

α -丙氨酸限域在不同尺寸的扶手型单臂碳纳米管内的手性转变机制

——基于氨基做质子转移桥梁*

李晓萍¹, 闫红彦², 梅泽民¹, 王佐成³

- (1. 白城师范学院化学学院, 吉林 白城 137000;
2. 白城师范学院计算机科学学院, 吉林 白城 137000;
3. 白城师范学院物理学院, 吉林 白城 137000)

摘要: 采用量子力学与分子力学组合的方法, 在 ONIOM (MP2/6-311++G(3df,3pd):UFF)//ONIOM (B3LYP/6-31+G(d,p):UFF) 理论水平, 研究了不同尺寸的扶手型单壁碳纳米管内, α -丙氨酸基于氨基做质子转移桥梁实现手性转变的反应机理. 反应通道研究发现: 在不同尺寸的扶手型 SWCNT 内, 手性转变反应均有 a 和 b 两个通道, a 通道是手性 C 上的质子转移只以氨基上的 N 为桥; b 通道是手性 C 的质子转移以羰基 O 和氨基 N 顺次为桥. 势能面计算表明: SWCNT 的孔径越小, 反应能垒越低; 在 SWCNT (5, 5) 内, a 通道最高能垒为 198.7 kJ·mol⁻¹, 比单体在此通道的最高能垒 266.1 kJ·mol⁻¹ 明显降低, b 通道最高能垒为 285.0 kJ·mol⁻¹, 比单体在此通道的最高能垒 326.6 kJ·mol⁻¹ 也有明显的降低. 结果表明: 生命体内 α -丙氨酸在纳米生物通道的手性转变过程主要是以氨基为质子转移桥梁实现; 较小尺寸的纳米管反应器对 α -丙氨酸手性转变反应的限域催化作用明显.

关键词: 手性转变; α -丙氨酸; 碳纳米管; 密度泛函理论; ONIOM 方法; 微扰论; 过渡态

中图分类号: O641.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2016) 03-0122-09

The chiral transition mechanism of α -Ala confined in the different sizes of armchair SWCNT

——Based on using amino as the proton transfer bridge

LI Xiaoping¹, YAN Hongyan², MEI Zeming¹, WANG Zuocheng³

- (1. Chemistry Department, Baicheng Normal College, Baicheng 137000, China;
2. Computer Science Department, Baicheng Normal College, Baicheng 137000, China;
3. Physics Department, Baicheng Normal College, Baicheng 137000, China)

Abstract: The reaction mechanism of α -Ala chiral transition confined in different sizes of armchair SWCNT, which achieved based on using amino as the proton transfer bridge, was studied using the combined method of quantum mechanics and molecular mechanics at ONIOM (MP2/6-311++G(3df,3pd):UFF)//ONIOM (B3LYP/6-31+G(d,p):UFF). The result of reaction channel analysis showed that armchair SWCNT two channels a and b in different sizes were both found in the chiral transition reaction. Moreover, the amino N was used as a transfer bridge of the proton in the chiral carbon in the channel a, and that in the channel b the carbonyl O and amino N were successively used as a transfer bridge of the proton in the chiral carbon. The calculation of potential energy surface showed that the smaller the

* 收稿日期: 2015-12-29

基金项目: 吉林省科技发展计划资助项目 (20130101131JC)

作者简介: 李晓萍 (1962 年生), 女; 研究方向: 物理化学; 通讯作者: 梅泽民, 王佐成; E-mail: Zeminmei@163.com, wangzcl88@163.com

pore size of SWCNT, the lower the reaction energy barrier. In SWCNT (5, 5), the highest energy barrier (198.7 kJ · mol⁻¹) was obviously lower than that (266.1 kJ · mol⁻¹) of the single in channel a, and the highest energy barrier (285.0 kJ · mol⁻¹) in channel b was significantly lower than that (326.6 kJ · mol⁻¹) of the single. The result implied that the chiral transformation of α -Ala in the biological channels was mainly achieved by using amino as the proton transfer bridge, and that for the chiral transition of α -Ala, the confinement effect of the smaller size of nanotubes reactor in catalysis was more obvious.

Key words: chiral transition; α -Ala; CNT; DFT; our own *N*-layered integrated molecular orbital + molecular mechanics methods; perturbation theory; transition state

α -丙氨酸 (α -Ala) 是一种手性氨基酸, 其左旋体对预防肾结石、协助葡萄糖代谢、缓和低血糖等有重要作用, 右旋体有抑菌和保湿作用。由于光学纯 α -Ala 的重要作用, 人们对它进行了广泛而深入的研究。文献 [1-3] 的研究, 得到了 α -Ala 手性对映体的最优几何构型、电荷分布、红外振动谱和振动圆二色谱 (VCD); 文献 [4-5] 的研究表明, 生命体内有微量的丙氨酸左旋体经过异构化成为右旋体, 但没有给出其手性转变机理。

文献 [6-8] 的研究发现: 孤立条件下, α -Ala 的手性转变可以在四个通道实现, 第一通道是手性碳上的 H 只以氨基的 N 为桥梁进行迁移; 第二通道是手性碳上的 H 依次以羰基的 O 和氨基的 N 为桥梁进行迁移; 第三通道是先实现羧基内的 H 转移, 羟基的 H 转移到羰基, 而后手性碳上的 H 再以羰基氧为桥梁迁移; 第四通道是羟基的 H 转移到羰基后, 羰基氧上的 H 向甲基和甲基上的 H 向手性碳协同转移, 实现手性转变。四个通道的最高能垒分别为 266.1、326.6、316.3 和 337.4 kJ · mol⁻¹, 第一通道是单体 α -Ala 实现手性转变的最佳通道。文献 [9-10] 的研究发现: 限域在直径较大的 SWCNT (9, 9) 和 SWBNNT (9, 9) 内的 α -Ala, 手性转变反应有两个通道, 第一通道是手性 C 上的 H 只以羰基 O 为桥梁迁移, 从手性 C 的一侧转移到另一侧实现手性转变, 反应能垒均在 300.0 kJ · mol⁻¹ 以上; 第二通道是先实现羧基内的 H 转移, 羟基的 H 转移到羰基, 而后手性碳上的 H 再以羰基 O 为桥梁迁移实现手性转变, 反应能垒均在 310.0 kJ · mol⁻¹ 以上。文献 [11-12] 的研究发现: α -Ala 限域在不同尺寸和手性的纳米管内, 手性转变反应能垒随管径尺寸的降低而降低; 纳米管手性对氢转移反应能垒的影响很小; 在孔径线度小于 SWCNT (9, 9) 和 SWBNNT (9, 9) 的纳米管内, 只有先在羧基内实现 H 转移后, 手性 C 上的 H 再以羰基 O 为桥迁移, 实现手性转

变的反应通道。羧基内 H 转移和 H 从手性 C 转移到羰基 O 的能垒, 在 SWCNT (5, 5) 内降到 100.1 和 269.7 kJ · mol⁻¹; 在 SWCNT (9, 0) 内, 降到 114.2 和 267.9 kJ · mol⁻¹。文献 [13] 研究了 α -丙氨酸限域在扶椅型 SWBNNT (9, 9) 与水复合环境下, 基于羰基和羧基作 H 转移桥梁的手性转变机理, 研究表明 SWBNNT (9, 9) 与水复合环境, 对 α -Ala 手性转变有较好的催化作用。

人们对 α -Ala 限域在纳米管内, 以羰基和羧基为 H 转移桥梁的手性转变行为进行了大量的研究, 但是, α -Ala 限域在扶椅型单臂碳纳米管内, 以氨基 N 作为 H 转移桥梁的研究却未见报道。

本工作研究了基于氨基 N 作为 H 转移桥梁, α -Ala 限域在不同尺寸扶椅型 SWCNT 内的手性转变机制, 探索到了 α -Ala 限域在扶椅型 SWCNT 内的更具优势的手性转变通道。这对更好地解释 α -Ala 在生命体的纳米生物通道内实现手性转变, 对利用纳米反应器实现对 α -Ala 手性转变的限域催化, 都会提供积极的理论参考。

1 模型与计算方法

采用量子力学与分子力学组合的 ONIOM (Our own *N*-layered integrated molecular orbital + molecular mechanics) 方法^[14], 研究扶椅型 SWCNT 内 α -Ala 基于氨基做质子转移桥梁实现手性转变的过程。将管内的稳定点和过渡态与纳米管形成的包结物体系分为两层来处理: 内层 QM 区为手性转变反应过程中的极小点及过渡态, 采用基于密度泛函理论的 B3LYP 方法^[15], 基组选用 6-31+G (d, p); 外层 MM 区为扶椅型 SWCNT, 采用分子力学 UFF (Universal force field) 力场处理^[16], 优化反应过程的极小点和过渡态^[17-18]。为获得相对精确的势能面, QM 区采用微扰论的 MP2 方法^[19], 在 ONIOM (MP2/6-311++G (3df, 3pd): UFF) 水平, 计算各包结物的单点能。零点能校正后, 绘

制出反应过程的势能面。通过分析过渡态的虚频振动模式和对过渡态进行的 IRC 计算^[20], 对过渡态的连接可靠性进行确认。 α -Ala 限域在 SWCNT (m, n) 形成的包结物记为 α -Ala@SWCNT (m, n), 其余体系的表示法类似。所有计算采用 Gaussian 09 软件包完成^[21]。

2 结果与讨论

在 B3LYP/6-31+G(d,p) 水平, 优化的单体 S 型和 R 型 α -Ala 的几何构型^[3], 见图 1。

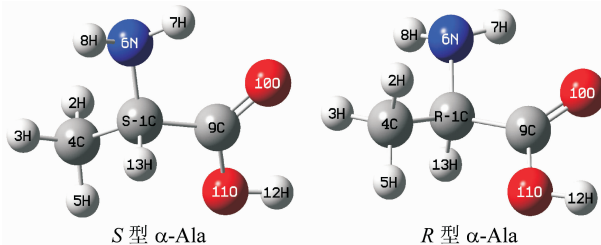


图 1 在 B3LYP/6-31+G(d,p) 水平, S 型与 R 型 α -Ala 分子的几何结构

Fig. 1 Geometries of S and R type α -Ala molecules at the level of B3LYP/6-31+G(d,p)

研究表明: α -Ala 限域在直径小于 SWCNT (5,5) 的纳米管时, α -Ala 分子与纳米管已经是

化学吸附, α -Ala 限域在直径大于 SWCNT (8,8) 的纳米管时, 纳米管的限域效应几乎不存在。因此, 本工作只讨论 α -Ala 限域在 SWCNT [(5,5)、(6,6)、(7,7)、(8,8)] 的情况。研究发现: α -Ala 限域在 SWCNT [(5,5)、(6,6)、(7,7)、(8,8)] 内, 基于氨基做质子转移桥梁实现手性转变的反应通道有两条, 一条是手性碳上的质子转移只以氨基为桥, 称之为 a 通道; 另一条是手性碳的质子转移以羰基和氨基依次为桥称之为 b 通道。下面分别进行讨论。

2.1 限域在扶手椅型 SWCNT [(5,5)、(6,6)、(7,7)、(8,8)] 内的 α -Ala 在 a 通道的手性转变机制

研究表明: 限域在 SWCNT (5,5) 内的 α -Ala 在 a 通道的手性转变历程如图 2 所示。 S @SWCNT (5,5) 为 S 型 α -Ala 被 SWCNT (5,5) 物理吸附, 形成的反应物包结物, 其经氨基上的 H 在纸面里外摆动的过渡态 aTS1@SWCNT (5,5), 氨基的两个 H 从纸面外进入纸面里, 形成中间体 aINT1@SWCNT (5,5), 此时氨基的 N 的外侧具有更多的负电荷, 易于接受质子; aINT1@SWCNT (5,5) 经过渡态 aTS2@SWCNT (5,5), 实现 H 从手性 C 向氨基 N 的迁移, 形成中间体 aINT2@SWCNT (5,5); 经过氨基上纸面里的 H 在纸面

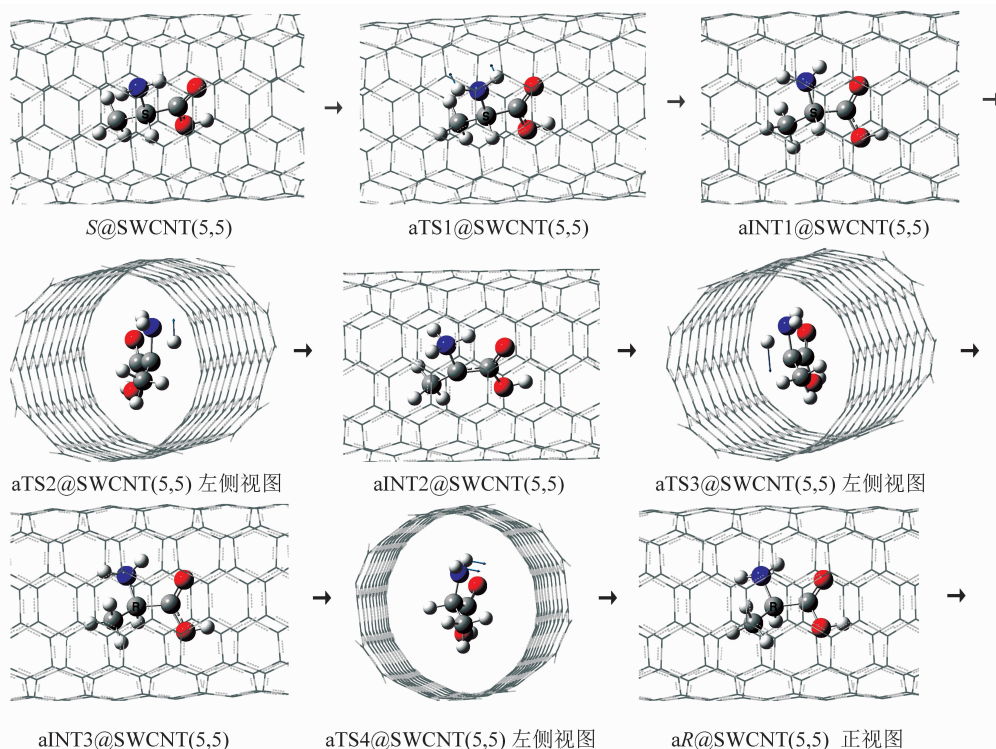


图 2 α -丙氨酸在 SWCNT (5,5) 内 a 通道的手性转变过程

Fig. 2 Chiral transformation process for α -Ala in SWCNT (5,5) of channel a

里向手性 C 迁移的过渡态 aTS3@SWCNT (5, 5), 形成中间体 aINT3@SWCNT (5, 5), 实现手性转变; 再经氨基 N 上的 H 在纸面里外摆动的过渡态 aTS4@SWCNT (5, 5), 氨基的两个 H 从纸面外摆到纸面里, 形成产物对映体 aR@SWCNT (5, 5), 实现了手性对映体转变。在 ONIOM (B3LYP/6-31+G (d, p): UFF) 理论水平上, 计算得到各个驻点结构和过渡态的虚频振动模式如图 2 所示。各驻点的零点振动能和过渡态虚频见表 1。限域在

SWCNT [(6, 6)、(7, 7)、(8, 8)] 内的 α -Ala 在 a 通道的手性转变过程, 与 α -Ala 限域在 SWCNT (5, 5) 的手性转变历程图雷同, 这里从略。但 α -Ala 限域在 SWCNT [(7, 7)、(8, 8)] 内时, 在 a 通道的 aTS2 和 aTS3, 氨基 N 与手性 C 之间的化学键断裂见图 3, 导致这两个过渡态产生的能垒稍高些。在 ONIOM (B3LYP/6-31+G (d, p): UFF) 水平计算的各驻点的零点振动能和过渡态虚频亦见表 1。

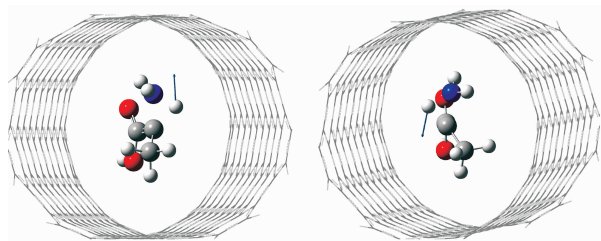
表 1 α -丙氨酸限域在不同的纳米管, 在 a 通道手性转变反应过程各驻点的零点振动能、过渡态的虚频、单点能、总能及相对总能量

Table 1 Zero-point vibration energies, transition state imaginary frequency, single point energies, total energies and relative energies of the stationary points of chiral transition processes in channel a where α -Ala is confined in the different sizes of nanotubes

Structures	$E_{ZPVE}/a.u.$	$E_{sp}/a.u.$	$E_{total}/a.u.$	$\Delta E_{total}/(kJ \cdot mol^{-1})$	I_{ma}/cm^{-1}
S@SWCNT (5, 5)	2.357 98	-319.801 63	-317.443 65	0.0	
aTS1@SWCNT (5, 5)	2.356 56	-319.796 40	-317.439 84	10.0	615.22
aINT1@SWCNT (5, 5)	2.358 03	-319.802 53	-317.444 50	-2.2	
aTS2@SWCNT (5, 5)	2.351 96	-319.720 77	-317.368 81	196.5	1 635.67
aINT2@SWCNT (5, 5)	2.357 73	-319.750 68	-317.392 95	133.1	
aTS3@SWCNT (5, 5)	2.351 97	-319.720 55	-317.368 58	197.1	1 635.72
aINT3@SWCNT (5, 5)	2.358 03	-319.802 10	-317.444 07	-1.1	
aTS4@SWCNT (5, 5)	2.352 73	-319.792 53	-317.439 80	10.1	625.96
aR@SWCNT (5, 5)	2.354 51	-319.805 24	-317.450 73	-18.6	
S@SWCNT (6, 6)	2.355 02	-319.789 83	-317.434 81	0.0	
aTS1@SWCNT (6, 6)	2.354 56	-319.785 22	-317.430 66	10.9	617.52
aINT1@SWCNT (6, 6)	2.358 02	-319.793 59	-317.435 57	-2.0	
aTS2@SWCNT (6, 6)	2.351 95	-319.707 65	-317.355 70	230.9	1635.20
aINT2@SWCNT (6, 6)	2.357 69	-319.746 76	-317.389 07	120.1	
aTS3@SWCNT (6, 6)	2.351 96	-319.707 32	-317.355 36	231.8	1 635.62
aINT3@SWCNT (6, 6)	2.358 03	-319.793 22	-317.435 19	-1.0	
aTS4@SWCNT (6, 6)	2.349 35	-319.779 97	-317.430 62	11.0	624.77
aR@SWCNT (6, 6)	2.350 87	-319.791 42	-317.440 55	-15.1	
S@SWCNT (7, 7)	2.726 57	-319.742 97	-317.016 40	0.0	
aTS1@SWCNT (7, 7)	2.725 11	-319.736 39	-317.011 28	13.4	609.92
aINT1@SWCNT (7, 7)	2.726 49	-319.742 95	-317.016 46	-0.2	
aTS2@SWCNT (7, 7)	2.720 61	-319.635 70	-316.915 09	266.0	1 671.37
aINT2@SWCNT (7, 7)	2.725 86	-319.697 32	-316.971 46	118.0	
aTS3@SWCNT (7, 7)	2.720 87	-319.635 54	-316.914 67	267.1	1 672.27
aINT3@SWCNT (7, 7)	2.726 84	-319.742 90	-317.016 06	0.9	
aTS4@SWCNT (7, 7)	2.726 48	-319.737 59	-317.011 11	13.9	159.45
aR@SWCNT (7, 7)	2.726 66	-319.744 44	-317.017 78	-3.6	
S@SWCNT (8, 8)	3.101 93	-319.621 87	-316.519 94	0.0	
aTS1@SWCNT (8, 8)	3.100 54	-319.614 79	-316.514 25	14.9	602.60
aINT1@SWCNT (8, 8)	3.101 88	-319.621 44	-316.519 56	1.0	
aTS2@SWCNT (8, 8)	3.096 03	-319.514 24	-316.418 21	267.1	1 659.04
aINT2@SWCNT (8, 8)	3.101 13	-319.577 57	-316.476 44	114.2	
aTS3@SWCNT (8, 8)	3.096 15	-319.513 82	-316.417 67	268.5	1 676.23
aINT3@SWCNT (8, 8)	3.102 06	-319.621 39	-316.519 33	1.6	
aTS4@SWCNT (8, 8)	3.101 63	-319.615 93	-316.514 30	14.8	1 50.15
aR@SWCNT (8, 8)	3.101 96	-319.622 16	-316.520 20	-0.7	

沿着各个过渡态虚频上正反两个振动方向调节构型, 在 ONIOM (B3LYP/6-31+G(d,p):UFF) 水平进行优化, 得到的反应物和产物的构型确认了过渡态的可靠性。对过渡态进行的内禀反应坐标 (IRC) 计算结果表明, IRC 曲线两端极小点分别代表反应物和产物, 极大值点代表过渡态, 对过渡态进行了进一步的确认。

为得到相对高水平的能量, 在 ONIOM (MP2/6-311++G(3df,3pd):UFF) 理论水平, 计算



aTS2@SWCNT(7,7) 左侧视图 aTS2@SWCNT(7,7) 左侧视图

图 3 α -丙氨酸在 SWCNT (7,7) 内 a 通道的过渡态 aTS2@SWCNT (7,7) 和 aTS3@SWCNT (7,7)

Fig. 3 Transition state aTS2@SWCNT (7,7) and aTS3@SWCNT (7,7) for α -Ala in SWCNT (7,7) of channel a

各驻点的单点能, 利用 $E_{\text{total}} = E_{\text{sp}} + E_{\text{ZPVE}}$ 计算体系的总能量, 见表 1。选取 S@SWCNT(5,5)、S@SWCNT(6,6)、S@SWCNT(7,7) 和 S@SWCNT(8,8) 的能量, 为 α -丙氨酸在对应的纳米管内手性转变反应过程的相对总能量的零点, 计算的体系相对总能量, 见表 1。

依据表 1 的数据, 绘制了只是氨基作 H 迁移桥梁, α -Ala 限域在不同尺寸的扶手型 SWCNT 内, 实现手性对映体转变反应过程的势能面示意图, 见图 4。

从图 4 可以看出, 最高能垒来自于过渡态 aTS2, α -Ala 限域在直径最小的 SWCNT (5,5) 内, 在 a 通道实现手性转变所需克服的最高能垒最低, 大小为 $198.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比单体情况下此通道的最高能垒 $266.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 有较大幅度的降低^[8]; α -Ala 限域在直径最大的 SWCNT (8,8) 内, 在 a 通道实现手性转变所需克服的最高能垒最高, 大小为 $266.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与单体情况下此通道的最高能垒 $266.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 相同。这表明, 孔径小的 SWCNT 对 α -Ala 的限域催化作用明显, SWCNT 的孔径增加到一定的值时, 限域催化作用消失; α -Ala 在生命体的纳米生物通道内手性转

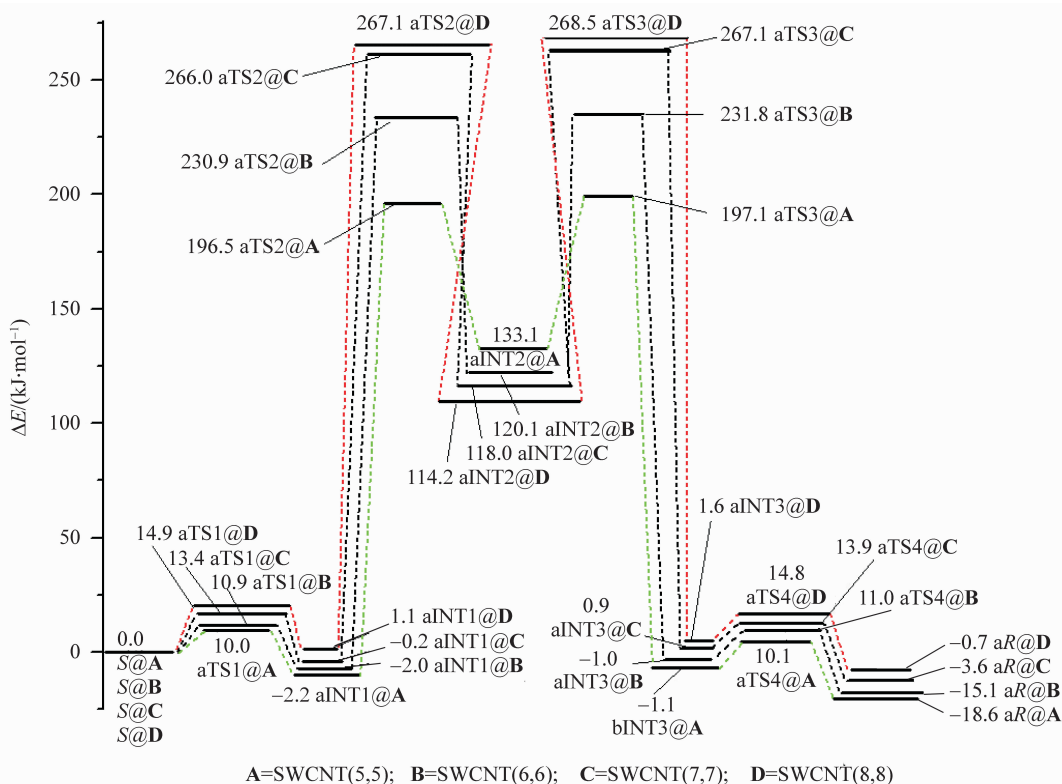


图 4 α -Ala 限域在扶手型 SWCNT 内 a 通道实现手性对映体转变的势能面示意图

Fig. 4 Potential surfaces diagram of chiral enantiomers transition in channel a where α -Ala is confined in the armchair SWCNT

变过程, 主要发生在线度相对小的通道内, 由于 $198.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能垒常温下也是不能越过的, 要考虑到温度的涨落、分子碰撞和某种酶的作用等多种因素。

为了说明 α -Ala 限域在扶手型 SWCNT 内, 在 a 通道实现手性转变所需克服的最高能垒, 随着管径的降低而降低。给出了对最高能垒起主要作用的中间体 aINT1 包结物的 N6 和 H13 的电荷量以及 H13—C1 和 C1—N6 的键长, 见表 2。为说明 α -Ala 限域在 SWCNT (8, 8) 内, 在 a 通道手性转变的最高能垒与单体情况下此通道的最高能垒 $266.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 相同的可靠性, 计算了 aINT1 (单体情形 a 通道的第一个中间体) 的 Q_{N6} 、 Q_{H13} 、H13—C1 和 C1—N6 等各个量值, 见表 2。

从表 2 可以看出, 13H—1C 和 1C—6N 的键长以及 13H 的电荷量差别不大, 但 6N 的负电荷量随扶手型 SWCNT 直径的减小显著增加, 也就是其负电荷增加, 对 13H 的库伦引力增加。这将导致 13H—1C 容易断裂, 13H 向 6N 迁移所需的能量减

小, 亦即此步氢转移过程的能垒减小。从表 2 还可以看出, α -Ala 限域在 SWCNT (8, 8) 内时, aINT1@SWCNT (8, 8) 的 Q_{6N} 、 Q_{13H} 、13H—1C 和 1C—6N 的键长等各个量值, 已经趋于 aINT1 的这些量值。因此, 从结构特性上说明了, α -Ala 限域在 SWCNT (8, 8) 内在 a 通道手性转变的最高能垒, 与单体情况下此通道的最高能垒 $266.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 相同具有可靠性。

2.2 限域在 SWCNT [(5, 5)、(6, 6)、(7, 7)、(8, 8)] 内的 α -Ala 在 b 通道的手性转变机制

研究表明 (见图 5): 限域在 SWCNT (5, 5) 内的 α -Ala 在 b 通道的手性转变过程是, S@SWCNT (5, 5) 先经过氨基旋转的过渡态 bTS1@SWCNT (5, 5), 形成中间体 bINT1@SWCNT (5, 5), 此时氨基的 N 的右侧具有更多的负电荷, 易于接受质子; 再经过 H 从手性碳向羰基转移的过渡态 bTS2@SWCNT (5, 5), 形成中间体 bINT2@SWCNT (5, 5); 而后, 从手性碳转移到羰基上的 H 再经过过渡态 bTS3@SWCNT (5, 5) 转移到氨

表 2 aINT1 限域在扶手型 SWCNT 内, 6N 和 13H 的电荷量以及 13H—1C 和 1C—6N 的键长

Table 2 Electric charges of 6N, 13H and bond lengths of 13H—1C, 1C—6N where aINT1 is confined in the armchair SWCNT

驻点	纳米管半径/nm	Q/eV		键长/nm	
		6N	13H	13H—1C	C1—N6
aINT1@SWCNT (5, 5)	0.673 20	-0.644 776	0.156 430	0.108 696	0.143 434
aINT1@SWCNT (6, 6)	0.807 90	-0.625 060	0.156 483	0.108 699	0.143 440
aINT1@SWCNT (7, 7)	0.942 50	-0.561 976	0.158 006	0.109 637	0.145 379
aINT1@SWCNT (8, 8)	1.077 20	-0.561 968	0.158 676	0.109 585	0.145 878
aINT1		-0.569 791	0.158 515	0.109 597	0.145 925

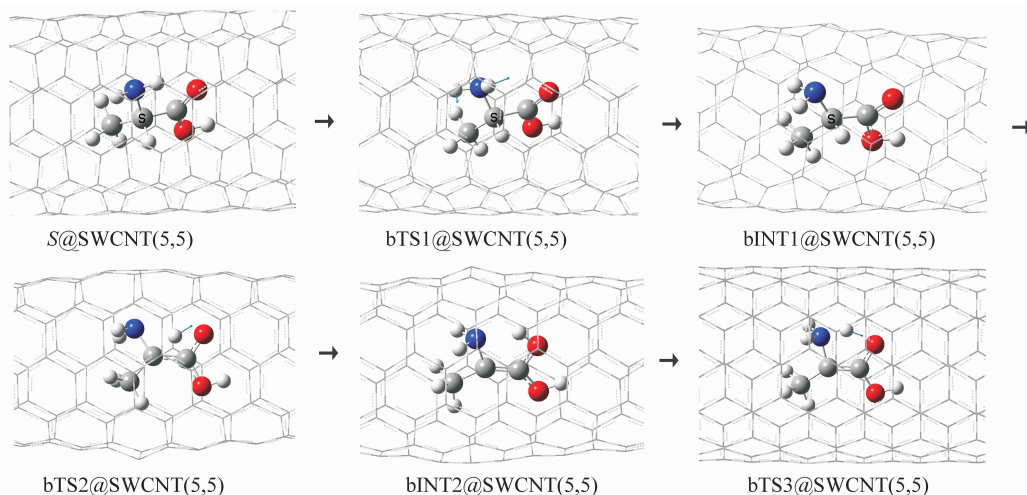


图 5 α -丙氨酸在 SWCNT (5, 5) 内 b 通道的手性转变过程的主要阶段 (前 3 步反应过程)

Fig. 5 The main stages of chiral transition process of the channel b, namely the first three steps of process where α -Ala is confined in the SWCNT (5, 5)

基, 形成中间体 bINT3@SWCNT(5,5), 计算表明 bINT3@SWCNT(5,5) 与 a 通道的 aINT2@SWCNT(5,5) 结构特性相同, 以后的过程完全相同于 a 通道 aINT2@SWCNT(5,5) 以后的过程。因此, α -Ala 在 b 通道的手性转变, 只给出从 S@SWCNT(5,5) 到 bTS3@SWCNT(5,5) 的反应过程, 如图 5 所示。 α -Ala 限域在 SWCNT[(6,6)、(7,7)、(8,8)] 内的在 b 通道的手性转变过程, 与 SWCNT(5,5) 内的情况相同。

在 ONIOM(B3LYP/6-31+G(d,p):UFF) 理论水平上, 全优化 α -Ala 限域在 SWCNT[(5,5)、(6,6)、(7,7)、(8,8)] 从反应物到第三个中间体的各个驻点, 这里给出从 S@SWCNT(5,5) 到 bTS3@

SWCNT(5,5) 过程的驻点结构和过渡态的虚频振动模式, 如图 5 所示。各个驻点的零点振动能和过渡态虚频见表 3。优化各过渡态虚频上正反两个振动方向调节得到的构型, 对过渡态进行的内禀反应坐标 (IRC) 计算确认了过渡态的可靠性。

在 ONIOM(MP2/6-311++G(3df,3pd):UFF) 理论水平, 计算各驻点的单点能, 并利用 $E_{\text{total}} = E_{\text{sp}} + E_{\text{ZPVE}}$ 计算各包结物体系的总能量, 见表 3。选取 S@SWCNT(5,5)、S@SWCNT(6,6)、S@SWCNT(7,7) 和 S@SWCNT(8,8) 的能量, 为 α -丙氨酸在对应的纳米管内手性转变反应过程相对总能量的零点, 计算的体系相对总能量, 见表 3。

表 3 在 MP2/6-311++G(3df,3pd)//B3LYP/6-31+g(d,p) 水平, α -丙氨酸在 b 通道手性转变前 3 步反应过程各驻点的零点振动能、过渡态的虚频、单点能、总能及相对总能量

Table 3 Zero-point vibration energies, transition state imaginary frequency, single point energies, total energies and relative total energies of the stationary points about the first three steps of α -Ala chiral transition processes in channel b at the MP2/6-311++G(3df,3pd)//B3LYP/6-31+G(d,p) level

Structures	$E_{\text{ZPVE}}/\text{a.u.}$	$E_{\text{sp}}/\text{a.u.}$	$E_{\text{total}}/\text{a.u.}$	$\Delta E_{\text{total}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$I_{\text{ma}}/\text{cm}^{-1}$
S@SWCNT(5,5)	2.35798	-319.80163	-317.44365	0.0	
bTS1@SWCNT(5,5)	2.35653	-319.79580	-317.43927	11.5	209.55
bINT1@SWCNT(5,5)	2.35708	-319.80283	-317.44575	-5.5	
bTS2@SWCNT(5,5)	2.35131	-319.68850	-317.33719	279.5	2051.92
bINT2@SWCNT(5,5)	2.35700	-319.76302	-317.40602	98.8	
bTS3@SWCNT(5,5)	2.35357	-319.74275	-317.38918	143.0	777.34
bINT3@SWCNT(5,5)	2.35773	-319.75068	-317.39295	133.1	
S@SWCNT(6,6)	2.35502	-319.78983	-317.43481	0.0	
bTS1@SWCNT(6,6)	2.35374	-319.78375	-317.43001	12.6	209.91
bINT1@SWCNT(6,6)	2.35496	-319.79141	-317.43645	-4.3	
bTS2@SWCNT(6,6)	2.35143	-319.67419	-317.32276	294.2	2136.52
bINT2@SWCNT(6,6)	2.35712	-319.75632	-317.39920	93.5	
bTS3@SWCNT(6,6)	2.35368	-319.73307	-317.37939	145.5	874.11
bINT3@SWCNT(6,6)	2.35769	-319.74676	-317.38907	120.1	
S@SWCNT(7,7)	2.72657	-319.74297	-317.01640	0.0	
bTS1@SWCNT(7,7)	2.72610	-319.73690	-317.01080	14.7	210.26
bINT1@SWCNT(7,7)	2.72626	-319.74224	-317.01598	1.1	
bTS2@SWCNT(7,7)	2.72037	-319.61569	-316.89532	317.9	2061.32
bINT2@SWCNT(7,7)	2.72576	-319.71112	-316.98422	84.5	
bTS3@SWCNT(7,7)	2.72272	-319.67944	-316.95672	156.7	874.11
bINT3@SWCNT(7,7)	2.72586	-319.69732	-316.97146	118.0	
S@SWCNT(8,8)	3.10193	-319.62187	-316.51994	0.0	
bTS1@SWCNT(8,8)	3.10105	-319.61505	-316.51400	15.6	210.93
bINT1@SWCNT(8,8)	3.10162	-319.62068	-316.51925	1.8	
bTS2@SWCNT(8,8)	3.09579	-319.49354	-316.39775	320.8	2079.61
bINT2@SWCNT(8,8)	3.10125	-319.58973	-316.48848	82.6	
bTS3@SWCNT(8,8)	3.09804	-319.55776	-316.45972	158.1	867.50
bINT3@SWCNT(8,8)	3.10113	-319.57757	-316.47644	114.2	

从图 6 可以看出, 在 b 通道实现手性转变所需克服的最高能垒来自于 bTS2, α -Ala 限域在 SWCNT (5, 5) 内时高能垒最低, 大小为 $285.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比单体情况下此通道的最高能垒 $326.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 明显降低; α -Ala 限域在 SWCNT (8, 8) 内时, 最高能垒为 $319.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 已趋于单

体的情况。这表明, 小孔径 SWCNT 对 α -Ala 的限域催化作用明显, 孔径增加到一定值时, 限域催化作用基本消失。b 与 a 通道的最高能垒相比较可知, a 通道是 α -Ala 在纳米管内手性转变反应的优势通道, α -Ala 在生命体内的手性转变主要在 a 通道进行。

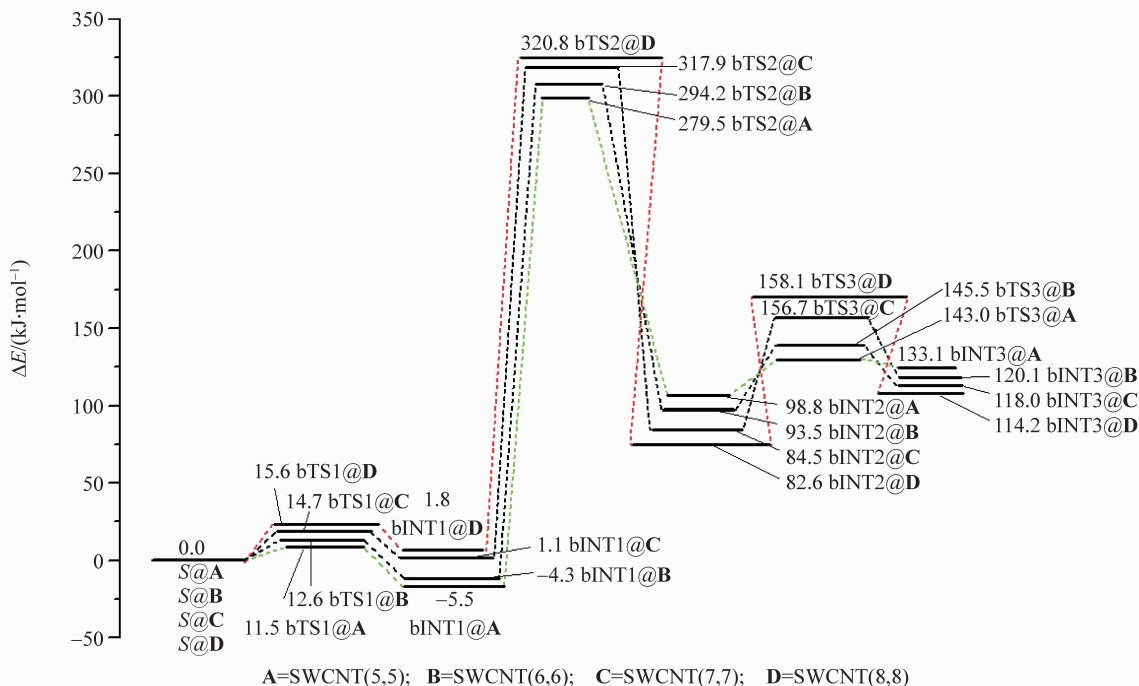


图 6 α -Ala 限域在扶手型 SWCNT 内在 b 通道手性转变前 3 步反应过程的势能面示意图

Fig. 6 Potential surfaces diagram about the first three steps of α -Ala chiral transition processes in channel b where α -Ala is confined in the SWCNT

3 结 论

手性转变反应通道研究发现: 在不同尺寸的扶手型 SWCNT 内, 手性转变反应均有 a 和 b 两个通道。a 通道是, α -Ala 分子的手性 C 上的质子 H 只以氨基的 N 为桥, 从手性 C 的一侧转移到另一侧, 实现手性转变。b 通道是, 手性 C 上的质子 H 以羰基 O 和氨基 N 顺次为桥, 从手性 C 的一侧转移到另一侧, 实现手性转变。

手性转变反应势能面的计算表明: 在 SWCNT (5, 5) 内, a 通道最高能垒为 $198.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与单体此通道的最高能垒 $266.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 相比大幅度的降低, b 通道最高能垒为 $285.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比单体此通道的最高能垒 $326.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 显著降低。线度小的 SWCNT 对 α -Ala 分子的限域催化作用明显, SWCNT 的孔径增加到一定值时, 限域催化作用消失。结果表明: 生命体内 α -Ala 在纳

米生物通道内的手性转变, 主要发生在线度相对小的通道内。要在 SWCNT 反应器内实现 α -Ala 的手性转变, 应选择孔径尽可能小的 SWCNT。

参考文献:

- [1] EMADEDDIN T, JALKANEN K J, SÁNDOR S. Structure and vibrational spectra of the zwitterion l-alanine in the presence of explicit water molecules: A density functional analysis [J]. Phys Chem B, 1998, 102 (30): 5899 - 5913.
- [2] STEPANIAN S G, REVA I D, RADCHENKO E D, et al. Conformational behavior of α -alanine matrix-isolation infrared and theoretical DFT and ab initio study [J]. Phys Chem A, 1998, 102 (24): 4623 - 4629.
- [3] 刘凤阁, 赵衍辉, 王佐成, 等. 孤立条件下手性 α -丙氨酸分子结构特性的理论研究 [J]. 吉林师范大学学报 (自然科学版), 2013, 34 (4): 47 - 51.
- [4] RICHTER K, EGGER R, KREIL G. D-alanine in the frog

- skin peptide dermorphin is derived from *L*-alanine in the precursor[J]. *Science*, 1987, 238(4824): 200–202.
- [5] ROBERT J, THOMPSON H G, ARCHIE B, et al. Pathogenicity and immunogenicity of a *Listeria monocytogenes* strain that requires *D*-alanine for growth[J]. *Infect Immun*, 1998, 66(8): 3552–3561.
- [6] 王佐成, 刘凤阁, 吕洋, 等. 孤立条件下 α -丙氨酸分子手性转变机制的 DFT 研究[J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2014, 52(4): 825–830.
- [7] 王佐成, 佟华, 梅泽民, 等. α -丙氨酸分子手性转变反应通道及水分子作用的理论研究[J]. *浙江大学学报(理学版)*, 2015, 42(2): 189–197.
- [8] 李忠, 佟华, 王佐成, 等. 基于氨基作 H 转移桥梁单体 α -Ala 的手性转变机理[J]. *复旦学报(自然科学版)*, 2015, 54(5): 642–647.
- [9] 王佐成, 杨小翠, 梅泽民, 等. α -丙氨酸分子在扶手椅型 SWCNT(9,9) 内的手性转变机制[J]. *浙江大学学报(理学版)*, 2015, 42(3): 316–324.
- [10] 王佐成, 梅泽民, 吕洋. α -丙氨酸分子在扶手椅型 SWBNNT(9,9) 内的手性转变机制[J]. *南京大学学报(自然科学版)*, 2015, 51(1): 206–216.
- [11] 王佐成, 梅泽民, 佟华, 等. 扶手椅型单壁硼氮纳米管的尺寸对 α -丙氨酸手性转变的限域影响[J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2015, 61(3): 239–246.
- [12] 王佐成, 梅泽民, 闫红彦, 等. 单壁碳纳米管的尺寸和手性对 α -丙氨酸分子手性转变的限域影响[J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2015, 53(4): 791–801.
- [13] 梅泽民, 佟华, 夏立利. α -丙氨酸限域在扶手椅型 SWBNNT(9,9) 与水复合环境下的手性转变机制[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2015, 54(3): 85–92.
- [14] SVENSSON M, HUMBEL S, FROESE R D J, et al. ONIOM: A multilayered integrated MO + MM method for geometry optimizations and single point energy predictions. A test for Diels-Alder reactions and Pt(*P*(*t*-Bu)₃)₂ + H₂ oxidativa addition[J]. *Physical Chemistry*, 1996, 100(50): 19357–19363.
- [15] PARR R G, YANG W. Density-functional theory of atoms and molecules [M]. Oxford: Oxford University Press, 1994.
- [16] RAPPE A K, CASEWIT C J, COLWELL K S, et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114(25): 10024–10053.
- [17] GARRETT B C, TRUHLAR D G. Generalized transition state theory. Classical mechanical theory and applications to collinear reactions of hydrogen molecules[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1979, 83(8): 1052–1079.
- [18] GARRETT B C, TRUHLAR D G. Criterion of minimum state density in the transition state theory of bimolecular reactions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1979, 70(4): 1593–1598.
- [19] 徐光宪, 黎乐民, 王德民. 量子化学(中册)[M]. 北京: 科学技术出版社, 1985: 962–986.
- [20] ISHIDA K, MOROKUMA K, KOMORNICKI A. The intrinsic reaction coordinate. An *ab initio* calculation for HNC→HCN and H + CH₄→CH₄ + H * [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1977, 66(5): 2153–2156.
- [21] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09. Revision D.01 [CP]. Pittsburgh: Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.