

# 肌红蛋白中血红素和 O<sub>2</sub>、CO、NO 小分子的配位键机理研究 及其结合自由能的计算

刘洋, 熊振海, 李晓锋, 孙淮\*

(上海交通大学化学化工学院, 上海, 200240, huaisun@sjtu.edu.cn)

**摘要:** 我们应用密度泛函理论对铁卟啉与氧分子, 一氧化碳, 一氧化氮以及咪唑形成的配合物进行了研究。考察了计算方法和基组对配合物分子结构和成键能的影响。得到的配合物优化结构与实验晶体结构符合地很好。

通过分析配合物的分子轨道以及配合物成键前后电荷的变化, 我们得出铁卟啉与氧分子, 一氧化碳, 一氧化氮的成键机理以及咪唑对配合物成键的影响。一氧化碳分子与铁卟啉的成键机理为  $\sigma$  供电子: 电子从一氧化碳分子的  $5\sigma$  轨道向 Fe 原子的  $Dz^2$  轨道转移, 如图 1 所示;  $\pi$  反馈电子: 电子从铁原子的  $Dxz$ ,  $Dyz$  轨道向一氧化碳分子  $\pi^*$  轨道转移, 如图 2 所示。氧分子和一氧化氮分子的成键机理类似, 为  $\sigma$  供电子: 电子从氧分子垂直于铁卟啉面的  $\pi^*$  轨道向 Fe 原子的  $Dx^2-y^2$ ,  $Dz^2$  轨道转移, 如图 3 所示;  $\pi$  反馈电子: 电子从铁原子的  $Dxz$  或  $Dyz$  轨道向氧分子平行于铁卟啉面的  $\pi$  轨道转移, 如图 4 所示。咪唑通过氮原子上的孤对电子与铁原子配合, 与双原子分子的  $\sigma$  键形成竞争。

通过对铁卟啉-一氧化碳配合物及其衍生物振动频率的分析, 我们得到了 Fe-CO 键和 C-O 键振动频率的负相关关系, 如图 5 所示, 与实验结果一致。结合成键机理和电荷分析, 我们得出结论这种负相关关系是由于电子的  $\pi$  反馈作用。

通过分子动力学模拟和自由能计算, 我们得到相对于一氧化碳肌红蛋白有利于氧分子结合的自由能大小是 10.2KJ/mol, 与实验结果符合的很好。通过分析我们认为空间位阻和氢键作用都有利于氧分子与血红素的配合。结合在真空中计算出的血红素与一氧化碳、氧分子结合自由能的差 (-81.8KJ/mol) 我们得出肌红蛋白与一氧化碳、氧分子结合自由能的差值为 (-71.6KJ/mol)。

**关键词:** 密度泛函; 分子结构; 成键机理; 频率负相关; 自由能

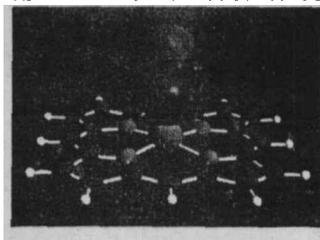


Figure 1.  $\sigma$  Donation of FePCO

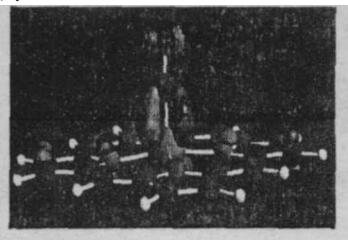


Figure 2.  $\pi$  Back-Donation of FePCO

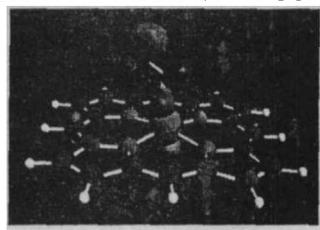


Figure 3.  $\sigma$  Donation of FePO<sub>2</sub>

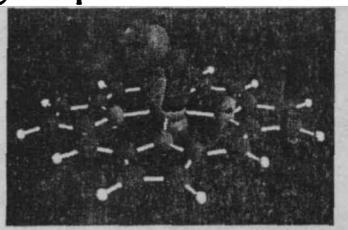


Figure 4.  $\pi$  Back-Donation of FePO<sub>2</sub>

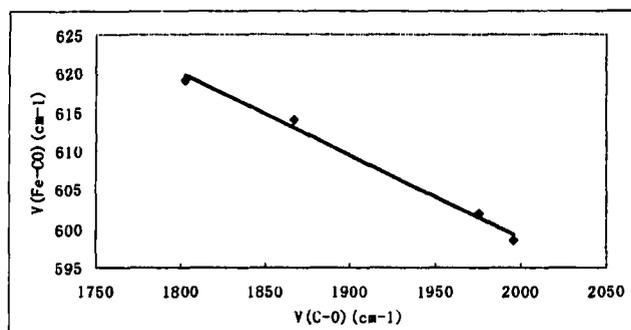


Figure 5. Negative Correlation between Fe-CO and C-O Vibrational Frequencies

参考文献:

1. Carme R.; Karel K.; Jürg H.; Pietro B.; Michele P. *J. Phys. Chem. A*, 1997, 101, 8914
2. Kathleen M. V.; Pawel M. K.; Marek Z. Z.; Thomas G. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 9915.
3. Marco A. L.; Peter A. K. *Protein Science* 1993, 2, 1975.

## Bonding Mechanism of Heme Complexes

Yang Liu, Zhenhai Xiong, Xiaofeng Li, Huai Sun

School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, 200240, Shanghai

**Abstract:** We have studied complexes of iron-porphyrin with O<sub>2</sub>, CO, NO and imidazole by using density functional theory calculations. First, our optimized structures agree well with crystallographic data<sup>[1]</sup>. Second, we find out bonding mechanisms of iron-porphyrin complexes with O<sub>2</sub>, CO, NO and effect of imidazole on them. Imidazole binds iron-porphyrin with its lone electron pair and it will compete with  $\sigma$  bond between diatomic ligand and iron-porphyrin. Third, we find out there is a negative correlation between Fe-CO and C-O vibrational frequencies, which agrees well with experiment<sup>[2]</sup>, and believe this phenomenon is due to electron p Back-Donation according to the charge analysis and bonding mechanism of iron-porphyrin with CO.

Besides, by using molecular dynamic simulation and free energy calculation, we find out myoglobin is in favor of O<sub>2</sub> binding with Heme by 10.2KJ/mol relative to CO, which is similar with experimental results<sup>[3]</sup>. We believe that both space repulsion and hydrogen bond are in favor of O<sub>2</sub> binding with Heme. And we get the result of free energy difference between CO and O<sub>2</sub> binding with myoglobin is -71.6KJ/mol.

**Keywords:** density functional theory calculations; molecular structure; bonding mechanisms free energy