

淀粉分子电子结构的量子化学研究 (II): 碎片分子轨道计算及结构单元间的相互作用 A Quantum Chemistry Research on Electronic Structure of Starch Molecules (II): Fragment Molecular Orbital Calculation, Interaction between Structure Units

龙剑英

龙翔云

叶国桢

Long Jianying

Long Xiangyun

Ye Guozhen

(广西大学化学化工学院 南宁市西乡塘路 10号 530004)

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University,

10 Xixiangtanglu, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要 运用量子化学的碎片分子轨道计算方法研究淀粉结构单元间的相互作用。结果表明,各结构单元的分子轨道大多定域在自身范围内。结构单元间的相互作用集中在连接两环的成键性较弱的糖苷键上。脱水葡萄糖单元环数的增加对环上活性中心的反应活性影响不大。

关键词 淀粉 结构单元 相互作用 碎片分子轨道计算

中图法分类号 O636.12

Abstract Interaction between structure units in starch is studied by means of molecular orbital calculation for molecule fragments. It is clear that increasing the number of dehydrated glucose units has little effect on properties of reaction active centres owing to the weaker interaction between basic structure unit in dehydrated glucose chain of starch, The interaction mostly takes place on weaker indican bond because of many orbitals of each fragment located in the structure unit.

Key words starch, structure unit, interaction, molecular orbital calculation for molecule fragment

前文已经用分子轨道理论研究了淀粉的结构单元(脱水葡萄糖分子)的电子结构、糖苷键和氢键的特性^[1],但仅此不够,研究淀粉的电子结构还必须研究淀粉的结构单元之间的相互作用。把每一个脱水葡萄糖分子看成1个淀粉分子碎片,可以利用MOAN^[2]软件包的碎片分子轨道(FMO)计算功能对这些碎片及其相互作用进行计算。

1 分子碎片的划分

淀粉分子是由大量脱水葡萄糖作为基本结构单元经糖苷键链接而成的天然大分子,把脱水葡萄糖分子看成荷载淀粉基本信息的最小分子碎片是合适的。图1显示了由糖苷键连接2个结构单元的淀粉分子

碎片,由此碎片从糖苷键C1-O处切断可得2个最小分子碎片1和碎片2

2 碎片分子轨道相互作用

按照图1的划分,碎片1含26个原子,77个电子,65个FMO,分布在-35.397 eV和44 eV能量范围内。碎片2含25个原子,71个电子,61个FMO,分布在-35.303 eV和44 eV能量范围内。2个碎片的对称性都是C₁

图2是碎片1和碎片2的所有分子轨道相互作用能级图。从图2看出:

(1) 2个碎片的轨道能级高低相差不大。按照轨道相互作用的一般原则,两个轨道能量差越小,相互作用后的两个轨道的能级升降越大。但从图2看出DF的能级的升降并不明显。表明DF的有些轨道就

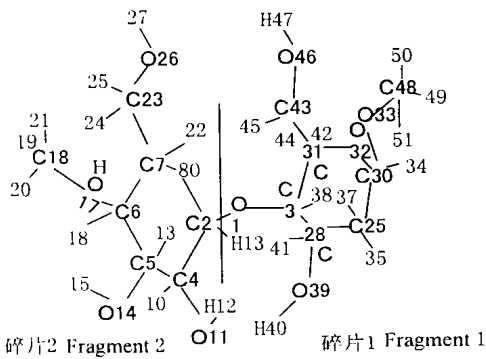


图 1 2个结构单元组成的大碎片划分为 2个小程序

Fig. 1 Two small fragments embedded in a big fragment

containing two structure units

是碎片分子轨道

(2)在 $-17.0 \sim -13.0$ eV 能量范围内的轨道相当密集, 几乎构成一个能带。

(3)碎片 1 荷载 0.595 的负电荷, 碎片 2 带等量的正电荷, 碎片 2 的 HOMO 与碎片 1 的轨道有明显的相互作用。

为什么 2 个碎片的轨道能级高低相差不大, 而轨道相互作用却不明显? 考察 FMO 的重迭积分, 发现大量轨道的重迭积分值很小或为零, 不是由于轨道对称性不同, 而是由于轨道之间的空间间隔太大。由此可以认为, 碎片的轨道大都定域在碎片本身上。

图 3 为能量标尺放大的了的, 能量在 $-17.0 \sim -14.5$ eV 范围内的 FMO 相互作用能级图。由图 3 看出, 在很窄的能量范围内 (2.5 eV) 竟排有 20 多个轨道, 可见在接近 HOMO 能级的能区内, 2 个碎片和 DF 的态密度都很大。FMO 的混合亦很明显, 但对总能量的降低贡献却不大。因为在成键和反键轨道上都占满了电子。

图 4 显示了另一能量范围 ($-15.0 \sim -0.05$ eV) 内的 FMO 相互作用, 这正是前沿轨道分布区。由图 4 看出, 碎片 1 的 HOMO (FM O27), 与碎片

2 的 N HOMO (FM O92) 相互作用, 形成 53 号和 54 号 MO, FMO 27 的 1 个电子与 FMO 91, 92 上的 3 个电子共同占在这 2 个轨道上。FMO 27 在 54 号 MO 中占主要成分 (57%), 所以 MO 54 上的电荷除了 FMO 27 上的一个外还来自碎片 2, 换句话说, 碎片 2 向碎片 1 传递电子。因而导致碎片 1 带 0.595 的负电荷, 碎片 2 带等量的正电荷。由于 O1 属于碎片 1 而增强了碎片 1 的电负性, 形成了上述的电荷流向。碎片 1 和碎片 2 间的净电荷, 导致库仑作用能, 使 DF 稳定化。

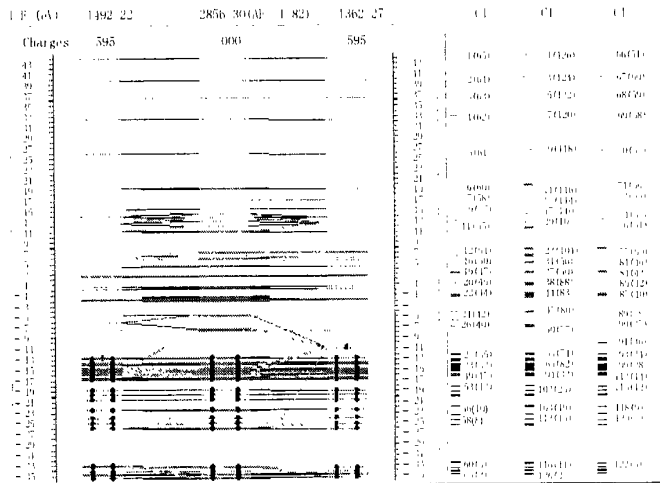


图 2 碎片分子轨道相互作用能级

Fig. 2 Energy level diagram of interaction of fragment molecular orbitals

在左边矩形框中, 左边的是碎片 1 的能级, 右边的是碎片 2 的能级; 居中者为碎片组成的大分子片 (标记为 DF) 的能级; 右边矩形框为左边框的能级对应序号。Three parts in the left rectangular from left to right stand for energy levels of the fragment 1, the big fragment (marked with DF) and the fragment 2, respectively. The digits in the right rectangular are sequence numbers corresponding to energy levels in the left rectangular.

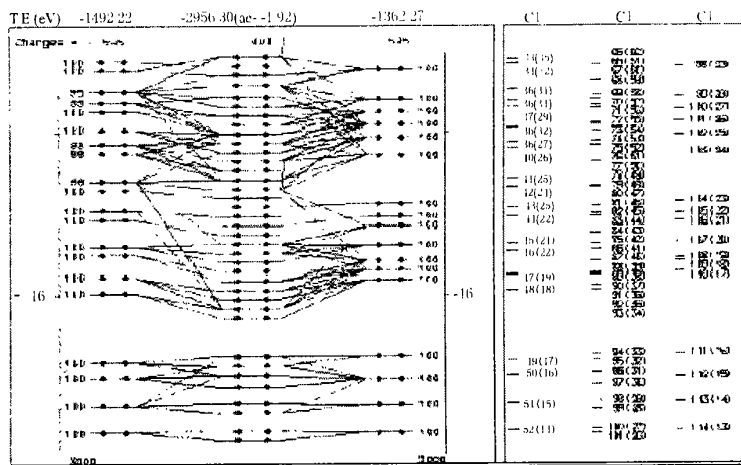


图 3 在 $-17.0 \sim -14.5$ eV 能量范围内的碎片分子轨道相互作用能级

Fig. 3 Energy level diagram of interaction of fragment molecular orbital in the scope of $-17.0 \sim -14.5$ eV

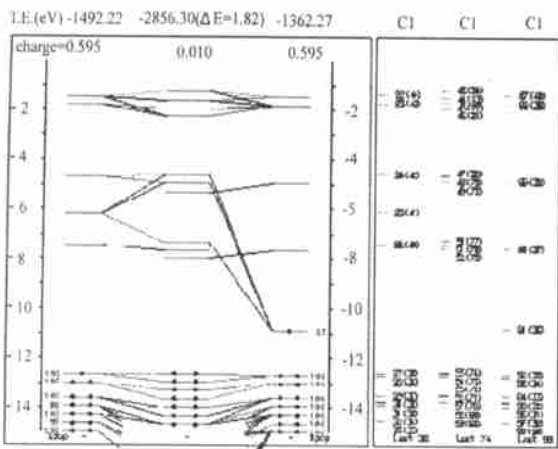
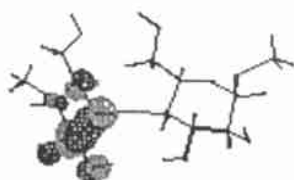


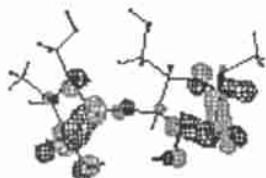
图4 在-15.0~0.05 eV 能量范围内的碎片分子轨道相互作用能级图

Fig.4 Energy level diagram of interaction of fragment molecular orbital in the scope of -15.0~0.05 eV.



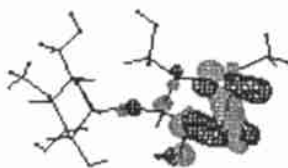
A

54%FM082 (35d) $E = -12.893$



B

MO=53(74a) $E = -12.615$



C

43%FM027(39a) $E = -12.848$

图5 碎片1的HOMO (C)与碎片2的NHOMO (A)相互作用形成的大分子片的HOMO (B)

Fig.5 HOMO (B) of the big fragment molecular from the interaction between HOMO of Fragment 1 (C) and NHOMO of Fragment 2 (A)

图5是碎片分子轨道和它们所组成的 DF 分子

轨道的三维网格图。碎片1的 HOMO 主要由 C28 C29 C39 O32 O36 O39 的原子轨道组成, 含 O1 原子的原子轨道仅 1% (Px), 能级为 -12.648 eV。这一轨道对 DF 的 HOMO (53号) 和 NHOMO (54号) 贡献分别为 43% 和 57%。FMO92 是碎片2的 NHOMO, 它主要由 C2 C4 O8 O11 O14 H9 的原子轨道组成, 能级为 -12.693 eV, 它主要分布在 DF 的 53 (贡献 54%)、54 (贡献 40%)、56 (贡献 4%) 号轨道上。看来, 连接 2 个碎片的 O1 原子对这些 HOMO 的贡献甚小, 而 C4 C5 上的羟基氧 O11 O14 却有较多的电子分布在 DF 的 HOMO 上, 由此再次得到 C2 C3 上的羟基是反应活性中心的认识。

考察糖苷键的 O1 C2 C3 3 个原子的原子轨道在分子轨道中的分布, 发现它们大部分都分布在 HOMO 以上的空轨道中。估计糖苷键的成键效应不大。为了证实这一估计, 我们计算了糖苷键中 2 个 C-O 键的 MOOP, 并示于图 6。

图 6 是由 A B 两张在同一能量标尺上的 MOOP 图并排合成的。A 显示了碎片 1 和碎片 2 的分子轨道重叠布居; B 则是 O1-C2 O1-C3 2 个键的平均 MOOP 值图, 即糖苷键的 MOOP 值图。每个图的最左边的线代表所在能量区间内被考察的化学键的反键性, 右边的为成键性。每个图的右边表示这种反键成键性对所在能量区间内的所有分子轨道的积分。由图 6 看出:

(1) A B 两者几乎完全一致, 表明碎片 1 和 2 的相互作用就是糖苷键的形成。

(2) 能量在 HOMO 以上的能区内的轨道对糖苷键的贡献均具反键性。紧靠 LUMO 的轨道对糖苷键而言反键性很强, 在成键区的 MOOP 值要小很多。所以糖苷键的反键性强。

如前所述, 糖苷键的 O1-C2 极性很大, 氧带 1.189 或 1.163 个负电荷, 这说明糖苷键上的氧容易受到亲电试剂 (如氢离子) 的进攻。并且糖苷键具有最小的键级 (0.318 和 0.332), 因此糖苷键容易断裂。较好解释在酸性条件下, 淀粉分子易从糖苷键处水解形成小分子的原因。

3 对多个结构单元组成的淀粉分子碎片的计算

实际的淀粉是由无数个脱水葡萄糖结构单元组成的高分子化合物, 因此, 有必要计算多个结构单元组成的淀粉分子碎片, 以便尽可能模拟淀粉分子, 了解实际的淀粉分子与淀粉分子碎片结构的关系。我们分别计算了 2 3 4 5 直到 10 个脱水葡萄糖结构单元组成的淀粉分子碎片。为避免数据堆积, 本文仅列

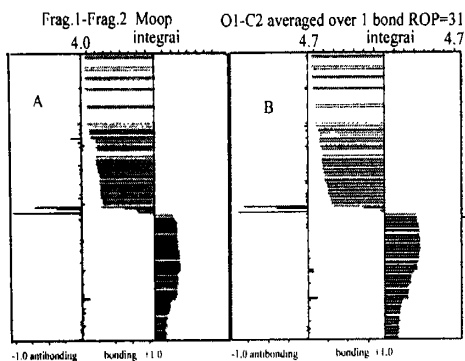


图 6 碎片 1 和碎片 2 相互作用的 MOOP (A) 及糖苷键的 MOOP (B)

Fig. 6 Diagrams of molecular orbital overlap population (A) of the interaction between Fragment 1 and Fragment 2, and indican (B)

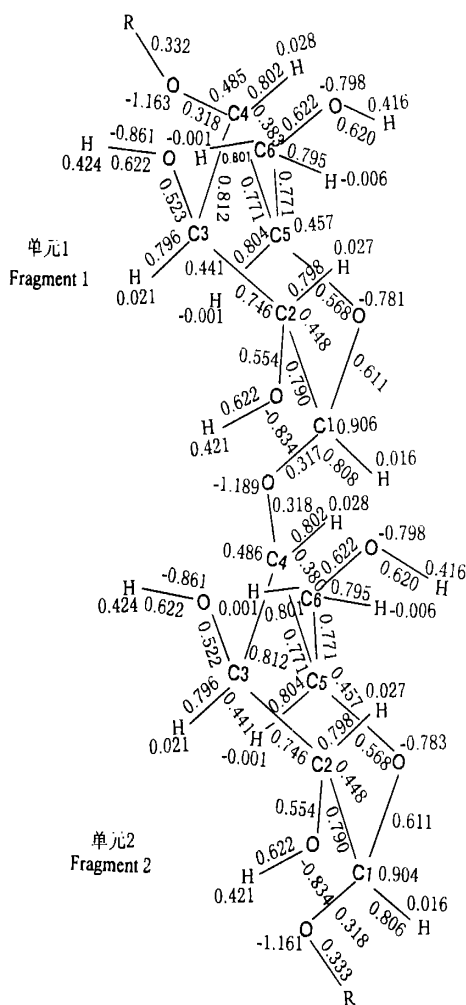


图 7 含 2 个脱水葡萄糖单元的淀粉分子片段的原子静电电荷和键级

Fig. 7 Electrostatic charge and bond order of atom of starch molecular fragment with two dehydrated glucose units

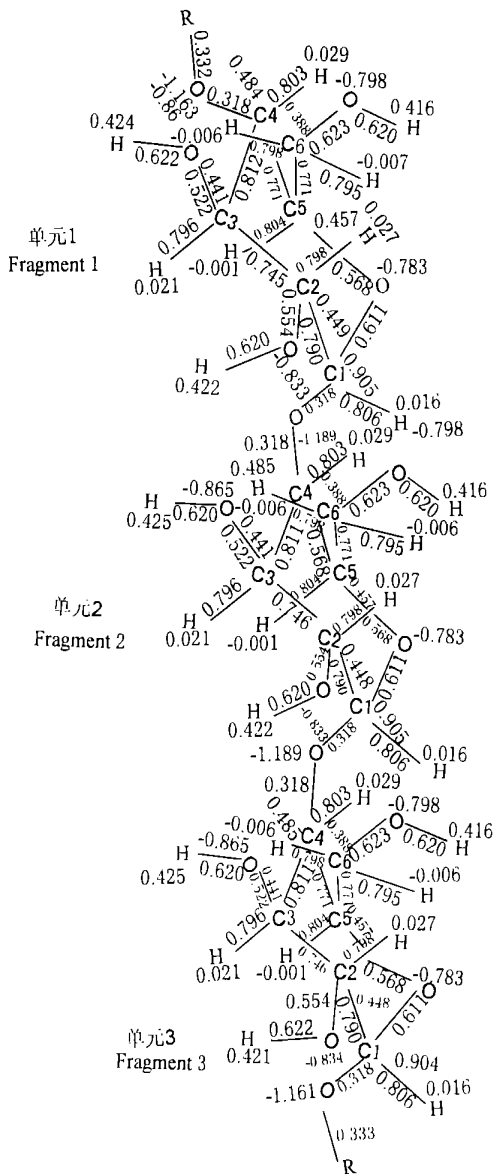


图 8 含 3 个脱水葡萄糖单元的淀粉分子片段的原子静电电荷和键级

Fig. 8 Electrostatic charge and bond order of atom of starch molecular fragment with three dehydrated glucose units

图 7 和图 8 分别是含有 2 个和 3 个脱水葡萄糖单元的淀粉分子片段的分子图

由图 7、8 不难看出, 脱水葡萄糖单元中各原子的静电荷和各键的键级几乎不随单元数的增加而改变。分别计算 4、5、6 直到 10 个脱水葡萄糖结构单元组成的淀粉分子碎片, 也得到同样的结论。

根据上一节 (碎片分子轨道相互作用) 的研究结果不难理解这些物理量不随单元环数的增加而改变的原因。淀粉的各结构单元的分子轨道很多定域在自身范围内, 两个结构单元的相互作用主要表现在糖苷键上, 而糖苷键的反键性较强, 成键效应不大, 因而导致诸多物理量基本不随单元环数的增加而变化。根

据这一特点,预计在变性淀粉生产实践中,增加淀粉的聚合度未必能改善其取代度;理论研究中,研究淀粉分子的变性反应机理,如酯化反应机理(另文发表)时,可以用仅含2个脱水葡萄糖单元的淀粉分子片段来模拟淀粉分子。至于随单元环数的增加能级分布的情况,容易想到,能级差将越来越小,在一定的能量范围内,态密度越来越大,最终形成能带结构。

4 结论

淀粉的各结构单元的分子轨道大多定域在自身范围内,各环之间的相互作用集中在糖苷键上,因此,

脱水葡萄糖单元环数的增加对环上活性中心的反应活性影响不大。

参考文献

- 1 龙剑英,龙翔云,叶国桢.淀粉分子电子结构的量子化学研究(I):结构单元、糖苷键和氢键的特性.广西科学,2002,9(1):34-37,42.
- 2 Mealli C, Proserpio D M. (1990) ENC and CACAO, a major revision of original program SIM CON, R. Hoffmann, Connell University; Symmetry Routines written by Klaus Linn (1991); New revisions (1998), Ref Journal of the Chemical Education, 1991, 67, 399 and J App Cryst, 1998.

(责任编辑:蒋汉明)

(上接第37页 Continue from page 37)

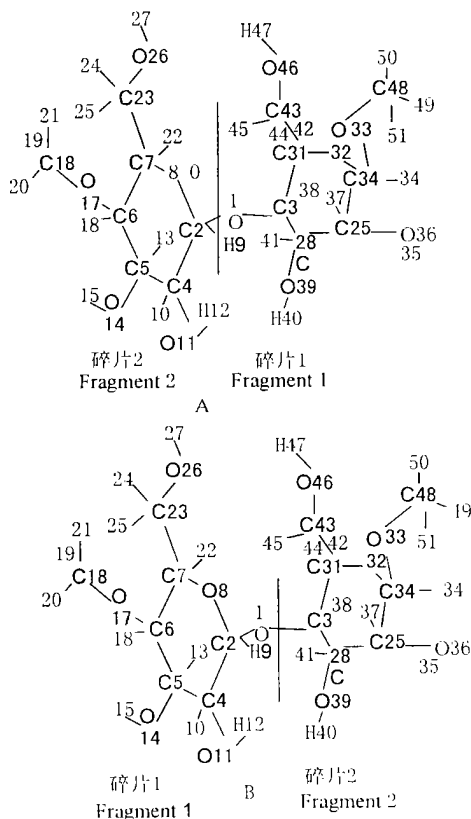


图9 含2个脱水葡萄糖单元的淀粉分子片再划分为2个小碎片

Fig. 9 Two pieces of starch molecular fragment with two dehydrated glucose unit

从O1-C3处划分并不等价)的2个分子碎片进行计算,得到碎片1和碎片2的能量分别为-1492.1270 eV和-1362.5942 eV。以同样的方法计算O1-C2的键能,其值为1.5805 eV(即152.49 kJ/mol)。看来O1-C3键与O1-C2有区别,若视其为等同,可取A, B2种方法得到的键能的算术平均作为淀粉分子中 α -1,4糖苷键的键能,即为1.6484 eV(159.05

kJ/mol)。

考察O1, C2, C3上的净电荷, O1: -1.189 eV; C2: 0.906 eV; C3: 0.486 eV,可见这2个C-O键极性不同, O1-C2具有很强的离子键性质。O1-C2和O1-C3的共价键级相差不大,分别为0.317和0.318。

3 结论

(1) 理论计算表明:脱水葡萄糖单元中C2-C3和C6位羟基是反应的活性中心,羟基中的氧是亲核反应的活性中心,活性大小的顺序是:C3位羟基>C2位羟基>C6位羟基。

(2) 糖苷键的成键效应不大,而反键效应较明显。糖苷键中C-O键极性大,键级小,氧上带很多的负电荷。离子性明显,易受亲电试剂(如氢离子)的进攻,不难理解在酸性条件下淀粉大分子容易水解成小分子的事实。

参考文献

- 1 张力田 等著. 变性淀粉. 广州: 华南理工大学出版社, 1992.
- 2 Mealli C, Proserpio D M. (1990) ENC and CACAO, a major revision of original program SIM CON, R. Hoffmann, Connell University; Symmetry Routines written by Klaus Linn (1991); New revisions (1998), Ref Journal of the Chemical Education, 1991, 67, 399 and J App Cryst, 1998.
- 3 Bowen H J M, Phil M A D et al. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. London, The Chemical Society, 1958.
- 4 St-Jacques M, Sundararajan P R, Taylor J K J. Amer Chem Soc, 1976, 98: 4386.
- 5 徐寿昌主编. 有机化学. 北京: 高等教育出版社, 1993.

(责任编辑:蒋汉明)