



嘧啶碱自由基的 INDO 计算Ⅳ 胸腺嘧啶离子及抽氢自由基产物的结构

刘仁忠 林念芸 倪民华

(中国科学院上海原子核研究所)

摘要 胸腺嘧啶离子及抽氢自由基产物的自旋密度分布及超精细耦合常数的理论值已用 INDO 法进行了计算,其构型的原子坐标遵循“混合几何模型”。胸腺嘧啶阴离子自由基和甲基抽氢自由基的超精细耦合常数理论值与实验值符合得很好。而阳离子自由基及 N1 抽氢自由基,我们的计算值与其他作者的计算值一致,与实验值近似地符合。

关键词 胸腺嘧啶抽氢自由基;胸腺嘧啶阴离子自由基;胸腺嘧啶阳离子自由基;胸腺嘧啶自由基;胸腺嘧啶自由基的 MO-INDO 计算。

引 言

在电离辐射作用下核酸及其组份产生一系列初级离子型产物和派生的次级自由基,对阐明这些自由基的结构,在实验上主要通过 ESR 波谱的精确测定,它能得到与自旋密度分布有关的超精细耦合常数的实验值。近几年来,许多实验室开始用分子轨道法计算自旋密度分布的理论值。通过 ESR 实验与分子轨道理论计算的协同研究,才能确定这些自由基的微观结构,对掌握 DNA 辐射物理与化学过程有根本意义。

胸腺嘧啶离子型及抽氢自由基产物主要是胸腺嘧啶阴离子、胸腺嘧啶阳离子、胸腺嘧啶 N1 抽氢自由基及胸腺嘧啶甲基抽氢自由基。有关的胸腺嘧啶阴离子结构, H. C. Box^[1] 等人应用 ENDOR 进行实验测定,并进行了分子轨道验算^[2]。计算结果是 INDO 计算值较实验值偏高,而 Hückel 法的结果与实验较符合。对于胸腺嘧啶阳离子以及抽氢自由基, M. D. Sevilla^[3] 和 A. Dulcic, J. N. Herak^[4] 等人在七十年代初都已进行了实验研究。后来 Box^[2] 和 Westhof^[5] 等都进行过 INDO 计算,计算值与实验值只能近似地符合。对于胸腺嘧啶甲基抽氢自由基, Hütterman^[6] 和 Neta^[7] 等人分别进行过实验研究, Westhof^[5] 等又进行了 INDO 计算。

在我们过去的一系列工作中^[8~10],应用自编的 INDO 程序,遵循我们建议的“混合几何模型”,对胞嘧啶的初级产物,加氢自由基以及胸腺嘧啶五位自由基进行了较系统的计算,都取得了较满意的结果。本文对胸腺嘧啶阴离子、胸腺嘧啶阳离子、胸腺嘧啶 N1 抽氢自由基以及胸腺嘧啶甲基抽氢自由基,进行了 INDO 计算。并对我们的计算值与其它作者的计算值、理论计算值与实验测定值进行了比较。

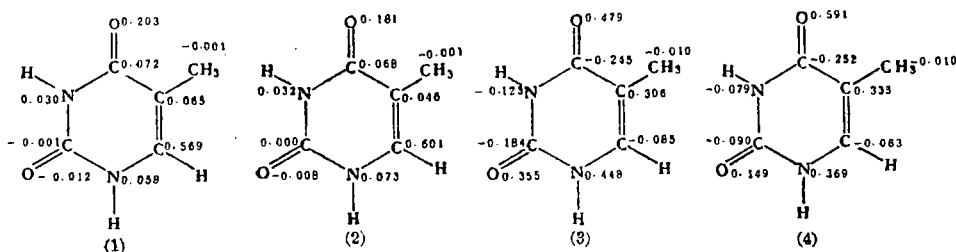
计 算 方 法

所用的 INDO 程序及参数见前文^[8~10]。胸腺嘧啶分子骨架的原子坐标取自结晶资料^[11]。而

周围氢原子的座标得自 Pople 的标准键长(模型 B)^[12]。也就是说根据前文^[8]提出的“混合几何模型”进行计算。计算工作在 TQ-16 计算机上进行。

结果和讨论

图 1 列举并比较了我们和其他作者计算得到的胸腺嘧啶阴离子和阳离子自由基的自旋密度分布。同样地,图 2 也列举了胸腺嘧啶 N1 抽氢自由基和甲基抽氢自由基的自旋密度分布计算值。



(1)胸腺嘧啶阴离子, (2)胸腺嘧啶阴离子, (3)胸腺嘧啶阳离子, (4)胸腺嘧啶阳离子。

图 1 胸腺嘧啶阴离子和胸腺嘧啶阳离子自旋密度分布的 INDO 计算值

(1) 本工作 (2) 参考文献[2] (3) 本工作 (4) 参考文献[2]

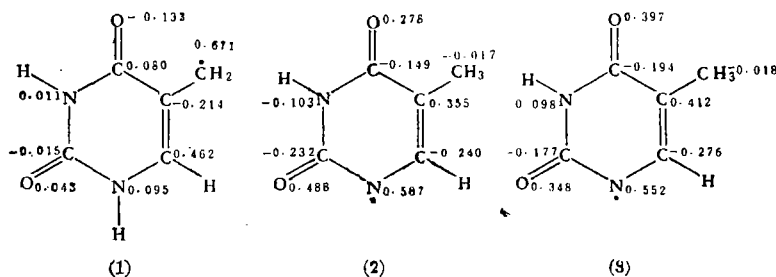


图 2 胸腺嘧啶甲基抽氢自由基和 N1 抽氢自由基计算自旋密度分布

(1) 本工作 (2) 本工作 (3) 参考文献[2]

表 1 列出了胸腺嘧啶阴离子 C6 自旋密度和 H(C6) 的超精细耦合常数。由图 1 和表 1 可见,我们计算得到的自旋密度分布与 H. C. Box 的计算值是一致的,我们计算得到的 C6 自旋密度(0.569)虽比 H. C. Box 的计算值(0.601)更接近于实验值(0.40),但还是偏高。从表 1 可以看到,我们计算得到的 H(C6)超精细耦合常数为-12.87G,与实验值(-11.6)符合得很好。

众所周知, C6 的自旋密度实验值是根据 ESR 实验测得的 H(C6)超精细耦合常数,利用 McConnell 公式 $A_0 = Q \cdot \rho$ 计算得到。其中 A_0 为 π 型自由基 C 原子上 α 质子的各向同性超精细耦合常数, Q 为比例常数, ρ 为该 C 原子的自旋密度。由 McConnell 公式可见,所取 Q 常数值的大小,直接影响着自旋密度值的大小。我们计算得到的超精细耦合常数值与实验值符合得很好,而计算得到的 C6 自旋密度值却与实验值符合得不够满意,可能与所采用的 Q 值有关。

表 2 列出了胸腺嘧啶阳离子的超精细耦合常数值。由图 1 和表 2 可见,尽管我们所取的“混合几何模型”不同于其他作者所用的构型,但我们的计算值与其他作者的计算值却很接近。而计算值与实验值只能近似地符合。

表 1 胸腺嘧啶阴离子的 C6 自旋密度和 H(C6)超精细偶合常数

	C6自旋密度	H(C6)超精细偶合常数(G)
本文计算值	0.569	-12.87
文献[2]计算值	0.601	—
实验值[1]	0.40	-11.6

表 2 胸腺嘧啶阳离子超精细偶合常数值(G)

	H(C6)	H(CH ₃)	N1	N3
本文计算值	2.17	12.81	9.82	-2.58
文献[5]计算值	2.8	13.10	10.3	-2.60
实验值[3]	<4	20.4	4~5.3	<2

表 3 列出了胸腺嘧啶 N1 抽氢自由基的超精细偶合常数。由图 2 和表 3 可见,对胸腺嘧啶 N1 抽氢自由基,它的自旋密度主要集中于 N1 上。我们的计算值与文献计算值很接近,但与实验值相比,都只能近似地符合。主要问题是计算值在 N1 的偶合常数太大,而 H(CH₃)的偶合常数偏小。胸腺嘧啶阳离子及其 N1 脱质子产物胸腺嘧啶 N1 抽氢自由基的计算值与实验值符合得不太满意,很可能是由于阳离子-电子重合形成胸腺嘧啶的较高激发态或超激发态,然后离解成中性自由基和热氢原子



电子的这一重合反应甚快,致使阳离子残留浓度极低,以至不可能用 ENDOR 对其进行精确测定。因此对于胸腺嘧啶阳离子及其 N1 脱质子产物,有待于实验和理论计算二者的进一步协同研究。同时,由表 2 和表 3 可见,对于胸腺嘧啶阳离子和 N1 抽氢自由基,无论是实验值还是计算值,两者都很接近,因此,要区别这两种自由基是不容易的。

表 3 胸腺嘧啶 N1 抽氢自由基的超精细偶合常数(G)

	H(C6)	H(CH ₃)	N1	N3
本文计算值	4.73	11.53	10.12	-2.42
文献[5]计算值	4.8	11.7	10.1	-2.3
实验值[4]	—	19.1~19.4	6.4~6.1	—

表 4 列出了胸腺嘧啶甲基抽氢自由基的超精细偶合常数。由此可见,对于胸腺嘧啶甲基抽氢自由基, H(C6)和 H(CH₂)的质子超精细偶合常数,计算值与实验值符合得很好。

表 4 胸腺嘧啶甲基抽氢自由基的超精细偶合常数(G)

	H(C6)	H(CH ₂)	H'(CH ₂)
本文计算值	-11.18	-16.02	-15.56
文献[5]计算值	-12.1	-16.10	-16.10
实验值[6]	-11.26	-15.03	-15.03
实验值[13]	-10.3	-15.60	-15.40
实验值[7]	-7.79	-16.06	-15.38

小 结

我们应用“混合几何模型”计算了胸腺嘧啶和胞嘧啶大多数初级和次级自由基辐解产物。其中胸腺嘧啶阴离子、胞嘧啶阴离子^[9]、胞嘧啶五位加氢自由基和六位加氢自由基^[10]，胸腺嘧啶五位加氢自由基^[8]、胸腺嘧啶甲基抽氢自由基等，我们的计算值在不同程度上都比其他作者的计算值更符合实验值。对于胞嘧啶 N1 抽氢自由基，其他作者因不收敛而未得结果，我们得到了与实验值符合得较好的结果^[10]。对于胞嘧啶 O2 加氢自由基，我们得到了与实验值符合得较好的计算值，据此又提出了新的微观结构^[10]。对于胸腺嘧啶和胞嘧啶的阳离子以及胸腺嘧啶 N1 抽氢自由基，我们的计算值与其他作者的计算值一致，都只能与实验值近似地符合。

我们认为利用“混合几何模型”能得到较好的计算结果，有它的合理根据。首先，由于X衍射法不易测准氢原子的位置，使得氢原子相连的键长往往偏短，因而据此计算的理论值也不够准确。量子化学计算得来的最优几何构型，却常常与单晶的实际结构有一定的差距。而我们的“混合几何模型”，分子骨架用X衍射法的结晶资料，而与氢原子相连的键长采用标准键长(C—H为1.08, N—H为1.00)弥补了X衍射全晶数据的缺陷，接近于中子衍射测定的准确键长，例如在资料^[14]中，C—H和N—H键长的平均值，X衍射测得的分别为0.96和0.95，而中子衍射分别为1.088和1.036。因此在中子衍射结晶数据十分缺乏的情况下，“混合几何模型”可望用于其他单晶分子的计算。

参 考 文 献

- [1] H. C. Box and E. E. Budziski, *J. Chem. Phys.*, 62, 197~199(1975).
- [2] S. M. Adams and H. C. Box, *J. Chem. Phys.*, 63, 1185(1975).
- [3] M. D. Sevilla, *J. Phys. Chem.*, 75, 626~631(1971).
- [4] A. Dulčić and J. N. Herak, *J. Chem. Phys.*, 57, 2537~2540(1972).
- [5] E. Westhof and M. Van Rooten, *Z. Naturforsch.*, 31, 371~376(1976).
- [6] J. Hutterman, *Int. J. Radiat. Biol.*, 17, 249(1970).
- [7] P. P. Neta, *Radiat. Res.*, 49, 1(1972).
- [8] Lin Nianyun, Liu Renzhong, Li Xuepeng, Zhang Jiashan and Tu Tiecheng, *Radiat. Phys. Chem.*, 16, 445(1980).
- [9] Liu Renzhong and Lin Nianyun, *Radiat. Phys. Chem.*, 17, 293(1981).
- [10] 刘仁忠, 林念芸, 全国辐射研究与辐射工艺学会第一次学术报告会论文选编, 7(1982).
- [11] R. Gerdil, *Acta crystallogr.*, 14, 333(1961).
- [12] J. A. Pople and D. L. Bevilidge, "Approximate Molecular Orbital Theory," p. 109, McGraw-Hill, New York, 1970.
- [13] J. N. Herak and C. A. McDowell, *J. Magn. Res.*, 16, 434~438 (1974).
- [14] K. Ann Kerr, J. Patrick Ashmore and Thomas F. Koetzle, *Acta Cryst.*, B 31, 2022 (1975).

(1982年12月16日收到)

INDO CALCULATIONS OF PYRIMIDINE RADICALS-Ⅳ CONFORMATIONS OF IONIC RADICALS AND HYDROGEN ABSTRUCTION RADICALS OF THYMINE

Liu Renzhong Lin Nianyun Ni Minghua

(Institute of Nuclear Research, Academia Sinica P. O. Box 8204 Shanghai China)

ABSTRACT Theoretical spin density distributions and theoretical coupling constants of thymine ionic radicals and hydrogen abstraction radicals have been calculated at INDO level. The atomic coordinates of their conformations were obtained from a "mixed geometrical model". In the case of thymine anion radical and the hydrogen abstraction derived radical from the methyl group of thymine, the theoretical coupling constants agree with the experimental data very well. In the case of the thymine cation radical and the hydrogen abstraction radical resulting from N1 of thymine, the calculated results agree with calculated values given by other authors and agree approximately with the experimental data.

KEY WORDS Hydrogen abstraction radical of thymine; Anion radical of thymine; Cation radical of thymine; Thymine radical; MO-INDO calculations of thymine radical.