

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*

梅泽民¹, 佟 华², 夏立利², 吕 洋², 杨晓翠², 王佐成^{2,3}

(1. 白城师范学院化学学院, 吉林 白城 137000;

2. 白城师范学院物理学院, 吉林 白城 137000;

3. 吉林大学原子分子物理研究所, 吉林 长春 130000)

摘 要: 用量子化学 ONIOM (B3LYP/6-311++G(3df,3pd):UFF)//ONIOM(B3LYP/6-31+G(d,p):UFF)方法, 研究 α -Ala 在 SWBNNT(9,9) 与水复合环境的手性转变。分子结构计算表明: 反应物 S 型 α -Ala 和中间体 INT1 在 SWBNNT(9,9) 与水复合环境, 与单体相比, 氢转移断的 O-H 和 C-H 键都略长, H 与其要转移到的目标原子 O 的距离均短很多。反应通道研究发现: 在 SWBNNT(9,9) 与水复合环境下, α -Ala 手性转变有 4 条路径, 每条路径上氢转移都能以 1 个或 2 个水分子为媒介实现。势能面计算发现: 手性转变反应的最高能垒来自 H 从手性 C 向羰基 O 转移的过渡态; 在氨基先异构接着羧基 H 转移和 H 从手性 C 向羰基 O 转移顺次实现的路径, 并以 2H₂O 为氢转移媒介时最高能垒被降到最小值 153.8 kJ·mol⁻¹。比只在 SWBNNT(9,9) 内的 302.7 kJ·mol⁻¹ 明显降低, 比只在水环境的 167.8 kJ·mol⁻¹ 也有所降低。结果表明: SWBNNT(9,9) 与水复合环境, 对 α -Ala 手性转变有较好的催化作用。

关键词: 氮化硼纳米管; α -丙氨酸; 手性转变; ONIOM 方法; 密度泛函; 过渡态

中图分类号: O641.12⁺1; O641.12⁺2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2015)03-0085-08

Chiral Transition Mechanism of α -Alanine Confined in the Armchair SWBNNT (9, 9) /Water Complex Environment

MEI Zemin¹, TONG Hua², XIA Lili², LÜ Yang², YANG Xiaocui², WANG Zuocheng^{2,3}

(1. Chemistry Department, Baicheng Normal College, Baicheng 137000, China;

2. Physics Department, Baicheng Normal College, Baicheng 137000, China;

3. Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 137000, China)

Abstract: The chiral transition mechanism of α -alanine confined in the armchair SWBNNT (9,9)/water complex environment was studied using the method of quantum chemistry (ONIOM(B3LYP/6-311++G(3df,3pd):UFF)//ONIOM(B3LYP/6-31+G(d,p):UFF)) in the paper. The result indicated that, compared s-type α -Ala and intermediate INT1 in the SWBNNT(9,9)/water complex environment with monomer molecules, the bond lengths between oxygen and hydrogen, as well as carbon and hydrogen involving hydrogen transfer were all slightly increased. However, the distance between oxygen and hydrogen was significantly shorten under the same condition. It was found that there were four reaction paths in SWBNNT(9,9). Furthermore, the processes of hydrogen transfer were all realized by the way which made one or two water molecules as bridge. The maximum energy barriers of every path were always coming from transition state where hydrogen transferred from chiral carbon to carbonyl through measurement of the potential energy surfaces of chiral reaction. The minimum of maximum energy barriers was

* 收稿日期: 2015-01-15

基金项目: 吉林省科技发展计划自然科学基金资助项目(20130101131JC)

作者简介: 梅泽民(1963年生), 男; 研究方向: 物理化学; 通讯作者: 王佐成; E-mail: wangzc188@163.com

153.8 kJ · mol⁻¹ in the process that Amino heterogeneous firstly, then successively hydrogen transferred inside the carboxyl and hydrogen transferred from chiral carbon to carbonyl oxygen through two water molecules as bridge. Corresponding to chiral transition of α -Ala in SWBNNT(9,9) only, the minimum of maximum energy barriers was 302.7 kJ · mol⁻¹ which obviously reduced. Moreover, corresponding to chiral transition of α -Ala in water environment only, the minimum of maximum energy barriers was 167.8 kJ · mol⁻¹ that also reduced. The results showed that the SWBNNT(9,9)/water complex environment provided a preferable catalytic action for chiral transition of α -Ala.

Key words: boron nitride nanotubes; α -alanine; chiral transition; ONIOM method, density functional theory; transition state

α -丙氨酸是一种重要的手性氨基酸。其左旋体是在生命体内具有活性的优构体,对预防肾结石、协助葡萄糖的代谢等起着重要的作用,还有助于缓和低血糖。右旋体在制药业作为手性合成的手性源,食品行业利用其作为抑菌剂,又是保湿因子的主要成分,广泛用于化妆品。George 等^[1-2]的实验研究证实了生命体内存在着微量的 α -丙氨酸右旋体,过量的右旋 α -丙氨酸在体内会导致某些疾病或衰老。并猜测它可能一部分来源于左旋体,但左旋体向右旋体转变的反应机理尚不清楚。

由于光学纯的 α -丙氨酸的重要性以及体内有微量右旋体存在等原因,人们对 α -丙氨酸进行了广泛的研究。刘凤阁等^[3]对 α -Ala 手性对映体的结构特性进行的理论研究,获得了 α -Ala 对映体最优构型的几何参数、能量、红外振动谱及 VCD 谱。Stepanian 等^[4]对 α -Ala 两种构象异构体进行了理论研究,用 B3LYP/aug-cc-pVDZ 方法得到了与实验数据非常吻合的 α -Ala 构象和振动频率。龚葵等^[5]对 α -Ala 对映体单晶变温偏振激光拉曼光谱进行了研究,发现 α -Ala 对映体的非偏振拉曼光谱图极其相似。王文清等^[6]利用单晶的中子衍射研究了 295 和 60 K 时, α -Ala 对映体的结构特征以及由 *D* 到 *L* 构型转变的可能性。以往的研究^[7-10],获得了单体情况、水环境下以及限域在 SWBNNT (9,9) (简称为 **A**,下同)内 α -Ala 的手性转变机理。单体 α -Ala 的手性转变反应能垒很高,水环境以及纳米限域环境下, α -Ala 手性转变过程中的 H 转移反应能垒被不同程度的降低,但顺利实现手性转变还有一定的困难。由于 α -Ala 在体内的存在环境及其在体内的输运环境,一定有水与纳米环境共存的情形,在纳米反应器内实现 α -Ala 手性转变的均相催化过程,都有水的存在。因此,研究限域在水与纳米管复合环境的 α -Ala 的手性转变具有重要的理论和实际意义。基于此,并考虑到氮化硼纳米管的耐高温抗氧化特性, α -Ala 与水分子以氢键结合可能

形成的水合分子的线度,以及扶手椅型 **A** 的尺寸。研究了 α -Ala 在 **A** 与水复合环境下的手性转变机理,得到 **A** 与水的复合环境,对 α -Ala 手性转变反应具有较好的活化作用。对进一步研究其它不同类型的纳米通道与水的复合环境对 α -Ala 手性转变的限域影响,揭示 α -Ala 在体内复杂的复合环境的手性转变机制,为实验上获得光学纯的 α -丙氨酸都会起到积极的参考作用。

1 研究与计算方法

采用量子化学的 ONIOM 方法 (our own n-layered integrated molecule orbit and molecule mechanics)^[11],研究在 SWBNNT 内 α -Ala 的手性转变过程。将 α -Ala 与纳米管形成的包结物体系分为两层来处理:内层为 α -Ala,用基于密度泛函理论的 B3LYP 方法^[12],基组选用 6-31+G(d,p);外层为硼氮纳米管,采用分子力学 UFF (universal force field) 力场处理^[13],优化反应过程的极小点和过渡态^[14-15]。为得到相对高水平的体系能量,对内层采用 6-311++G(3df,3pd)基组,计算各包结物的单点能。零点振动能校正后,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内禀反应坐标 (IRC) 计算^[16],确定过渡态的可靠性。 α -Ala 与 **A** 形成的包结物记为 α -Ala@**A**,其余体系的表示法类似。所有计算采用 Gaussian 09 软件包完成^[17]。

2 结果与讨论

2.1 单体 S 型 α -Ala 和中间体 INT1 与其限域在 **A** 与水复合环境下几何参数的比较

在 B3LYP/6-31+G(d,p) 水平,优化的单体 S 型 α -Ala 和 R 型 α -Ala 的几何构型;单体 S 型 α -Ala 向 R 型 α -Ala 转变过程中,H 在羧基内转移形成的中间体 INT1 的几何构型^[3],见图 1。与羧基内 H (12) 从 O(11) 向 O(10) 转移及手性碳上的 H (13)

2.2 α -丙氨酸在 SWBNNT(9,9) 与水分子复合环境下的手性转变机制

研究发现, α -Ala 在 **A** 与水分子复合环境下的手性转变有两个通道。第一通道是羧基内 H 转移后, 手性碳上的 H(13) 再转移到羰基 O(11) 上, 然后 O(10) 上的 H 在纸的里侧转移到手性碳的另一侧。此通道又分为路径 a 和 b, a 是先经氨基在纸面里外摆的过渡态, 实现氨基的两个 H 从纸面外进到纸面里的异构, 然后是羧基内的 H 迁移和 H 从手性碳向羰基 O 迁移。b 是先实现羧基内的 H 迁移和 H 从手性碳向羰基 O 迁移, 然后经氨基在纸面里外摆动的过渡态, 实现氨基的两个 H 进到纸面里的异构。第二通道是不经过羧基的 H 转移, 手性碳上的 H(13) 直接转移到羰基 O(10) 上。此通道又分为两个路径 c 和 d。c 是先经氨基旋转的过渡态, 实现氨基的两个 H 从纸面外到纸面里的异构, 然后手性碳上的 H(13) 向羰基 O(10) 转移。d 是首先手性碳上的 H(13) 向羰基 O(10) 转移, 而后经氨基旋转的过渡态, 实现氨基的两个 H 从纸面外到纸面里的异构。进一步研究发现, a 和 b 以及 c 和 d 的过渡态中间体基本雷同, 但 a 和 c 的最高能垒较小, 分别为其所在通道内的优势路径, 下面对这两个反应路径分别进行讨论。

2.2.1 限域在 SWBNNT(9,9) 与水分子复合环境下的 α -Ala 在 a 路径上的手性转变机理

α -Ala 在 **A** 与水分子复合环境下, α -Ala 可与多个水分子以氢键结合, 并被 **A** 包结, 形成复合包结物体系。研究发现, 对于 α -Ala 手性转变过程中的 H 转移过程, 可以有 1 个 H_2O 和 2 个 H_2O 构成的水分子链, 分别作为 H 转移媒介两种情况。已有研究表明^[18], 对于没有断键的单分子某个基团的异构, 水分子的参与对于反应能垒的影响可以忽略。因此, 为简单起见, 非断键的单分子异构过程可以不考虑水分子的存在。但为了得到尽可能连续的势能面的, 又不增加问题的复杂性, 氨基的异构过程考虑了水分子的存在。

研究发现, 有 1 个 H_2O 作为 H 转移媒介的 α -Ala 手性转变反应过程是: 首先 S 型 α -Ala 和羧基旁的一个水分子以氢键结合, 被纳米管包结的包结物 $\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O} @ \mathbf{A}$, 经氨基的两个 H 在纸面里外摆动的过渡态 $\text{TS1} \cdot \text{H}_2\text{O} @ \mathbf{A}$, 形成中间体 $\text{INT1} \cdot \text{H}_2\text{O} @ \mathbf{A}$; $\text{INT1} \cdot \text{H}_2\text{O} @ \mathbf{A}$ 经过 H 在羧基内转移的过渡态 $\text{TS2} \cdot \text{H}_2\text{O} @ \mathbf{A}$, 形成中间体包结物 $\text{INT2m} \cdot \text{H}_2\text{O} @ \mathbf{A}$; INT2 和手性碳上 H(13) 与羰基 O(11) 附近的 $1\text{H}_2\text{O}$ 以氢键结合, 被纳米管的包结物

$\text{INT2n} \cdot \text{H}_2\text{O} @ \mathbf{A}$, 经过渡态 $\text{TS3} \cdot \text{H}_2\text{O} @ \mathbf{A}$, 实现手性碳上的 H(13) 向羰基 O(11) 转移, 形成中间体 $\text{INT3m} \cdot \text{H}_2\text{O} @ \mathbf{A}$; INT3 和手性碳 C(1) 与羰基 O(10) 附近在纸面里的 $1\text{H}_2\text{O}$ 以氢键结合, 被纳米管的包结物 $\text{INT3n} \cdot \text{H}_2\text{O} @ \mathbf{A}$, 经过渡态纸面里的 $\text{TS4} \cdot \text{H}_2\text{O} @ \mathbf{A}$, 实现 O(10) 上的 H 在纸面里向手性碳 C(1) 转移, 形成对映体产物 $\text{R} \cdot \text{H}_2\text{O} @ \mathbf{A}$, 完成手性对映体转变。2 个 H_2O 构成的水链作为 H 转移媒介时, 反应过程雷同, 不再赘述。

在 ONIOM(B3LYP/6-31+g(d,p):UFF) 水平, 对 α -Ala 在 **A** 与水分子复合环境下, 在 a 路径, $1\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{H}_2\text{O}$ 分别作为 H 转移媒介, 手性转变反应过程的极小点与过渡态进行几何优化并计算频率。得到各个包结物体系的结构与过渡态虚频振动模式见图 3, 同时得到零点振动能。对各个过渡态的沿着虚频两个振动方向微调结构进行的优化, 以及对过渡态进行的 IRC 计算, 确定了过渡态的可靠性。反应过程的示意图见图 3。

为获得高水平的能量, 在 ONIOM(B3LYP/6-311++G(3df,3pd):UFF) 水平, 计算了单点能; 利用 $E_{\text{total}} = E_{\text{sp}} + \text{ZPVE}$ 计算了体系的总能量, 取 $\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O} @ \mathbf{A}$ 、 $\text{INT2n} \cdot \text{H}_2\text{O} @ \mathbf{A}$ 、 $\text{INT3n} \cdot \text{H}_2\text{O} @ \mathbf{A}$ 、 $\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O} @ \mathbf{A}$ 、 $\text{INT2n} \cdot 2\text{H}_2\text{O} @ \mathbf{A}$ 和 $\text{INT3n} \cdot 2\text{H}_2\text{O} @ \mathbf{A}$ 的能量, 为相应阶段反应过程的相对总能量的零点, 计算了反应过程中各体系相对总能量, 画出了 α -Ala 在 **A** 与水分子复合环境下, 在手性转变反应路径 a 上, 以 $1\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{H}_2\text{O}$ 分别作为 H 转移媒介, 手性对映体转变反应过程的势能面示意图, 见图 4。

由图 4 可以看出, α -Ala 在 **A** 与水分子复合环境下, 在手性转变反应路径 a 上的最高能垒, 来自手性碳上的 H(13) 向羰基 O(11) 转移的过渡态, $2\text{H}_2\text{O}$ 为 H 转移媒介时此能垒值为 $153.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比 $1\text{H}_2\text{O}$ 为 H 转移媒介时的 $176.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 低。因此, α -Ala 在 **A** 与水分子复合环境下的手性转变反应, 在 a 路径 $2\text{H}_2\text{O}$ 为 H 转移媒介时为优势路线。对于 $153.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能垒, 在体内 $36 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上的温度下, 考虑到温度的涨落、分子之间的碰撞和体内某种酶催化作用的存在等多种因素, 是可以有被越过的几率的。这说明, 在生命体内的纳米生物通道与水的复合环境下, 可以实现 α -Ala 从左旋体向右旋体的缓慢转变。同时在理论上说明, **A** 与水的复合环境, 对 α -Ala 手性转变过程中的氢转移过程具有极好的催化作用, 可以作为比较理想的纳米反应器。

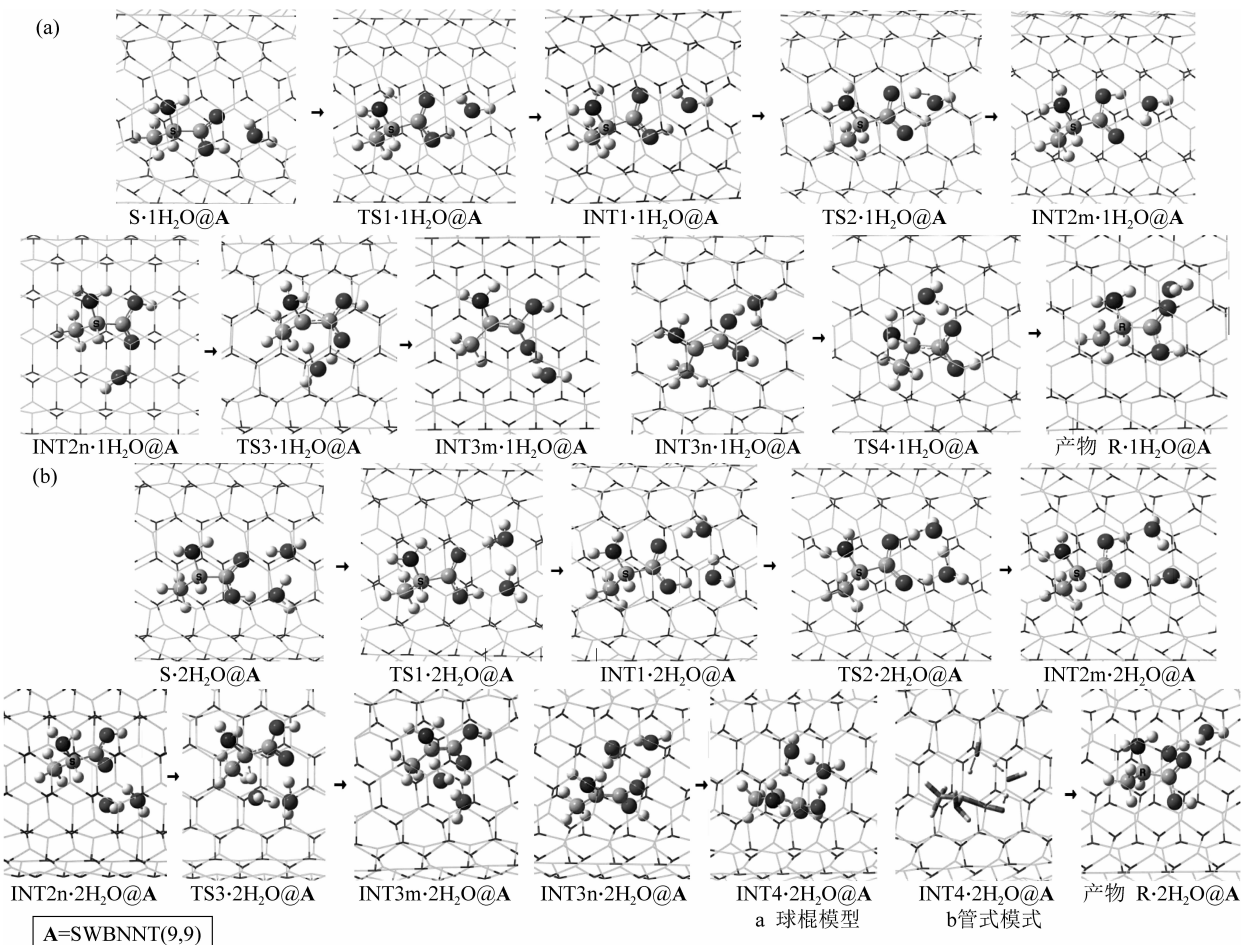


图 3 α -Ala 限域在 SWBNNT(9,9) 与水分子复合环境, 在手性转变路径 a 上, 以 1H₂O (a) 和以 2H₂O (b) 为 H 转移媒介时的极小点和过渡态的结构、过渡态的虚频振动模式及反应过程示意图

Fig. 3 The structures of minimum points and transition states and the vibration modes of virtual frequencies of transition states on path a when α -Ala molecular confined in SWBNNT (9, 9)

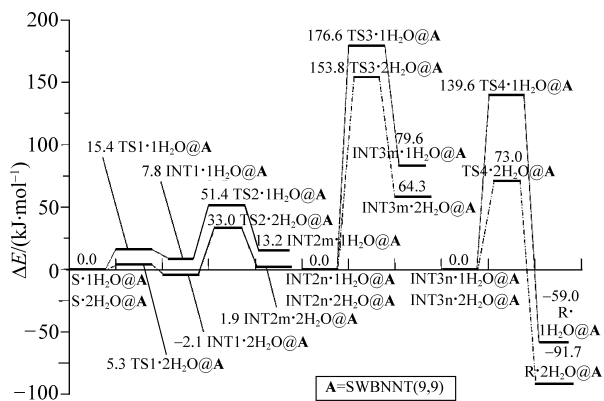


图 4 在 ONIOM(B3LYP/6-311+G(3df,3pd):UFF) // ONIOM(B3LYP/6-31+g(d,p):UFF) 水平, α -Ala 在 SWBNNT(9,9) 与水分子复合环境下, 在手性转变反应 a 路径上反应过程的势能面示意图

Fig. 4 The complete potential energy surfaces of chiral transition, when α -Ala molecular confined in SWBNNT (9, 9)/water complex environment in the a reaction path at the ONIOM(B3LYP/6-311+G(3df,3pd):UFF) // ONIOM(B3LYP/6-31+G(d,p):UFF)

2.2.2 限域在 SWBNNT(9,9) 与水分子复合环境下的 α -Ala 在 c 路径上的手性转变机理 α -Ala 在 A 与水分子复合环境下, 在 c 路径的手性转变反应, 同样有 1H₂O 和 2H₂O 作为 H 转移媒介两种情况。

有 1H₂O 的反应是: S·H₂O@A 先经氨基旋转的过渡态 TS1·1H₂O@A, 形成中间体 INT1·1H₂O@A; 再经过渡态 TS2·1H₂O@A, 手性碳上的 H 以 1H₂O 为媒介转移到羰基氧 O(10) 上, 形成中间体 INT2m·H₂O@A, 而后 INT2 与在纸面里手性碳和 O(11) 上的 H 附近的 1 个 H₂O 以氢键结合的水合物, 被纳米管包结的包结物 INT2n·H₂O@A, 经过渡态 TS3·1H₂O@A, 实现羰基 O(11) 的 H 在纸面里向手性碳 C(1) 转移, 形成中间体 INT3m·1H₂O@A, 这时已经完成手性转变, 见图 5; INT3 和其羧基旁边的 1 个 H₂O 以氢键结合的水

合物, 被纳米管包结的包结物 $\text{INT}3n \cdot 1\text{H}_2\text{O} @ \mathbf{A}$ 经过渡态 $\text{TS}4 \cdot 1\text{H}_2\text{O} @ \mathbf{A}$, 实现 H 从 O(10) 向羰基氧 O(11) 的迁移, 形成对映体产物 $\text{R} \cdot 1\text{H}_2\text{O} @ \mathbf{A}$, 完成手性对映体转变。2 个 H_2O 构成的水链作为 H 转移媒介时, 反应过程雷同, 不再赘述。

在 ONIOM(B3LYP/6-31+g(d,p):UFF) 水

平, 对 $\alpha\text{-Ala}$ 在 \mathbf{A} 与水分子复合环境下, 在 c 路径上, $1\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{H}_2\text{O}$ 分别作为 H 转移媒介, 所有极小点与过渡态进行几何优化并计算频率。得到各包结物体系的结构与过渡态虚频振动模式见图 5, 以及零点振动能。对过渡态振动频率的分析以及内禀反应坐标 IRC 计算, 对诸过渡态进行了确认。

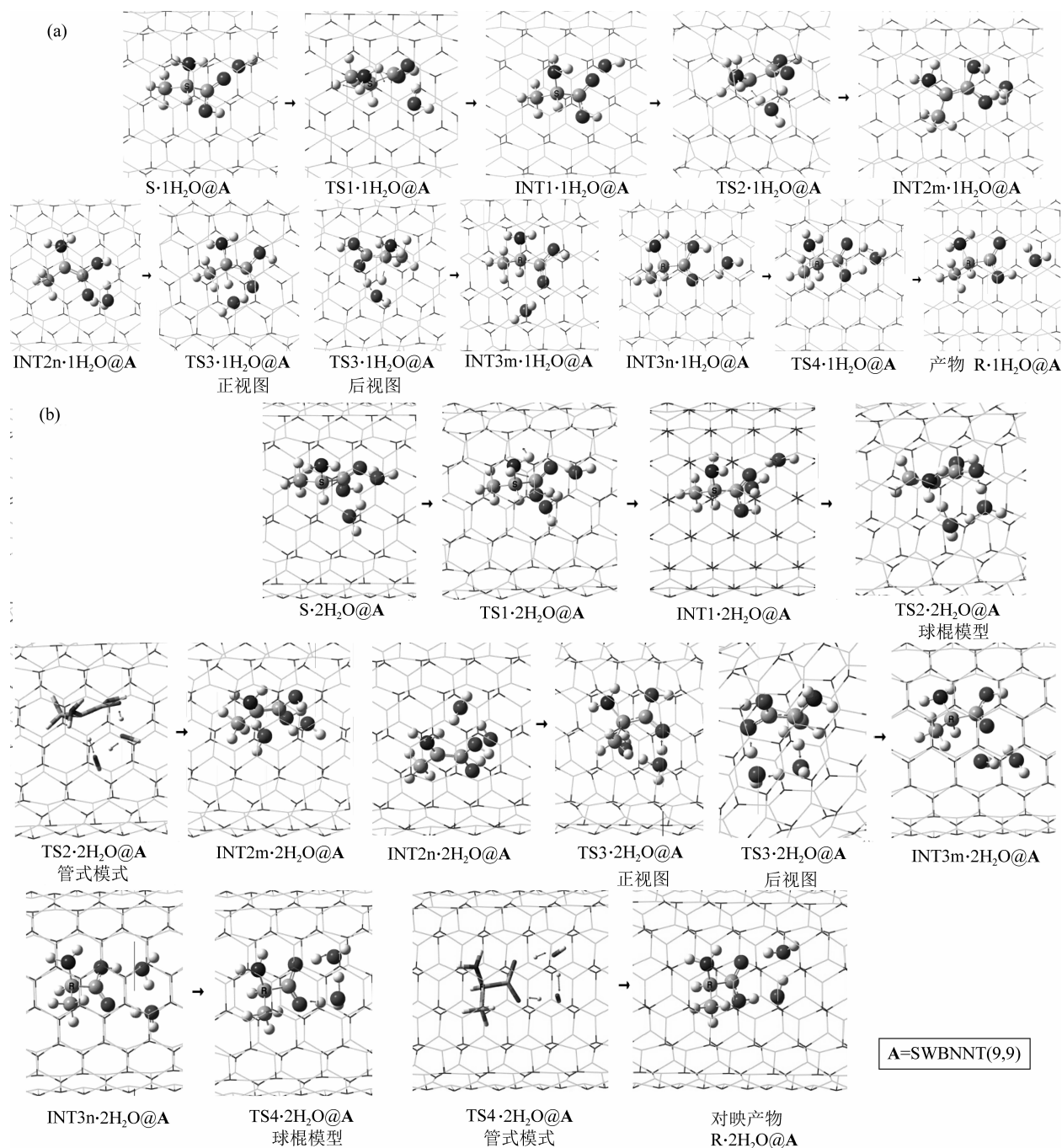


图 5 $\alpha\text{-Ala}$ 限域在 SWBNNT(9,9) 与水分子复合环境, 在手性转变路径 c 上, 以 $1\text{H}_2\text{O}$ (a) 和以 $2\text{H}_2\text{O}$ (b) 为 H 转移媒介时的极小点和过渡态的结构、过渡态的虚频振动模式及反应过程示意图

Fig. 5 The diagrams A and B, the structures of minimum points and transition states and the vibration modes of virtual frequencies of transition states on path c when $\alpha\text{-Ala}$ molecular confined in SWBNNT (9,9)

为得到高水平的能量, 在 ONIOM(B3LYP/6-311++G(3df,3pd):UFF) 水平, 计算了单点能; 利用 $E_{\text{total}} = E_{\text{sp}} + ZPVE$ 计算体系的总能量, 取 $S \cdot 1H_2O @ A$ 、 $INT2n \cdot 1H_2O @ A$ 、 $INT3n \cdot 1H_2O @ A$ 、 $S \cdot 2H_2O @ A$ 、 $INT2n \cdot 2H_2O @ A$ 和 $INT2n \cdot 2H_2O @ A$ 的能量, 为相应反应过程包络物相对总能量的零点, 计算了体系相对总能量, 绘制了 α -Ala 限域在 **A** 与水复合环境下, 在手性转变路径 c 上反应过程的势能面示意图, 见图 6。

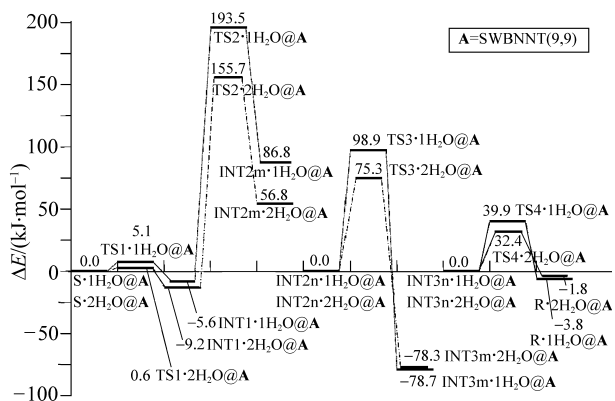


图 6 在 ONIOM(B3LYP/6-311++G(3df,3pd):UFF) // ONIOM(B3LYP/6-31+g(d,p):UFF) 水平, α -Ala 在 SWBNNT(9,9) 与水分子复合环境下, 在手性转变反应 c 路径上反应过程的势能面示意图

Fig. 6 The complete potential energy surfaces of chiral transition, when α -Ala molecular confined in SWBNNT (9, 9)/water complex environment in the a reaction path at the ONIOM(B3LYP/6-311++G(3df,3pd):UFF) // ONIOM(B3LYP/6-31+G(d,p):UFF)

由图 6 可以看出, α -Ala 在 **A** 与水分子复合环境下, 在手性转变反应路径 c 上的最高能垒, 来自手性碳上的 H(13) 向羰基 O(10) 转移的过渡态, $2H_2O$ 为 H 转移媒介时此能垒值为 $164.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比 $1H_2O$ 为 H 转移媒介时的 $199.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 低。因此, α -Ala 在 **A** 与水分子复合环境下的手性转变反应, 在 c 路径上也是以 2 个 H_2O 构成的水链为 H 转移媒介时为优势路线。 $164.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的能垒, 在体内 $36 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上的温度下, 考虑到温度的涨落、分子之间的碰撞和体内某种酶催化作用的存在等多种因素, 也是有被越过的几率。在生命体内的纳米生物通道与水的复合环境下, α -Ala 可以以羰基 O 为桥梁, 并以 2 个 H_2O 为 H 转移媒介实现从左旋体向右旋体的转变。同时也说明, **A** 与水的复合环境, 对 α -Ala 手性转变过程中的氢转

移过程具有不错的催化作用, 可以作为比较理想的纳米反应器。

3 结论

分子结构计算表明: 反应物 S 型 α -Ala 以及中间体 INT1 在 **A** 和水的复合环境里, 与单体相比较, 氢转移需要断的 O—H 键和 C—H 键的键长都略长, H 与其要转移到的目标原子 O 的距离均短很多。从分子几何构型上说明了, 2 个 H_2O 构成的水链对 α -Ala 手性转变反应过程中的 H 转移过程的反能垒会有降低作用。

反应通道研究发现: α -Ala 在 **A** 与水分子复合环境下的手性转变有两个通道。第一通道是先实现羧基内 H 转移, 然后手性碳上的 H 再转移到羰基 O(11) 上。第二通道是先实现手性碳上的 H 向羰基 O(10) 转移。每个通道都有先实现 H 转移和先氨基异构两个路径, 每个路径上的 H 转移过程的实现, 都有 $1H_2O$ 和 $2H_2O$ 作为媒介两种情况。

势能面计算发现: 手性转变反应的最高能垒均来自 H 从手性 C 向羰基 O 转移的过渡态, 在第一通道氨基先异构接着羧基 H 转移和 H 从手性 C 向羰基 O 转移顺次实现的路径 a, 并以 $2H_2O$ 为氢转移媒介时最高能垒值被降到最小, 最小能垒为 $153.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在第二通道氨基先异构接着 H 从手性 C 向羰基 O(10) 转移的路径 c, 并以 $2H_2O$ 为氢转移媒介时最高能垒值被降到最小, 最小能垒为 $164.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。均比只在 **A** 内的 $302.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 明显降低, 比只在水环境的 $167.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 也有所降低。比较而言, a 路径是最具优势的反应路径。

结果表明: 考虑到温度的涨落、分子之间的碰撞以及体内某种酶催化作用等多种因素, α -Ala 在体内类似于 **A** 的生物通道与水的复合环境下, 可以实现从左旋体向右旋体的转变。同时, 从理论上说明 **A** 与水的复合环境, 可以作为比较理想的实现 α -Ala 手性转变的纳米反应器, 为实验上获得光学纯的 α -丙氨酸提供了一个新的途径。

参考文献:

- [1] GEORGE H F, ANTIMO D'ANIELLO, AMEDEO V, et al. Free D-aspartate and D-alanine in normal and Alzheimer brain[J]. Brain Research Bulletin, 1991, 26(6): 983-985.
- [2] ROBERT J T, ARCHIE BOUWER H G, DANIEL A P, et al. Pathogenicity and immunogenicity of a listeria

- monocytogenes strain that requires *D*-alanine for growth [J]. *Infection and Immunity*, 1998, 66(8): 3552 – 3561.
- [3] 刘凤阁, 赵衍辉, 钱研, 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] STEPANIAN S G, REVA I D, ADAMOWICZ L, et al. Conformational behavior of α -alanine matrix-isolation infrared and theoretical DFT and ab initio study[J]. *Physical Chemistry A*, 1998, 102(24): 4623 – 4629.
- [5] 龚葵, 易芳, 王文清, 等. 丙氨酸对映体单晶的变温偏振激光拉曼光谱研究[J]. *光散色学报*, 2002, 14(3): 145 – 149.
- [6] 王文清, 刘铁男, 龚葵, 等. 手性分子的宇称破缺: *D* 和 *L* 丙氨酸的变温中子结构研究[J]. *物理化学学报*, 2004, 20(11): 1345 – 1351.
- [7] 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.
- [8] 王佐成, 佟华, 梅泽民, 等. 水环境下 α -丙氨酸分子手性转变机制的理论研究[J]. *吉林大学学报: 理学版*, 2015, 53(1): 134 – 141.
- [9] 王佐成, 赵衍辉, 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): 196 – 204.
- [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] 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($(t\text{-Bu})_3$)₂ + H₂ oxidative addition [J]. *Physical Chemistry*, 1996, 100(50): 19357 – 19363.
- [12] BECKE A D. Density-functional thermochemistry (III). The role of exact exchange [J]. *Chem Phys*, 1993, 98(7): 5648 – 5652.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09. Revision D. 01 [CP]. Pittsburgh USA: Gaussian, Inc, Wallingford CT, 2013.
- [18] 梅泽民, 王佐成, 赵衍辉, 等. 水环境下布洛芬分子的手性转变机理[J]. *吉林大学学报: 理学版*, 2015, 53(2): 331 – 339.