中国科学: 化学 2011 年 第 41 卷 第 6 期: 1017 ~ 1023
SCIENTIA SINICA Chimica www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

儿茶素-胞嘧啶分子间相互作用的密度泛函研究

蔡皖飞[①], 毛双[①], 张姝[①], 操飞[①], 张宏[②], 李来才[①*], 田安民[③]

① 四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610066
② 四川师范大学生命科学学院, 成都 610100
③ 四川大学化学学院, 成都 610064
*通讯作者, E-mail: lilcmail@163.com

收稿日期: 2010-05-22; 接受日期: 2010-12-07
doi: 10.1007/s11426-011-4300-4

摘要 采用密度泛函理论的 B3LYP 方法, 在 6-31+G*基组水平上研究了儿茶素–胞嘧啶分子间相互作用机制, 得到稳定的儿茶素-胞嘧啶复合物 11 个. 计算结果表明氢键对于复合物的稳定性起着重要的作用, 并且当复合物形成 2 个或更多的氢键时, 氢键的类型及强度共同决定着复合物的稳定性. 我们还应用了分子中的原子(AIM)理论和自然键轨道 (NBO) 理论对这 11 种复合物中氢键的性质和特征进行了分析. 通过研究发现, 所有的氢键复合物进行基组重叠误差(BSSE)校正后的相互作用能为–17.35~–43.27 kJ/mol, 相互作用能主要由氢键所贡献. 振动分析显示, 氢键的形成使相对应键的对称伸缩振动频率减小, 说明这些复合物中形成的氢键都是正常的红移型氢键, 与实验结果相一致.

关键词
儿茶素
胞嘧啶
DNA 碱基
密度泛函理论
氢键作用

1 引言

胞嘧啶是生物遗传物质 DNA 和 RNA 的基本单元之一, 在生物的遗传与变异方面扮演重要角色, 尤其在 DNA 紫外损伤而导致皮肤癌和其他疾病过程中起着决定性作用[1]. 药物分子与胞嘧啶的作用会影响到DNA的生理和物理化学性质, 从而改变DNA的转录和复制[2]. 因此研究药物分子与胞嘧啶的相互作用有助于人们对 DNA 与药物分子相互作用方式的了解, 可以阐述一些抗肿瘤、抗病毒药物及致癌物的作用机理, 为新型药物的设计、修饰、合成和筛选提供有价值的信息[3~5]. 药物分子与DNA相互作用的理论研究已有报道[6~9], Siavash 等[6]采用密度泛函理论的B3LYP方法对抗癌药物加替沙星与DNA碱基间的相互作用机制进行了研究; 吕刚等[9]采用相同的方法研究了普鲁卡因分子与 DNA 碱基间的相互作用.

儿茶素是重要的一种类黄酮化合物, 是茶叶的有效成分, 现代医学研究表明[10~13]儿茶素具有抗氧化、抗癌、抗肿瘤和抑制 DNA 氧化损伤等功能, 已引起科研人员的广泛关注. Teixeira 等[14]报道了儿茶素的抗氧化活性与结构和性能的关系; Froczek 等[15]利用 X 射线晶体衍射法对表儿茶素的几何构型进行了研究; Ramos-Tejada 等[16]采用 FTIR 以 KBr 压片测定了表儿茶素的光谱性质, 探讨了不同 PH 值下光谱的变化; 彭黎黎等[17]从理论上对儿茶素的结构和振动光谱进行了研究; 郭金宝等[2]采用荧光光谱法研究了儿茶素与 DNA 相互作用机制, 发现当儿茶素与 DNA 相互作用时, 振动频率向低波数方向发生了移动, 即产生了红移; 我们小组[18]曾对儿茶素与水的氢键相互作用进行了研究. 目前, 理论上关于儿茶素与 DNA 相互作用的微观机制还未见报道. 因此, 采用量子化学方法对儿茶素与 DNA 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. 本文选择胞嘧啶为研究对象, 通过对儿茶素-胞嘧啶复合物的研究, 从分子水平上了解儿茶素与胞嘧啶分子间相互作用机制,为儿茶素类药物的设计、修饰、合成和筛选提供有价值的信息.

2 计算方法

采用密度泛函理论(DFT)B3LYP 方法, 在 6-31+G*基组水平上对儿茶素、胞嘧啶及儿茶素-胞嘧啶复合物进行了几何优化, 得到 11 种儿茶素-胞嘧啶复合物, 通过频率分析证明其构型均为势能面上稳定点. 并在相同基组水平上, 应用分子中的原子(AIM)理论[19]和自然键轨道 (NBO) 理论[20]对儿茶素与胞嘧啶之间的相互作用特征和本质进行了分析. 计算复合物相互作用能时, 考虑了基组重叠误差(BSSE), 采用 Boys 和 Bernardi[21]提出的完全均衡校正(CP) 在 6-31+G*基组水平上 进行 BSSE 校正. 所有计算均采用 Gaussian 03 程序[22]完成.

3 结果与讨论

3.1 儿茶素和胞嘧啶的几何构型分析

经过 B3LYP/6-31+G*基组优化了五种不同羟基取向的儿茶素构型, 选取能量最低的构型作为研究对象. 优化后的儿茶素和胞嘧啶的几何构型如图 1 所示, 儿茶素的几何优化参数及实验参数列于表 1.

由图 1 可知, 儿茶素分子为非平面构型, 在两个苯环上共有 4 个酚羟基团, 可以参与氢键的形成, 两个苯环通过一个含羟基的非芳香环连结. 理论计算的构型参数和实验测定参数列于表 1, 表 1 数据表明计算值与实验值非常接近, 键长平均误差小于 5%, 说明采用的计算方法是可信的. 导致误差的原因可能在于理论计算的是气相单分子的结构参数, 而本文中所采用的实验数据是在晶体状态下进行测定.

3.2 儿茶素-胞嘧啶复合物的几何构型分析

采用 B3LYP/6-31+G*基组对儿茶素-胞嘧啶复合物的构型进行全优化, 得到稳定的儿茶素-胞嘧啶复合物 11 个. 并在相同水平上进行了频率计算, 所得构型均无虚频, 证明其均是势能面上的极小点. 优化的儿茶素-胞嘧啶复合物构型及结构参数如图 2 所示, 相应的能量列于表 2. 研究结果表明氢键对儿茶素-胞嘧啶复合物的稳定性起着重要作用.

我们应用键临界点的拓扑参数判断儿茶素-胞嘧啶复合物的成键情况. 根据 Bader 的 AIM 理论, Cox 和 Popelier 等[24, 25]提出氢键临界点处的电荷密度(ρ)在0.0020~0.0400 a.u., 相应的键临界点电荷密度的拉普拉斯值(Laplacian $\nabla^2\rho$)范围在 0.0240~0.1390 a.u.. $\nabla^2\rho > 0$ 与闭壳层体系(离子键、氢键、Van der Waals)之间的相互作用有关, 而$\nabla^2\rho < 0$ 则表征了在核间区域电荷密度是集中的共价键. 从图 2 中数据可知, 所研究的儿茶素-胞嘧啶复合物中 X…H 的临界点电荷密度均在0.0070~0.0400 a.u.之间, 并且临界点处的电荷密度的拉普拉斯值在0.0270~0.1260 a.u., 符合氢键的定义.

作为一个普遍接受的观点, 当分子间复合物只有一个氢键形成时, 相互作用能的大小反映出氢键

表 1 儿茶素的主要实验参数和 B3LYP/6-31+G*基组水平上的理论参数 (单位: nm)

Bond	B3LYP/6-31+G*	Exp.[23]	Bond	B3LYP/6-31+G*	Exp.[23]
C1–O1	0.1379	0.1374	C1–C2	0.1406	0.1401
C2–O2	0.1365	0.1379	C2–C3	0.1392	0.1421
C7–O3	0.1421	0.1461	C3–C4	0.1399	0.1385
C10–O4	0.1372	0.1376	C5–C6	0.1511	0.1528
C12–O5	0.1371	0.1404	C7–C8	0.1526	0.1555

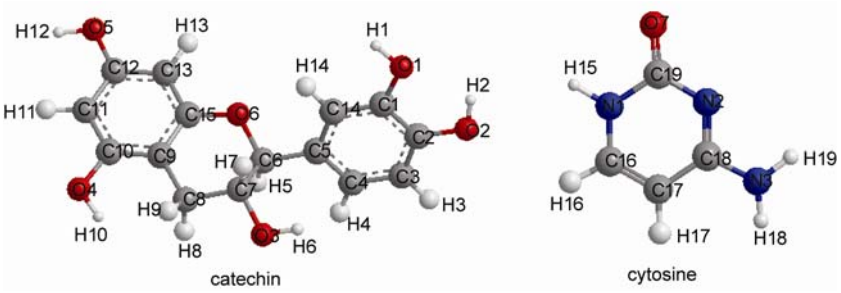

图 1 儿茶素、胞嘧啶的几何优化构型及标记

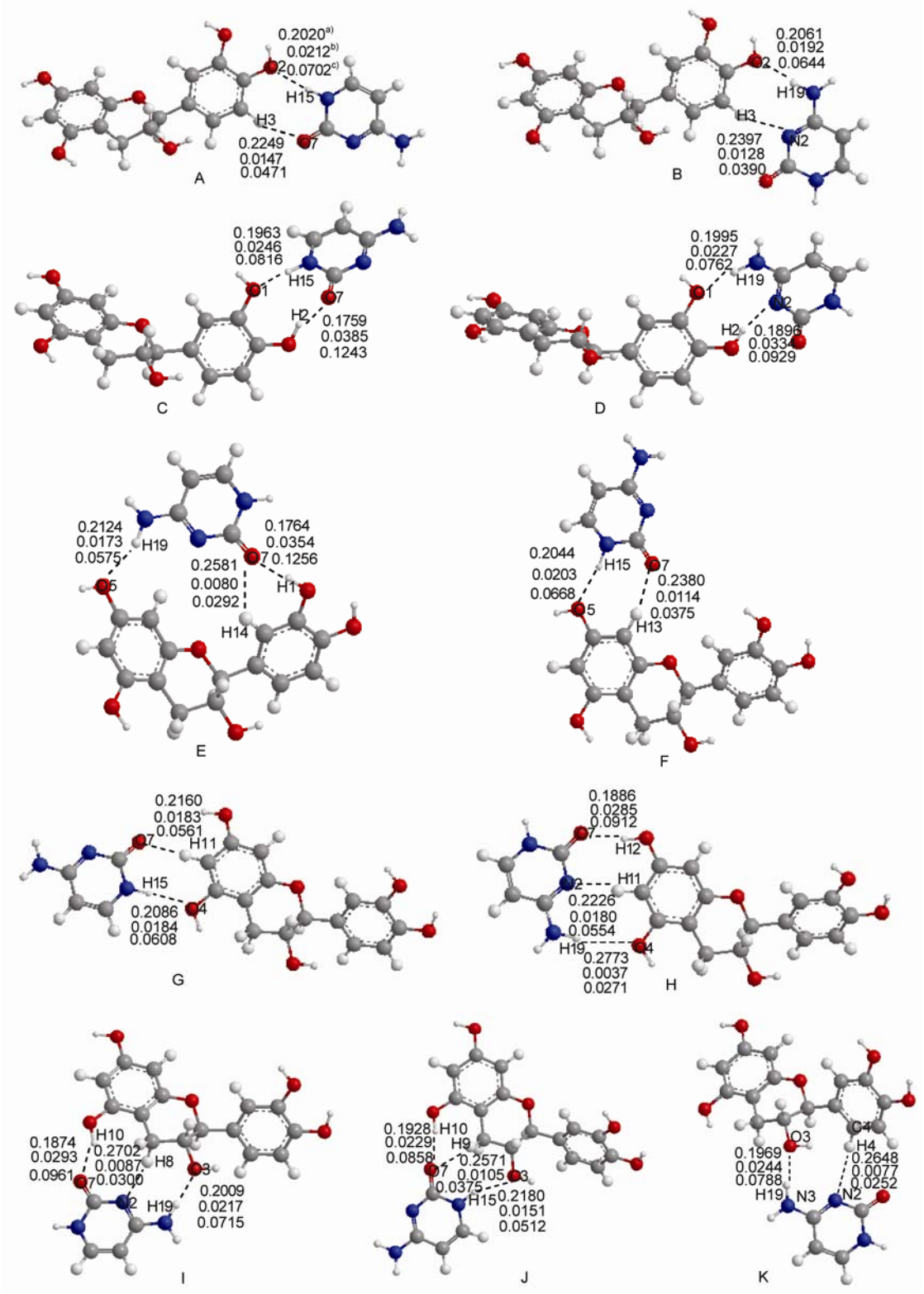

图 2　儿茶素-胞嘧啶复合物在 B3LYP/6-31+G*基组水平上的构型优化参数. a) 键长 (nm); b) 键临界点上的电荷密度 ρ (a.u.); c) 拉普拉斯值(a.u.)

表 2 儿茶素-胞嘧啶复合物的总能量 *E*、*BSSE*、*BSSE* 校正后相互作用能Δ*E* 和相对能Δ*E*′

Species	*E* (a.u.)	*BSSE* (a.u.)	Δ*E* (kJ/mol)	Δ*E*′ (kJ/mol)
E	−1425.983585	0.002781	−43.27	0.00
I	−1425.981833	0.002187	−40.23	3.04
H	−1425.980830	0.001854	−38.48	4.79
J	−1425.980593	0.001935	−37.64	5.63
C	−1425.978039	0.002106	−30.49	12.78
D	−1425.975920	0.002252	−24.54	18.73
G	−1425.974786	0.001243	−24.22	19.05
K	−1425.974299	0.001643	−21.89	21.38
A	−1425.973064	0.001211	−19.78	23.49
B	−1425.972487	0.001321	−17.98	25.29
F	−1425.972233	0.001308	−17.35	25.92

的强弱以及复合物的稳定性[26, 27]. 但是, 当复合物中存在两个或更多氢键时, 对复合物稳定性及氢键强弱的判断将更加复杂[9]. 由图 2 可知, 儿茶素-胞嘧啶复合物中至少存在两个氢键, 其中复合物 E、I、H、J 存在三个氢键, 对于形成氢键数目相同的复合物, 氢键的平均键长及电荷密度与复合物稳定性的顺序基本一致. 经 BSSE 校正后的相互作用能顺序为: E>I>H>J>C>D>G>K>A>B>F, 可以看出含三氢键的复合物相互作用能高, 稳定性好. 其中复合物 E 的相互作用能最大, 是所有复合物中最稳定的, 这表明复合物中形成的氢键数目与相互作用能的大小成正比, 氢键作用对儿茶素-胞嘧啶复合物稳定性起着重要作用. 在形成三氢键的复合物 E、I、H、J 中, 复合物 E、J 的三个氢键中有两个氢键形成于同一个 O^7 原子, 而复合物 I、H 为三个独立的氢键. 复合物 E 中的 $O^7\cdots H^1–O^1$、$O^7\cdots H^{14}–C^{14}$、$O^5\cdots H^{19}–N^3$ 的氢键键长分别为 0.1764、0.2124、0.2581 nm, 对应的临界点电荷密度分别为 0.0354、0.0173、0.0080 a.u., 平均键长和电荷密度分别为 0.2156 nm 和 0.0203 a.u., 比其他此类复合物形成的氢键键长小, 电荷密度大. 其中 $O^7\cdots H^1–O^1$ 键长是这类复合物形成氢键中最短的, 电荷密度最大的, 形成的氢键最强. 复合物 I 中的 $O^7\cdots H^{10}–O^4$、$N^2\cdots H^8–C^7$、$O^3\cdots H^{19}–N^3$ 的氢键键长分别为 0.1874、0.2702、0.2009 nm, 对应的临界点电荷密度分别为 0.0293、0.0087、0.0217 a.u., 平均键长和电荷密度分别为 0.2195 nm 和 0.0199 a.u. 复合物 E 形成的氢键平均键长比复合物 I 的要小, 而电荷密度要大. 表明复合物 E 的氢键作用更强, 相互作用能更大. 但是复合物 E 所形成的三个氢键并不是比这类复合物中其他复合物的三个氢键都强, 这表明复合物的稳定性要综合考虑所有氢键的强度. 对于形成二氢键的这类复合物, 由于 O/N…H–C 型氢键键长普遍较大, 电荷密度较小, 形成的氢键很弱, 所以含有 O/N…H–C 型氢键的复合物稳定性较差, 其他结构性质与三氢键复合物结果类似. 综合以上分析可知, 当分子间复合物形成两个及以上氢键时, 复合物的稳定性由形成氢键类型以及强度共同决定.

3.3 自然键轨道(NBO)分析

氢键的作用亦等效于对儿茶素分子施加外电场, 使儿茶素分子内电荷分离, 从而引起分子结构的变化. 为了揭示儿茶素-胞嘧啶复合物中氢键相互作用的本质, 在相同基组水平上对体系进行了自然键轨道(NBO)分析. 表3给出了儿茶素-胞嘧啶复合物各构型中电子供体(donor)轨道 *i*、电子受体(acceptor)轨道 *j* 及其相互作用的二阶稳定化能 *E*(2), *E*(2)越大表明 *i* 与 *j* 的相互作用越强, 即 *i* 提供电子给 *j* 的倾向越大, 氢键作用越强. NBO 结果表明各复合物的二阶稳定化能之和的顺序与相互作用能的顺序基本一致. 由表 3 及图 2 可知, 胞嘧啶分子中 N^2、O^7 原子的孤对电子与儿茶素中相邻的 O–H 反键轨道的相互作用较大, 二阶稳定化能 *E*(2)的范围在 40.00~81.00 kJ/mol; 而儿茶素酚羟基上氧原子的孤对电子作为电子供体与胞嘧啶中 N–H 反键轨道的相互作用相对前者较小, 二阶稳定化能 *E*(2)的范围为 2.70~42.00 kJ/mol, 这说明胞嘧啶分子中的 N^2、O^7 原子提供电子给儿茶素中 O–H 反键轨道的倾向较大, 是稳定的电子供体. 另外通过分析发现胞嘧啶分子中 N^2、O^7 原子的孤对电子与儿茶素中相邻的 C-H 反键轨道的相互作用普遍较小, 表明儿茶素分子与 DNA 发生相互作用时, 儿茶素分子中的羟基扮演着重要的角色. 对于形成三氢键的这类复合物, 最稳定的复合物E形成的三个氢键 $O^7\cdots H^1–O^1$、$O^7\cdots H^{14}–C^{14}$、$O^5\cdots H^{19}–N^3$ 的二阶稳定化能分别为 57.61, 18.33, 1.72 kJ/mol, 二阶稳定化能之和为 77.66 kJ/mol, 比其他这类复合物都高. 其中 $O^7\ldots H^1–O^1$ 的二阶稳定化能是这类复合物中最大的, 形成的氢键最强. 复合物 I 中的 $O^7\cdots H^{10}–O^4$, $N^2\cdots H^8–C^7$, $O^3\cdots H^{19}–N^3$ 的二阶稳定化能分别为 40.50, 1.76, 26.24 kJ/mol, 二阶稳定化能之和为 68.50 kJ/mol, 比复合物 E 二阶稳定化能之和

要小. 但是复合物E所形成三个氢键并不是比这类复合物中其他的复合物的三个氢键都强, 这表明复合物的稳定性要综合考虑所有氢键的强度, 这与前面的结构分析结果相一致. 对于形成二氢键的这类复合物, 由于 O/N···H–C 型氢键的二阶稳定化能普遍较小, 氢键强度较弱, 含有 O/N···H–C 型氢键的复合物的稳定性较差.

3.4 振动频率分析

在 B3LYP/6-31+G*水平计算儿茶素分子中 O/C—H 以及胞嘧啶分子中 N—H 伸缩振动频率, 理论计算的儿茶素分子 O—H 伸缩振动频率值在 3716~3770 cm^{-1}, 苯环上 C—H 伸缩振动频率值在 3187~3233 cm^{-1}, 接近 Ramos-Tejada 等[16]的实验测定值 3600~3200 cm^{-1}, 3100~3000 cm^{-1}. 从表 4 可知, 当复合物形

表 3 电子供体轨道和电子受体轨道以及相应的二阶稳定化能 $E(2)$

Species	Donor i	Acceptor j	$E(2)$ (kJ/mol)	Species	Donor i	Acceptor j	$E(2)$ (kJ/mol)
A	$LP(1)O^2$	$BD^*(1)N^1–H^{15}$	41.30	B	$LP(1)O^2$	$BD^*(1)N^3–H^{19}$	33.97
	$LP(2)O^7$	$BD^*(1)C^3–H^3$	13.01		$LP(1)N^2$	$BD^*(1)C^3–H^3$	18.83
C	$LP(1)O^1$	$BD^*(1)N^1–H^{15}$	33.47	D	$LP(1)O^1$	$BD^*(1)N^3–H^{19}$	31.05
	$LP(2)O^7$	$BD^*(1)O^2–H^2$	60.25		$LP(1)N^2$	$BD^*(1)O^2–H^2$	80.25
	$LP(1)O^7$	$BD^*(1)O^2–H^2$	37.11				
E	$LP(1)O^7$	$BD^*(1)O^1–H^1$	57.61	F	$LP(2)O^7$	$BD^*(1)C^{13}–H^{13}$	8.87
	$LP(2)O^7$	$BD^*(1)C^{14}–H^{14}$	1.72		$LP(1)O^5$	$BD^*(1)N^1–H^{15}$	36.94
	$LP(1)O^5$	$BD^*(1)N^3–H^{19}$	18.33		$LP(2)O^7$	$BD^*(1)O^5–H^{12}$	40.38
	$LP(2)O^7$	$BD^*(1)C^{11}–H^{11}$	20.13	H	$LP(1)N^2$	$BD^*(1)C^{11}–H^{11}$	28.83
G	$LP(1)O^4$	$BD^*(1)N^1–H^{15}$	33.47		$LP(1)O^4$	$BD^*(1)N^3–H^{19}$	2.72
	$LP(2)O^7$	$BD^*(1)O^4–H^{10}$	40.50		$LP(1)O^7$	$BD^*(1)O^4–H^{10}$	41.13
I	$LP(1)N^2$	$BD^*(1)C^8–H^8$	1.76	J	$LP(2)O^7$	$BD^*(1)C^8–H^9$	1.09
	$LP(2)O^3$	$BD^*(1)N^3–H^{19}$	26.24		$LP(1)O^3$	$BD^*(1)N^1–H^{15}$	18.28
				K	$LP(2)O^3$	$BD^*(1)N^3–H^{19}$	37.70
					$LP(1)N^2$	$BD^*(1)C^4–H^4$	5.56

表 4 B3LYP/6-31+G*水平上形成氢键后 X–H 的键长和相应的伸缩振动的变化

Species	H-bonding	ΔR (nm)	υ (cm^{-1})	$\Delta\upsilon$ (cm^{-1})
A	$N^1–H^{15}\cdots O^2$	0.0007	3499.40	−109.83
	$C^3–H^3\cdots O^7$	0.0002	3185.82	−29.54
B	$N^3–H^{19}\cdots O^2$	0.0006	3518.92	−69.17
	$C^3–H^3\cdots N^2$	0.0002	3190.57	−24.79
C	$N^1–H^{15}\cdots O^1$	0.0009	3480.84	−128.39
	$O^2–H^2\cdots O^7$	0.0020	3327.62	−388.93
D	$N^3–H^{19}\cdots O^1$	0.0006	3508.84	−79.25
	$O^2–H^2\cdots N^2$	0.0020	3319.59	−396.96
E	$O^1–H^1\cdots O^7$	0.0018	3448.48	−321.63
	$N^3–H^{19}\cdots O^5$	0.0006	3522.22	−65.87
F	$C^{13}–H^{13}\cdots O^7$	0.0002	3210.86	−22.25
	$N^1–H^{15}\cdots O^5$	0.0007	3503.38	−105.85
G	$C^{11}–H^{11}\cdots O^7$	0.0001	3176.54	−20.33
	$N^1–H^{15}\cdots O^4$	0.0007	3507.83	−101.40
H	$O^5–H^{12}\cdots O^7$	0.0015	3488.02	−267.12
	$N^3–H^{19}\cdots O^4$	0.0003	3564.39	−23.7
I	$O^4–H^{10}\cdots O^7$	0.0015	3500.71	−263.96
	$N^3–H^{19}\cdots O^3$	0.0010	3453.35	−134.74
J	$O^4–H^{10}\cdots O^7$	0.0011	3597.56	−167.11
	$N^1–H^{15}\cdots O^3$	0.0006	3524.05	−85.18
K	$N^3–H^{19}\cdots O^3$	0.0009	3684.60	−96.31
	$C^4–H^4\cdots N^2$	0.0002	3212.17	−20.02

成氢键后, 相应的 O/C/N–H 键均表现出伸长, 变化范围在 0.0001~0.0020 nm, 振动频率明显减小, 表现出正常的红移, 这与实验结果相吻合[2]. 另外表 4 数据表明 N–H···O, O–H···O 和 O–H···N 型氢键键长和频率变化比 C–H···O, C–H···N 型氢键要大. 这可能是因为 N 和 O 原子上的孤对电子与相邻的 O–H, N–H 反键轨道相互作用强, 这表明红移增大的程度与复合物相互作用能的变化趋势基本一致.

4 结论

采用密度泛函理论 B3LYP/6-31+G*基组水平上研究了儿茶素与胞嘧啶的相互作用机制, 得到稳定的儿茶素-胞嘧啶复合物 11 个, 经 BSSE 校正后的相互作用能顺序为: E>I>H>J>C>D>G>K>A>B>F, 优化后的构型和相互作用能分析表明氢键对于儿茶素-胞嘧啶复合物的稳定性起着重要的作用. 每个儿茶素-胞嘧啶复合物至少存在两个氢键, 类型以及强度共同决定了复合物的稳定性. 通过振动光谱分析可知, 儿茶素与胞嘧啶分子在形成氢键以后所有相应的 O/C/N–H 键均表现出伸长, 振动频率明显减小, 表现出正常的红移, 且红移增大的程度与复合物相互作用能的变化趋势基本一致,这与实验结果相吻合.

致谢 本工作得到国家自然科学基金资助(30870257), 特此致谢.

参考文献

1 Brant E, Billinghurst GR. Excited-state structural dynamics of cytosine from resonance Raman spectroscopy. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 2353–2359

2 郭金宝, 张国文, 陈秀霞, 王俊杰. 儿茶素与 DNA 分子间的相互作用机制研究. 分析科学学报, 2008, 24: 507

3 刘军, 罗国安, 王义明, 孙汉文. 小分子与核酸相互作用的研究进展. 药学学报, 2001, 36: 74

4 Gorre ME, Mohammed M, Ellwood K, Hsu N, Paquette R, Rao PN, Sawyers CL. Protein kinase inhibitors: Insights into drug design from structure. *Science*, 2001, 293: 876–882

5 卓琳. DNA 与小分子相互作用的研究进展. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2005, 5: 440–445

6 Siavash R, Mohammad RG, Mehdi B. Theoretical investigation of interaction between Gatifloxacin and DNA: Implications for anticancer drug design. *Mat Sci Eng C*, 2009, 29: 1808–1813

7 Deepa P, Kolandaivel P, Senthilkumar K. Interactions of anticancer drugs with usual and mismatch base pairs — Density functional theory studies. *Biophy Chem*, 2008, 136: 50–58

8 Tarek M, El-Gogary, Gottfried K. Interaction of psoralens with DNA-bases (II): An *ab initio* quantum chemical, density functional theory and second-order Mler-Plesset perturbational study. *J Mol Struct (THEOCHEM)*, 2009, 895: 57–64

9 Lv G, Chen ZX, Zheng J, Wei FD, Jiang H, Zhang RY, Wang XM. Theoretical study of the interaction pattern and the binding affinity between procaine and DNA bases. *J Mol Struct (THEOCHEM)* 2009, 939: 44

10 Yang B, Kotani A, Arai K, Kusu F. Relationship of electrochemical oxidation of catechins on their antioxidant activity in microsomal lipid peroxidation. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49: 747–751

11 Yang CS, Chung JY, Yang GU, Chhabra SK, Lee MJ. Tea and tea polyphenols in cancer prevention. *J Nutr*, 2000, 130: 472–478

12 Leanderson P, Faresjo AO, Tagesson C. Green tea polyphenols inhibit oxidant-induced DNA strand breakage in cultured lung cells. *J Free Radic Biol Med*, 1997, 23: 235–242

13 McKay DL, Blumberg JB. The role of tea in human health: An update. *J Nutr*, 2002, 21: 1–13

14 Teixeira S, Siqueta C, Alvesb C. Structure-property studies on the antioxidant activity. *J Free Radic Biol Med*, 2005, 39: 1099–1108

15 Fronczek FR, Gannuch G, Mattice WL, Tobiason FL, Broeker JL, Hemingwag RW. Dipole moment, solution, and solid state structure of (-)-epicatechin, a monomer unit of procyanidin polymers. *J Chem Soc PerkinTrans II*, 1984, 2: 1611–1616

16 Ramos-Tejada MM, Dura′n DG, Ontiveros-Ortega A. Investigation of alumina/(+)-catechin system properties. *Colloid Surf B: Biointerf,* 2002, 24: 297–308

17 彭黎黎, 刘靖丽, 郭勇, 薛英. 儿茶素结构和振动光谱的密度泛函理论研究. 化学研究与应用, 2008, 8: 1001–1006

18 Hu, F, Zhang Y, Li LL, Tian AM. Density functional theory study on hydrogen bonding interaction of catechin-$(H_2O)_n$. *Chin J Chem,* 2010, 28: 748

19 Bader RWF. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford: Oxford University Press, 1990
20 Reed AE, Weinhold F, Curtiss LA, Pochatko DJ. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *J Chem Phys*, 1986, 84: 5687
21 Boys SF, Bernardi F. Some procedures with reduced errors. *J Mol Phys*, 1970, 19: 553
22 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Gill PMW, Johnson BG, Robb MA, Cheeseman JR, Keith T, Petersson G.A, Montgomery JA, Raghavachari K, Al-Laham MA, Zakrzewski VG, Ortiz JV, Foresman JB, Cioslowski J, Stefanov BB, Nanayakkara A, Challacombe M, Peng C Y, Ayala PY, Chen W, Wong MW, Andres JL, Replogle ES, Gomperts R, Martin RL, Stewart JP, Head-Gordon M, Gonzalez C, Pople JA. Gaussian 03, Revision A.7, Pittsburgh: Gaussian, Inc., 2003
23 Engle DW, Hattingh M, Hundt HKL. Structure and nuclear magnetic resonance spectra of 6-bromo-3,3',4',5,7-penta-0-methylcatechin. *J Am Chem Soc Commun*, 1978, 6: 95
24 Cox PJ, Kumarasamy Y, Nahar L, Sarker SD, Shoeb M. Luteolin. *Acta Cryst E*, 2003, 59: 975
25 Popelier PLA. Characterization of a dihydrogen bond on the basis of the electron density. *J Phys Chem A*, 1998, 102: 1873
26 Kowalska A, Stobiecka A, Wysocki S. A computational investigation of the interactions between harmane and the functional monomers commonly used in molecular imprinting. *J Mol Struct (THEOCHEM)*, 2009, 901: 88
27 Mohajeri A, Nobandegani FF. Detection and evaluation of hydrogen bond strength in nucleic acid base pairs. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 281

Density functional theory study on the interaction between catechin and cytosine

CAI WanFei[1], MAO Shuang[1], ZHANG Shu[1], CAO Fei[1], ZHANG Hong[2], LI LaiCai[1] & TIAN AnMin[3]

1 Departement of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China
2 College of Life Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610100, China
3 Departement of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China

Abstract: The interacting patterns and mechanism of the catechin and cytosine have been investigated using the density functional theory B3LYP method with 6-31+G* basis set. Eleven stable structures for the catechin-cytosine complexes have been found respectively. The results indicated that the complexes are mainly stabilized by the hydrogen bonding interactions. Theories of atoms in molecules (AIM) and natural bond orbital (NBO) have been utilized to investigate the hydrogen bonds involved in all the systems. The interaction energies of all the complexes were corrected for basis set superposition error (BSSE), are from −17.35 to −43.27 kJ/mol. The results showed that the hydrogen bonding contribute to the interaction energies dominantly. The corresponding bonds stretching motions in all the complexes are red-shifted relative to that of the monomer, which is in good agreement with experimental results.

Keywords: catechin, cytosine, DNA bases, density functional theory, hydrogen bond