

# 生命物质铁卟啉活性部位分子轨道的群论处理

## Treating by Group Theory to the Molecular Orbitals of Active Site in Vital Key Substance Iron Porphyrin

廖兴汉

Liao Xinghan

(桂林医学院药理学系 桂林市乐群路 56号 541004)

(Department of Pharmacy, Guilin Medical College, 56 Lequnlu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

**摘要** 用群论寻找可约表示特征标的规则, 群论的对可约表示约化的公式, 群论关于属于同一不可约表示的基才能对称性匹配组合分子轨道等方法, 原理处理生命的关键物质铁卟啉活性部位的分子轨道, 分析分子轨道能级与生化性质和电子光谱的关系。

**关键词** 铁卟啉 分子轨道 生化性质 电子光谱 群论

中图法分类号 O 641.121; O 152

**Abstract** The determination rule of reducible representation character of group theory, the reduction formula of reducible representation of group theory, the principle on only the bases for common a irreducible representation can compose the molecular orbitals, etc. are applied to treating the molecular orbitals of active site in vital key substance iron porphyrin. The relationship between the molecular orbitals energy levels and the biochemistry properties, electron spectrum are discussed.

**Key words** iron porphyrin, molecular orbital, biochemistry properties, electron spectrum, group theory

卟啉类分子具有与  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^{+}$  等许多金属离子生成络合物的能力, 已知其中含有  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  或  $\text{Mg}^{2+}$  的卟啉络合物, 如血红蛋白、肌红蛋白、细胞色素、过氧化氢酶、过氧化物酶、细胞色素  $c$  氧化酶、植物叶绿素、细菌叶绿素等许多生物大分子在生命过程中扮演着极为重要的角色, 在医药上具有极大的模拟、应用研究价值。例如人工氧载体 (人造血液)、人工模拟抗氧化金属酶等都是重大研究课题。这类生物大分子的活性中心就是金属卟啉配位结构。通过改变金属离子的种类和氧化态, 对卟啉环、碱基配体和化学环境的修饰, 可能合成出各种具有特殊功能的金属卟啉络合物。铁是人体内含量最高的微量元素, 而人体内约有 70% 的铁以卟啉络合物形式存在。因此, 研究铁卟啉的配位结构的分子轨道具有重要典型性和代表性, 具有很大的理论指导和医药应用意义。

下面用群论进行处理

### 1 卟啉 $\pi$ 共轭体系分子轨道的群论推导

卟啉的基本骨架是卟吩。研究卟啉的分子轨道可

简化为研究卟吩的分子轨道。

量子化学研究说明, 铁与卟吩之间电子的相互作用取决于二者分子轨道的对称性。

卟吩属  $D_{4h}$  群, 我们以卟吩环 20 个 C 和 4 个 N 原子的  $2p$  原子轨道 (AO) 为基, 寻找这组基所产生的可约表示的特征标, 再用约化公式分解出它所包含的不可约组分, 就可以推导出卟吩的  $\pi$  分子轨道。

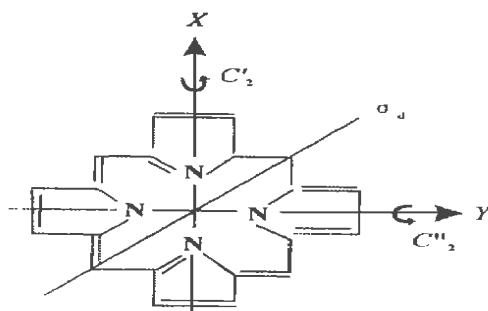


图 1 卟吩环的对称性

Fig. 1 The symmetry of porphyrin ring

由群论可以归纳出这样一个寻找可约表示特征标的规则: 1) 将某个对称操作作用于基函数集合, 每一个基函数保留原始函数的份额就是其对特征标的

贡献: 全部保留, 贡献为 1; 保留 1/a, 贡献为 1/a; 保留为零, 即基函数换位, 则贡献为零; 如基函数换向, 则贡献加负号。2) 将各基函数对特征标的贡献加和, 即求得所论操作的特征标

我们在卟吩环上选取如图 1 所示的坐标, Z 轴垂直分子平面 对照  $D_{4h}$  特征标表, 运用上述寻找可约表示特征标的规则, 得出: 以 24 个 C N 原子  $p_z$  为基的表示, 恒等操作的特征标自然是 24;  $C'_{2(x)}$  只使此轴上的两个 N 的  $2p_z$  换向, 其余 AO 换位, 故特征标为 -2; 同理  $i(C''_2) = -2$ ;  $C_{4(xy)}$  使每个  $2p_z$  AO 换向, 故特征标为 -24;  $C_2$  使此平面上的两个 N 的  $2p_z$  不变, 余换位, 故特征标为 2; 同理  $i(C_2) = 2$ ; 其他对称操作都使 AO 换位而特征标为零。归纳如表 1

表 1 Table 1

$D_{4h}$	$\Gamma$	$D_{4h}$	$\Gamma$
$E$	24	$i$	0
$2C_{4(z)}$	0	$2S_4$	0
$C_{2(z)}$	0	$C_{2(xy)}$	-24
$2C'_{2(x)}$	-2	$2C_{2(xz, yz)}$	2
$2C''_{2(y)}$	-2	$2C_2$	2

群论中对可约表示的约化的公式可写为:

$$n(\Gamma_i) = \frac{1}{h} \sum_R C_R \cdot i(R) \cdot i_i(R) \quad (1)$$

式中  $n(\Gamma_i)$  为可约表示  $\Gamma$  中包含的不可约表示  $\Gamma_i$  的数目;  $i_i(R)$  为操作  $R$  在不可约表示  $\Gamma_i$  中的特征标 (可查特征标表);  $i(R)$  为  $R$  在  $\Gamma$  中的特征标 (上述表 1);  $C_R$  为操作  $R$  所属类的阶, 求和  $\sum_R$  为对各类进行;  $h$  为点群的阶

利用式 (1) 对表 1 中的  $\Gamma$  约化; 只需计算特征标不为零的操作项, 例如

$$n(E_g) = \frac{1}{16} [1 \times 24 \times 2 + 1 \times (-24) \times (-2)] = 6,$$

$$n(A_{1g}) = \frac{1}{16} [1 \times 24 \times 1 + 2 \times (-2) \times 1 + 2 \times (-2) \times 1 + 1 \times (-24) \times (-1) + 2 \times 2 \times (-1) + 2 \times 2 \times (-1)] = 2,$$

$$n(A_{2g}) = \frac{1}{16} [1 \times 24 \times 1 + 2 \times (-2) \times (-1) + 2 \times (-2) \times (-1) + 1 \times (-24) \times (-1) + 2 \times 2 \times 1 + 2 \times 2 \times 1] = 4,$$

$$n(B_{1g}) = \frac{1}{16} [1 \times 24 \times 1 + 2 \times (-2) \times 1 + 2 \times (-2) \times (-1) + 1 \times (-24) \times (-1) + 2 \times 2 \times (-1) + 2 \times 2 \times 1] = 3,$$

$$n(B_{2g}) = \frac{1}{16} [1 \times 24 \times 1 + 2 \times (-2) \times (-1) + 2 \times (-2) \times 1 + 1 \times (-24) \times (-1) + 2 \times 2 \times 1 + 2 \times 2 \times (-1)] = 3,$$

$$\times 1 + 2 \times 2 \times (-1)] = 3,$$

其余的  $n(\Gamma_i)$  均计算为零

$$\therefore \Gamma_{\text{卟吩 } p_z} = 6E_g + 3A_{1g} + 4A_{2g} + 3B_{1g} + 3B_{2g} \quad (2)$$

即卟吩  $^c$  共轭含有  $6 \times 2 = 12$  个二重简并的中心对称的  $E_{1g}$  轨道, 3 个非简并的  $A_{1g}$  轨道, 4 个非简并的  $A_{2g}$  轨道, 3 个非简并的  $B_{1g}$  轨道, 3 个非简并的  $B_{2g}$  轨道, 共 24 个分子轨道, 后四者均为中心反对称。这就是群论推导的结果。

许多生命的关键分子为大环配体络合物。除了前面所述的金属卟啉类蛋白质和酶 叶绿素外, 还有金属咕啉类络合物 (如  $B_{13}$   $B_{12}$  辅酶) 等, 这吸引了许多化学家研究大环配体络合物, 使这一领域获得迅速发展, 特别是对具有生物活性的大环配体天然产物的模拟研究, 在 21 世纪将会受到极大的重视 因此以上对大环配体分子轨道进行对称性分类的方法具有很重要的普遍的应用意义 以上方法也适用于一切有机和无机具有对称性的共轭体系的分子轨道

## 2 铁卟吩分子轨道的构造

### 2.1 $^c$ 分子轨道构造<sup>[1,2]</sup>

根据群论的对称性匹配原理: 只有属于分子所属点群同一不可约表示的中心原子轨道和配体的轨道才能够组合构成分子轨道

上面已推出卟吩环  $^c$  共轭体系的分子轨道属于  $E_{1g}$ ,  $A_{1g}$ ,  $A_{2g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  对称性。从  $D_{4h}$  群特征标表可以看出, 铁离子的  $^c$  轨道与卟吩的  $^c$  轨道属于同一不可约表示而能相作用的只有  $3d_{xz}$  ( $E_{1g}$ ),  $3d_{yz}$  ( $E_{1g}$ ) 和  $4p_z$  ( $A_{2u}$ )。可见文献 [1, 2] 写的卟吩的  $^c$  轨道属于  $A_{1g}$ ,  $A_{2g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  和  $E_g$  表示, 不完全正确, 其中  $B_{1g}$  和  $B_{2g}$  错误 在  $^c$  轨道构造中, 文献 [1, 2] 写的能跟氮结合的铁的轨道其中  $4p_z$  也错误, 应为  $4p_y$  才正确

当形成离子型络合物时, 不管是亚铁还是正铁, 次外层的  $d$  轨道不参与作用, 能与卟啉轨道发生作用而参与  $^c$  系统的只有自由金属原子的空  $4p_z$  ( $A_{2u}$ ) 轨道, 亚铁保持  $3d \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$  结构, 正铁保护  $3d \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$  结构。

当形成共价亚铁络合物时, 铁 6 个  $3d$  电子排入低能量的  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$  和  $3d_{yz}$  轨道, 但只有  $3d_{xz}^2$   $3d_{yz}^2$  (共 4 个电子) 的对称性 ( $E_{1g}$ ) 适合与卟啉  $^c$  轨道 ( $E_{1g}$ ) 作用参与形成络合物  $^c$  系统。

当形成共价正铁络合物时, 则只有  $3d_{xz}^2$   $3d_{yz}^1$  ( $E_{1g}$ , 共 3 个电子) 参与形成络合物  $^c$  系统

卟吩环  $^c$  共轭体系由 24 个原子的  $p_z$  组成 24 个  $^c$  轨道, 原每个  $p_z$  轨道有一个电子, 加上 2 个 NH 去质

子后留下 2 个电子,共 26 个电子。可见:亚铁或正铁离子络合物是 25 个分子轨道(卟吩 24 个加上铁空  $4p_z$  组合而成)和 26 个电子的系统;亚铁共价络合物是 27 个分子轨道和 30 个电子的系统;正铁共价络合物是 27 个分子轨道和 29 个电子的系统

### 2.2 $\sigma$ 分子轨道构造<sup>[1,2]</sup>

对于  $e$  配位的计算,一般只考虑金属离子与卟吩环中心 4 个 N 原子间的相互作用。用类似上面的方法,可找出以 4 个配位 N 原子  $e$  轨道为基在  $D_{4h}$  群生成的群轨道的对称性  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  和  $E_{1u}$  分别与之属于同一不可约表示的铁的轨道有  $3d_z^2$  和  $4s$  轨道 ( $A_{1g}$ ),  $3d_{x^2-y^2}$  轨道 ( $B_{1g}$ ),  $4p_x$  和  $4p_y$  轨道 ( $E_{1u}$ ), 这均可由  $D_{4h}$  特征标表看出。

在离子型络合物(亚铁或正铁)中,铁离子内层的  $3d$  轨道不参与作用,只考虑外层的  $4s$   $4p_x$   $4p_y$  空轨道参与作用。这时  $e$  系统仅由 4 个 N 原子提供的 8 个电子组成 7 个  $e$  分子轨道

在共价化合物(亚铁或正铁)中,属较高能量的空  $3d_z^2$   $3d_{x^2-y^2}$  轨道也跟 N 原子  $e$  群轨道组合,这时  $e$  系统由 4 个 N 原子提供的 8 个电子,组合成 9 个  $e$  分子轨道。

有关上述轨道能量的计算见文献 [3~ 5]

通过量子化学计算得到的分子轨道能列于表 2 表 2 中能量单位为 U, U 是交换积分,反映成键能力大小, U 为负值,故 + U 能量比 - U 低。

### 3 分子轨道能级排布与生化性质和电子光谱的关系

表 2 从下到上能级能量次递升高。

对铁卟啉络合物化学影响较大的是  $\pi$  分子轨道,尤其是最高占据轨道 (HOMO) 和最低空轨道 (LUMO) 的能量值。

由表 2 可见,卟吩的 HOMO 和 LUMO 能量绝对值较小,即最高占据轨道能量值不低,而最低空轨道能量值不高,因此卟吩应是较好的  $\pi$  电子给予体和  $\pi$  电子的接受体。

从表 2 还看出,离子型亚铁和正铁卟啉的 HOMO 和 LUMO 能量相同,二者与卟吩的 LUMO 能量也相同 (-0.2 $\beta$ ), 而 HOMO 也很近似。这说明离子型亚铁和正铁卟啉与卟吩类似,既是较好的  $\pi$  电子给予体,又是较好的  $\pi$  电子接受体。理论研究表明,这些  $\pi$  电子是卟吩骨架上的  $\pi$  电子。铁的  $3d$  电子并未参与成键,这些  $3d$  电子所处的轨道位于成键  $\pi$  轨道之上,从而参与这些络合物的氧化还原过程,由此可预见铁卟啉酶类结合蛋白的主要生物化学反应的功能应集

中在配位结构中的铁原子上,这点在铁卟啉参与的生化反应中特别重要。

从表 2 还可看出, HOMO 和 LUMO 能量在共价络合物中不同。这些络合物的  $\pi$  轨道包含卟吩的  $p_z$  电子和铁  $3d$  电子。共价亚铁卟啉的 HOMO 表现为双重简并,且带有 4 个处于很高能级的电子。这表明此类络合物将具有极强的电子给予体性质而不具有电子接受体性质。

表 2 分子轨道能量 ( $\beta$ ) 及它们的类型

Table 2 The molecular orbital type and the orbital energy ( $\beta$ )

	分子轨道能量 Molecular orbital energy			
	卟吩 Porphin	离子型亚铁 和正铁卟啉 Ion-type ferroheme and fernheme	共价亚 铁卟啉 Covalent -type ferroheme	共价正 铁卟啉 Covalent -type ferriheme
空分子轨道			- 5. 72 $\beta$	- 5. 72 $\beta$
Unfilled			- 5. 05 $\pi$	- 5. 05 $\pi$
molecular orbital		- 5. 05 $\pi$	- 4. 32 $\beta$	- 4. 32 $\beta$
		- 4. 50 $\beta$	- 4. 32 $\beta$	- 4. 32 $\beta$
		- 4. 32 $\beta$	- 3. 98 $\pi$	- 3. 98 $\pi$
		- 4. 32 $\beta$	- 3. 98 $\pi$	- 3. 98 $\pi$
	- 3. 9 $\pi$	- 3. 9 $\pi$	- 3. 9 $\pi$	- 3. 9 $\pi$
	- 3. 88 $\pi$	- 3. 88 $\pi$	- 3. 15 $\pi$	- 3. 13 $\pi$
	- 3. 88 $\pi$	- 3. 88 $\pi$	- 2. 86 $\pi$	- 2. 86 $\pi$
	- 3. 83 $\pi$	- 2. 86 $\pi$	- 2. 68 $\pi$	- 2. 68 $\pi$
	- 2. 68 $\pi$	- 2. 68 $\pi$	- 2. 54 $\pi$	- 2. 54 $\pi$
	- 2. 23 $\pi$	- 2. 23 $\pi$	- 2. 54 $\pi$	- 2. 54 $\pi$
	- 2. 23 $\pi$	- 2. 23 $\pi$	- 1. 92 $\pi$	- 1. 92 $\pi$
	- 1. 92 $\pi$	- 1. 92 $\pi$	- 0. 8 $\pi$	- 0. 78 $\pi$
	- 0. 73 $\pi$	- 0. 73 $\pi$	- 0. 8 $\pi$	- 0. 78 $\pi$
LUMO	- 0. 25 $\pi$ $e_{1g}$	- 0. 25 $\pi$	- 0. 73 $\pi$	- 0. 73 $\pi$
	- 0. 25 $\pi$ $e_{1g}$	- 0. 25 $\pi$	- 0. 68 $\pi$	- 0. 64 $\pi$
HOMO	+ 0. 3 $\pi$ $a_{2u}$	+ 0. 3 $\pi$	- 0. 08 $\pi$	- 0. 07 $\pi$
	+ 0. 54 $\pi$ $a_{1u}$	+ 0. 54 $\pi$	- 0. 08 $\pi$	- 0. 07 $\pi$
占据分子轨道	+ 0. 77 $\pi$	+ 0. 77 $\pi$	+ 0. 34 $\pi$	+ 0. 34 $\pi$
Occupied	+ 0. 77 $\pi$	+ 0. 77 $\pi$	+ 0. 54 $\pi$	+ 0. 54 $\pi$
molecular orbital	+ 0. 77 $\pi$	+ 0. 77 $\pi$	+ 0. 77 $\pi$	+ 0. 77 $\pi$
	+ 0. 77 $\pi$	+ 0. 78 $\pi$	+ 0. 78 $\pi$	+ 0. 78 $\pi$
	+ 0. 93 $\pi$	+ 0. 93 $\pi$	+ 0. 87 $\pi$	+ 0. 87 $\pi$
	+ 0. 93 $\pi$	+ 0. 93 $\pi$	+ 0. 87 $\pi$	+ 0. 87 $\pi$
	+ 1. 16 $\pi$	+ 1. 16 $\pi$	+ 0. 97 $\pi$	+ 0. 97 $\pi$
	+ 1. 49 $\pi$	+ 1. 49 $\pi$	+ 0. 97 $\pi$	+ 0. 97 $\pi$
	+ 1. 57 $\pi$	+ 1. 57 $\pi$	+ 1. 16 $\pi$	+ 1. 16 $\pi$
	+ 1. 57 $\pi$	+ 1. 57 $\pi$	+ 1. 49 $\pi$	+ 1. 49 $\pi$
	+ 1. 62 $\pi$	+ 1. 62 $\pi$	+ 1. 62 $\pi$	+ 1. 62 $\pi$
		+ 1. 90 $\pi$	+ 1. 62 $\pi$	+ 1. 62 $\pi$
		+ 1. 96 $\pi$	+ 1. 62 $\pi$	+ 1. 62 $\pi$
		+ 1. 96 $\pi$	+ 1. 96 $\pi$	+ 1. 96 $\pi$
		+ 1. 96 $\pi$	+ 1. 96 $\pi$	+ 1. 96 $\pi$
			+ 2. 09 $\pi$	+ 2. 09 $\pi$
			+ 2. 24 $\pi$	+ 2. 26 $\pi$

\* 专指含 3 个电子的  $\pi$  轨道 Three electrons in two  $\pi$  orbitals

大 $\pi$ 共轭像一个大“电子池”，电子极易流动，极易被极化，而且大 $\pi$ 的HOMO和LUMO径向延伸（即弥散）程度越大，电子传递或移动速度越快<sup>[6]</sup>。这在铁卟啉生化反应和生物功能中具有重要意义。

以上分子轨道理论（配位场理论）能帮助我们认识卟啉类络合物的各种生物功能的本质，并预见这类化合物的生物化学行为。

运用前面我们已讨论的卟啉环 $\pi$ 分子轨道和金属卟啉的分子轨道，能很好地了解金属卟啉的光谱<sup>[7]</sup>。

从式(2)和表知属于 $D_{4h}$ 群的卟啉环有许多 $\pi$ 成键和 $\pi^*$ 反键轨道不言而喻，其能级差必须很小，相当于 $d-d$ 分裂能级差，因而 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收带向低频方向移动而落入络合物 $d-d$ 谱带（380 nm~ 1000 nm）范围内。

在表中，我们已对卟啉环的关键 $\pi$ 轨道标明其对称性轨道符号，其中HOMO的两个轨道为 $a_{1u}$ 和 $a_{2u}$ ，LUMO是二重简并的 $e_{1g}$ 轨道，由 $a_{1u} \rightarrow e_{1g}$ 和 $a_{2u} \rightarrow e_{1g}$ 跃迁所产生的两个激发态，本来几乎是简并的，但因构型的相互作用，两个激发态发生分裂。其中向较高能量激发态的跃迁产生的吸收峰在400 nm附近，被称为 $\gamma$ 谱带，也常称Soret谱带；另一个向较低能量激发态的跃迁，产生所谓 $(\alpha + \beta)$ 吸收带（图2）。 $a_{1u} \rightarrow e_{1g}$ 和 $a_{2u} \rightarrow e_{1g}$ 为跃迁允许，因而跃迁谱很突出，很特征，很重要。 $\gamma$ 谱带是卟啉和金属卟啉络合物最特征、最强的吸引带。

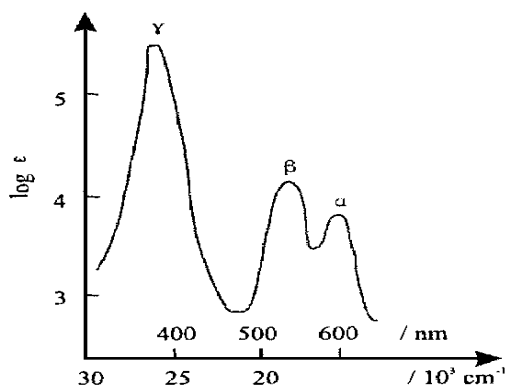


图2 卟啉和金属卟啉的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁光谱

Fig. 2 The  $\pi \rightarrow \pi^*$  transition spectrum of porphyrin and metalloporphyrin

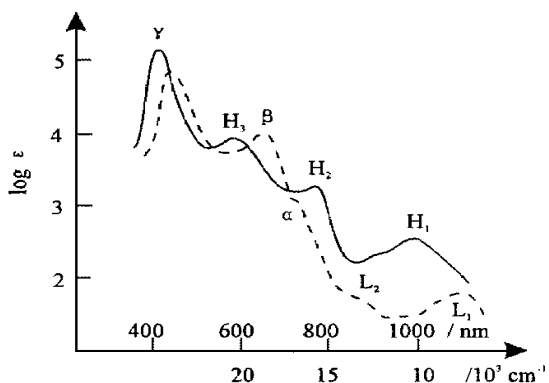


图3  $H_2O - Fe(III)$  肌红蛋白(实线)和 $CN^- - Fe(III)$  肌红蛋白(虚线)的吸收谱

Fig. 3 The absorption spectrum of  $H_2O - Fe(III)$  - myoglobin (real line) and  $CN^- - Fe(III)$  - myoglobin (virtual line)

从前面对金属卟啉的分子轨道讨论中，很容易看出，金属卟啉分子中电子可由主要定域在卟啉共轭体系中 $\pi$ 轨道向金属离子的空轨道转移，又能从充满的金属轨道向卟啉 $\pi$ 体系反键空轨道转移。而且这些能级差都很小，从而产生的电荷转移谱带也向低频方向移动。例如图3中除了 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 特征谱带外，高自旋的 $H_2O - Fe(III)$ 肌红蛋白还有 $H_1$ 、 $H_2$ 和 $H_3$ 三条谱带；而低自旋的 $CN^- - Fe(III)$ 肌红蛋白则有吸收峰 $L_1$ 和肩峰 $L_2$ 呈现。这对于鉴定和研究这些生命物质很重要。

### 参考文献

- 1 刘次全，温元凯，曹槐等. 量子生物学引论. 北京: 科学出版社, 1989. 267.
- 2 刘次全. 量子生物学及其应用. 北京: 高等教育出版社, 1990. 470.
- 3 Spanjaard C et al. J Chim Phys, 1961. 169.
- 4 Pullmau B et al. Proc Natl Acad Sci U S A, 1960, 46 1011.
- 5 Spanjaard C. Diplome d'Etudes Supérieures (Faculté des Science de Paris), 1960.
- 6 徐志固，章慧. 络合物的电子传递反应及其轨道对称性规则. 化学通报, 1984, (12): 1-7.
- 7 Ochiai E I. Bioinorganic chemistry an introduction. Boston Allyn and Bacon, 1977. 86.

(责任编辑: 蒋汉明)