

基于氨基做质子迁移桥梁水环境下蛋氨酸分子的旋光异构*

刘英杰¹, 王佐成², 闫红彦¹, 杨晓翠², 佟华²

(1. 白城师范学院计算机科学学院, 吉林 白城 137000;

2. 白城师范学院物理与电子信息学院, 吉林 白城 137000)

摘要: 采用密度泛函理论的 B3LYP 方法、微扰理论的 MP2 方法和自洽反应场 (SCRF) 理论的 smd 模型方法, 研究了 2 种稳定构型蛋氨酸分子的标题反应。反应历程研究发现: 构型 1 旋光异构经历 2 个基元反应, 构型 2 旋光异构经历 5 个基元反应。势能面计算表明: 构型 1 和 2 的决速步骤分别是第 1 和第 2 基元反应。水气相环境下决速步能垒分别是 124.4 和 128.7 kJ·mol⁻¹, 液相环境下决速步能垒分别是 104.9 和 105.2 kJ·mol⁻¹, 远低于裸环境的决速步能垒 264.2 和 266.1 kJ·mol⁻¹。气相环境下表观活化能分别是 140.8 和 155.0 kJ·mol⁻¹, 液相环境下表观活化能分别是 97.9 和 98.9 kJ·mol⁻¹。结果表明: 水分子和水溶剂对蛋氨酸旋光异构反应的质子迁移过程具有较好的催化和助催化作用。水汽环境下蛋氨酸会损伤, 蛋氨酸的旋光异构可以在水液相环境下缓慢实现。

关键词: 蛋氨酸; 旋光异构; 手性; 密度泛函理论; 过渡态; 微扰理论; 自洽反应场

中图分类号: O641.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2017) 05-0085-08

Optical isomerism mechanism of methionine molecule in water based on amino group as proton transfer bridge

LIU Yingjie¹, WANG Zuocheng², YAN Hongyan¹, YANG Xiaocui², TONG Hua²

(1. College of Computer Science, Baicheng Normal University, Baicheng 137000, China;

2. College of Physics and Electronic Information, Baicheng Normal University, Baicheng 137000, China)

Abstract: The optical isomerism reaction of two kinds of the most stable configurations of methionine molecules with amino group as proton transfer bridge were explored by using the B3LYP method of density functional theory and the MP2 method of perturbation theory. The study of reaction process showed that optical isomerism of configuration 1 goes through 2 elementary reactions and configuration 2 goes through 5 elementary reactions. Calculations of potential energy surface pointed out that the step-determining of configuration 1 is first elementary reaction and configuration 2 is second elementary reaction. The step-determining energy barriers are 124.4 and 128.7 kJ·mol⁻¹ in gaseous water environment and they are 104.91 and 105.2 kJ·mol⁻¹ in liquid water environment, respectively, far lower than the energy barriers of 264.2 and 266.1 kJ·mol⁻¹ in the bare environment. The apparent activation energies are 140.8 and 155.0 kJ·mol⁻¹ in gaseous water environment and they are 97.9 and 98.9 kJ·mol⁻¹ in liquid water environment, respectively. The results showed that water molecules and water solvents have good cata-

* 收稿日期: 2017-03-20

基金项目: 吉林省科技发展计划项目自然科学基金 (20130101308JC; 20160101308JC)

作者简介: 刘英杰 (1983 年生), 男; 研究方向: 计算机应用化学; E-mail: 47000710@qq.com

通信作者: 佟华 (1970 年生), 女; 研究方向: 化学反应机理; E-mail: 164912372@qq.com

王佐成 (1963 年生), 男; 研究方向: 化学反应机理; E-mail: wangzc188@163.com

lytic effects on the optical isomerism of methionine molecule the in proton transfer process. The methionine can be damaged in water environment. The optical isomerism of methionine molecule can be slowly realized in liquid water environment.

Key words: methionine; optical isomerism; chirality; density functional theory; transition state; perturbation theory; self-consistent reaction field

蛋氨酸 (methionine, Met) 是人体必需氨基酸, 结构式是 $\text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, 根据其构象和旋光性的不同, 分为左旋体 ($S - \text{Met}$) 和右旋体 ($R - \text{Met}$)。被广泛地用于医药、食品、饲料及化妆品等领域, $S - \text{Met}$ 在生命体内参与蛋白质和含硫活性物质的合成, 参与 $S -$ 腺苷甲硫氨酸为供体的甲基代谢过程; 为生命体提供活性甲基, 合成核酸、角质素和胆碱等甲基化合物, 提供活性羟基基团, 补充胆碱或维生素 B_{12} 的部分作用; 在生命体内, $S - \text{Met}$ 能被直接利用; $R - \text{Met}$ 用于生化研究和生物制药^[1-2]。

由于其重要作用, 人们对 Met 进行了大量的研究。Koleva 等^[3] 和 Mary 等^[4] 对 Met 进行了红外与拉曼光谱的实验研究, 得到了室温下 $SR - \text{Met}$ 在 $4\ 000 \sim 50\ \text{cm}^{-1}$ 范围的红外和拉曼光谱及固态 $S - \text{Met}$ 在 $1\ 700 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 区域的红外光谱频带, 明确了 Met 晶体分子间的氢键效果。王国营等^[5] 基于密度泛函理论进行了 Met 红外光谱及电离能的研究, 得到了 Met 在气相、水、四氯化碳和四氢呋喃环境下的几何构象、电离能和红外光谱。高峰等^[6] 对裸环境下 Met 分子旋光异构的理论研究表明, 构型 1 的决速步能垒为 $264.2\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 由质子从手性碳直接向氨基氮迁移的过渡态产生; 构型 2 的决速步能垒为 $266.1\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 是羧基异构后质子从手性碳向氨基氮迁移的过渡态产生的。

已有文献 [7-11] 报道, 生命体内存在右旋氨基酸, 右旋 - 丝氨酸、苏氨酸和天门冬氨酸等 10 余种右旋氨基酸被发现存在于各种动物体内。有关右旋氨基酸的来源, 多认为其一部分来源于左旋氨基酸的消旋化^[12-13], 但具体的反应机制尚不清楚。然而, 生命体内是否存在 $R - \text{Met}$, 倘若存在, 其是否来源于其左旋体的旋光异构, 这些问题的研究目前鲜见报道。

文献 [14-16] 的研究表明: 水分子对 $\alpha -$ 丙氨酸、半胱氨酸和缬氨酸等氨基酸的旋光异构具有催化作用。文献 [17] 的研究表明: 水分子对亮氨酸的手性转变具有催化作用, 水溶剂对水分子助亮氨酸手性转变反应过程中的质子迁移过程具有助催化作用。基于文献 [6, 14-17] 的研究经验,

并考虑到水分子在大气中具有丰富的含量, 生命体是富水环境, 本工作研究了气相和液相水环境下 Met 分子基于氨基做质子迁移桥梁的旋光异构反应机制。

1 模型选取与计算方法

文献 [18] 研究表明, 具有氨基和羧基之间分子内单氢键以及双氢键作用的氨基酸分子比其他构象的稳定性好。基于此, 采用密度泛函理论的 B3LYP 方法^[19-20], 在 B3LYP/6-311++G(d,p) 水平优化得到 2 种稳定构型 $S - \text{Met}_1$ 和 $S - \text{Met}_2$ (见图 1), 把它们做为反应物, 在相同的理论水平全优化 $S - \text{Met}_1$ 和 $S - \text{Met}_2$ 旋光异构反应中水分子簇助质子转移过程的驻点结构。研究作为连续介质的水溶剂效应, 同时考虑静电和非静电效应, 采用自洽反应场 (SCRF) 理论的 smd 模型方法^[21]。通过对过渡态^[22-23] 进行内禀反应坐标 (IRC)^[24-25] 计算, 验证它们是连接所期望的局域极小点。为计算出高水平的反应势能面, 采用微扰理论的 MP2 方法^[26-27], 结合 6-311++G(2df, pd) 基组, 计算体系的单点能。利用 $E_{\text{total}} = E_{\text{SP}} + \text{ZPVE}$ (E_{total} 为零点能校正后的总能, E_{SP} 为单点能, ZPVE 为零点振动能) 计算总能量 (计算溶剂化的总能量时, 用溶剂化的单点能加上零点振动能)。 $S - \text{Met}_1$ 分子与 2 个水分子的氢键络合物记作 $S - \text{Met}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 水液相环境下的 $S - \text{Met}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分子记作 $S - \text{Met}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O} @ \text{water}$, 其它分子表示法相似。计算均由 Gaussian09^[28] 程序完成。

2 结果与讨论

在 B3LYP/6-311++G(d,p) 水平, 优化得到 Met 分子的两对手性对映体的结构如图 1。 Met_1 具有氨基和羧基之间分子内双氢键, Met_2 具有氨基和羧基之间的分子内单氢键, 因此, 它们是 2 对稳定的对映体。计算表明, $S - \text{Met}_1$ 和 $S - \text{Met}_2$ 在 MP2/6-311++G(2df, pd) // B3LYP/6-311++G(d,p) 双水平的能量分别是 $-799.179\ 10$ 和 $-799.176\ 94\ \text{au}$, 前者能量相对较低, 说明 Met_1 的构象相对稳定。

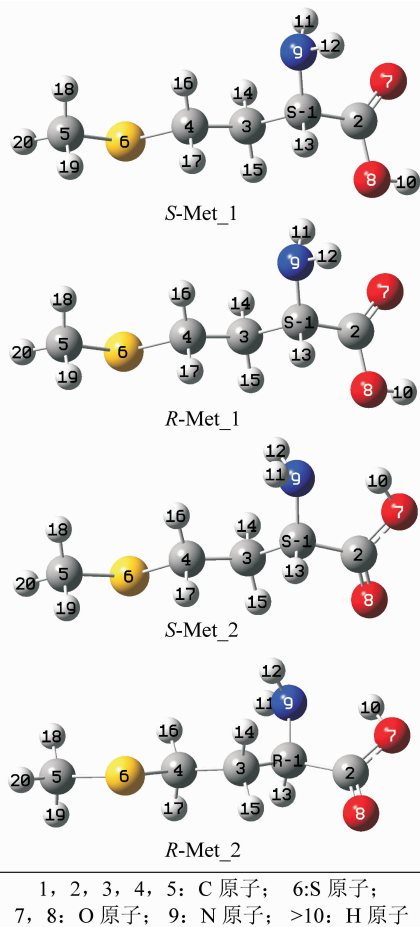


图 1 蛋氨酸分子手性对映体的 2 种稳定几何构型

Fig. 1 Two stable geometries of methionine chiral enantiomers

文献 [6] 的研究表明, $S\text{-Met}_1$ 以氨基为质子迁移桥梁的旋光异构是优势路径; $S\text{-Met}_2$ 是羟基的质子旋转到羧基内侧后, 手性碳上的质子再以氨基氮为桥迁移为优势路径。文献 [14-16] 的研究表明: 2 个水分子团簇比 1 个水分子对 α -丙氨酸、半胱氨酸和缬氨酸等氨基酸的旋光异构反应中的质子转移过程的催化作用显著增加, 相比 3 个水分子团簇的催化作用只是稍有降低。因此, 为节省篇幅和降低问题的复杂性, 对质子迁移过程本工作只讨论 2 个水分子团簇作媒介的情形, 下面对水环境下 $S\text{-Met}_1$ 和 $S\text{-Met}_2$ 在优势路径上的旋光异构分别进行讨论。

2.1 水(助)催化 $S\text{-Met}_1$ 的旋光异构反应机理

2.1.1 水分子催化 $S\text{-Met}_1$ 的旋光异构

2 个水分子簇作 H 迁移媒介, $S\text{-Met}_1$ 旋光异构历程见图 2, 反应势能剖面见图 3。首先, 2 个水分子簇在手性碳和氨基的前面与 $S\text{-Met}_1$ 通过氢键作用形成了 7 元环结构的前驱络合物 $S\text{-Met}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $S\text{-Met}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的氢键能为 $58.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$S\text{-Met}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 $1\text{C}-20\text{H}$ 和 $1\text{C}-9\text{N}$ 键长的分别为 0.10993 和 0.14719 nm , 比 $S\text{-Met}_1$ 的 $1\text{C}-13\text{H}$ 和 $1\text{C}-9\text{N}$ 键长 0.10966 和 0.14562 nm 对应的都拉长些, 说明 2 个水分子簇与 $S\text{-Met}_1$ 的氢键作用使 $1\text{C}-13\text{H}$ 和 $1\text{C}-9\text{N}$ 键活化。然后, $S\text{-Met}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 经 7 元环结构过渡态 $\text{TS1}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 实现了 20H 从手性碳 1C 向氨基氮 9N 的迁移, 异构氨基质子化的中间体络合物 $\text{INT1}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m) (m 表示 2 个水分子簇在手性碳和氨基的前面, 下同), 水分子在异构化过程中起桥梁作用。此基元反应, 一方面, 从 $S\text{-Met}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 到 $\text{TS1}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 过程中, 反应活性中心的骨架二面角 $9\text{N}-1\text{C}-3\text{C}-2\text{C}$ 从 124.81° 变为 123.67° , 骨架结构基本没变, 但裸反应改变了 11.97° [6]; $1\text{C}-9\text{N}$ 从 0.14719 拉长到 0.15140 nm , 伸长量是 0.00421 nm , 而裸反应伸长量是 0.01188 nm [6]。因此, 从 $S\text{-Met}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 到 $\text{TS1}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 所需形变能会远小于裸反应。另一方面, $\text{TS1}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的氢键键角 $1\text{C}-20\text{H}-21\text{O}$ 、 $21\text{O}-24\text{H}-25\text{O}$ 和 $25\text{O}-22\text{H}-9\text{N}$ 分别是 163.55° 、 160.93° 和 162.98° , 接近平角, 其氢键能较大; $\text{TS1}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的二面角 $1\text{C}-20\text{H}-21\text{O}-24\text{H}$ 、 $21\text{O}-24\text{H}-25\text{O}-22\text{H}$ 和 $22\text{H}-9\text{N}-1\text{O}-20\text{H}$ 分别是 -33.16° 、 -5.13° 和 -21.54° , 接近平角, 说明 $\text{TS1}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 7 元环结构基本共面, 张力小。因此, $\text{TS1}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 比较稳定, 产生的能垒会远低于裸反应 TS1_1 产生的能垒。但是从 $S\text{-Met}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 到 $\text{TS1}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 过程中, $1\text{C}-20\text{H}$ 、 $21\text{O}-24\text{H}$ 和 $25\text{O}-22\text{H}$ 分别从 0.10993 、 0.09811 和 0.09935 nm 增加到 0.13221 、 0.14809 和 0.16232 nm , 3 个键长拉伸的幅度较大, 这就是说从 $S\text{-Met}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 越过 $\text{TS1}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 需要一定的能量。因此, $\text{TS1}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 产生的能垒虽然远低于裸反应能垒 $264.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [6], 但还是具有一定高度, 能垒值是 $124.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。接着, 中间体氢键络合物 $\text{INT1}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m) 获得 $90.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能量, 氢键断开, 形成单体 INT1_1 分子和 2 个单体 H_2O 分子。再接下来是, 单体 INT1_1 分子与纸面里的 2 个单体 H_2O 分子通过氢键相互作用, 形成新的中间体反应物(氢键络合物) $\text{INT1}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (n) (n 表示 2 个水分子簇在手性碳和质子化氨基的后面-纸面里, 下同), $\text{INT1}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (n) 的氢键能是 $88.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。最后, $\text{INT1}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (n) 经过和 $\text{TS1}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 准对称的过渡态 $\text{TS2}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 实现了质子 22H 在纸面

里从质子化氨基向手性碳的迁移, 异构成产物络合物 $P_R\text{-Met}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 完成旋光异构。从 $\text{INT1}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (n) 到 $\text{TS2}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 过程中, 9N-22H、25O-24H、21O-20H 和 1C-9N 键长从 0.104 20、0.099 04、0.100 37 和 0.149 94 nm 分别拉长至 0.107 63、0.105 88、0.132 69 和 0.151 14 nm, 拉伸幅度远小于 $S\text{-Met}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 到 $\text{TS1}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 过程。因此, 从 $\text{INT1}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (n) 到 $\text{TS2}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 过程的形变能远小于 $S\text{-Met}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 到 $\text{TS1}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 过程, $\text{TS2}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 产生的能垒只有 $17.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。产物络合物 $P_R\text{-Met}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 获得 $59.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能量后, 氢键断开, 形成单体 $P_R\text{-Met}_1$ 分子和 2 个单体 H_2O 分子。

2.1.2 水分子催化 $S\text{-Met}_1$ 旋光异构的水溶剂化效应 水溶剂环境下 2 个水分子簇催化 $S\text{-Met}_1$ 旋光异构的反应历程仍是图 2, 势能面见图 3 的 @water 路径。从图 3 可以看出, 溶剂效应使 $S\text{-Met}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的氢键键能从 58.5 下降到 $15.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 使 $\text{INT1}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m) 的氢键键能从 90.3 下降到 $23.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 其他稳定点的氢键能也大幅下降。溶剂效应使两个基元反应的能垒分别下降到 104.9 和 $13.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 降幅分别为 15.6% 和 20.2%, 说明水溶剂对水助质子转移反应具有助催化作用。

考虑到气相体系中, 分子处于热激发状态, 且

分子密度低, 分子间碰撞失活的可能性小, 反应能垒用总包能垒——表观活化能; 液相体系, 分子间容易碰撞失活, 决速步用内禀能垒——绝对能垒来衡量。从图 3 可以看出, 气相环境下水分子簇催化的 $S\text{-Met}_1$ 的旋光异构的表观活化能是 $140.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 远高于水溶剂环境下水分子簇催化的 $S\text{-Met}_1$ 旋光异构反应决速步骤的绝对能垒 $104.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $104.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 远小于质子迁移“极限能垒” $167.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1[29]}$, 因此, $S\text{-Met}_1$ 分子的旋光异构可以在水液相环境下缓慢实现, 这说明生命体内的 $S\text{-Met}_1$ 分子可以缓慢地异构 $R\text{-Met}_1$ 分子, 亦即生命体内有右旋体 Met_1 存在。而在水气相环境下只能有痕量的 $S\text{-Met}_1$ 实现消旋。由于气相环境第 1 步异构反应过程的表观活化能是 $65.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 小于常温下质子迁移反应在实验上可以温和进行的活化能 $83.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1[24]}$, 因此气相环境下第 1 基元反应可以进行。但由于后半程难以进行, 这说明气相环境下会有 $S\text{-Met}_1$ 异构得到的中间体氢键络合物 $\text{INT1}_1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (m) 异产物形式存在, 水汽会使 Met_1 损伤。因此, 蛋氨酸要保存在绝对干燥的环境。

2.2 水(助)催化 $S\text{-Met}_2$ 的旋光异构反应机理

2.2.1 2 个水分子簇催化 $S\text{-Met}_2$ 的旋光异构 两个水分子簇催化的 $S\text{-Met}_2$ 的旋光异构反应历程见图 4, 反应势能面见图 5。第 1 和 5 基元反应

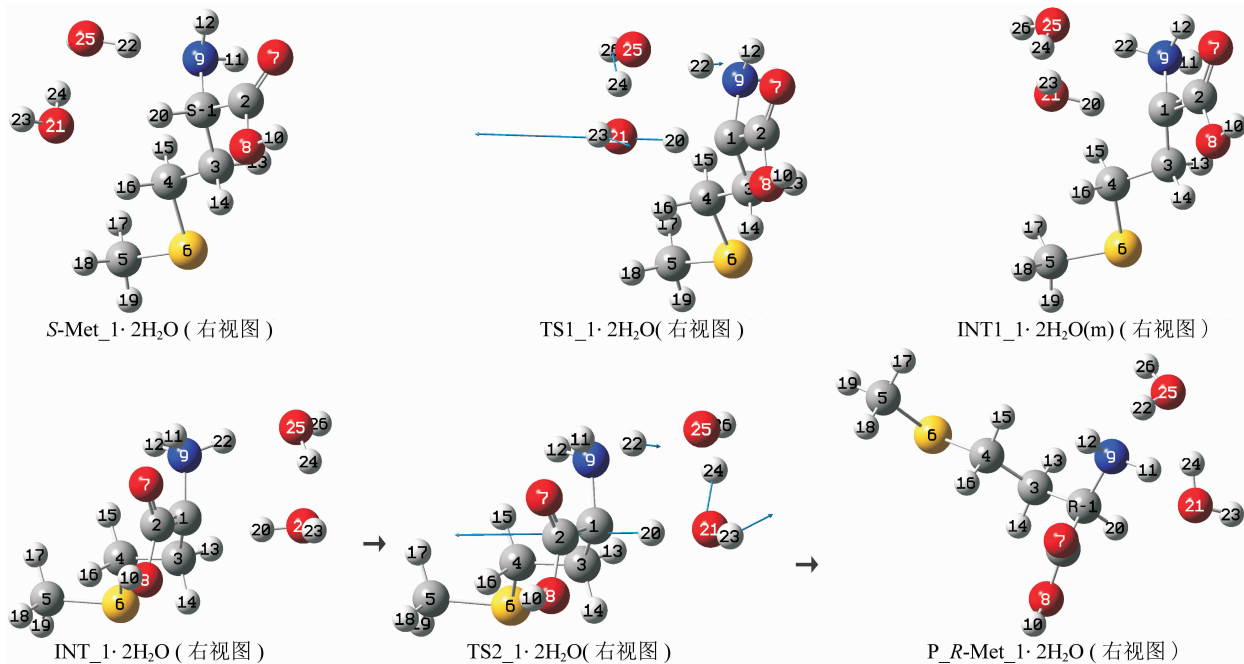


图 2 2 个水分子簇作质子转移媒介, $S\text{-Met}_1$ 旋光异构的反应历程

Fig. 2 Using two water molecules cluster as proton transfer medium, the optical isomerism reaction process of $S\text{-Met}_1$

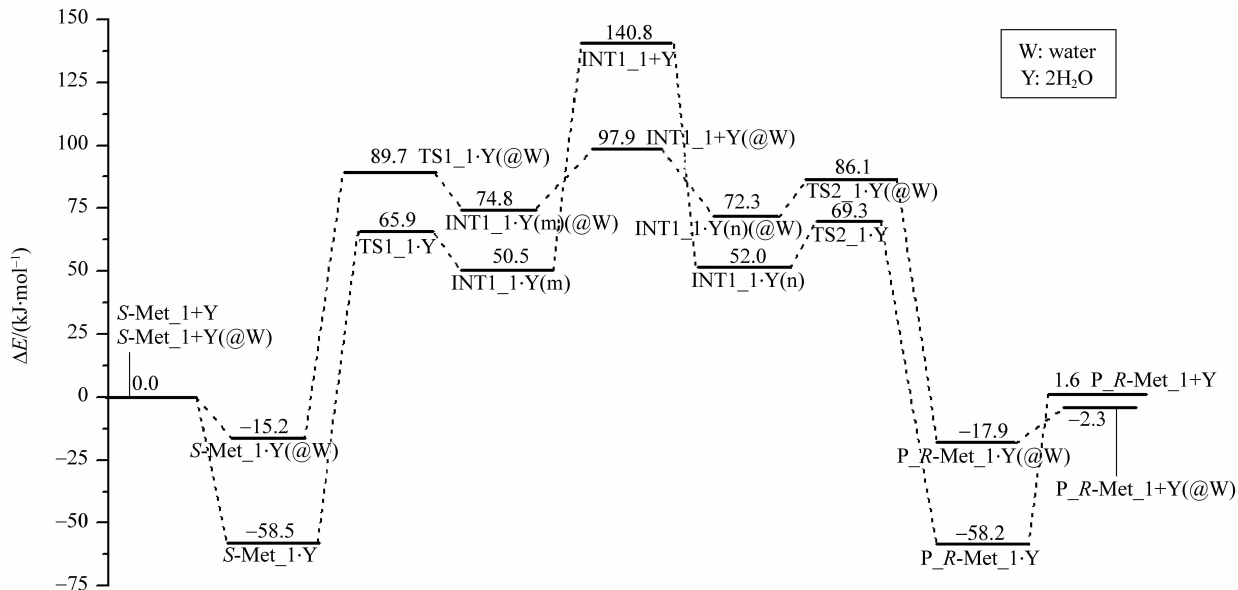


图 3 水环境下 S - Met₁ 的旋光异构反应势能面

Fig. 3 The potential energy surfaces of optical isomerism reaction of S - Met₁ in water

是羧基异构，第 4 基元反应是氨基异构，这 3 个基元反应机理在文献 [6] 已有讨论，不再赘述。

S - Met₂ 经过过渡态 S - TS1₂ 异构成的中间体 S - INT1₂, S - INT1₂ 与 2 个水分子通过氢键作用，形成 7 元环结构的前驱络合物 S - INT1₂ · 2H₂O, S - INT1₂ · 2H₂O 的氢键键能大小为 60.7 kJ · mol⁻¹. S - INT1₂ · 2H₂O 经 7 元环过渡态 TS2₂ · 2H₂O, 实现了 20H 从手性碳向氨基氮 9N 的迁移，异构氨基质子化的中间体络合物 INT2₂ · 2H₂O (m). 此基元反应机理类似于 S - Met₁ 旋光异构的第一基元反应机理，TS2₂ · 2H₂O 产生了较高的能垒，但还是远低于裸反应的能垒 264.2 kJ · mol⁻¹[6]，能垒值是 128.7 kJ · mol⁻¹. INT2₂ · 2H₂O (m) 获得 98.8 kJ · mol⁻¹ 的能量后，氢键断开，形成单体 INT2₂ 分子和 2 个单体 H₂O 分子。再接下来是，单体 INT2₂ 分子与纸面里的 2 个单体 H₂O 分子通过氢键相互作用，形成新的中间体反应物（氢键络合物）INT2₂ · 2H₂O (n), INT1₁ · 2H₂O (n) 的氢键能是 99.1 kJ · mol⁻¹. INT2₂ · 2H₂O (n) 经过和 TS2₂ · 2H₂O 准对称的过渡态 TS3₂ · 2H₂O, 实现质子 22H 在纸面里从质子化氨基向手性碳的迁移，异构成第 3 中间体产物络合物 R - INT3₂ · 2H₂O, 实现了旋光异构，此基元反应的能垒是 17.2 kJ · mol⁻¹. 中间体产物络合物 R - INT3₂ · 2H₂O 获得 58.9 kJ · mol⁻¹ 的能量后，氢键断开，形成单体中间体产物 R - INT3₂ 分子和 2 个单体

H₂O 分子。最后，R - INT3₂ 经过 R - TS4₂ 和 R - TS5₂ 两个过渡态，异构成更加稳定的产物 P_R - Met₂。

2.2.2 水分子催化 S - Met₂ 的旋光异构的水溶剂化效应 水溶剂环境下 S - Met₂ 旋光异构的反应历程仍是图 4，势能面见图 5 的 @ water 路径。把图 5 与文献 [6] 的图 4 (B) 相比较可以看出，溶剂效应使第 1、4 和 5 基元反应的能垒从 47.8、14.3 和 39.3 kJ · mol⁻¹ 分别增加到 52.4、20.8 和 40.8 kJ · mol⁻¹，这说明水溶剂对非质子转移过程有不同的阻碍作用。从图 5 可以看出，溶剂效应使 S - INT1₂ · 2H₂O 的氢键键能从 60.7 kJ · mol⁻¹ 下降到 10.2 kJ · mol⁻¹，使 INT2₂ · 2H₂O (m) 的氢键键能从 98.8 kJ · mol⁻¹ 下降到 19.5 kJ · mol⁻¹，其他稳定点的氢键能也大幅下降。溶剂效应使第 2 和第 3 基元反应的能垒分别下降到 105.2 kJ · mol⁻¹ 和 15.2 kJ · mol⁻¹，降幅分别为 18.3% 和 11.6%，说明水溶剂对水助质子转移反应具有助催化作用。

同于 2.1.2，考虑到气相体系分子间碰撞失活的可能性小，反应能垒用表观活化能来衡量；液相体系分子间容易碰撞失活，决速步用绝对能垒来衡量。从图 5 可以看出，气相环境下水分子簇催化的 S - Met₂ 旋光异构氢迁移过程的表观活化能是 155.0 kJ · mol⁻¹，远高于水溶剂环境下水分子簇催化的 S - Met₂ 旋光异构反应决速步骤的绝对能垒 105.2 kJ · mol⁻¹. 105.2 kJ · mol⁻¹ 远小于质子

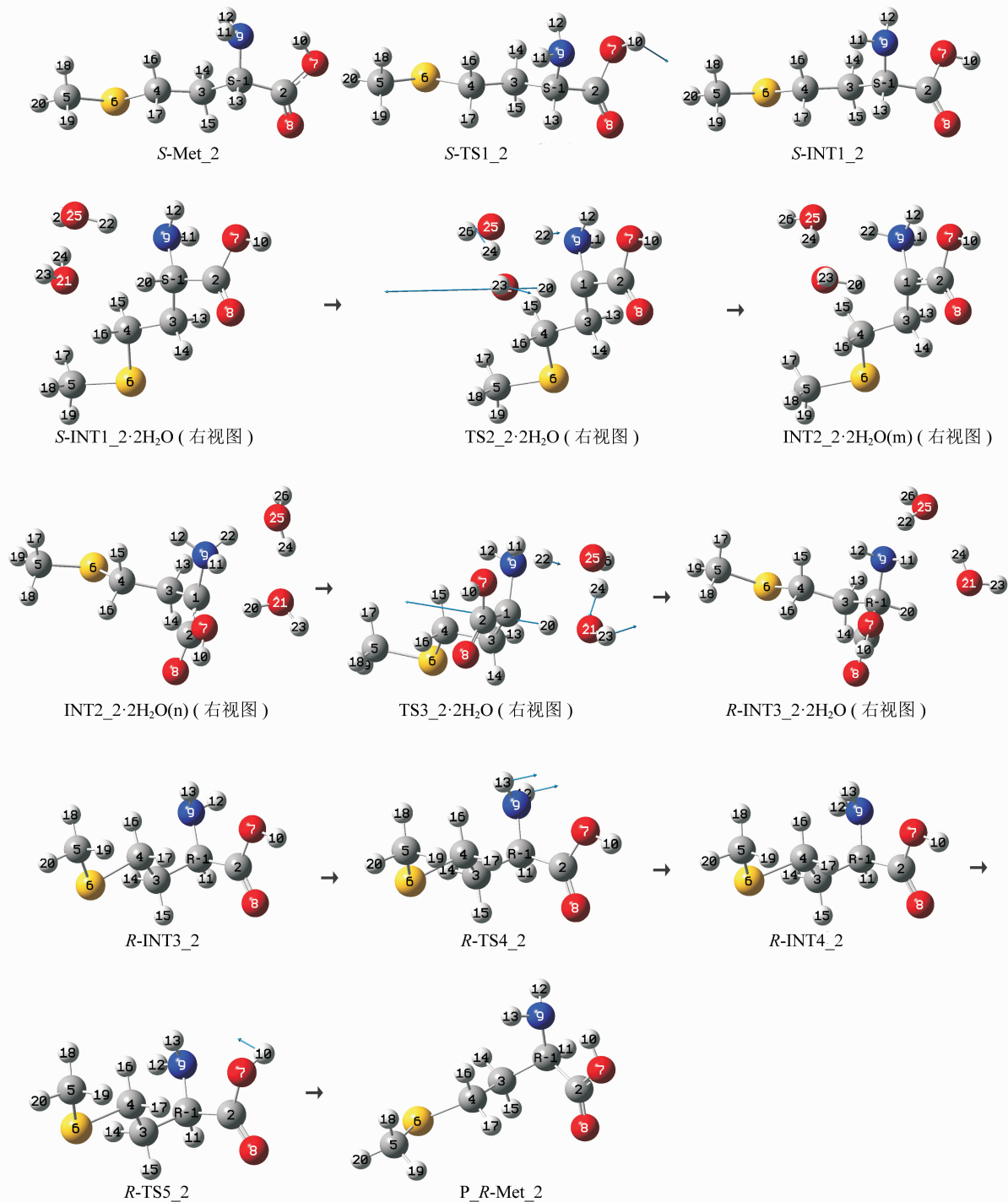
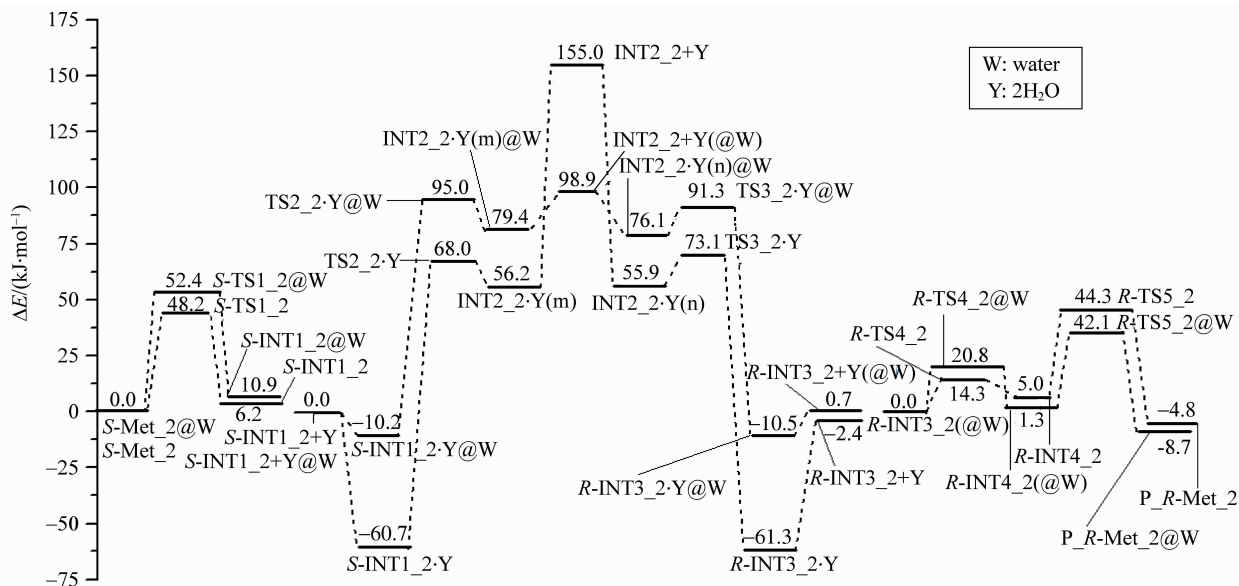


图 4 2 个水分子簇作质子转移媒介 *S*-Met₂ 旋光异构的反应历程

Fig. 4 Using two water molecules cluster as proton transfer medium, The optical isomerism reaction process of *S*-Met₂

迁移“极限能垒” $167.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[29], 因此, *S*-Met₂ 分子的旋光异构可以在水液相环境下缓慢实现, 这说明生命体内的 *S*-Met₂ 分子可以缓慢地异构为 *R*-Met₂ 分子, 亦即生命体内有右旋体 Met 存在。而在水汽环境下只能有痕量的 *S*-Met₂ 实现消旋。由于气相环境第 1 基元反应的表现活化能是 $68.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 小于常温下质子

迁移反应在实验上可以温和进行的活化能 $83.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[28], 因此气相环境下第 1 基元反应可以进行。但由于后半程难以进行, 这就是说气相环境下会有 *S*-Met₂ 异构成的中间体氢键络合物 INT2₂·2H₂O (m) 异产物形式存在, 水汽会使 Met₂ 损伤。因此, 蛋氨酸要保存在绝对干燥的环境。

图5 水环境下 S - Met₂ 的旋光异构反应势能面Fig. 5 The potential energy surfaces of optical isomerism reaction of S - Met₂ in water

3 结论

势能面计算表明: 构型 1 和 2 的决速步骤分别是第 1 和第 2 基元反应。水气相环境下决速步能垒分别是 124.4 和 128.7 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水液相环境下决速步能垒分别是 104.9 和 105.2 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。水气相环境下表观活化能垒分别是 140.8 和 155.0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。结果表明: 水分子和水溶剂对蛋氨酸分子旋光异构的质子迁移过程具有较好的催化作用和助催化作用, 水溶剂效应对非质子转移过程有不同程度的阻碍作用。水汽会使蛋氨酸损伤, 会使蛋氨酸痕量的旋光异构。蛋氨酸分子的旋光异构可以在水液相环境下缓慢实现, 生命体内有微小含量的右旋蛋氨酸来源于左旋蛋氨酸在富水环境的消旋化。

参考文献:

[1] 杨芷, 杨海明, 王志跃, 等. 蛋氨酸的生理功能及其在家禽生产上的研究与应用[J]. 中国饲料, 2014(12): 21-24.
YANG Zhi, YANG Haiming, WANG Zhiyue, et al. Physiological function of methionine and its application in poultry production[J]. China Feed, 2014(12): 21-24.

[2] 王冉, 周岩民. 动物蛋氨酸营养研究进展[J]. 粮食与饲料工业, 1999(4): 27-30.
WANG Ran, ZHOU Yanmin. Research progress of animal methionine nutrition[J]. Cereal and Feed Industry, 1999(4): 27-30.

[3] MARY M B, SASIREKHA V, RAMAKRISHNAN V. Vi-

brational spectral analysis of *dl*-valine *dl*-valinium and *dl*-methionine *dl*-methioninium picrates[J]. Spectrochimica Acta Part A, 2006, 65(3): 955-963.

- [4] KOLEVA B B. Solid-state linear-polarized IR-spectroscopic characterization of *L*-methionine[J]. Vibrational Spectroscopy, 2007, 44(1): 30-35.
- [5] 王国营, 胡琼, 刘刚, 等. 蛋氨酸电离能与红外光谱的密度泛函理论计算研究[J]. 红外, 2010, 31(10): 21-26.
WANG Guoying, HU Qiong, LIU Gang, et al. Study on the density functional theory of the ionization energy and infrared spectra of methionine[J]. Infrared, 2010, 31(10): 21-26.
- [6] 高峰, 姜丽莎, 闫红彦, 等. 基于氨基做质子迁移桥梁蛋氨酸分子的旋光异构机理[J]. 吉林大学学报(理学版), 2017, 55(4): 961-968.
GAO Feng, JIANG Lisha, YAN Hongyan, et al. Optical isomerism mechanism of methionine molecule based on amino group as proton transfer bridge[J]. Journal of Jilin University(Science Edition), 2017, 55(4): 961-968.
- [7] CORRIGAN J J. *D*-Amino acids in animals[J]. Science, 1969, 164: 142-149.
- [8] NORIKO F. *D*-amino acids in living higher organisms[J]. Origins of Live and Evolution of the Biosphere, 2002, 32: 103-127.
- [9] HAMAS K, MORIKAWA A, ZAITSU K. *D*-Amino acids in animals and their diagnostic value[J]. Journal Chromatography B, 2002, 781: 73-91.
- [10] HASHIMOTO A, OKA T. Free *D*-aspartate and *D*-serine in the mammalian brain and periphery[J]. Progress

- in Neurobiology, 1997, 52: 325 – 353.
- [11] 赵华. 苏氨酸、异亮氨酸立体异构体的手性色谱分离及其在哺乳动物体内分布的研究[D]. 重庆:重庆医科大学药学院,2006.
ZHAO Hua. Determination of the four threonine isomers and isoleucine in mammals[D]. Chongqing: Chongqing Medical University College of Pharmacy, 2006.
- [12] YOSHIMURA T, ESAKI N. Amino acid racemases: Functions and mechanisms[J]. J. Bioscience and Bioengineering, 2003, 96: 103 – 109.
- [13] WOLOSKER H, BLACKSHAW S, SNYDER S H. Serine racemase: a glial enzyme synthesizing *D*-serine to regulate glutamate-*N*-methyl-*D*-aspartate neurotransmission[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1999, 96: 13409 – 13414.
- [14] 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.
WANG Zuocheng, TONG Hua, MEI Zemin, et al. Theoretical research on the chiral transformation pathway of α -alanine and effect of water molecules[J]. Journal of Zhejiang University (Science Edition), 2015, 42(2): 189 – 197.
- [15] 王佐成, 范志琳, 梅泽民, 等. 半胱氨酸分子手性转变及水分子的催化机理[J]. 武汉大学学报(理学版), 2016, 62(4): 368 – 374.
WANG Zuocheng, FAN Zhilin, MEI Zemin, et al. Chiral transformation of cysteine molecules and catalytic mechanism of water molecules[J]. Journal of Wuhan University (Science Edition), 2016, 62(4): 368 – 374.
- [16] 闫红彦, 王佐成, 邹晶, 等. 缬氨酸分子的手性转变及水分子的催化机理[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2016, 55(2): 68 – 75.
YIAN Honghong, WANG Zuocheng, ZOU Jing, et al. Chiral enantiomers transformation of valine and catalytic mechanism of water molecules[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2016, 55(2): 68 – 75.
- [17] 赵晓波, 李晨洁, 王佐成, 等. 基于氨基做质子迁移桥梁亮氨酸的手性转变机理及水溶剂化效应[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2017, 56(3): 85 – 92.
ZHAO Xiaobo, LI Chenjie, WANG Zuocheng, et al. Chiral transition mechanism and water solvation effect of leucine molecules based on using amino as proton transfer bridge[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universita-
- tis Sunyatseni, 2017, 56(3): 85 – 92.
- [18] 黄志坚. 氨基酸的构型和性质研究[D]. 北京:中国科学技术大学,2006.
HUANG Zhijian. Structures and properties of the amino acids[D]. Beijing: University of Science and Technology of China, 2006.
- [19] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. Chem Phys, 1993, 98(7): 5648 – 5652.
- [20] PARR R G, YANG W. Density-functional theory of atoms and molecules [M]. Oxford: Oxford University Press, 1994.
- [21] MARENICH A V, CRAMER C J, TRUHLAR D G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions[J]. J Phys Chem B, 2009, 113(18): 6378 – 6396.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] GONZALEZ C, SCHLEGEL H. Reaction path following in mass-weighted internal coordinates [J]. Journal of Physical Chemistry, 1990, 94(14): 5523 – 5527.
- [25] ISHIDA K, MOROKUMA K, KOMORNICKI A. The intrinsic reaction coordinate. An ab initio calculation for $\text{HNC} \rightarrow \text{HCN}$ and $\text{H}^- + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}^-$ [J]. The Journal of Chemical Physics, 1977, 66(5): 2153 – 2156.
- [26] 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.
- [27] BINKLEY J S, POPLE J A. Moeller-Plesset theory for atomic ground state energies[J]. Int J Quantum Chem, 1975, 9(2): 229 – 236.
- [28] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09. Revision E. 01 [CP]. Pittsburgh, USA: Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- [29] GORB L, LESZCZYNSKI J. Intramolecular proton transfer in mono- and dihydrated tautomers of guanine: an *ab initio* post hartree-fock study[J]. Am Chem Soc, 1998, 120: 5024 – 5032.