

丙氨酸自由基的推拉效应

俞庆森 蔡国强

(浙江大学化学系, 杭州 310027)

吴念慈

李卫星

(杭州大学化学系, 杭州 310028) (浙江工学院化学系, 杭州 310014)

关键词: 推拉效应, 丙氨酸自由基, *Ab initio* 计算

近年来, 自由基稳定性的取代基效应, 尤其是推拉效应, 引起了人们的重视^[1-6]. 推拉效应是指在同一碳原子上同时连有吸电子基团和推电子基团的自由基而具有额外的稳定性. 此效应可直接影响自由基的反应速率、选择性、产率及反应机理. 氨基酸是生物体中一类重要的分子, 同时包含吸电子的氨基 $-\text{NH}_2$ 和推电子的羧基 $-\text{COOH}$. 因此, 氨基酸自由基是否存在推拉效应? 它的大小以及对生命体中各种自由基反应机理的影响引起我们的关注^[4]. 本文用 *ab initio* 量子化学方法对丙氨酸自由基的稳定性及推拉效应进行了研究. 此外, 该自由基的碳原子中心除连有 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 外, 还连有 $-\text{CH}_3$ 基团. 后者为一弱推电子基团. 有关三基团的推位效应未见文献报导, 是值得探讨的新课题. 计算采用 Gaussian-82 程序^[7], 在 VAX-8350 计算机上完成.

1 构型的优化

1.1 丙氨酸自由基的构型

丙氨酸自由基的构型未见文献报导. 我们采用 UHF/4-31G 基组, 全构型能量梯度优化, 研究该自由基可能存在平面的和非平面的稳定构型. 大量的计算表明, 该自由基存在八个稳定构型 (参见图 1). 优化构型的键长和键角列于表 1. 由图 1 可见, 八个构型均为平面型, 其中 D 构型能量最低, 最稳定. 此外, 存在以下规律: (1) 羧基中, 当羰基和羟基在同一侧的构型明显比在异侧的构型稳定, 能量差一般在 $38 \sim 57 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间, 例如 D 型构型比 B 构型的能量低 $56.56 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; (2) 甲基沿 C_1C_2 轴旋转, 当 $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_4\text{O}_5$ 面角为 0° 时, 不同构型 (如 A 和 B, C 和 D) 的能量差一般在 $4 \sim 7 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 当 $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_4\text{O}_5$ 面角为 180° 时, 不同构型 (如 G 和 E, H 和 F) 能量差在 $2.3 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以下; (3) 羧基沿 C_1C_2 轴旋转, 当羟基和羰基同侧时, 不同构型 (如 C 和 G, D 和 E) 能量差在 $4 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以下, 异侧时, 不同构型 (如 B 和 F, A 和 H) 的能量差在 $11 \sim 17 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间.

上面这些规律对确定氨基酸自由基的稳定构型具有参考价值.

表 1 丙氨酸自由基不同构型的键长 (Å) 和键角 (度)
Table 1 The bond length (Å) and bond angle (degree) in alanine radical

Bond and bond angle	Configuration							
	A	B	C	D	E	F	G	H
C ₁ -C ₂	1.500	1.493	1.496	1.492	1.492	1.497	1.495	1.499
C ₁ -N ₃	1.376	1.377	1.362	1.362	1.363	1.366	1.363	1.365
C ₁ -C ₄	1.417	1.417	1.409	1.409	1.415	1.424	1.413	1.422
C ₄ -O ₅	1.231	1.233	1.230	1.231	1.231	1.228	1.231	1.227
C ₄ -O ₆	1.373	1.373	1.371	1.371	1.362	1.365	1.362	1.367
O ₆ -H ₇	0.947	0.947	0.953	0.953	0.953	0.948	0.953	0.948
N ₃ -H ₈	0.988	0.988	0.991	0.990	0.992	0.991	0.992	0.992
N ₃ -H ₉	0.989	0.990	0.988	0.989	0.989	0.988	0.988	0.987
C ₂ -H ₁₀	1.082	1.077	1.082	1.087	1.077	1.080	1.082	1.080
C ₂ -H ₁₁	1.082	1.085	1.083	1.085	1.086	1.085	1.082	1.086
C ₂ -H ₁₂	1.082	1.085	1.083	1.085	1.086	1.085	1.082	1.086
C ₂ -C ₁ -N ₃	117.9	116.3	120.2	119.0	118.8	116.7	120.2	119.2
C ₂ -C ₁ -C ₄	119.0	120.7	120.3	121.6	124.6	126.9	122.9	123.7
N ₃ -C ₁ -C ₄	123.1	122.9	119.6	119.3	116.6	116.3	116.9	117.2
C ₁ -C ₄ -O ₅	121.8	122.5	122.3	125.6	124.2	121.9	124.8	122.6
C ₁ -C ₄ -O ₆	120.9	120.6	114.0	113.5	115.2	120.2	114.2	118.7
O ₅ -C ₄ -O ₆	117.2	116.9	123.7	120.8	120.7	117.9	120.9	118.7
C ₄ -O ₆ -H ₇	118.4	118.4	112.6	112.6	112.3	117.7	112.5	117.0
C ₁ -N ₃ -H ₈	124.2	124.6	119.8	120.1	119.8	119.4	119.6	119.2
C ₁ -N ₃ -H ₉	119.8	119.5	121.2	121.0	121.3	121.6	121.5	121.8
H ₈ -N ₃ -H ₉	116.0	115.9	119.0	118.9	119.0	119.0	118.9	119.0
C ₁ -C ₂ -H ₁₀	110.8	110.5	110.7	110.5	110.9	113.7	110.7	110.5
C ₁ -C ₂ -H ₁₁	111.1	110.7	111.2	110.8	110.7	110.5	111.2	112.0
H ₁₀ -C ₂ -H ₁₁	108.3	108.5	108.2	108.4	108.5	107.1	108.3	107.0
C ₁ -C ₂ -H ₁₂	111.1	110.7	111.2	110.8	110.7	110.5	111.2	112.0
H ₁₀ -C ₂ -H ₁₂	108.3	108.5	108.2	108.4	108.5	107.1	108.3	107.0
H ₁₁ -C ₂ -H ₁₂	107.2	107.8	107.1	107.7	107.6	107.6	107.0	108.0

1.2 丙氨酸分子的构型

文献 [8] 用 MNDO 和 4-21G 基组研究了丙氨酸分子的稳定构型, 我们在其基础上, 用 4-31G 基组, 对二个构型 [8] 进行全面构型优化. 优化结构参见图 2, 结构参数列于表 2. 结构 I 比结构 J 稳定, 能量差为 $10.21\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 介于 $18.68\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (MNDO) 和 $5.60\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (STO/4-21G) [8] 之间.

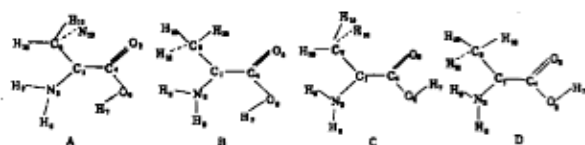


图1 丙氨酸自由基的稳定构型和 Hartree-Fock 能量 (4-31G)

Fig.1 The configurations and Hartree-Fock energies (UHF/4-31G) of alanine radical

$E_{HF}/a.u.$: A) -320.774163,
 B) -320.775820, C) -320.794925,
 D) -320.797364, E) -320.795873,
 F) -320.780136, G) -320.794997,
 H) -320.780432

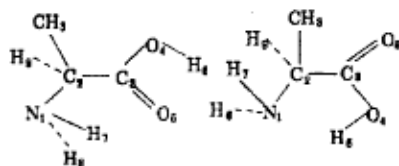
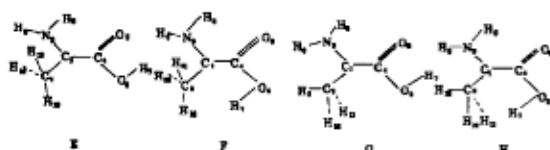


图2 丙氨酸分子的稳定构型和 Hartree-Fock 能量 (HF/4-31G)

Fig.2 The configuration and Hartree-Fock energies (HF/4-31G) of alanine

1.3 其它分子和自由基的构型

为了计算丙氨酸自由基的推拉效应, 我们用 4-31G 计算了乙酸、乙胺、甲烷以及相应自由基的稳定构型和能量, 结果列于表 3, 乙烷及乙烷自由基的结果取自文献 [9].

表 2 丙氨酸分子不同构型的键长 (Å) 和键角 (度)

Table 2 The bond length (Å) and bond angle (degree) in alanine molecule

Configuration I				Configuration J			
N ₁ -C ₂	1.440	N ₁ -H ₈	0.996	N ₁ -C ₂	1.461	N ₁ -H ₈	0.998
C ₂ -C ₃	1.512	C ₂ -H ₉	1.082	C ₂ -C ₃	1.527	C ₂ -H ₉	1.084
C ₃ -O ₄	1.350	C ₂ -C ₁₀	1.533	C ₃ -O ₄	1.335	C ₂ -C ₁₀	1.528
C ₃ -O ₅	1.207	C ₁₀ -H ₁₁	1.079	C ₃ -O ₅	1.203	C ₁₀ -H ₁₁	1.079
O ₄ -H ₆	0.955	C ₁₀ -H ₁₂	1.084	O ₄ -H ₆	0.960	C ₁₀ -H ₁₂	1.084
N ₁ -H ₇	0.996	C ₁₀ -H ₁₃	1.080	N ₁ -H ₇	0.995	C ₁₀ -H ₁₃	1.082
N ₁ -C ₂ -C ₃	112.8	N ₁ -C ₂ -C ₁₀	110.3	N ₁ -C ₂ -C ₃	109.5	N ₁ -C ₂ -C ₁₀	114.2
C ₂ -C ₃ -O ₄	112.0	C ₃ -C ₂ -C ₁₀	109.8	C ₂ -C ₃ -O ₄	115.1	C ₃ -C ₂ -C ₁₀	110.8
C ₂ -C ₃ -O ₅	126.1	H ₉ -C ₂ -C ₁₀	108.3	C ₂ -C ₃ -O ₅	122.6	H ₉ -C ₂ -C ₁₀	108.9
O ₄ -C ₃ -O ₅	121.9	C ₇ -C ₁₀ -H ₁₁	111.2	O ₄ -C ₃ -O ₅	122.3	C ₂ -C ₁₀ -H ₁₁	110.5
C ₃ -O ₄ -H ₆	114.0	C ₂ -C ₁₀ -H ₁₂	110.5	C ₃ -O ₄ -H ₆	111.6	C ₂ -C ₁₀ -H ₁₂	110.6
C ₂ -N ₁ -H ₇	115.7	H ₁₁ -C ₁₀ -H ₁₂	108.6	C ₂ -N ₁ -H ₇	115.7	H ₁₁ -C ₁₀ -H ₁₂	107.9
C ₂ -N ₁ -H ₈	115.1	C ₂ -C ₁₀ -H ₁₃	108.7	C ₂ -N ₁ -H ₈	114.9	C ₂ -C ₁₀ -H ₁₃	110.1
H ₇ -N ₁ -H ₈	112.0	H ₁₁ -C ₁₀ -H ₁₃	109.4	H ₇ -N ₁ -H ₈	111.9	H ₁₁ -C ₁₀ -H ₁₃	109.1
N ₁ -C ₂ -H ₉	108.0	H ₁₂ -C ₁₀ -H ₁₃	108.3	N ₁ -C ₂ -H ₉	107.6	H ₁₂ -C ₁₀ -H ₁₃	108.5
C ₃ -C ₂ -H ₉	106.7			C ₃ -C ₂ -H ₉	105.4		

2 丙氨酸自由基的推拉效应

将二取代自由基推拉效应的计算方法^[6]加以推广, 我们可以推出三取代自由基推拉效应的计算方法:

自由基稳定化能 ΔE_s 的计算公式为



$$\Delta E_s = E(\text{CHABC}) + E(\text{CH}_3) - E(\text{CABC}) - E(\text{CH}_4)$$

由 A、B、C 三个基团引起的自由基额外稳定化能 ΔE_{cd} 的计算公式为

$$\Delta E_{cd} = \Delta E_s(\text{CABC}) - \Delta E_s(\text{CH}_2\text{A}) - \Delta E_s(\text{CH}_2\text{B}) - \Delta E_s(\text{CH}_2\text{C})$$

$\Delta E_s, \Delta E_{cd}$ 的计算结果列于表 3。由表可见, 丙氨酸自由基的稳定化能为 $110.17\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。乙烷、乙酸、乙胺三个自由基额外的稳定化能分别为 13.53、36.74 和 $42.91\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。因此, 丙氨酸自由基额外的稳定化能为 $16.99\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 表明该自由基具有中等的推拉效应。

我们曾研究了甘氨酸自由基的推拉效应^[4], 其稳定化能和超额稳定化能分别为 96.40 和 $16.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这表明甲基的存在虽然使丙氨酸自由基的稳定化能增加 $13.77\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 但对超额稳定化能影响较小。氨基酸自由基推拉效应的普遍存在可能影响氨基酸及其衍生物自由基反应机理。一个明显的例子是 α -氨基酸酯能够进行二聚反应^[1]。

表 3 分子和自由基的 Hartree-Fock 能量 (E_{HF})、自由基稳定化能 (ΔE_s) 和超额稳定化能 (ΔE_{cd})

Table 3 The Hartree-Fock energies (E_{HF}), stabilization energies (ΔE_s) and extra-stabilization energies (ΔE_{cd})

Molecule or radical	$E_{\text{HF}}/\text{a.u.}$	$\Delta E_s/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta E_{cd}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
CH_4	-40.139767		
C_2H_6	-79.11582		
CH_3NH_2	-95.071662		
CH_3COOH	-227.470341		
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}(\text{I})$	-321.390186		
CH_3	-39.504973		
C_2H_5	-78.48618	13.53	
CH_2COOH	-226.849539	36.74	
CH_2NH_2	-94.453210	42.91	
$\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2)\text{COOH}(\text{D})$	-320.797364	110.17	16.99

参 考 文 献

- 1 Viche H G, et al. *Acc. Chem. Res.*, 1985, 18:148
- 2 Leroy G, Sana M, Wilante G. *J. Mol. Stru. (Theochem)*, 1990, 205:97
- 3 Leroy G, Sana M, Wilante G. *J. Mol. Stru. (Theochem)*, 1990, 234:303
- 4 李卫星, 周询钧, 蔡国强, 俞庆森. *Chin. Sci. Bull.*, 1992, 37:302