

HMB 体系分子内质子传递的量子化学计算研究

陈德展^{*, a} 孔德信^a 张红雨^{b, c}

(^a 山东师范大学化学系 ^b 生命科学学院 济南 250014)

(^c 山东省生物信息工程技术研究中心计算生物学实验室 山东理工大学 淄博 255049)

摘要 首次利用量子化学半经验 AM1 方法和从头算 HF/6-31G⁺⁺ 方法对一种新型的苯醌类光敏剂(PQP)——菌生素(HMB)的结构及其分子内质子传递(IPT)进行了理论计算研究,并采用逐步增加侧链的方法设计了一系列模型化合物以考虑各侧链对 HMB IPT 的影响,结果和苯醌(PQ)的 IPT 作了对比.由于 HMB 只有一个分子内氢键,此项研究对解释 PQP 的光敏活性有十分重要的意义.本研究主要结论:(1)基态时 HMB 的 IPT 势垒只有 20.0180 kJ/mol(反式)和 37.9819 kJ/mol(顺式),分子中存在着快速的 IPT.(2)侧链对 HMB 的 IPT 势垒影响较小,IPT 主要受它的大共轭结构和共振模式的影响.(3)过渡态时质子的电荷增加,质子传递势垒与它的电荷变化成线性关系,此关系可推广到其它质子传递体系.(4)HMB 的 IPT 势垒和 IPT 过程中羟基氧氢键以及氢键的键长变化均成较好的线性关系.(5)虽然只有一个 IPT 模式,HMB 的 IPT 以及共振模式仍然和 PQ 十分相似,这是 HMB 保持光敏活性的基础.

关键词 菌生素,苯醌,分子内质子传递,共振论,量化计算

Quantum Chemistry Calculation Research on Hypomycin B's Intramolecular Proton Transfer on Ground State

CHEN, De-Zhan^{*, a} KONG, De-Xin^a ZHANG, Hong-Yu^{b, c}

(^aDepartment of Chemistry, ^bCollege of Life Sciences, Shandong Normal University, Jinan 250014)

(^cLaboratory for Computational Biology, Shandong Provincial Research Center
for Bioinformatic Engineering and Technique, Shandong University of Technology, Zibo 255049)

Abstract A study on the structure and intramolecular proton transfer (IPT) of hypomycin B (HMB), a novel type of perylenequinonoid photosensitizer (PQP), with semiempirical method AM1 and HF *ab initio* method with 6-31G⁺⁺ basis sets has been performed for the first time in this paper. We designed nine model compounds to study the effect of the sidechain and made comparison with perylenequinonoid(PQ). The most important results are: (1) On the ground state, the barrier of HMB's IPT is only 20.0180 kJ/mol (for versa conformer) and 37.9819 kJ/mol (for parallel conformer), so the rate of IPT is fast. (2) The side-chain has a little influence on the barrier of HMB's IPT, and the IPT barrier is mostly determined by the conjugation structure or the resonance mode. (3) The charge of the proton transferred increases on it's transition state. The IPT's barrier is linear to the change of the atom's charge for most similar systems. (4) The barrier of HMB's IPT is linear to the change of the H-bond length or hydroxyl O—H bond length. (5) Comparing with PQ, with only one IPT mode, the IPT and the resonance mode of HMB is still similar to PQ, which is the basis of HMB's photosensitization.

Keywords hypomycin B (HMB), perylenequinonoid photosensitizer (PQP), intramolecular proton transfer (IPT), resonance theory, quantum chemistry calculation

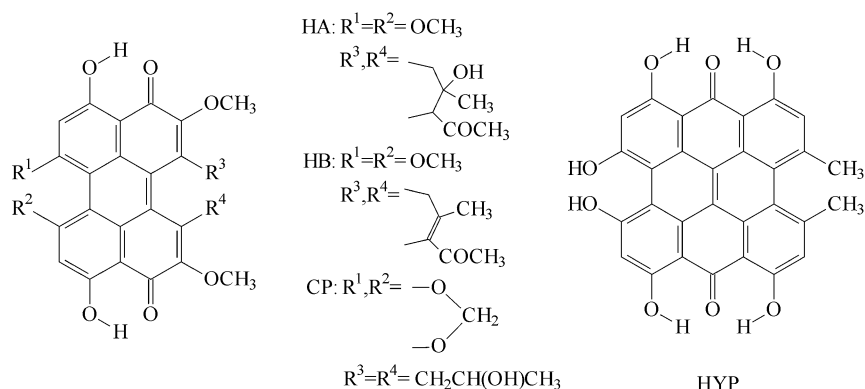
* E-mail: dchen@sdnu.edu.cn

Received June 17, 2001; revised September 10, 2001; accepted October 29, 2001.

国家自然科学基金(No. 20173034)和山东省自然科学基金(Nos. Q98D01133, Q99B06)资助项目.

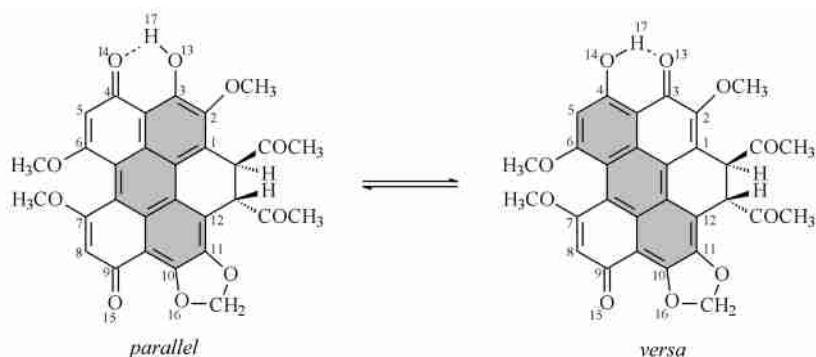
花醌类光敏剂(Perylenequinonoid photosensitizer, 简称 PQP), 包括竹红菌甲素(Hypocrellin A, 简称 HA)、竹红菌乙素(Hypocrellin B, 简称 HB)、尾孢素(Cercosporin, 简称 CP)、金丝桃蒽酮(Hypericin, 简称 HYP)等(结构式见图式1), 由于有较高的单线态氧量子产率和良好的生物活性, 有望成为新一代光疗药物用于肿瘤和爱滋病的治疗, 因此近年来研究日渐增多^[1~6]. PQP 的共同特点是它们都以4,9-二羟基-3,10-花醌(简称 PQ)为母体, 分子中至少有两个处于羰基邻位的羟基, 可以在二者之间形成分子内氢键^[1,7]. 研究证明, 羟基质子可以在羟基和醌羰基之间快速地发生分子内质子传递(intramolecular

proton transfer, 简称 IPT,) 反应^[8~11], 并且传递模式较多, 如 HYP 有四个质子可以传递^[1]. 由于 $S_1 \rightarrow T_1$ 系间窜跃是非辐射弛豫过程, 需要分子内各原子振动的耦合才可高效率地进行, 因此 PQP 的 IPT 特性使这一弛豫途径相对于辐射弛豫途径大大增强, 结果使 PQP 的三重态量子效率非常高, 一般在 0.8 左右^[4,12]. 众所周知, 大多数光敏反应在三重态进行, 所以 PQP 的 IPT 过程对保持其光敏活性具有至关重要的影响, 是 PQP 保持光敏活性的根源, 同时, 质子传递也参与了整个分子的共振, 使体系的能量降低^[13].



图式 1 花醌类光敏剂的结构

Scheme 1 The structure of PQP



图式 2 菌生素的分子内质子传递

Scheme 2 The IPT in Hypomycin B

The shadow part is the resonance region, which has great influence on the energy of the molecule system

PQP 复杂的 IPT 模式也带来了实验和光谱解析上的困难, 如 HA 和 HYP 的结构类似, 它们的 IPT 应该是相同或相似的, 但是实际情况恰恰相反: 二者无论 IPT 特性还是光敏机制都有本质的区别^[1,10,11,14,15]. 这些现象通过实验很难给出解释, 甚至对哪一个质子发生了传递都没有明确的结论. 在这个问题上, 量子化学理论计算具有十分明显的优

势, 弄清质子传递的模式将有助于对 PQP 光敏机制的理解^[16].

同时, PQP 复杂的 IPT 模式给我们提出了一个问题: 如果分子中只有一个质子可以传递, PQP 的光敏活性会怎样? 最近发现了一种新型的花醌类化合物——菌寄生菌素 B^[17,18] (Hypomycin B, 简称菌生素 HMB, 如图式 2). 该化合物具有十分高的光敏活

性,可以光敏产生 $^1\text{O}_2$, $\text{O}_2^{\cdot -}$ 等活性氧^[19].但和其它PQP相比,HMB只有一个分子内氢键,IPT模式相对简单,是研究PQP IPT反应和光敏机制的理想模型.目前,对于HMB尚无更深入的研究报道,更无理论计算的结果.本文利用半经验AM1方法和从头算Hartree-Fock自洽场方法,对HMB的IPT进行了量子化学计算研究,对于深入理解PQP的光敏机制具有十分重要的意义.

1 计算方法

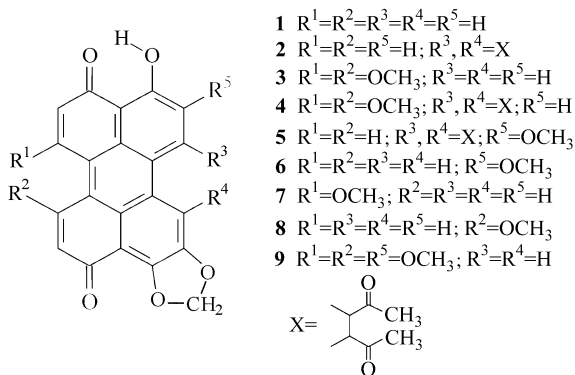
首先用PCMODEL软件包中的分子力学程序

MMX^[20]优化HMB及模型化合物的各种可能构型,得到它们的能量最低点,以此作为初始的结构参数,用Gaussian 94^[21]程序中的AM1半经验方法和HF/6-31G^{*}方法进行结构优化和能量计算.为了节省机时,我们采用了在AM1优化结构的基础上用HF/6-31G^{*}计算单点能,这种用半经验方法或小基组优化结构用大基组计算单点能的方法已经被广泛采用,表1列出了用几种不同方法对1计算的结果,可以看出这样计算所得的势垒和顺反能差很接近HF/6-31G^{*}的结果,说明这种方法是可行的.需要注意的是零点能采用了AM1计算的结果,零点能校正系数采用0.947^[22],其它方法的零点能未加校正.

表1 各种方法对1计算的结果比较 (kJ/mol)

Table 1 Comparison of the calculation result of compound 1 with different methods

Methods	Barrier (<i>para.</i>)	Energy difference between the two isomers	Barrier (<i>vers.</i>)
HF/6-31G [*] (include ZPE)	29.5264	15.5088	14.0175
AM1 (include ZPE)	73.6040	12.5742	61.0298
3-21G [*] (include ZPE)	72.1750	17.4281	54.7469
AM1//HF/6-31G [*]	48.6734	15.6782	32.9952
AM1//HF/6-31G [*] + ZPE _{AM1}	36.5101	15.4793	21.0309



图式3 HMB系列模型化合物的结构

Scheme 3 The structure of the series model compounds

HMB分子较大并且具有多个侧链、侧环,由于分子平面扭曲、羟基、甲氧基的伸展旋转势垒较多,要得到它整个势能面的最低点是十分困难的.为了尽量接近分子的最优构象,在优化分子结构的时候我们采用了两种方法:一是采用逐步增加侧链的办

法,共设计了9个模型化合物(如图式3),并求得了它们IPT反应的过渡态,观察各侧链对HMB的分子结构、IPT势垒、质子电荷的影响,并将结果作了较详细的分析对比.二是对每一种模型化合物均考虑了多种侧链、侧环的伸展方向,进行了多次全结构优化,对同一模型化合物取其最低能量的构象.

2 结果与讨论

2.1 HMB系列模型化合物的结构

HMB系列模型化合物是多环共轭结构,它们的母体1没有侧链,分子的结构骨架是平面的;但随着侧链的增加,特别是由于1,12位侧环的张力以及6,7位甲氧基之间的排斥,除了1以外都有了不同程度的扭曲,以HMB为例,C(6),C(7)和C(1),C(12)相对于整个分子长轴的张角分别为20.1°和11.7°,这和其他PQP类似^[9,23].

在稳定态,对于所有的化合物,O(13)和O(14)

的距离在 2.72 ~ 2.73 Å 之间, IPT 过程处于绝热极限, 隧道效应可以忽略, IPT 速率将主要由势垒高低决定. 羟基 O—H 键长在 0.973 ~ 0.975 Å 之间, 羰基氧和羟基氢之间形成的氢键键长在 1.93 ~ 1.95 Å 之间, 比一般的氢键键长短, 可见 HMB 分子中存在强的氢键.

H(17) 可以在 O(13) 和 O(14) 之间传递, 使 HMB 系列化合物均可形成两种互变异构体: 一种是两端的羰基同在一侧的情况, 我们称为顺式 (*para.*); 另一种是羰基不在同一侧的情况, 我们称为反式 (*vers.*), 如图式 2 所示.

无论那一种化合物, 过渡态时 H(17) 与 O(14) 的距离 (1.45 ~ 1.6 Å) 都明显比它与 O(13) (1.2 ~ 1.3 Å) 的距离要长. 这说明侧链对 IPT 的影响较小, IPT 主要受顺反结构或者说受处于共轭环另一端的 9, 10 位的影响, 这个结论也可以从下面的能量分析中得到.

2.2 能量和势垒

HMB 模型化合物 1 ~ 9 的能量和 IPT 的势垒列于表 2. HMB 系列模型化合物的势垒为 33.40 ~ 41.69 kJ/mol (顺式)、15.99 ~ 24.77 kJ/mol (反式), 和其它 PQP 的 IPT 势垒相差不大^[24]. 这一势垒低于一般化学反应的活化能 (85 ~ 250 kJ/mol), 在常温下即可快速地进行, 使 HMB 异构化. 众所周知, 酚羟基在激发态酸性增强, 醌羰基的碱性增强, 激发态的 IPT 反应将更容易进行, 快速的 IPT 可使溶液的酸性增强, 很多 PQP 的实验结果证明了这一点^[1, 3]. 由表 2 还可以看出, 所有的模型化合物均是顺式结构的能量低于反式结构的能量, 顺式结构和反式结构的能量差在 11.31 ~ 23.71 kJ/mol 之间, 所以虽然 IPT 快速地进行, 顺式结构仍将是优势构型. 对于同一模型化合物, 顺式发生 IPT 的势垒要高于反式的势垒. HMB 的能量和 IPT 的势垒主要受顺反构象的影响, 侧链对 HMB 模型化合物 IPT 势垒的影响较小, 这和对 PQ 的计算结果相同^[18].

为什么侧链、侧环距离发生 IPT 的羟基和羰基较近, 其对 IPT 的影响反而不如处于共轭环另一端 9, 10 位取代基团的影响大? 从共振论的观点可以对其解释如下: 当一个分子、离子、自由基按照价键理论可以写出两个以上的经典结构式时, 这些结构式成为参加共振的一员, 称之为共振极限式. 分子的实际结构是多个共振极限式的平均, 共振可以降低分子的能量, 称为共振能. 共振极限式越多的同分异构体共振能越大, 其相对能量越低. 分析 HMB 的结构可以得出以下结论: 侧位环、链都以单键与花醌环

相连, 这些位置的取代虽然部分影响分子中的电荷布居, 但不会影响花醌环的共振模式, 它们对能量的影响较小; 而两个羰基以双键与花醌环相连, 锁定了一部分结构, 使共振不是发生在所有五个共轭环上, 当发生 IPT 的时候, 3 位和 4 位的羟基和羰基互换, HMB 花醌环的共振模式发生了改变. HMB 顺式和反式的共振部分如图式 2 中的阴影部分所示, 可以推出顺式结构的共振模式有 5 个, 反式结构有 4 个, 顺式结构的共振式相对较多所以能量相对较低. 由于同样的原因, 我们可以推测具有同样振动模式的 PQ, HA, HB 基态时也会倾向于单键在同一侧. 事实上, 对 PQ 的计算 (见下) 证实了这一推论. 最近 Getman 等人将共振论的观点应用到 HYP 的异构体的能量比较, 并将共振论得出的键级用于 HYP 的结构预测^[25], 结果同理论计算结果基本相符.

表 2 HMB 系列化合物质子传递反应的势垒 (kJ/mol)

Table 2 The IPT's barriers of the HMB series compounds

	Barrier (<i>para.</i>)	Energy difference between the two isomers	Barrier (<i>vers.</i>)
1	36.5101	15.4793	21.0309
2	37.7889	13.0189	24.7699
3	41.4572	23.7078	17.7494
4	41.6898	20.0342	21.6556
5	33.3971	13.3422	20.0548
6	35.5107	11.3125	24.1982
7	35.1960	19.2068	15.9892
8	36.4356	15.6814	20.7542
9	40.3495	18.7031	21.6464
HMB	37.9819	17.9639	20.0180

虽然侧链对 HMB 的能量和 IPT 势垒的影响较小, 但是侧链对化合物的溶解性等性质有决定性的影响, 进而影响化合物的光敏生物活性, 其重要性也不可忽略.

2.3 模型化合物的势垒与 H(17) 的电荷变化等的关系

物质的性质是由结构决定的, 我们也考虑了 H(17) 电荷变化、H(17) 的位移、O(13) — O(14) 距离及其变化对 HMB IPT 势垒的影响.

表 3 列出了 H(17) 在质子传递前后的电荷变化. 在质子传递的过渡态, 与反应物相比 H(17) 的电荷增加了, 羟基氧的负电荷增加、羰基氧的负电荷减小. H(17) 的电荷增加了约 30%, 此结果同其它 PQP 类似^[26], 说明此类质子传递要经过一个电荷分离的过程.

表 3 质子传递反应过程中的电荷变化

Table 3 The changes of H(17)'s charge in the process of IPT

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	HMB
para.	0.4078	0.4086	0.4063	0.4071	0.4120	0.4084	0.4067	0.4072	0.4066	0.4111
vers.	0.4112	0.4113	0.4116	0.4121	0.4110	0.4110	0.4125	0.4101	0.4116	0.4129
TS	0.5364	0.5374	0.5347	0.5357	0.5388	0.5382	0.5349	0.5358	0.5365	0.5371

表 4 质子传递反应过程中的结构变化 (Å)

Table 4 The changes of the molecules' structures in the process of IPT

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	HMB
para.	O(13)—O(14)	0.359	0.360	0.365	0.364	0.351	0.359	0.361	0.362	0.365	0.358
	O(13)—H(17)	0.282	0.282	0.285	0.285	0.275	0.271	0.282	0.283	0.274	0.278
	O(14)—H(17)	0.722	0.725	0.732	0.733	0.706	0.710	0.727	0.726	0.721	0.713
vers.	O(13)—O(14)	0.354	0.359	0.353	0.353	0.359	0.357	0.348	0.358	0.354	0.354
	O(13)—H(17)	0.684	0.692	0.676	0.680	0.699	0.699	0.673	0.687	0.690	0.680
	O(14)—H(17)	0.247	0.249	0.242	0.244	0.251	0.257	0.242	0.245	0.252	0.245

据此以及其它几个 IPT 体系 (a~f) 的同样方法计算所得的结果,我们做出质子传递势垒和电荷变化关系趋势图(图 1),由图可以看出质子传递反应的势垒是随着质子传递过程中电荷变化增加而升高的.我们对所得数据进行了线性拟合,得到如下公式:

$$E_{IPT} = 3643.91 \quad - \quad 432.55$$
$$R = 0.8829, SD = 5.574$$

(1)

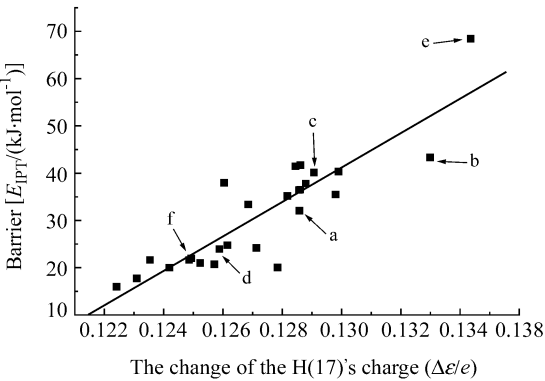


图 1 质子传递的势垒和氢原子电荷变化的关系

Figure 1 The barrier of the series model compounds' IPT is linear with the change of the H(17)'s charge
a— $\text{HPO}^{[13]}$, b—malonaldehyde^[27], c—para. PQ^[24], d—vers. PQ^[24],
e—para. naphthazarin^[28], f—vers. naphthazarin^[28]

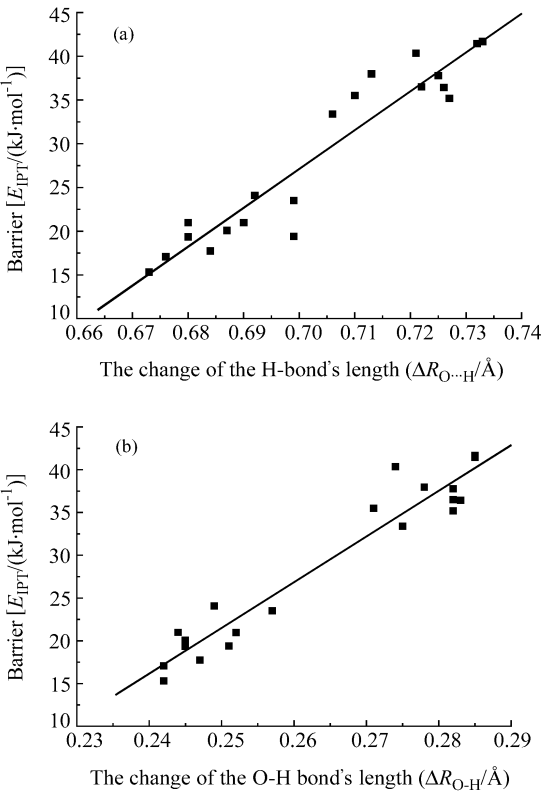


图 2 HMB 系列化合物的势垒和氢键键长变化的关系

Figure 2 The barrier of the series compounds' IPT is linear with the change of the H-bond's length

质子传递是质子发生迁移的过程,在这个过程中,氧氢键伸长,氢键缩短.表4给出了质子传递至过渡态时, O(13) —H(17) —O(14) 的结构变化,研究结果显示:势垒大小与 O(13) —O(14) 之间的距离及其变化没有明显的关系,而与氢键伸长的大小、氧氢键缩短的大小有较好的线性关系,图2是几种模型化合物势垒和 HMB 质子传递过程中氢键、羟基氧氢键键长变化关系的趋势图,线性拟合的结果如下:

势垒与氢键键长变化的关系

$$E_{\text{IPT}} = 445.25 R_{\text{O} \cdots \text{H}} - 284.60 \quad (2)$$

$$R = 0.9485, SD = 3.094$$

势垒与氧氢键键长变化的关系

$$E_{\text{IPT}} = 532.57 R_{\text{O}-\text{H}} - 111.61 \quad (3)$$

$$R = 0.9657, SD = 2.535$$

2.4 化合物 1 和 PQ 的比较

由以上讨论可以知道, HMB 系列化合物的 IPT 势垒受侧链的影响较小.由于 HMB 只有一个分子内氢键,对 1 和 PQ 进行比较,考察锁定一端 IPT 对另一端 IPT 乃至 HA 的光敏活性的影响是十分有意义的. 1 和 PQ 的结构类似,共振模式相同,而且它们分别是竹红菌素和 HMB 的活性中心.表5给出了它们的计算结果,二者 IPT 势垒仅相差 3 kJ/mol,至于 H(17) 的电荷、分子结构等性质, PQ 和 1 也相差甚微.我们认为:虽然 HMB 中一端的 IPT 被锁定了,但是分子的共振模式仍和 PQ 相同.相同的共振模式和相似的质子传递使 HMB 和 HA, HB 等光敏剂有相似的光敏活性.同时,这一结果也说明 PQP 分子中上下两个 IPT 是独立的.以前的研究表明 PQ 的 IPT 有一定的协同性^[8],这可能是由于当其中一个质子发生传递后,整个分子的共振模式就发生了变化,使另一个质子传递势垒有了相应改变.

表 5 1 和 PQ 的 IPT 的比较 (AMI HF/6-31 G⁺⁺ + ZPE_{AMI})

Table 5 Comparison of the IPT of compound 1 and PQ

	Compound 1			PQ		
	<i>para.</i>	<i>vers.</i>	TS	<i>para.</i>	<i>vers.</i>	TS
Barriers (kJ/mol)	36.5101	21.0309	-	40.1524	23.9736	-
Charge (e)	0.4078	0.4112	0.5364	0.4079	0.4111	0.5370
O(13) —O(14) (Å)	2.727	2.722	2.368	2.727	2.724	2.369
Length of H bond (Å)	1.944	1.939	1.222	1.943	1.942	1.222
Length of hydroxyl bond (Å)	0.973	0.975	1.255	0.973	0.975	1.255

3 结论

本文首次用量子化学方法计算研究了天然真菌提取物菌生素及其 9 种模型化合物 IPT 的机理,计算得到了反应的势垒,并考察了侧链及质子电荷对势垒的影响.结果发现 HMB 顺式构型的能量比反式构型低 17.96 kJ/mol,顺式和反式构型的 IPT 势垒分别为 37.98 kJ/mol 和 20.02 kJ/mol,均低于一般化学反应的势垒,表明在常温下 HMB 就存在快速的 IPT 过程.侧链对 HMB 的 IPT 势垒影响较小,在 +3.71 kJ/mol 至 -4.58 kJ/mol 之间. IPT 过程中质子的电荷变化与势垒服从关系: $E_{\text{IPT}} = 3643.91 - 432.55$, 这一关系可以推广到其它相似的 IPT 体系.

PQP 具有广阔的应用前景^[1],同时它们也是研究 IPT 反应的良好模型^[1,11], HMB 分子内只有一个

氢键,模型更加简单,是研究 PQP 光敏机制和 IPT 反应不可多得的实验对象.由于 HMB 可由生物发酵方法制得,原料易得,同其它 PQP 相比有更大的经济意义和实用价值.而理论计算有实验不可替代的优越性,可很好地解释和指导实验.我们将继续用更高基组的从头算方法对该类体系进行更深入的研究,并考虑其激发态和包含溶剂效应时的情况.

References

- Zhang, H.-Y.; Zhang, Z.-Y. *Adv. Free Radic. Life Sci.* **1999**, 7, 41 (in Chinese).
(张红雨, 张志义, 自由基生命科学进展, **1999**, 7, 41.)
- Jiang, L.-J.; He, Y.-Y. *Chin. Sci. Bull.* **2000**, 45, 2019 (in Chinese).

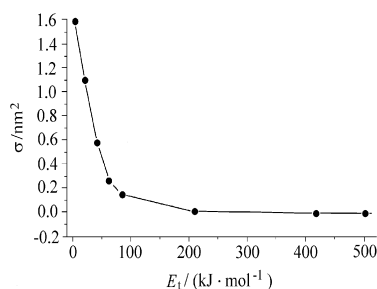
- (蒋丽金, 何玉英, 科学通报, **2000**, 45, 2019.)
- 3 Kraus, G. A.; Zhang, W.-J.; Fehr, M. J.; Petrich, J. W.; Wannemuehler, Y.; Carpenter, S. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 523.
- 4 Diwu, Z.; Lown, J. W. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **1992**, 64, 273.
- 5 Falk, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3116.
- 6 Diwu, Z.; Lown, J. W. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **1992**, 69, 191.
- 7 Zhang, H.-Y. *Acta Chim. Sinica* **1999**, 57(6), 667 (in Chinese).
(张红雨, 化学学报, **1999**, 57(6), 667.)
- 8 Zhang, H.-Y.; Zhang, Z.-Y. *Sci. China, Ser. B* **1998**, 28, 91 (in Chinese).
(张红雨, 张志义, 中国科学 (B 辑), **1998**, 28, 91.)
- 9 Das, K.; Ashby, K. D.; Wen, J.; Petrich, J. W. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 1581.
- 10 English, D. S.; Das, K.; Ashby, K. D.; Park, J.; Petrich, J. W.; Castner, E. W., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11585.
- 11 Das, K.; English, D. S.; Petrich, J. W. *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 3241.
- 12 Weng, M.; Zhang, M.-H.; Wang, W.-Q.; Shen, T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, 93, 3491.
- 13 Kong, D.-X.; Chen, D.-Z.; Zhang, H.-Y. *Chin. J. Struct. Chem.* **2000**, 19, 449 (in Chinese).
(孔德信, 陈德展, 张红雨, 结构化学, **2000**, 19, 449.)
- 14 Das, K.; English, D. S.; Fehr, M. J.; Smirnov, A. V.; Petrich, J. W. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 18275.
- 15 Fehr, M. J.; Carpenter, S. L.; Wannermuehler, Y.; Petrich, J. W. *Biochemistry* **1995**, 34, 15845.
- 16 English, D. S.; Das, K.; Zenner, J. M.; Zhang, W.; Kraus, G. A.; Larock, R. C.; Petrich, J. W. *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 3235.
- 17 Liu, W.-Z.; Chen, Y.-T.; Li, C.; Lin, N.-Y.; Li, W.-L.; Xie, J.-L. *J. Yunnan Univ. (Nat. Sci. Edn.)* **2000**, 22, 389 (in Chinese).
(刘为忠, 陈远腾, 李 聪, 林南英, 李维莉, 谢金伦, 云南大学学报(自然科学版), **2000**, 22, 389)
- 18 Liu, W.-Z.; Ma, L.-Y.; Li, C.; Chen, Y.-T.; Xie, J.-L. *Acta Pharm. Sinica* **2001**, 36, 313 (in Chinese).
(刘为忠, 马丽英, 李 聪, 陈远腾, 谢金伦, 药学学报, **2001**, 36, 313.)
- 19 Zhang, H.-Y.; Liu, W.; Liu, W.-Z.; Xie, J.-L. *Photochem. Photobiol.* **2001**, 74, 191.
- 20 Gajewski, J. J.; Gilbert, K. E.; McKelvey, J. *Adv. Mol. Model.* **1990**, 2, 65.
- 21 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T. A.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 94*, Revision E.1, Gaussian Inc, Pittsburgh, PA, **1995**.
- 22 Wright, J. S.; Carpenter, D. J.; McKay, D. J.; Ingold, K. U. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4245.
- 23 Freeman, D.; Frolov, F.; Kapinus, E.; Lavie, D.; Lavie, G.; Meruelo, D.; Mazur, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 7, 891.
- 24 Wang, D.-P. *M. S. Thesis*, Shandong Normal University, Jinan, **2001** (in Chinese).
(王道平, 硕士学位论文, 山东师范大学, 济南, **2001**.)
- 25 Gutman, I.; Markovic, Z.; Marjanovic, L. *Indian J. Chem.* **1998**, 37A, 856, and references cited therein.
- 26 Zhang, H.-Y. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **1999**, 126, 27.
- 27 Carrington, T. Jr.; Miller, W. H. *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4364.
- 28 de la Vega, J. R.; Busch, J. H.; Schauble, J. H.; Kunze, K. L.; Haggert, B. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3295.

(A0106178 SHEN, H.; DONG, H. Z.)

Study on Molecular Reaction Dynamics for PuCO System

LI, Quan; WANG, Hong Yan; JIANG, Gang;
ZHU Zheng-He

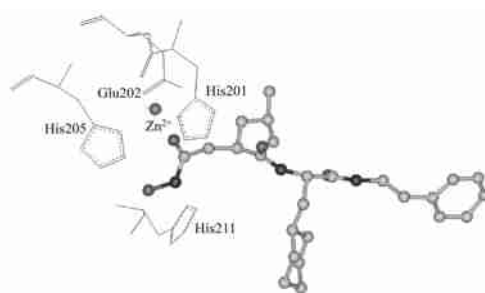
Acta Chimica Sinica **2002**, 60(2), 215



The results for the collision process indicate that the main channel is the complexing reaction with no threshold energy for the collision $\text{Pu}(^7\text{F}_g) + \text{CO}(0,0)$ and the exchange reaction $\text{O}(^3\text{P}_g) + \text{PuC}(0,0) \longrightarrow \text{Pu}(^7\text{F}_g) + \text{CO}(X^1 +)$ with no threshold energy for the collision $\text{O}(^3\text{P}_g) + \text{PuC}(0,0)$. The reactive cross section will decrease with increase of relative kinetic energy.

Binding Free Energy Calculations for MMP2-Hydroxamate Complexes

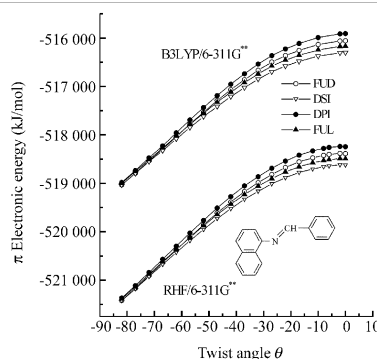
HOU, Ting-Jun; ZHANG, Wei; XU, Xiao-Jie
Acta Chimica Sinica **2002**, 60(2), 221



The absolute binding affinities of a series of hydroxamate inhibitors with MMP-2 were evaluated by molecular dynamics (MD) simulations with a linear response approach. During MD simulations, a nonbonded model for the catalytic zinc center was used to represent the interactions between zinc center and enzyme/inhibitor. The best model yields an average error of 2.38 kJ/mol for the eight binding affinities of hydroxamates.

The Conformation of N-(phenylmethylene)-2-Naphthaleneamine-Like Species and the Driving Force for Distorting Geometry

GUO, Yan-Shen; YU, Zhong-Heng; JIN, Xiang-Lin
Acta Chimica Sinica **2002**, 60(2), 228

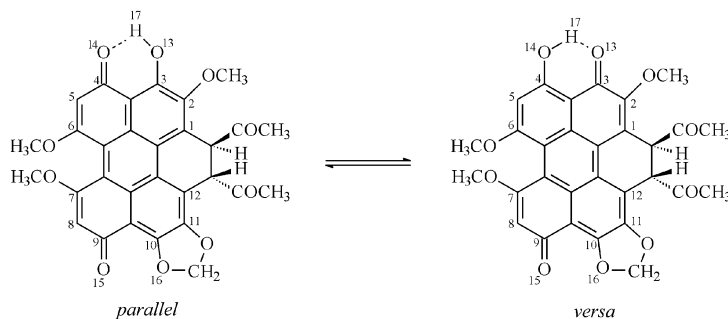


The system in the geometry with $\theta = 0^\circ$ is most destabilized no matter whether it is delocalized or not, and the system always prefers a twisted geometry.

Quantum Chemistry Calculation Research on Hypomycin B's Intramolecular Proton Transfer on Ground State

CHEN, De-Zhan; KONG, De-Xin; ZHANG, Hong-Yu

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(2), 234



Quantum chemistry calculation on hypomycin B's intramolecular proton transfer, a novel perylenequinonoid pigment with only one intramolecular hydrogen bond.