordination uranyl ions at the M06-2X/6-31G**(ECP60MWB-SEG) level, and the orbital isovalue is set to 0.04

表 5 在 M06-2X/6-31G**(ECP60MWB-SEG)计算水平水合铀酰脱氧核苷酸配离子中前线分子轨道的组成
Table 5 Contribution of hydrated deoxynucleotides coordination uranyl ions to frontier molecular orbitals at the M06-2X/6-31G**(ECP60MWB-SEG) level

Complex	H-1	HOMO	LUMO	L+1
		Molecular orbitals contribution / %		
UdA-1	28.6(2p)N1	15.8(2p)N3	98.5(5f)U	98.7(5f)U
	14.6(2p)N3	16.9(2p)C5		
	12.3(2p)C5	26.0(2p)N10		
UdT-3	23.1(2p)Os	22.1(2p)N1	99.4(5f)U	98.4(5f)U
	28.5(2p)O3'	32.1(2p)C5		
		13.7(2p)C6		
		9.9(2p)O7		
UdG-1	18.8(2p)N9	16.0(2p)N3	98.6(5f)U	98.9(5f)U
	10.8(2p)Os	11.5(2p)C4		
	18.2(2p)O3'	23.0(2p)C5		
		17.0(2p)C8		
		10.3(2p)N11		
UdC-1	38.1(2p)N3	21.0(2p)N1	99.3(5f)U	99.0(5f)U
	37.7(2p)N8	35.7(2p)C5		
	15.4(2p)O7	15.4(2p)O7		

和 L+2~L+3 分别对应为 U(5f δ)和 U(5f φ)轨道, L+4~L+5 轨道描述的是 U(5f π)与轴向氧原子的 2p 轨道作用成键, 而 **UdT-3** 结构中 L+1~L+3 为 U(5f φ)轨道。有研究显示^[51-52], 铜系酰基离子(AnO₂²⁺)键合作用中 5f 轨道成分愈多, 铜酰离子轴则愈趋近于线形, 而本文计算的 **UdA-1** 配离子 O=U=O 键角变化最大, 可能与该结构中 U(5f)轨道总贡献量最少有关。**UdG-1** 配离子 HOMO-LUMO 轨道能级差最小, 为 5.51 eV, **UdC-1** 轨道能级差最大。

3 结 论

运用密度泛函理论方法 M06-2X 在 2 种 相对论有效势和 6-31 ++G (d,p) 基组水平研究了 [UO₂dNMP(H₂O)₃]²⁺配合物。对几何结构、振动光谱、结合能、电子密度拓扑参数、原子电荷转移及轨道成分等方面进行了阐述, 得到以下几点结论:(1) 应用小核势基组可以更好地描述铀酰离子脱氧核苷酸体系的结构特征。(2) 脱氧核苷酸与三水合铀酰离子存在 4 种稳定配位方式, 以磷酸基团 P=O 键与中心铀原子形成的单齿配位结构最稳定 (除了 **UdT** 体系)。(3) 4 种配离子 U=O 键长值相接近, 但配位键距离有所不同。(4) 能量分析表明, 配离子的总结合能呈 **UdA-1**>**UdC-1**>**UdG-1**>**UdT-3** 的趋势, 5'-dAMP 的变形能最小, ECP60MWB-SEG 基组计算的结合能均

比 RLC ECP 基组计算值大。(5) 红外振动光谱分析发现, 配离子中 U=O 键和 P=O 键伸缩振动频率均发生红移, 且以 **UdA-1** 配离子变化程度最大。(6) QTAIM 分析表明 U-dNMP 配位键具有离子键性质, 脱氧核苷酸与铀原子的作用键强度大于水分子与铀原子的作用键强度。(7) Mulliken 电荷分析发现配体片段向铀酰离子转移了电子, 且配体与铀酰离子之间转移电子数越多, 形成的配离子结合强度越大。(8) 分子轨道分析表明, 高占据轨道贡献主要来自脱氧核苷酸配体的 π 轨道, 而低阶空轨道基本为 U 的 5f 电子轨道, **UdG-1** 配离子的 HOMO-LUMO 能级差最小。

铀酰离子与脱氧核苷酸配合物的 DFT 计算研究结果将为我们进一步拓展其它酰离子与更复杂的生物大分子如核酸片段或多肽结构的作用体系奠定基础。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

参考文献:

- [1] Garmash S A, Smirnova V S, Karp O E. *J. Environ. Radioact.*, **2014**, **127**:163-170
- [2] ZHU Shou-Peng(朱寿彭), HU Qi-Yue(胡启跃), WANG Liu-Yi(王六一), et al. *Bulletin of Medical Research*(医学研究

- 通讯), **1993**, **22**(8):21-22
- [3] Nielsen P E, Jeppesen C, Buchardt O. *FEBS Lett.*, **1988**, **235**: 122-124
- [4] LI Hong-Yang(李弘杨), HAN Shi-Tong(韩世同), TANG Yun-Fei(唐云飞), et al. *Acta Sci. Circum.*(环境科学学报), **2017**, **37**(10):3635-3641
- [5] Tang Q, Yuan Y L, Xiao X L, et al. *Microchim. Acta*, **2013**, **180**:1059-1064
- [6] MOU Yong-Xiao(牟永晓), CAO Jian-Ping(曹建平), WENG Yue-Yue(翁约约), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2019**, **35**(3):403-412
- [7] Mohamadi M, Ebrahimpour S Y, Castro J, et al. *J. Photochem. Photobiol. B*, **2016**, **158**:219-227
- [8] ZHAO Ya-Ying(赵亚英), ZHOU Li-Xin(周立新). *Journal of Fuzhou University: Natural Science Edition*(福州大学学报:自然科学版), **2004**, **2**:201-207
- [9] Sponer J, Burda J V, Mejlik P, et al. *J. Biomol. Struct. Dyn.*, **1997**, **14**:613-629
- [10] Terron A, Tomas L, Bauza A, et al. *CrystEngComm*, **2017**, **19**(39):5830-5834
- [11] LI Zhen-Zhang(李振彰), WANG Xian-Ju(王先菊), SUN Guang-Dong(孙光东), et al. *J. Atom. Mol. Phys.*(原子与分子物理学报), **2014**, **31**(5):740-745
- [12] ZHANG Shu-Qin(张淑琴). *Thesis for the Doctorate of Shanghai University*(上海大学博士论文). **2013**.
- [13] Truhlar D G. *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, **120**:215-241
- [14] Khalid M, Ullah R S, Choudhary M A, et al. *J. Mol. Struct.*, **2018**, **1167**:57-68
- [15] JIN Qin(金琴), SUN Xiao-Ling(孙晓玲), WANG Yan-Ni(王燕妮), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2014**, **30**(7):1247-1258
- [16] Mardirossian N, Gordon M H. *J. Chem. Theory Comput.*, **2016**, **12**:4303-4325
- [17] Soltani A, Taghartapeh M R, Erfani M V, et al. *Mater. Sci. Eng. C*, **2018**, **92**:216-227
- [18] Platts J A, Baker R J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, **20**(22):15380-15388
- [19] Cheng X L. *J. Chem. Thermodyn.*, **2019**, **132**:470-475
- [20] Chandrasekar A, Ghanty T K, Brahmananda C V S, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, **21**(10):5566-5577
- [21] Chandrasekar A, Brahmananda C V S, Sundararajan M, et al. *Dalton Trans.*, **2018**, **47**(11):3841-3850
- [22] Fuentealba P, Preuss H, Stoll H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, **89**:418-422
- [23] Cao X Y, Dolg M, Stoll H. *J. Chem. Phys.*, **2003**, **118**(2):487-496
- [24] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian16, Revision B.1*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [25] Lu T, Chen F W. *J. Comput. Chem.*, **2012**, **33**(5):580-592
- [26] Bader R F W, Beddall P M. *J. Chem. Phys.*, **1972**, **56**:3320-3329
- [27] LU Tian(卢天), CHEN Fei-Wu(陈飞武). *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2011**, **69**(20):2393-2406
- [28] Miertus S, Scrocco E, Tomasi J. *Chem. Phys.*, **1981**, **55**(1): 117-129
- [29] Dennington R D, Keith T A, Millam J M, et al. *GaussView* 6.0.16, Semichem, Inc., Shawnee Mission KS, **2016**.
- [30] Dent A J, Ramsay J D F, Swanton S W. *J. Colloid Interface Sci.*, **1992**, **150**:45-60
- [31] Chisholm B C, Conradson S D, Buscher C T, et al. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1994**, **58**:3625-3631
- [32] Hughes K A, Burns P C. *Am. Mineral.*, **2003**, **88**:962-966
- [33] Allen P G, Bucher J J, Clark D L, et al. *Inorg. Chem.*, **1995**, **34**:4797-4807
- [34] Grigorev M S, Tananaev I G, Krot N N, et al. *Radiochemistry*, **1997**, **39**:323-327
- [35] SUN Xiao-Ling(孙晓玲). *Thesis for the Master of Wenzhou Medical University*(温州医科大学硕士论文). **2014**.
- [36] Cao Z J, Balasubramanian K. *J. Chem. Phys.*, **2005**, **123**(11): 114309-114320
- [37] Hay P J, Martin R L, Schreckenbach G. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, **104**:6259-6270
- [38] Guo X J, Cheng L, Hu J T, et al. *Nucl. Sci. Tech.*, **2018**, **29**: 90-102
- [39] Kalashnyk N, Perry D L, Massuyeau F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2018**, **122**(13):7410-7420
- [40] Gupta R, Sundararajan M, Gamare J S. *Anal. Chem.*, **2017**, **89**(15):8156-8161
- [41] Wu Q Y, Wang C Z, Lan J H. *RSC Adv.*, **2016**, **6**(74):69773-69781
- [42] Zhao H B, Zheng M, Schreckenbach G, et al. *Inorg. Chem.*, **2017**, **56**(5):2763-2776
- [43] GU Jia-Fang(辜家芳), XU Ke(许可), CHEN Wen-Kai(陈文凯). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, **33**(9): 1579-1586
- [44] Liu Y, Zhao J J, Li F Y, et al. *J. Comput. Chem.*, **2013**, **34**(2):121-131
- [45] Jakubikova E, Rappe A K, Bernstein E R. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, **110**(31):9529-9541
- [46] SUN Tao(孙涛), WANG Yi-Bo(王一波). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2011**, **27**(11):2553-2558
- [47] Tsushima S, Yang T X, Suzuki A. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **334**:365-373
- [48] Toth L M, Begun G M. *J. Phys. Chem.*, **1981**, **85**:547-549
- [49] Jones L H, Penneman R A. *J. Chem. Phys.*, **1953**, **21**(3):542-544
- [50] GU Jia-Fang(辜家芳), LU Chun-Hai(陆春海), CHEN Wen-Kai(陈文凯). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2009**, **25**(4):655-660
- [51] Straka M, Dyal K G, Pyykko P. *Theor. Chem. Acc.*, **2001**, **106**:393-403
- [52] Dyal K G. *Mol. Phys.*, **1999**, **96**:511-518