

MOR 分子筛与水复合环境对 赖氨酸手性转变反应的共催化机理*

刘逸轩¹, 王佐成², 董丽荣³, 赵晓波², 杨晓翠², 佟华²

(1. 海口经济学院马克思主义学院自然科学教学部, 海南海口 570100;

2. 白城师范学院物理学院, 吉林白城 137000;

3. 吉林师范大学物理学院, 吉林四平 136000)

摘要: 采用量子力学与分子力学组合的 ONIOM 方法, 研究了赖氨酸限域在水与 MOR 分子筛复合环境下的手性转变. 结构分析表明: 2 个水分子比 1 个水分子助氢迁移反应的过渡态分子氢键键角显著增大. 反应通道研究发现: 标题反应有 a、b 和 c 三个通道, 是赖氨酸在 MOR 分子筛限域环境下, 水助质子以氨基、羰基和羟基为桥从手性碳的一侧迁移到另一侧, 实现手性转变. 势能面计算表明, a 是主反应通道, 质子从手性碳向氨基的迁移是决速步骤, 在 2 个水分子助决速步时, 吉布斯自由能垒被降到最低值 101.9 kJ/mol, 与裸反应、限域在 MOR 分子筛和限域在水环境的此通道决速步能垒 252.6、229.7 和 123.9 kJ/mol 相比较, 均有明显降低. 结果表明: 水与 MOR 分子筛复合环境对赖氨酸手性转变具有较好的共催化作用, 左旋赖氨酸在生命体内可以缓慢地旋光异构.

关键词: MOR 分子筛; 赖氨酸; 手性转变; ONIOM 方法; 密度泛函; 过渡态

中图分类号: O641.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2017) 01-0014-10

Theoretical study on the co-catalysis of MOR zeolite and water combined environment on the chiral transition of lysine molecules

LIU Yixuan¹, WANG Zuocheng², DONG Lirong³, ZHAO Xiaobo², YANG Xiaocui², TONG Hua²

(1. Haikou College of Economics, College of Marxism, Natural Science Instruction, Haikou 570100, China;

2. College of Physics, Baicheng Normal University, Baicheng 137000, China;

3. College of Physics, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

Abstract: The chiral transition of lysine molecules confined in water and MOR zeolite combined environment was studied in the paper by introducing the ONIOM methods using combination of quantum mechanics and molecular mechanics. The molecular structure researches show that hydrogen bond angle of the transition state molecules in the hydrogen transfer reactions with the help of two water molecules is significantly larger than that with the help of one water molecule. The study of reaction channels shows there are three channels a, b and c in the title reaction where lysine is confined in MOR zeolite, protons transfer with the help of water molecules from one side to the other of the chiral C with amino, carbonyl and hydroxyl as a bridge, and at last the chiral transition is achieved. Calculations of potential energy surface show that channel a is the dominant reaction path and protons transfer the chiral C to amino is the step-

* 收稿日期: 2016-06-20

基金项目: 吉林省科技发展计划资助项目自然科学基金 (20160101308JC)

作者简介: 刘逸轩 (1983 年生), 男; 研究方向: 原子与分子物理; E-mail: 116999592@qq.com

通信作者: 王佐成 (1963 年生), 男; 研究方向: 原子与分子物理; E-mail: wangzc188@163.com

佟华 (1970 年生), 女; 研究方向: 原子与分子物理; E-mail: tonghua699@126.com

determining where gibbs free energy barrier of two water-assisted proton transfers reaction is reduced to the minimum value $101.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, that is significantly lower than the gibbs free energy barrier 252.6 , 229.7 and $123.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively corresponding to the bare reaction, confined in MOR zeolite and confined in water environment. The results show that water and MOR zeolite combined environment has a good co-catalysis on the chiral transition of lysine molecules, and S-Lys in vivo can be slowly optical isomerism.

Key words: MOR zeolite; lysine; chiral transition; our own n-layered integrated molecule orbit and molecule mechanics methods; density functional; transition state

赖氨酸 (Lys) 是一种十分重要的生命体必须氨基酸。根据其旋光性的不同, 分为左赖氨酸 (S-Lys) 和右赖氨酸 (R-Lys), S-Lys 具有活性, R-Lys 基本无活性。S-Lys 在合成蛋白质的氨基酸中最为重要, 和别的营养成分一起在生命体中形成胶原蛋白。在缔结肌肉和关节软骨等组织过程中也发挥着及其重要的作用。S-Lys 对于改善免疫系统、促进吸收钙、降低甘油三酯和抵制单纯疱疹等也有着十分重要的作用, 还用作人类食品和动物饲料添加剂。R-Lys 则主要用在生物化学的研究领域, 另外还有促进细胞吸附性的作用。

由于 Lys 具有重要的作用, 人们对他进行了大量的研究。文献 [1] 对水溶液中的 S-Lys 结构进行了研究, 根据“自洽迭代”方法, 分离得到了 S-Lys 中各 C 原子的接触位移和偶极位移。文献 [2] 研究了 S-Lys 与三种还原糖美拉德反应产物的理化特性及抗氧化活性。文献 [3] 研究了聚-S-Lys 的物理化学性质。文献 [4] 的研究, 揭示了在细胞核外不同的细胞通路对 Lys 乙酰化的调控。文献 [5] 研究了溶液中的聚 S-赖氨酸的构象以及红外和拉曼光谱特性。文献 [6-9] 研究了裸环境、水环境和 MOR 分子筛限域环境下 Lys 的手性转变机制。研究发现, Lys 可以在 4 个通道实现手性转变裸反应, 质子 H 以氨基 N 为桥从手性碳的一侧迁移到另一侧是主反应通道, 其裸反应决速步吉布斯自由能垒为 $252.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。水分子对 Lys 的手性转变具有催化作用, 使主反应通道裸反应决速步吉布斯自由能垒降为 $123.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。MOR 分子筛 12 元环孔道对赖氨酸分子的手性转变具有有限域催化作用, 使主反应通道裸反应决速步吉布斯自由能垒降为 $229.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

虽然人们对 Lys 的手性转变进行了大量的研究, 但并没有找到使 Lys 实现手性转变的理想环境。文献 [10-14] 研究了 α -丙氨酸在几种不同的单壁碳纳米管和单壁硼氮纳米管与水复合环境下的手性转变机制, 文献 [15] 研究了布洛芬在

MOR 分子筛与水的复合环境下的手性转变机制, 研究表明纳米孔材料与水构成的复合环境对丙氨酸和布洛芬等手性分子的旋光异构具有共催化作用。基于文献 [9-15] 的研究经验, 本文研究了 MOR 分子筛与水的复合环境对 Lys 手性转变反应的共催化作用。

1 模型的选取与计算研究方法

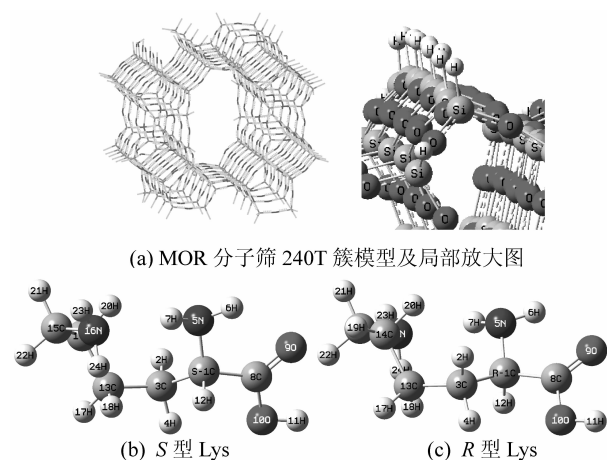
MOR 分子筛由 Si、O 和 H 3 种元素构成, 含有 12 元环和 8 元环两种一维主直孔道, 12 元环窗口直径为 $0.65 \text{ nm} \times 0.70 \text{ nm}$, 八元环窗口直径为 $0.26 \text{ nm} \times 0.57 \text{ nm}$ 。Lys 与 2 个水分子以氢键形成的水合分子的最大横向线度为 $0.58 \text{ nm} \times 0.51 \text{ nm}$ ^[7], 只能进入 12 元环孔道, 因此, 将 MOR 分子筛的 12 元环孔道作为限域环境。Lys 与 2 个水分子以氢键形成的水合分子的最大纵向线度为 1.027 nm , 为充分地考虑孔道限域效应, 采用周期性模型把含有 12 元环和部分 8 元环直孔道分子筛骨架包括进来, 用含有 240T 的簇模型作为限域催化环境 (此模型的长度约为 3.2 nm), 用氢原子饱和模型截断处的硅原子, 并把硅氢键长固定为 1.46 nm ^[16], 如图 1 (a) 所示。

采用 QM/MM 组合的 ONIOM (our own n-layered integrated molecule orbit and molecule mechanics) 方法^[17], 研究标题反应机制。将分子筛与其内部反应物的水合物等形成的包结物分为两层处理: 内层反应底物为 QM 区, 考虑到分子筛与内部反应底物的长程作用, 用 CAM (coulomb-attenuated hybrid exchange-correlation functional) 结合 DFT 的长程校正泛函 CAM-B3LYP^[18-19] 方法, 基组采用 6-31G (d, p); 外层分子筛为 MM 区, 采用分子力学的 UFF (universal force field) 力场^[20] 处理, 为不使分子筛骨架形变, 把外层固定, 全参数优化稳定点和过渡态^[21-22]。为计算出相对精确的势能面, QM 区采用微扰理论的 MP2^[23-24] 方法, 在 ONIOM (MP2/6-311++G (2df, pd): UFF) 理

论水平, 计算各包结物的单点能, 利用 $G_{\text{total}} = E_{\text{SP}} + G_{\text{tc}}$ (E_{SP} 和 G_{tc} 分别为高水平的单点能和吉布斯自由能热校正) 计算高水平的总吉布斯自由能, 绘制反应过程的吉布斯自由能势能面。通过对过渡态进行频率分析和内禀反应坐标 (IRC) 计算^[25], 确认过渡态的可靠性。a 通道上的产物 $R-Lys$ 分子与 1 个水分子以氢键形成的复合分子限域在 MOR 分子筛内的包结物记为 $aP_R-Lys \cdot 1H_2O@MOR$, 其它体系的表示类似。文中计算均采用 Gaussian 09 软件包^[26] 完成。

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 Lys 的几何构型^[6], 见图 1 (b) 和图 1 (c)。



UFF) 理论水平, 全参数优化 α 通道上的各个驻点包结物, 在 ONIOM (MP2/6-311++G(2df,pd):UFF) 理论水平计算单点能。稳定点和过渡态包结物的几何结构以及过渡态在虚频下的振动模式见图 2。对诸过渡态进行的频率分析和 IRC 计算, 确认了诸过渡态的可靠性。各驻点包结物的吉布斯自由能热校正和过渡态虚频 (I_{ma}) 见表 1。驻点包结物的单点能, 热校正的总吉布斯自由能和相对总吉布斯自由能见表 1。

根据表 1 中的数据, 绘制了标题反应在 α 通道上的吉布斯自由能势能面, 见图 3。

从图 3 看出, 标题反应在 α 通道经过 4 个基元反应实现, 第 2 基元反应为决速步骤。决速步能垒

在 2 个水分子作氢迁移媒介时被降到 101.9 kJ/mol, 是由 2 个水分子构成的链作媒介, 手性碳上的 H 向氨基氮 713N 迁移的过渡态产生的。与裸反应、限域在 MOR 分子筛和限域在水环境的此通道决速步能垒 252.6、229.7 和 123.9 kJ/mol^[6,8-9] 相比较, 均有不同程度的降低。结果表明: 水与 MOR 分子筛复合环境对 Lys 分子的手性转变具有明显的共催化作用。从图 3 还可以看出, 第 3 基元反应的产物中间体, 会有一部分以产物存在。原因是第 4 基元反应的逆反应能垒在 30 kJ/mol 以下, 尤其是 1 个水分子助反应时, 逆反应能垒只有 19.9 kJ/mol, 这两个能垒很容易越过。对于 101.9 kJ/mol 的能垒通常情况下在生命体内是难以逾越

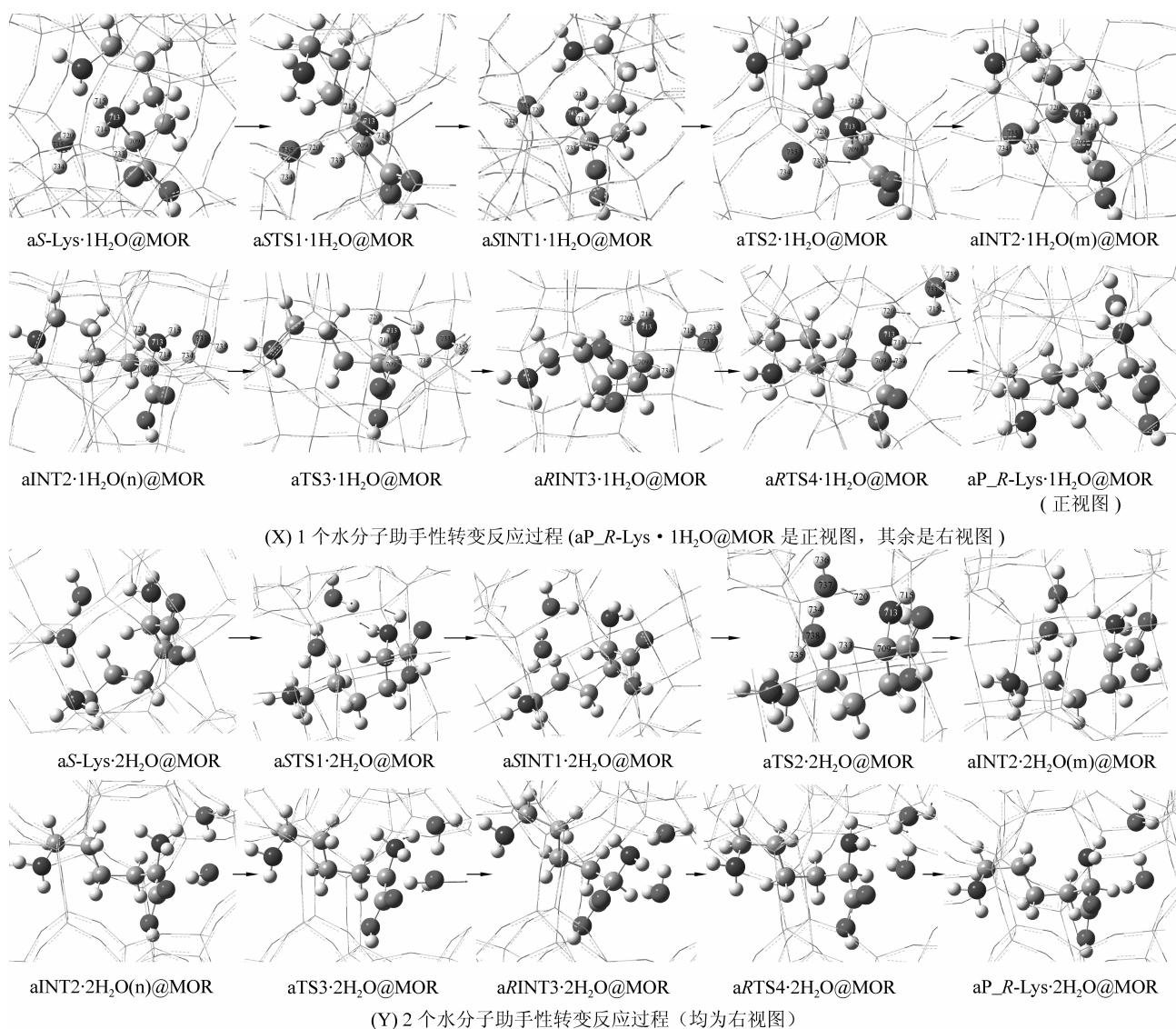


图 2 S-Lys 限域在 MOR 分子筛与水复合环境下, 在 α 通道的手性转变过程

Fig. 2 Chiral transition process of S-Lys confined in water and MOR zeolite combined environment in the channel α

表 1 $S-Lys$ 限域在 MOR 分子筛与水复合环境下, 在 a 通道各驻点的吉布斯自由能校正、过渡态的虚频、单点能、热校正的自由能及相对总自由能

Table 1 Thermal correction to gibbs free energy, transition state imaginary frequency, single point energies, thermal recalibration free energies, relative total free energies of the each stationary points in channel a of Lys chiral transition confined in water and MOR zeolite combined environment

Structures	$G_{ic}/(a.u.)$	$E_{sp}/(a.u.)$	$G_{total}/(a.u.)$	$\Delta G_{total}/(kJ \cdot mol^{-1})$	I_{ma}/cm^{-1}
aS-Lys · 1H ₂ O@ MOR	0.172 73	-557.638 65	-557.465 92	0.0	
aSTS1 · 1H ₂ O@ MOR	0.175 98	-557.638 17	-557.462 19	9.8	245.89
aSINT1 · 1H ₂ O@ MOR	0.176 69	-557.644 79	-557.468 10	-5.7	
aTS2 · 1H ₂ O@ MOR	0.170 80	-557.579 07	-557.408 27	151.4	1 431.62
aINT2 · 1H ₂ O(m)@ MOR	0.172 61	-557.596 61	-557.424 00	110.1	
aINT2 · 1H ₂ O(n)@ MOR	0.171 90	-557.595 73	-557.423 83	0.0	
aTS3 · 1H ₂ O@ MOR	0.168 09	-557.577 42	-557.409 33	38.1	1 451.97
aRINT3 · 1H ₂ O@ MOR	0.173 76	-557.643 64	-557.469 88	-120.9	
aRTS4 · 1H ₂ O@ MOR	0.167 53	-557.633 49	-557.465 96	-110.6	543.90
aP_R-Lys · 1H ₂ O@ MOR	0.171 36	-557.644 88	-557.473 52	-130.5	
aS-Lys · 2H ₂ O@ MOR	0.195 37	-633.981 08	-633.785 71	0.0	
aSTS1 · 2H ₂ O@ MOR	0.192 30	-633.974 13	-633.781 83	10.2	454.52
aSINT1 · 2H ₂ O@ MOR	0.199 20	-633.984 21	-633.785 01	1.8	
aTS2 · 2H ₂ O@ MOR	0.192 81	-633.939 04	-633.746 23	103.7	1 480.23
aINT2 · 2H ₂ O(m)@ MOR	0.193 98	-633.946 61	-633.752 63	86.7	
aINT2 · 2H ₂ O(n)@ MOR	0.195 71	-633.946 21	-633.750 50	0.0	
aTS3 · 2H ₂ O@ MOR	0.190 52	-633.932 76	-633.742 24	21.7	1 018.92
aRINT3 · 2H ₂ O@ MOR	0.193 94	-633.980 06	-633.786 12	-93.5	
aRTS4 · 2H ₂ O@ MOR	0.190 59	-633.972 70	-633.782 11	-83.0	269.57
aP_R-Lys · 2H ₂ O@ MOR	0.192 41	-633.984 95	-633.792 54	-110.4	

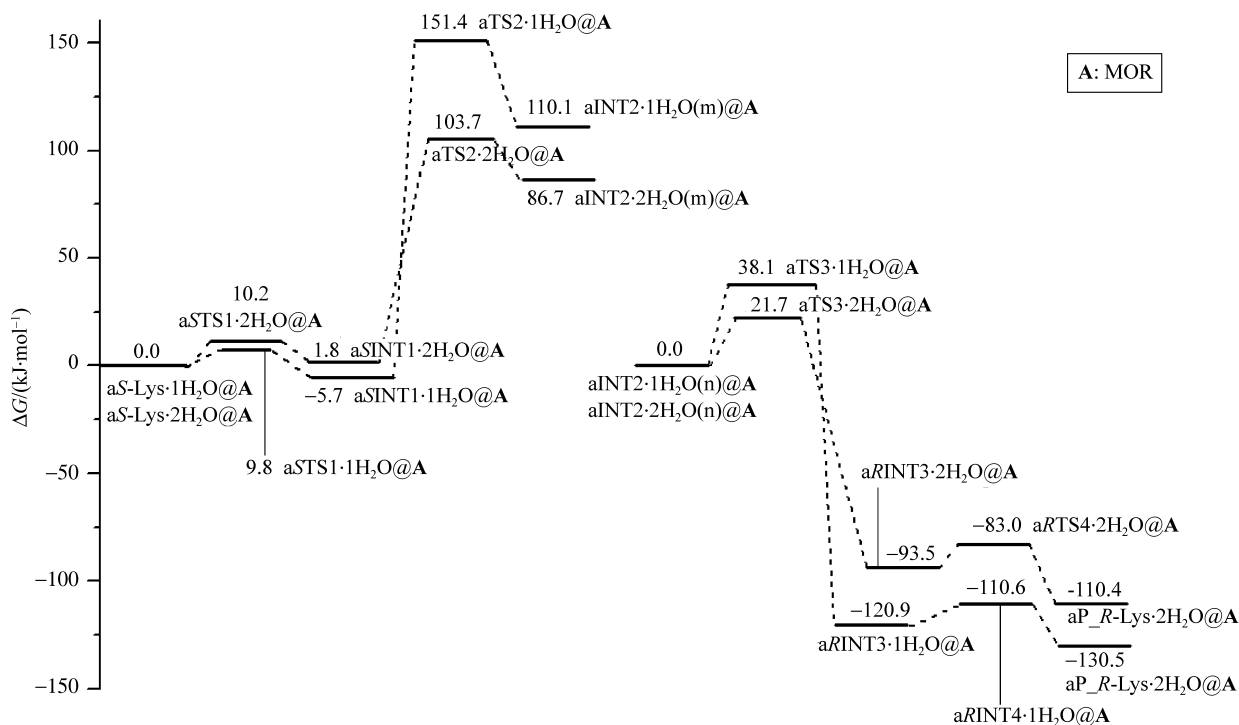


图 3 限域在 MOR 分子筛与水复合环境, $S-Lys$ 在 a 通道手性转变反应的自由能势能面示意图

Fig. 3 Gibbs free potential energy surfaces diagram of $S-Lys$ chiral transition in the channel a confined in water and MOR zeolite combined environment

的,如若考虑到生命体内温度的涨落、分子的频繁碰撞和某种催化酶的作用,此能垒有被逾越的可能。这说明 $S-Lys$ 在生命体内可以缓慢地异构为 $R-Lys$, 人们应该适时地补充 $S-Lys$, 以满足生命体的需求。

2.2 限域在 MOR 分子筛与水复合环境下的 $S-Lys$ 在 b 和 c 通道手性转变步骤反应机理

$S-Lys$ 在 b 通道手性转变第 1 基元反应见图 4: A。 $S-Lys$ 与手性碳上的质子与羰基前面的 1 个和 2 个水分子以氢键结合的水和分子的包结物 $bS-Lys \cdot 1H_2O@MOR$ 和 $bS-Lys \cdot 2H_2O@MOR$, 分别经过六元环和八元环结构的过渡态 $bTS1 \cdot 1H_2O@MOR$ 和 $bTS1 \cdot 2H_2O@MOR$ 异构成产物中间体包结物 $bINT1 \cdot 1H_2O@MOR$ 和 $bINT1 \cdot 2H_2O@MOR$ (图 4)。以后的过程分又为 2 个分路径 $b1$ 和 $b2$, $b1$ 是氨基先旋转异构, 形成氨基氮的右侧易于接受质子的中间体 $b1INT2$, 然后质子化羧基上面的 1 个 H 以水分子为媒介向氨基氮迁移, 形成中间体 $b1INT3$ 的 1 水合物包结物, 此中间体包结物即是 a 通道第 2 基元反应的产物中间体 $aINT2 \cdot 1H_2O@MOR$ 。接下来的过程同 $aINT2 \cdot 1H_2O(n)@MOR$ 以后的过程。 $b2$ 是经过质子化羧基异构的过渡态 $b2TS2@MOR$, 羧基上的一个质子摆到纸面里, 然后这个质子再在以水分子为媒介, 经过和第 1 基元反应类似的过渡态 $b2TS3 \cdot 1H_2O@MOR$ 和 $b2TS3 \cdot 2H_2O@MOR$ 在纸面里侧迁移到手性碳, 完成手性转变。篇幅所限, 不对这两个分路径的反应进行详细讨论。

$S-Lys$ 在 c 通道手性转变的第 1 和第 2 基元反应见图 4B。首先是 $S-Lys$ 与羧基右侧的 1 个和 2 个水分子以氢键结合的水合分子包结物 $cS-Lys \cdot 1H_2O@MOR$ 和 $cS-Lys \cdot 2H_2O@MOR$, 分别经过 1 个和 2 个水分子作氢迁移媒介的过渡态 $cTS1 \cdot 1H_2O@MOR$ 和 $cTS1 \cdot 2H_2O@MOR$, 实现羧基内的质子迁移, 异构成产物中间体包结物 $cINT1 \cdot 1H_2O(m)@MOR$ 和 $cINT1 \cdot 2H_2O(m)@MOR$, 这时原来的羟基变成新的羰基。然后 $cINT1$ 与其手性碳上的质子与新羰基前面的 1 个和 2 个水分子以氢键结合的水和分子的包结物 $cINT1 \cdot 1H_2O(n)@MOR$ 和 $cINT1 \cdot 2H_2O(n)@MOR$, 分别经过图 4 所示的 1 个和 2 个水分子作质子迁移媒介的六元环和八元环结构的过渡态 $cTS2 \cdot 1H_2O@MOR$ 和 $cTS2 \cdot 2H_2O@MOR$, 实现了质子从手性碳向新羰基的迁移, 异构成产物中间体 $cINT2 \cdot 1H_2O@MOR$ 和 $cINT2 \cdot 2H_2O@MOR$, 此时 $cINT2$ 的羧基已经质子

化。以后的过程是 $cINT2$ 的羧基先异构, 其上面的 1 个质子摆到纸面里, 然后这个质子再在纸面里侧以水分子为媒介从质子化羧基迁移到手性碳, 完成手性转变过程。篇幅所限, 不对这两步反应进行详细讨论。

计算表明: b 通道第 1 基元反应和 c 通道第 2 基元反应是对应反应通道的决速步。对决速步过渡态结构进行计算的数据显示: $bTS1 \cdot 1H_2O@MOR$ 的氢键键角 $709C-734H-732O$ 是 148.3° , $732O-735H-717O$ 是 155.3° ; $bTS1 \cdot 2H_2O@MOR$ 的氢键键角 $709C-734H-736O$ 是 160.9° , $732O-735H-717O$ 是 171.3° , $736O-738H-732O$ 是 164.5° , 后者明显大于前者, 更接近 180° 。所以 $bTS1 \cdot 2H_2O@MOR$ 的结构比 $bTS1 \cdot 1H_2O@MOR$ 稳定, 产生的能垒要低些。 $cTS2 \cdot 1H_2O@MOR$ 的氢键键角分别是 151.7° 和 154.5° , $cTS2 \cdot 2H_2O@MOR$ 氢键键角分别是 168.7° 、 170.3° 和 164.4° , 后者明显大于前者, 更接近 180° 。所以 $cTS2 \cdot 2H_2O@MOR$ 的结构比 $cTS2 \cdot 1H_2O@MOR$ 稳定, 产生的能垒要低些。

在与前面相同的理论水平上, 全参数优化 b 和 c 通道上 1 个和 2 个水分子助主要反应步骤的驻点包结物, 进行单点能计算。得到 b 和 c 通道主要反应步骤各驻点包结物的几何构型以及过渡态在虚频下的振动模式, 见图 4 的 A 与 B。对诸过渡态的频率分析和 IRC 计算, 确认了各个过渡态的可靠性。各驻点吉布斯自由能热校正和过渡态虚频 (I_{max}) 见表 2。各个驻点的高水平单点能, 热校正的总自由能和相对总自由能亦见表 2。

根据表 2 的数据, 绘制了 Lys 限域在 MOR 分子筛, 在 b 和 c 通道水助手性转变主要反应过程的吉布斯自由能势能面示意图, 见图 5。

从上面的图 5 可以看出, 标题反应在 b 通道决速步骤的能垒在以 2 个水分子为质子迁移媒介时被降到 169.5 kJ/mol , 是由质子 H 从手性碳向羰基氧迁移的过渡态产生的。比裸反应和只限域在 MOR 分子筛时此通道的决速步能垒 327.1 和 277.5 kJ/mol ^[6, 9] 均有大幅度的降低。标题反应在 c 通道的决速步骤能垒在以 2 个水分子为质子迁移媒介时被降到 167.6 kJ/mol , 是由质子 H 从手性碳向新羰基氧迁移的过渡态产生的。比裸反应和只限域在 MOR 分子筛时此通道的决速步能垒 318.9 和 291.7 kJ/mol ^[6, 9] 也均有大幅度的降低。说明 MOR 分子筛与水的复合环境对 Lys 在 b 和 c 通道的旋光异构均具有较好的共催化作用。与前面 2.1 的研究结果

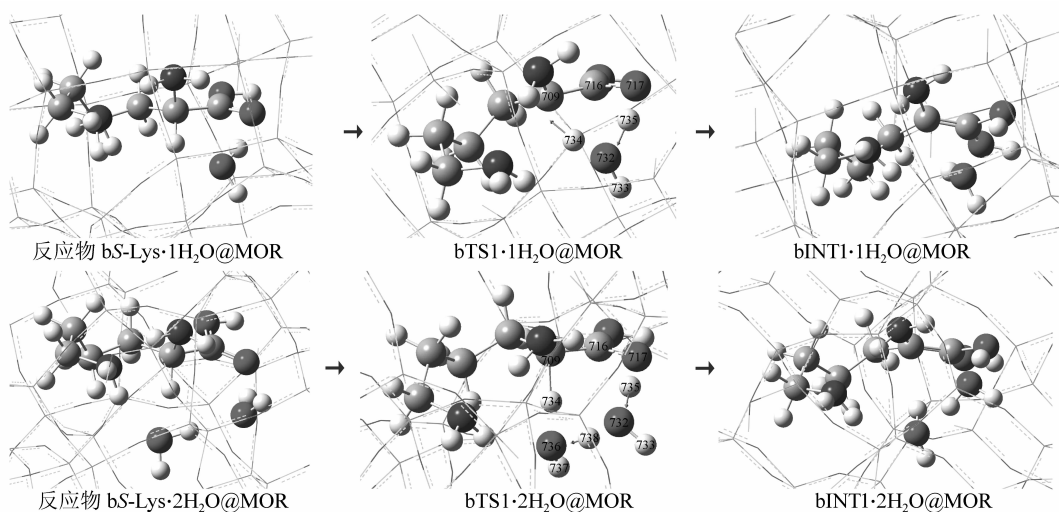


表 2 限域在 MOR 分子筛的 *S*-Lys, 在 b 和 c 通道水助手性转变主要步骤各驻点的吉布斯自由能热校正、过渡态的虚频、单点能、热校正的自由能及相对总自由能

Table 2 Thermal correction to gibbs free energy, transition state imaginary frequency, single point energies, thermal recalibration free energies, relative total free energies of the each stationary points in channel b and c of *S*-Lys chiral transition main steps confined in MOR zeolite

Structures	$G_{ic}/(\text{a. u.})$	$E_{sp}/(\text{a. u.})$	$G_{total}/(\text{a. u.})$	$\Delta G_{total}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	I_{ma}/cm^{-1}
bS-Lys · 1H ₂ O@MOR	0.172 71	-557.637 88	-557.465 17	0.0	
bTS1 · 1H ₂ O@MOR	0.169 68	-557.562 25	-557.392 57	190.6	1 875.87
bINT1 · 1H ₂ O@MOR	0.173 26	-557.600 34	-557.427 08	100.0	
bS-Lys · 2H ₂ O@MOR	0.198 30	-633.979 07	-633.780 77	0.0	
bTS1 · 2H ₂ O@MOR	0.192 14	-633.908 34	-633.716 20	169.5	1 584.73
bINT1 · 2H ₂ O@MOR	0.197 77	-633.942 02	-633.744 25	95.9	
cS-Lys · 1H ₂ O@MOR	0.175 62	-557.644 84	-557.469 22	0.0	
cSTS1 · 1H ₂ O@MOR	0.170 71	-557.625 34	-557.454 63	38.3	1 429.56
cSINT1 · 1H ₂ O(m)@MOR	0.174 58	-557.643 66	-557.469 08	0.4	
cSINT1 · 1H ₂ O(n)@MOR	0.171 53	-557.636 28	-557.464 75	0.0	
cTS2 · 1H ₂ O@MOR	0.169 06	-557.561 69	-557.392 63	189.4	1 860.62
cINT2 · 1H ₂ O@MOR	0.170 28	-557.599 19	-557.428 91	94.1	
cS-Lys · 2H ₂ O@MOR	0.197 62	-633.986 30	-633.788 68	0.0	
cSTS1 · 2H ₂ O@MOR	0.190 75	-633.966 43	-633.775 68	34.1	1 091.78
cSINT1 · 2H ₂ O(m)@MOR	0.198 48	-633.986 89	-633.788 41	0.7	
cSINT1 · 2H ₂ O(n)@MOR	0.197 71	-633.975 84	-633.778 13	0.0	
cTS · 2H ₂ O@MOR	0.193 41	-633.907 69	-633.714 28	167.6	1 540.90
cINT2 · 2H ₂ O@MOR	0.196 57	-633.941 19	-633.744 62	88.0	

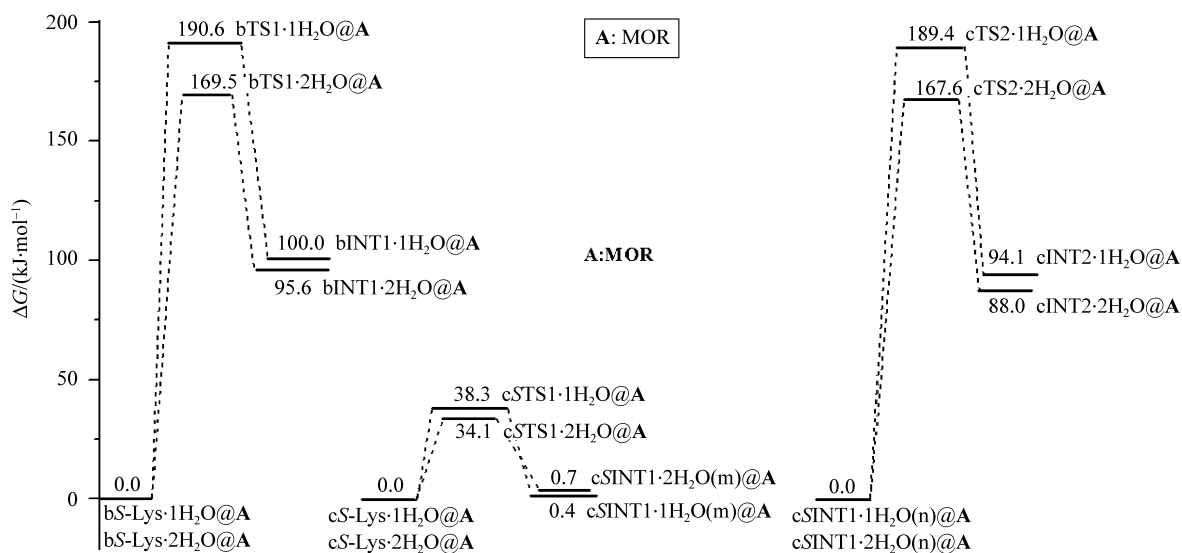


图 5 限域在 MOR 分子筛的 *S*-Lys, 在 b 通道水助手性转变决速步骤的自由能势能面示意图

Fig. 5 Gibbs free potential energy surfaces diagram of step-determining processes of *S*-Lys water-assisted chiral transition in channel b confined in MOR zeolite

共同说明, MOR 分子筛与水的复合环境可以作 Lys 旋光异构的理想纳米反应器。综合图 3 和 5 可知, a 是主反应通道, 第 2 基元反应是决速步骤, 在 2 个水分子与 MOR 分子筛共催化作用下, 决速步吉布斯自由能垒被降到最低值 101.9 kJ/mol。

3 结 论

结构分析表明: 2 个水分子比 1 个水分子助氢迁移反应的过渡态分子氢键键角显著增大, 过渡态结构稳定, 产生的能垒低。反应通道研究发现: 标题反应有 a、b 和 c 三个通道, 分别是赖氨酸在 MOR 分子筛限域环境下, 水助质子以氨基、羰基和羟基为桥从手性碳的一侧迁移到另一侧, 实现手性转变。反应势能面计算表明, a 是主反应通道, 质子从手性碳向氨基的迁移是决速步骤, 在 2 个水分子助决速步时, 吉布斯自由能垒被降到最低值 101.9 kJ/mol, 与裸反应、限域在 MOR 分子筛和限域在水环境的此通道决速步能垒 252.6、229.7 和 123.9 kJ/mol 相比较, 均有明显降低。结果表明: 水与 MOR 分子筛复合环境对赖氨酸手性转变具有较好的共催化作用。说明了 S-Lys 在生命体内可以缓慢地异构为 R-Lys, 因此, 人们应该适时地补充 S-Lys, 以满足生命体的需求。实验上可以利用水与 MOR 分子筛复合环境来实现赖氨酸手性转变, 从而可以廉价并环保地获得光学纯的赖氨酸。

参考文献:

- [1] 王建军, 王晓春, 欧阳一山, 等. 用镧系位移试剂研究 L-赖氨酸在水溶液中的结构[J]. 物理化学学报, 1992, 8(5): 647-653.
WANG Jianjun, WANG Xiaochun, OUYANG Yishan, et al. Research on the structure of L-lysine in aqueous solution with lanthanide shift reagent [J]. Journal of Physical Chemistry, 1992, 8(5): 647-653.
- [2] 李菁, 刘骞, 孔保华, 等. L-赖氨酸与三种还原糖美拉德反应产物的理化特性及抗氧化活性的研究[J]. 食品科学, 2013, 34(3): 80-85.
LI Jing, LIU Qian, KONG Baohua, et al. Research on the physicochemical properties and antioxidant activity of L-lysine and three reaction products of sugar Maillard [J]. Food Science, 2013, 34(3): 80-85.
- [3] MÄNNISTÖ M, VANDERKERKEN S, TONCHEVA V, et al. Structure-activity relationships of poly(L-lysines): effects of pegylation and molecular shape on physicochemical and biological properties in gene delivery [J]. Journal of Controlled Release, 2002, 83(1): 169-182.
- [4] KIM S C, SPRUNG R, ZHAO Y M. Substrate and functional diversity of lysine acetylation revealed by a proteomics survey [J]. Molecular Cell, 2006, 23(4): 607-618.
- [5] PAINTER P C, KOENIG J L. The solution conformation of poly(L-lysine): a Raman and infrared spectroscopic study [J]. Biopolymers, 1976, 15(2): 229-240.
- [6] 刘凤阁, 辛春雨, 闫红彦, 等. 气相赖氨酸分子手性转变机制的理论研究 [J]. 武汉大学学报(理学版), 2015, 61(1): 93-98.
LIU Fengge, XIN Chunyu, YAN Hongyan, et al. Theoretical research on chiral change mechanism of gaseous lysine molecules [J]. J Wuhan Univ (Nat Sci Ed), 2015, 61(1): 93-98.
- [7] 刘凤阁, 王佐成, 梅泽民, 等. 水环境下赖氨酸分子的手性转变机理 [J]. 武汉大学学报(理学版), 2015, 61(5): 491-496.
LIU Fengge, WANG Zuocheng, MEI Zemin, et al. Chiral shift mechanism of lysine molecules under water environment [J]. J Wuhan Univ (Nat Sci Ed), 2015, 61(5): 491-496.
- [8] 王晓玲, 高峰, 佟华, 等. 基于氨基作为质子转移桥梁的赖氨酸分子手性转变机理 [J]. 吉林大学学报(理学版), 2016, 54(5): 1161-1167.
WANG Xiaoling, GAO Feng, TONG Hua, et al. Chiral transition mechanism of lysine molecules based on amino as proton transfer bridge [J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2016, 54(5): 1161-1167.
- [9] 闫红彦, 梅泽民, 王佐成, 等. MOR 分子筛对赖氨酸手性转变反应的限域催化 [J]. 吉林大学学报(理学版), 2016, 54(6): 1437-1444.
YAN Hongyan, MEI Zemin, WANG Zuocheng, et al. The confined catalysis of the MOR zeolite on the lysine chiral transition reaction [J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2016, 54(6): 1437-1444.
- [10] 王佐成, 梅泽民, 佟华, 等. α -Ala 限域在扶手椅型 SWCNT(9,9) 与水复合环境下的手性转变机制 [J]. 复旦学报(自然科学版), 2015, 54(1): 107-118.
WANG Zuocheng, MEI Zemin, TONG Hua, et al. The chiral shift mechanism of α -Ala confined in the complex environment of armchair SWCNT(9,9) and water [J]. Journal of Fudan University (Science Edition), 2015, 54(1): 107-118.
- [11] 王佐成, 高峰, 佟华, 等. α -丙氨酸限域在螺旋手性 SWCNT(12,6) 与水复合环境下的手性转变机理 [J]. 复旦学报(自然科学版), 2015, 54(3): 261-276.
WANG Zuocheng, GAO Feng, TONG Hua, et al. The chiral transition mechanism of α -alanine confined in the chiral helicity SWCNT(12,6)/water complex environ-

- ment [J]. Journal of Fudan University (Science Edition), 2015, 54(3): 261 - 276.
- [12] 梅泽民, 佟华, 夏立利, 等. 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.
- MEI Zemin, TONG Hua, XIA Lili, et al. Chiral transition mechanism of α -alanine confined in the armchair SWBNNT(9,9) /water complex environment [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2015, 54(3): 85 - 92.
- [13] 佟华, 杨晓翠, 闫红彦, 等. α -Ala 限域在螺手性 SWBNNT(10,6) 与水复合环境下的手性转变机理 [J]. 复旦学报(自然科学版), 2015, 54(4): 529 - 540.
- TONG Hua, YANG Xiaocui, YAN Hongyan, et al. Chiral transition mechanism of α -alanine confined in the armchair SWBNNT(10,6) /water complex environment [J]. Journal of Fudan University (Science Edition), 2015, 54(4): 529 - 540.
- [14] 赵衍辉, 程彦明, 李忠, 等. α -Ala 限域在螺旋 SWBNNT(10,5) 与水复合环境的手性转变机理—基于氨基作 H 迁移桥梁 [J]. 吉林大学学报(理学版), 2015, 53(6): 1299 - 1307.
- ZHAO Yanhui, CHENG Yanming, LI Zhong, et al. Chiral transition mechanism of α -Ala molecule confined in the complex environment SWBNNT(10,5) and water [J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2015, 53(6): 1299 - 1307.
- [15] 孙永清, 王佐成, 高峰, 等. 水与 MOR 分子筛复合环境对布洛芬分子手性转变反应共催化的理论研究 [J]. 复旦学报(自然科学版), 2016, 55(5): 818 - 828.
- SUN Yongqing, WANG Zuocheng, GAO Feng, et al. Theoretical research on the co-catalysis of water and MOR zeolite combined environment on the chiral transition of ibuprofen molecules [J]. Journal of Fudan University (Science Edition), 2016, 55(5): 818 - 828.
- [16] 李惊鸿, 周丹红, 任珏. Ga/HZSM-5 分子筛上乙烯二聚反应的理论研究 [J]. 物理化学学报, 2011, 27(6): 1393 - 1399.
- LI Jinghong, ZHOU Danhong, REN Jue. Theoretical study of ethylene dimerization on the Ga/HZSM-5 zeolite [J]. Acta Phys-Chim Sin, 2011, 27(6): 1393 - 1399.
- [17] 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 oxidativae addition [J]. Physical Chemistry, 1996, 100(50): 19357 - 19363.
- [18] KOBAYASHI R, AMOS R D. Erratum to The application of CAM-B3LYP to the charge-transfer band problem of the zincbacteriochlorin-bacteriochlorin complex [J]. Chem Phys Letts, 2006, 420: 106 - 109.
- [19] YIN S W, DAHLBOM M G, CANFIELD P J, et al. Assignment of the Q_y absorption spectrum of photosystem-I from thermosynechococcus elongatus based on CAM-B3LYP calculations at the PW91-optimized protein structure [J]. Phys Chem B, 2007, 111(33): 9923 - 9930.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] BINKLEY J S, POPLA J A. Moeller-Plesset theory for atomic ground state energies [J]. Int J Quantum Chem, 1975, 9(2): 229 - 236.
- [25] ISHIDA K, MOROKUMA K, KOMORNICKI A. The intrinsic reaction coordinate. An *ab initio* calculation for HNC \rightarrow HCN and H - + CH₄ \rightarrow CH₄ + H - * [J]. The Journal of Chemical Physics, 1977, 66(5): 2153 - 2156.
- [26] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09. Revision D.01 [CP]. Pittsburgh U S A; Gaussian, Inc, Wallingford CT, 2013.