

手性分子的相互作用

2. L—L 和 L—D 丙氨酸二体相互作用 的净电荷、键级与偶极矩

陈润生 倪向善 彭早元*

(中国科学院生物物理研究所)

在以前的工作中^[1], 我们研究了丙氨酸二体的相互作用, 并得到了 L—L 对与 L—D 对相互作用能与对距离间的关系。本文则分析了二体相互作用中, 原子净电荷、键级与偶极矩随距离的变化。

一、方 法

1. 结构参数 L 型丙氨酸单体的结构参数引自衍射数据^[2]。D 型单体的结构参数取自 L 型参数的严格镜象反演。由单体组成二体时, 我们使两个单体的 α 碳原子、羧基碳原子与氨基氮原子处于同一平面内。并使一个氨基酸的 C 末端与另一个氨基酸的 N 末端在同一侧, 在计算过程中两组 C、N 末端的距离始终相等, 还要使两个 α 碳原子的连线为由 C_1-C_2 键与 C_1-N_1 键组成的键角的平分线。

2. 计算方法 在维持上述结构状态的情况

下, 改变二体内单体间的距离, 并用 CNDO/2 方法计算体系的原子净电荷、Mulliken 集居数和偶极矩。计算中使用的原子编号为第一个丙氨酸由 1—13 (见图 1), 第二个丙氨酸为 14—26, 即用第一个丙氨酸相应原子的编号再加上 13。

二、结果与讨论

在一维运动这一特定的条件下, 我们对手性分子二体进行的研究得到了以下结果:

1. 净电荷

a. 计算表明 L 型丙氨酸单体和 D 型丙氨酸单体的净电荷分布完全一样, 结果列于图 1。

b. 从 L—L 对和 L—D 对的计算结果中得到, 不论在何种对中, 同对的两个相互作用单体的净电荷变化完全一样。而不同对的单体即使同型, 净电荷变化也不一样。

不同的原子其净电荷随距离变化的关系也不同。从图 2 中可以看出, O_6 (O_{19} 也一样) 上的净电荷, 在 L—L 对中随着两个分子的接近, 负电荷逐渐增大, 但接近到一定位置时, 负电荷迅速减少。而在 L—D 对中负电荷始终增加。

从图 2 中还可以看出, N_{18} (N_1 也一样) 上的净电荷, 在 L—L 对和 L—D 对中, 随着两个分子的接近, 负电荷都增加, 而在 L—L 对比在 L—D 对中增加的快。 O_6 和 N_{18} 上的净电荷变化趋势在两种对中的是不同的。

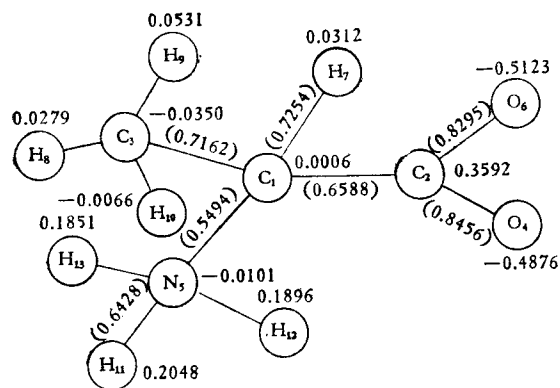


图 1 丙氨酸的原子标号, 单体的净电荷和单体的部分键级(单位: a.u.) (键级数据用()号括出)

* 武汉大学生物系生化专业七七级学生

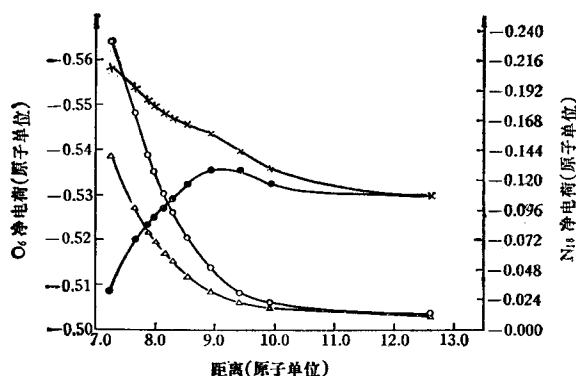


图2 O_6 和 N_{11} 的净电荷变化

○—○, ●—● L—L 对(以下各图同此)
 △—△, ×—× L—D 对(以下各图同此)
 ●, ×— O_6 的净电荷 ○, △— N_{11} 的净电荷

随着单体距离的增大, L—L 对和 L—D 对各原子的净电荷都逐渐接近单个丙氨酸的净电荷。

2. 键级

a. 我们分别计算了 L 型和 D 型丙氨酸两个单体的键级, 结果表明两个单体分子相应的键级完全一样。主要键级的数据列于图 1。

b. 从 L—L 对和 L—D 对的计算结果中得到, 不论在哪种对中, 同对的两个相互作用单体的相应键级变化完全一样。而不同对的单体

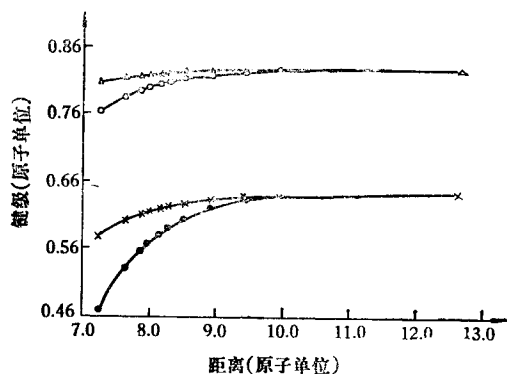


图3 C_2-O_6 键和 $N_{11}-H_{11}$ 键的键级变化

●, ×— $N_{11}-H_{11}$ 的键级
 ○, △— C_2-O_6 的键级

即使同型相应键级的变化也不一样。

在两种对中 C_2-O_6 ($C_{15}-O_{19}$ 键也一样) 和 $N_{11}-H_{24}$ (N_7-H_{11} 键也一样) 键的键级均随着两个单体的接近而减少, 但在 L—L 对中减少的速度比在 L—D 对中快, 见图 3。

氢键 O_6-H_{24} ($O_{19}-H_{11}$) 的键级在 L—L 对中随着单体距离接近增加的很快, 而在 L—D 对中变化却很小, 见图 4。这说明两个 L 型丙氨酸单体相互接近时可能较易于形成氢键, 而 L 型单体与 D 型单体相互接近时, 则较难于形成氢键。

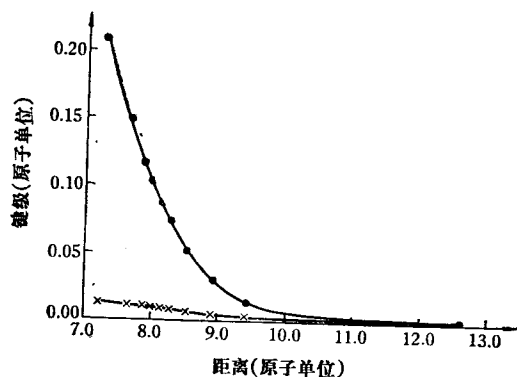


图4 $O_6 \cdots H_{11}$ 键的键级变化

随着单体距离增大 L—L 对和 L—D 对相应的键级都逐渐接近单体丙氨酸的键级。

3. 偶极矩

从偶极矩的计算中得到 L 型和 D 型丙氨酸单体的偶极矩都是 12.7 德拜。随着单体距离的改变, L—L 对的偶极矩也有所改变, 而 L—D 对的偶极矩总为零。这是由于 L—L 对为船式, L—D 对为椅式, 它具有对称中心。

参 考 文 献

- [1] 陈润生、倪向善: 《分子科学学报》, 1982 年, 第 2 期。
- [2] Simpson, H. J. and Marsh, R. E.: *Acta Crystallographica*, 20, 550, 1966.

【本文于 1981 年 11 月 11 日收到】