

# 亮氨酸热分解机理的 DFT 研究<sup>①</sup>

黎 新

重庆文理学院 化学与环境科学系, 重庆 永川 402168

**摘要:** 用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法在  $6-311G^*$  水平上全优化计算了亮氨酸及其热分解中间产物、产物分子的几何构型, 得到其总能量和 Mulliken 集居数等数据. 通过对计算结果的分析, 提出了亮氨酸的热分解反应机理.

**关键词:** 亮氨酸; 热分解反应机理; 密度泛函理论

**中图分类号:** O640.12

**文献标识码:** A

Ratcliff 等<sup>[1]</sup>对氨基酸的热分解机理进行了笼统的描述, 王辉宪等<sup>[2]</sup>用 MNDO 量子化学方法研究了天冬氨酸的热分解反应机理. 文献[3,4]分别用量子化学从头算和 AM1 方法结合 TG 和 IR 等实验方法对丝氨酸和谷氨酸的热分解机理进行了研究. 说明量子化学计算方法研究氨基酸的热分解机理是可行的, 亮氨酸在其熔化前会升华, 这给用热分析的方法研究其热分解机理带来了困难. 肖继军<sup>[5]</sup>等用 Mulliken 集居数作为判据, 研究了环四甲撑四硝胺在热分解时化学键断裂的问题, 得到了满意的结果. 而化合物的问题, 主要涉及的也是化学键的断裂问题. Mulliken 集居数同样可以用于氨基酸热分解时化学键断裂的研究, 文献[6]用 Mulliken 集居数在从头算的基础上研究了缬氨酸的热解机理. 密度泛函理论(DFT)方法既考虑电子相关, 又较其它方法节省机时, 可以进行大基组计算, 其计算结果较好, 被广泛应用于研究各种化合物<sup>[7,8]</sup>. 因此, 本文采用密度泛函理论(DFT)方法, 在 B3LYP/ $6-311G^*$  水平上对亮氨酸热分解机理进行了研究.

## 1 量子化学计算

### 1.1 计算方法

借助 Hyperchem7.0 程序搭建各化合物的初始结构, 用分子力学中的 MM+ 方法进行结构优化, 将优化结果作为 HF/ $6-21G$  水平的初始参数重新进行构型优化, 再将优化结果作为 B3LYP/ $6-31G^*$  水平的初始参数进行构型优化, 将 B3LYP/ $6-31G^*$  水平的优化结果作为 B3LYP/ $6-311G^*$  水平的初始参数进行构型优化, 最终确定了各化合物的分子结构, 同时得到键 Mulliken 集居数. 有关密度泛函的计算采用 Gaussian98<sup>[9]</sup> 程序, 全部计算在 PVI-4.5G 计算机上完成.

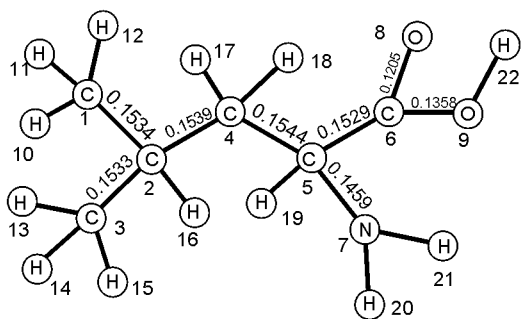
### 1.2 计算结果

用 B3LYP 方法在  $6-311G^*$  水平上优化了亮氨酸及其热分解中间产物、产物分子的构型, 得到它们的总能量( $E$ ), 并进行了零点能( $E_{zp}$ )校正, 经校正后的能量为  $E_{tot}$ , 同时对它们进行了振动分析, 都没有虚频. 各化合物经优化后的结构参数见图 1, 经校正后的能量  $E_{tot}$  等列于表 1, 这些分子的部分原子编号和键的 Mulliken 集居数见图 2, 未标的键的 Mulliken 集居数均大于 0.300 0.

① 收稿日期: 2007-04-03

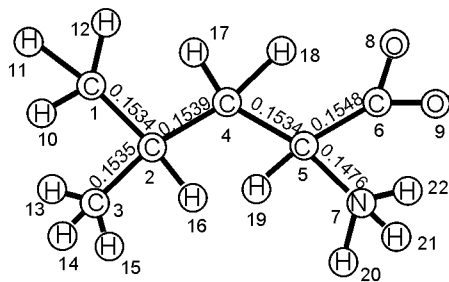
基金项目: 重庆市科委自然科学基金资助项目(CSTC,2006AC0002)

作者简介: 黎 新(1963-), 男, 重庆永川人, 副教授, 主要从事物理化学教学和研究.



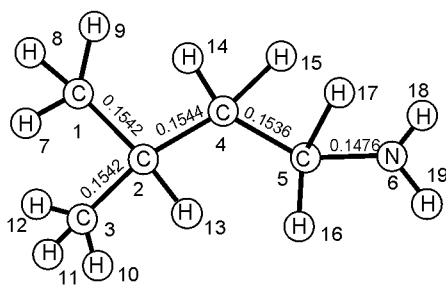
A(1,2,4)	109.77	A(8,6,9)	122.25
A(2,4,5)	114.91	D(1,2,4,5)	174.83
A(4,5,6)	107.82	D(6,2,4,5)	-61.34
A(1,2,3)	110.85	D(2,4,5,7)	-56.97
A(4,5,7)	110.71	D(2,4,5,6)	-179.33
A(5,6,8)	125.27	D(5,6,9,22)	-177.53

亮氨酸



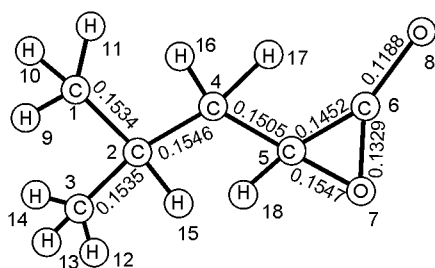
A(1,2,4)	110.03	A(8,6,9)	123.26
A(2,4,5)	115.50	D(1,2,4,5)	171.41
A(4,5,6)	110.96	D(2,4,5,6)	171.53
A(1,2,3)	110.49	D(3,2,4,5)	64.96
A(4,5,7)	115.63	D(2,4,5,7)	-63.77
A(5,6,8)	123.22		

亮氨酸两性离子



A(1,2,4)	112.92	D(1,2,4,5)	64.64
A(2,4,5)	116.51	D(3,2,4,5)	-62.14
A(4,5,6)	109.75	D(2,4,5,6)	177.53
A(1,2,3)	111.08		

中间产物 I



A(1,2,4)	109.75	D(1,2,4,5)	173.82
A(1,2,3)	110.83	D(2,4,5,6)	-95.94
A(2,4,5)	113.31	D(3,2,4,5)	-62.32
A(4,5,6)	123.23	D(4,5,6,8)	79.38
A(5,6,7)	67.41	D(4,5,6,7)	-98.72

环氧中间产物

键长: nm, 键角; 两面角: °.

图 1 亮氨酸、亮氨酸两性离子、中间产物 I 和环氧中间产物的几何构型及部分几何参数

表 1 亮氨酸及其热分解中间产物、产物分子经优化后的总能量

化合物	$E/a. u.$	$E_{2r}/a. u.$	$E_{tot}/a. u.$
亮氨酸两性离子	-441.793 1	0.194 0	-441.599 1
亮氨酸	-441.791 1	0.193 4	-441.597 7
中间产物 I	-253.166 8	0.178 4	-252.988 4
环氧中间产物	-385.163 4	0.151 9	-385.011 5

## 2 讨论

### 2.1 亮氨酸热分解的环氧中间产物

在热解温度下,氨基酸是以其两性离子的形式存在<sup>[10]</sup>,故计算时对亮氨酸的分子形式和相应的离子形式都进行了计算,经优化后的结构参数见图 1,经校正后的能量  $E_{tot}$  列于表 1,其分子骨架价键的 Mulliken 集居数见图 2.

从表 1 可以看到,亮氨酸及其两性离子经校正后的能量  $E_{tot}$  很接近,只相差  $1.4 \times 10^{-3}$  a. u. (0.038 eV).从图 2 可以看出,亮氨酸两性离子的  $C_{(5)}-N_{(7)}$  键的 Mulliken 集居数最小,说明  $C_{(5)}-N_{(7)}$  之间电子分布最少,键最弱,受热时最容易断裂该键而失去  $NH_3$ ,按文献[1]的推断,亮氨酸热解失去  $NH_3$  后应生成环氧中间产物,将亮氨酸两性离子失去  $NH_3$  后的分子碎片输入计算机进行全构型优化,得到的构型就是环氧中间产物,环氧中间产物经振动分析,没有虚频,说明是稳定中间产物,而非过渡态.因此我们认为亮氨酸两性离子热分解失去  $NH_3$  后,不经过过渡态,就可以直接生成环氧中间产物,这从理论上证明了文

献[1]的推断是正确的。

由于环氧中间产物的生成在文献[1]中只是一种推测, 而这里也只是从理论上加以证明, 到目前为止, 还没有从实验上证明生成环氧中间产物的报道. 杜冬梅<sup>[11]</sup>等用密度泛函理论研究了丙酮酸的振动光谱得到了与实验比较吻合的结果, 因此本文在 B3LYP/6-311G\* 水平上计算了环氧中间产物的红外光谱振动频率, 为对环氧中间产物作实验测定提供参考. 为了使计算的红外光谱振动频率更准确, 更有参考价值, 计算得到的基频值都乘了标度子 0.961 3, 并且与环氧化合物的特征吸进行了比较, 以确证计算是准确的. 环氧中间产物经标度的红外光谱振动频率见表 2.

环氧化合物有 3 个特征吸收带<sup>[12]</sup>, 它们分别是“8  $\mu$  吸收带”, “11  $\mu$  吸收带”和“12  $\mu$  吸收带”. “8  $\mu$  吸收带”是环的对称伸缩振动, 在 1 280~1 240  $\text{cm}^{-1}$ ; “11  $\mu$  吸收带”是环的逆对称伸缩振动, 在 950~810  $\text{cm}^{-1}$ ; “12  $\mu$  吸收带”在 840~750  $\text{cm}^{-1}$ . 由表 2 可见, 环氧中间产物的振动频率有 1 270.6  $\text{cm}^{-1}$ , 937.7  $\text{cm}^{-1}$ , 827.8  $\text{cm}^{-1}$ . 用 Hyperchem7.0 程序分别对这几个振动频率进行了简振模式分析, 分析表明: 1 270.6  $\text{cm}^{-1}$ 是环的对称伸缩振动, 937.7  $\text{cm}^{-1}$ 是环的反对称伸缩振动, 827.8  $\text{cm}^{-1}$ 振动较复杂, 这说明我们的计算是准确的.

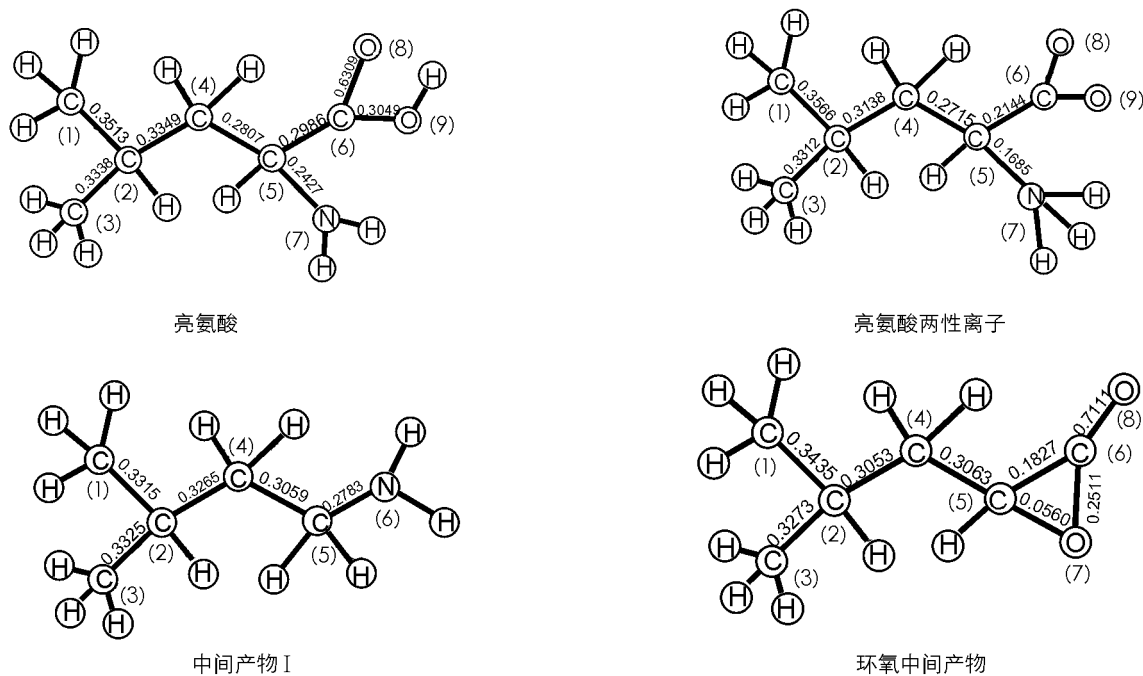


图 2 亮氨酸、亮氨酸两性离子、中间产物 I 和环氧中间产物的 Mulliken 集居数

表 2 计算(B3LYP/6-311G\*)得到的亮氨酸环氧中间产物的红外光谱振动频率

$\nu/\text{cm}^{-1}$	Int/ $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\nu/\text{cm}^{-1}$	Int/ $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\nu/\text{cm}^{-1}$	Int/ $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\nu/\text{cm}^{-1}$	Int/ $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$
32.3	1.6	666.4	62.6	1 165.0	10.0	1 471.4	17.8
63.3	2.1	790.7	3.4	1 212.8	0.9	1 923.9	478.2
143.5	0.3	827.8	19.5	1 270.6	4.4	2 896.0	0.7
213.4	1.2	899.4	1.8	1 318.4	4.0	2 905.6	9.9
223.2	0.8	914.6	5.2	1 331.9	6.7	2 906.3	31.1
257.1	1.4	929.8	1.9	1 354.0	13.0	2 913.7	39.9
300.4	1.9	937.7	4.8	1 362.4	8.7	2 955.1	6.0
362.0	4.8	996.8	31.8	1 381.9	5.7	2 963.4	10.9
410.8	0.7	1 079.4	14.1	1 442.8	0.4	2 970.7	75.9
420.0	4.8	1 095.2	72.7	1 450.1	0.7	2 973.5	18.8
509.3	4.9	1 108.3	13.7	1 456.1	5.8	2 976.8	62.5
657.9	9.1	1 149.4	3.4	1 464.0	4.6	3 030.6	12.8

由图 2 可见, 环氧中间产物中  $C_{(5)}-C_{(6)}$ ,  $C_{(5)}-O_{(7)}$  间的 Mulliken 集居数最小, 所以环氧中间产物进一步热解, 应该断裂  $C_{(5)}-C_{(6)}$  键和  $C_{(5)}-O_{(7)}$  键, 失去  $CO_2$ . 这与文献[2]相吻合.

## 2.2 亮氨酸的热分解机理

由图 2 可以看出亮氨酸两性离子的  $C_{(5)}-C_{(6)}$  键的 Mulliken 集居数只比  $C_{(5)}-N_{(7)}$  键高一点, 是第二弱的键, 因此亮氨酸热解时, 很有可能部分亮氨酸两性离子先断裂  $C_{(5)}-C_{(6)}$  键失去  $CO_2$  而生成中间产物 I, 中间产物 I 经优化后的总能量及零点能( $E_{ZP}$ )校正后的能量  $E_{tot}$  见表 1, 其分子骨架价键的 Mulliken 集居数见图 2. 由图 2 可知, 中间产物 I 分子中  $C_{(5)}-N_{(6)}$  键的 Mulliken 集居数最小, 该键最弱, 所以中间产物 I 进一步热解, 最容易断裂该键, 生成  $NH_3$  和  $(CH_3)_2CHCHCH_2$ .

## 3 结论

综上所述, 通过对本文的理论计算结果的分析, 认为亮氨酸热分解是以首先失去  $NH_3$  生成环氧中间产物后失去  $CO_2$  为主要反应通道, 同时伴随有少量亮氨酸先失去  $CO_2$  后失去  $NH_3$  的副反应发生, 结合文献的有关结果, 提出亮氨酸的热分解机理如图 3.

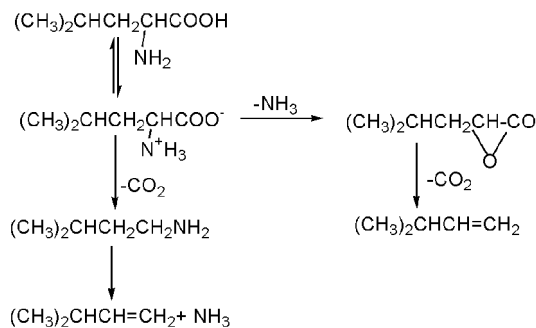


图 3 亮氨酸的热分解机理图

## 参考文献:

- [1] Ratcliff M A Jr, Medley E E, Simmonds P G. Pyrolysis of Amino Acids Mechanistic Considerations [J]. *org chem*, 1974, 39(11): 1481-1489.
- [2] 王辉宪, 罗明道, 屈松生, 等. 天冬氨酸热解机理的 MNDO 研究 [J]. *化学学报*, 1994, 52(11): 1041-1046.
- [3] 黎新, 颜肖慈, 刘义, 等. 丝氨酸热解机理的研究 [J]. *化学物理学报*, 2003, 16(3): 232-236.
- [4] 黎新. 谷氨酸热解机理的研究 [J]. *西南师范大学学报(自然科学版)*, 1999, 24(4): 438-442.
- [5] 肖继军, 张骥, 杨栋, 等. 环四甲撑四硝胺(HMX)结构和性质的 DFT 研究 [J]. *化学物理学报*, 2002, 15(1): 41-45.
- [6] 黎新, 颜肖慈, 罗明道, 等. 缬氨酸热解机理的从头算研究 [J]. *结构化学*, 2004, (23): 552-555.
- [7] 王司雷, 李明, 申伟, 等. 聚吡啶 PPY 性质的量子化学研究 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2007, 29(1): 25-30.
- [8] 张宝辉, 李明, 申伟, 等. 亚甲基环丙烷与 1, 3-双羰基化合物自由基不对称环加成反应的密度泛函研究 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2007, 29(3): 59-66.
- [9] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 98(Revision A. 9) [CP]. Pittsburgh PA, Gaussian, Inc, 1998.
- [10] Simmonds P G, Medley E E, Ratcliff M A, Jr, et al. Thermal Decomposition of Aliphatic Monoamino Monocarboxylic Acids [J]. *Ana Chem*, 1972, 44(12): 2060-2066.
- [11] 杜冬梅, 付爱萍. 丙酮酸分子结构与振动光谱的密度泛函理论研究 [J]. *化学物理学报*, 2000, 13(4): 442-448.
- [12] 洪山海. 光谱分析法在有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1981: 55.

# DFT Studies on Thermolysis Mechanism of Leucine

LI Xin

Department of Chemistry and Environment Science, Chongqing University of Arts and Sciences, Yongchuan Chongqing 402168, China

**Abstract:** In the geometries of Leucine, its thermolytic intermediate and final products are optimized by ab initio calculation method at the B3LYP/6-311G\* level. The parameters of the total energy and bond Mulliken population are obtained. Thermolytic mechanism is thus put forward through the analysis of the results of the experiment and calculation.

**Key words:** Leucine; thermolysis mechanism; the density functional theory

责任编辑 潘春燕