

丝氨酸热分解机理的研究*

黎 新**

(渝西学院化学与环境科学系, 永川 402168)

颜肖慈, 刘 义, 罗明道, 屈松生

(武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

摘 要: 用热重法(TG)、差热分析(DTA)和红外光谱(IR)方法测试了丝氨酸的热分解过程,用量子化学方法在 RHF/6-21G 水平上全优化计算了丝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。从理论上证明了环氧中间产物的存在。通过对实验结果和计算结果如 Mulliken 集居数的分析,提出了丝氨酸的热分解反应机理是先失去 CO_2 为主要反应通道,同时伴有先失去 NH_3 而生成环氧中间产物的副反应发生。

关键词: 丝氨酸;热分解反应机理;从头算

中图分类号: O641.12⁺¹ 文献标识码: A

Studies on Thermolytic Mechanism of Serine*

Li Xin**

(Department of Chemistry & Environment Science, West Chongqing University, Yongchuan 402168)

Yan Xiaoci, Liu Yi, Luo Mingdao, Qu Songsheng

(School of Chemistry & Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract The thermolytic process of serine is tested by thermogravimetry(TG), differential thermal analysis(DAT) and infrared spectrum(IR) methods. The thermolysis of the serine after the loss of the CO_2 is very complicated and it is hard to obtain thermolytic reaction mechanism by experimental testing methods. Thus, the thermolytic reaction mechanism of serine is theoretically deduced by *ab initio* calculation method of quantum chemistry. The parameters of the total energy and Mulliken population are obtained by the optimized calculation on the geometries of serine, its thermolytic intermediate and final products respectively at the RHF/6-21G level. The calculation of epoxy intermediate is optimized by directly inputting into computer molecular fragments of serine after its loss of NH_3 . Oscillation analysis is made on the epoxy intermediate and the results indicate that the structure of epoxy intermediate is a stable structure, but not a non-saddlepoint transition state. The obtained results are consistent with what is stated in the documents concerned. However, in Ratliff's documents, the production of epoxy intermediate in the thermolytic process of serine is only a supposition rather than based on either experimental test or theoretical deduction. Here the existence of epoxy intermediate is proved theoretically. Through the analysis of the results of the experiment and calculation, the thermolytic reaction mechanism is put forward: the thermolysis of serine is performed with the loss of CO_2 as the main reaction channel and accompanied by the secondary reaction with the production of epoxy intermediate after the loss of NH_3 . Furthermore, a comparison is made between *ab initio* calculation method and semiempirical method. It's proved that both methods can result in reasonable conclusion concern-

* 国家自然科学基金资助项目(39470008). ** 通讯联系人, E-mail: cqszlixin@263.net

收稿日期: 2002-06-10; 修回日期: 2002-11-30.

ing the thermolysis of serine , however , the former has an advantage. In deducing the thermolytic reaction mechanism of serine by semiempirical method , not only is bond order used , but also localized orbital energy is required to judge the strength of bond. When bond order and localized orbital energy as criteria are contradicted with each other , the oscillation of bond is needed as subsidiary judgment. Thus , it is rather inconvenient to deduce the thermolytic reaction mechanism of serine by semiempirical method. On the other hand , by *ab initio* calculation method , only Mulliken population is needed as criterion to judge the strength of bond and reasonable conclusion can be reached just as well. What's more , the research by *ab initio* calculation method can prove the existence of epoxy intermediate , which cannot be tested either by experiment or by semiempirical method.

Key words Serine , Thermolytic mechanism , *ab initio* method

1 引言

Ratcliff 等对氨基酸的热分解进行了笼统的描述^[1] ,王辉宪等用 MNDO 量子化学方法研究了天冬氨酸的热分解反应机理^[2] .然而 ,有关丝氨酸热分解机理的研究尚未见报道.我们在热重法(TG)、差热分析(DTA)和红外光谱(IR)测试的基础上 ,结合量子化学从头算方法 ,对丝氨酸的热分解反应机理进行了研究.

2 实验

2.1 样品和仪器

华美生物工程公司分装的日本进口 L-丝氨酸. PCR-1 型差热分析仪(北京光学仪器厂生产) ,用分析纯 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 进行温度标定. PRT-2 型热天平(北京光学仪器厂生产) ,灵敏度为 0.02 mg. FTIR-8201PC 红外分析仪 ,日本岛津制作社生产.

2.2 热分析

在热天平上测定样品从室温至 500℃ 的 TG 曲线 ,实验条件 : N_2 气氛 0.2 L/min ,升温速率为 10℃/min. 在差热分析仪上用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作参比物 ,测定样品从室温至 500℃ 的 DTA 曲线 ,实验条件 : N_2 气氛 0.2L/min ,升温速率 10℃/min. 丝氨酸的 TG、

DTA 主要数据列于表 1.

2.3 热分解产物的收集和红外光谱

参照所得的 TG 和 DTA 曲线 ,将样品在差热分析仪上从室温分别加热至 TG 曲线拐点温度 265℃ ,停止加热 ,以收集其残留物 ,由于 TG 线从第一步失重后的 265 ~ 500℃ 基本分解完毕也没有出现拐点 ,而在其 DTA 曲线上 ,从 265 ~ 500℃ 样品都处于吸热状态 ,但没有吸热峰出现 ,因此 ,无论是从 TG 曲线还是从 DTA 曲线都无法确定第二步失重的温度 ,也无法收集其残留物来作红外光谱分析 ,我们在失重将结束的 500℃ 收集了残留物 ,用 KBr 压片法分别测定丝氨酸在 265 和 500℃ 样品分解后的残留物的红外光谱 ,其 $-\text{NH}_3^+$ 和 $-\text{COO}^-$ 等的吸收峰波数值列于表 1 中.

3 计算方法和结果

全部计算用 Gaussian94 程序 ,在 RHF 水平上用 6-21G 基组对丝氨酸及其中间产物、产物分子进行了全构型优化 ,开始输入的参数采用标准键长和键角^[3] ,计算工作在 Pentium III-366 计算机上完成. 丝氨酸及其中间产物、产物分子经优化后的总能量列于表 2 ,各分子的构型参数见图 1 ,各分子部分原子编号和部分键的 Mulliken 集居数见图 2.

表 1 丝氨酸 TG、DTA 和 IR 数据

Table 1 Data of the TG、DTA and IR for serine

| | Peak temperature of DTA/℃ | Starting decomposite temperature/℃ | Temperature scare/℃ | Gravitity losed ratio | IR analysis of residue/cm ⁻¹ |
|--------------------|------------------------------|---------------------------------------|------------------------|--------------------------|--|
| Gravitity no losed | | | | | 1640.0 ,1598.9 ,1469.7 |
| Step1 | 238 | 223 | 231 ~ 265 | 39.00% | 1678.0 ,1182.3 |
| Step2 | | 265 | 265 ~ 500 | | — |

表 2 丝氨酸及其中间产物、产物分子经优化后的总能量

Table 2 The total energy of serine , its thermolytic intermediate and final products

| Species | Total energy/a. u. | Species | Total energy/a. u. |
|--|--------------------|---------------------------------------|--------------------|
| $\text{HOCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$ | -396.15377 | $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ | -208.81021 |
| $\text{HOCH}_2\text{CHN}^+ \text{H}_3\text{COO}^-$ | -396.15339 | Epoxy intermediate | -339.95184 |

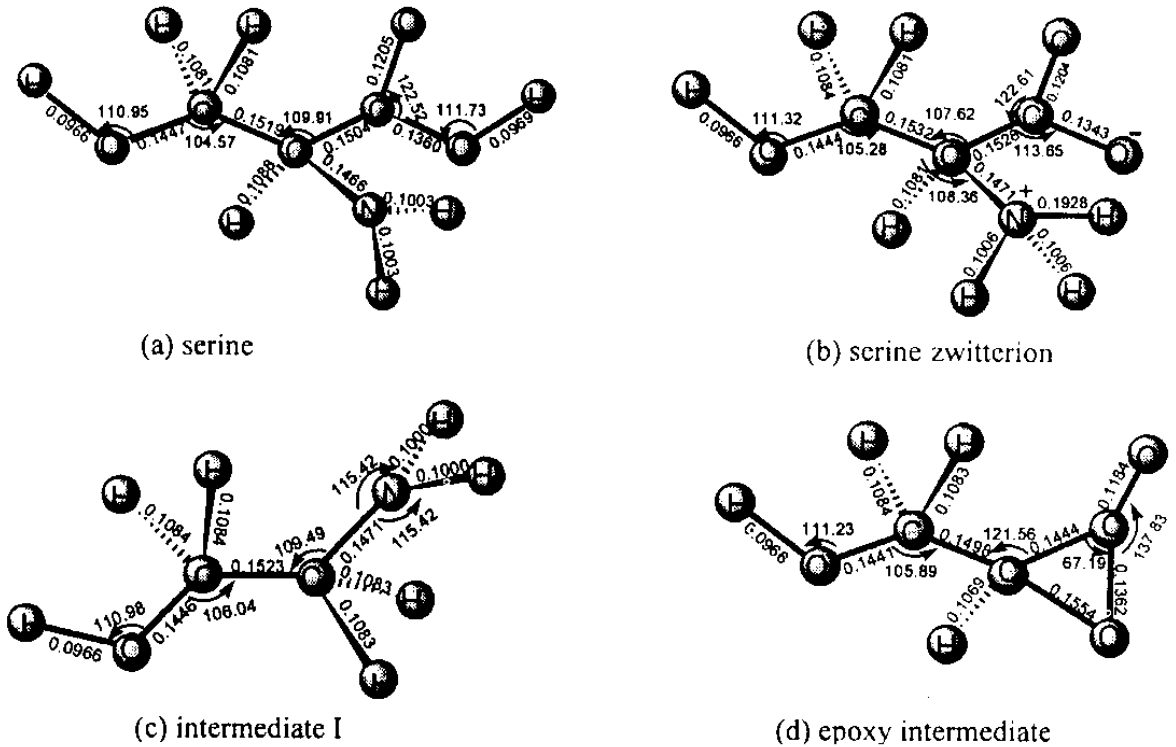


图 1 丝氨酸、丝氨酸两性离子、中间产物 I 和环氧中间产物的几何构型及部分几何参数(键长 : nm ,键角、两面角(°))

Fig 1 The optimized geometries of serine , serine zwitterion , intermediate I and epoxy intermediate at RHF/6 - 21G level(bond lengths : nm , angles and dihedral angles in (°))

4 讨论

4.1 热解失重

从表 1 可见,丝氨酸的第一步失重为 39.00%,这与失去一个 CO_2 的理论值 41.88% 较吻合。从第一步失重后取样的 IR 图谱和丝氨酸样品的 IR 图谱比较,1598.9 和 1469.7 cm^{-1} 的 $-\text{COO}^-$ 基吸收峰在第一步失重后消失, 1640.0 cm^{-1} 的氨基吸收峰改变为 1678.0 cm^{-1} 的胺基吸收峰,这说明第一步热解是失去 $-\text{COO}^-$ 基。由于 TG 线在第一步失重后的 265°C 到 500°C 基本分解完毕也没有出现拐点,DTA 线也只是反应出是在吸热而未出现吸热峰,说明第二步热分解较复杂,单从失重上看,看不出失去什么基团。比较第一步失重后和 500°C 收集的残留物的

IR 图谱,也无法确定第二步的分解机理,因为 500°C 收集的残留物的 IR 图谱上什么吸收峰也没有,说明丝氨酸第一步热分解残留物在 500°C 时已分解完毕。至于丝氨酸第一步分解残留物在 265°C 以后是怎样分解的,从实验上很难得出结论。

4.2 Mulliken 集居数

肖继军等用 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^[4],我们也在 Mulliken 集居数分析的基础上对丝氨酸的热分解进行了研究,这对丝氨酸热分解第二步失重无法进行实验测定时,无疑是很 有意义的。

在热分解温度下,氨基酸是以其两性离子的形式存在^[5],故计算时,对丝氨酸的分子形式和相应的

离子形式都进行了计算,其总能量列于表 2,丝氨酸两性离子的几何构型见图 1(b),部分键的 Mulliken

集居数见图 2(b).

从计算结果来看,丝氨酸及其两性离子的总能

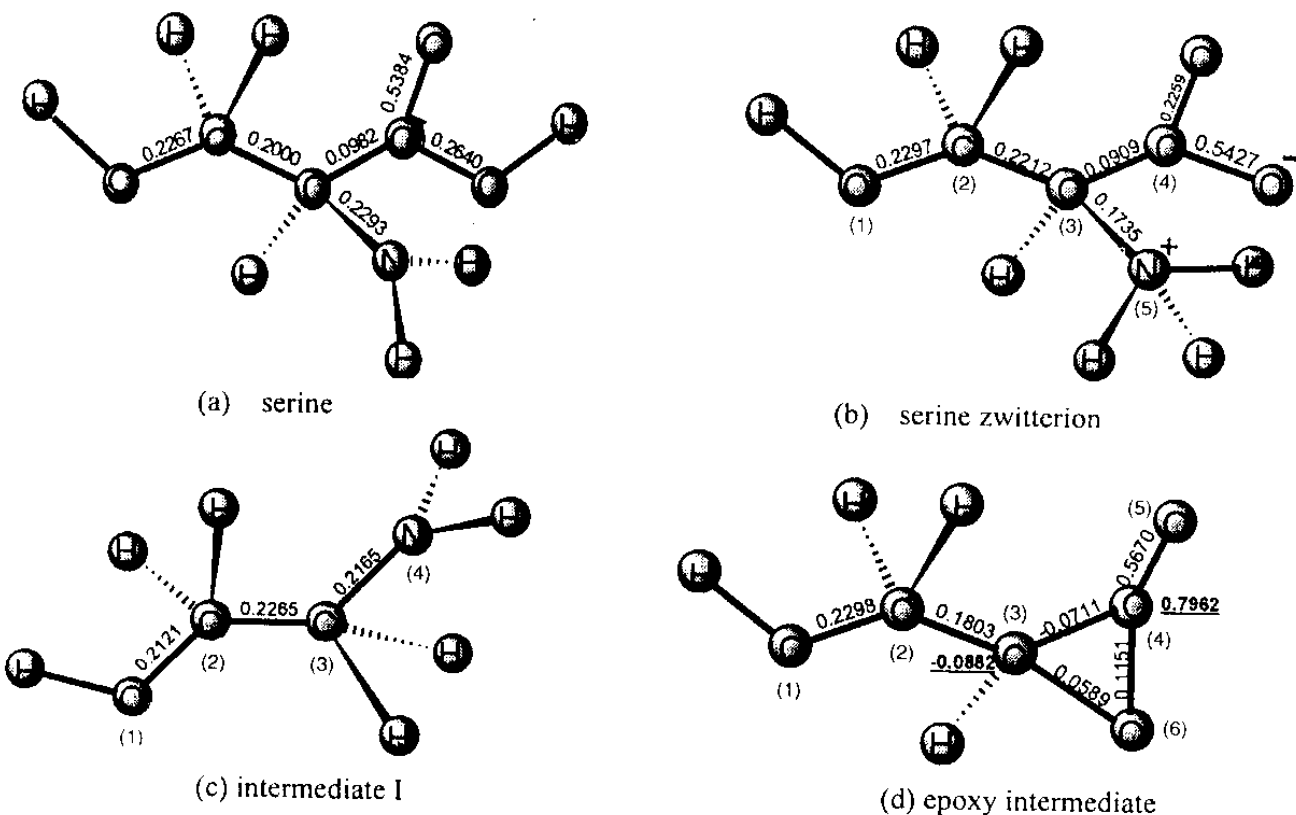


图 2 丝氨酸、丝氨酸两性离子、中间产物 I 和环氧中间产物的 Mulliken 集居数(带下划线是净电荷)

Fig. 2 The bond Mulliken population of serine, serine zwitterion, intermediate and epoxy intermediate at RHF/6-21G level

量相接近,只相差 3.8×10^{-4} a. u. (见表 2). 从图 2(b)可以看出,丝氨酸两性离子的 $C_{(3)}-C_{(4)}$ 键 Mulliken 集居数最小,这表明 $C_{(3)}-C_{(4)}$ 原子间电子分布较少,该键最弱^[4],受热时最容易断裂这个键而失去一分子 CO_2 ,生成中间产物 I (图 1(c)). 这与实验结果是相吻合的. 中间产物 I 部分键的 Mulliken 集居数见图 2(c). 由图 2(c)可以看到,热分解主要中间产物 I 的 $O_{(1)}-C_{(2)}$ 键的 Mulliken 集居数比 $C_{(3)}-N_{(4)}$ 键的 Mulliken 集居数要小. 所以,中间产物受热再分解时,应该从 $O_{(1)}-C_{(2)}$ 键断裂,失去 H_2O .

第一步实验失重率比理论失重率低 2.88%,这可能是部分丝氨酸两性离子受热分解时,先脱去一分子 NH_3 (其理论失重率为 16.21%)^[1],从图 2(b)可以看到丝氨酸两性离子的 $C_{(3)}-N_{(5)}$ 键的 Mulliken 集居数只比 $C_{(3)}-C_{(4)}$ 键的 Mulliken 集居数大一点,是第二弱的键. 在热分解时很可能有少部分丝氨酸两性离子断裂 $C_{(3)}-N_{(5)}$ 键先失去一分子 NH_3 .

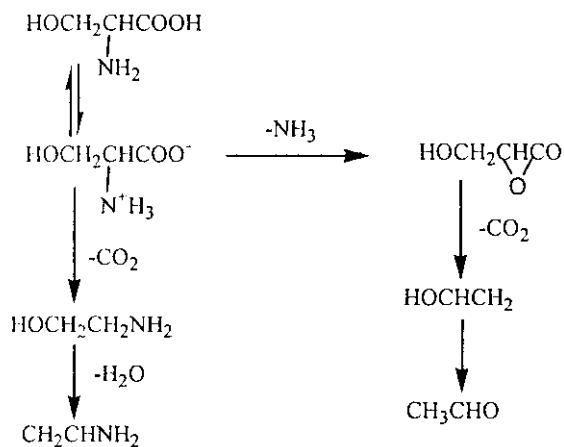
我们将丝氨酸两性离子失去 NH_3 后的分子碎片输入计算机进行全构型优化,得到的构型就是环氧中间产物. 我们对环氧中间产物进行了振动分析,振动计算结果是环氧中间产物没有虚频,表明环氧中间产物的构型不是鞍点过渡态结构,而是稳定点结构,即丝氨酸两性离子热分解失去 NH_3 后,不经过过渡态,就可以直接生成环氧中间产物. 这从理论上证明了文献 [1] 的推断是正确的. 环氧中间产物几何构型见图 1(d),有关 Mulliken 集居数见图 2(d).

从图 2(d)可见,环氧中间产物中 $C_{(3)}-C_{(4)}$ 间的 Mulliken 集居数是 -0.0711 ,说明 $C_{(3)}-C_{(4)}$ 间没有真正产生化学键^[6], $C_{(3)}$ 上带 -0.0882 的净电荷, $C_{(4)}$ 上带 0.7962 的净电荷, $C_{(3)}-C_{(4)}$ 是靠静电吸引而使 $C_{(3)}-C_{(4)}-C_{(6)}$ 呈环氧构型的,而在剩下的化学键中 $C_{(3)}-O_{(6)}$ 键的 Mulliken 集居数最小,其化学键最弱,所以环氧中间产物进一步热分解,应该断裂 $C_{(3)}-O_{(6)}$ 键,失去 CO_2 . 这与文献 [2] 相吻合.

4.3 丝氨酸的热解机理

综上所述,通过对本实验结果和理论计算结果

的分析,我们认为丝氨酸热分解是以首先失去 CO_2 为主要反应通道,同时伴随有少部分丝氨酸先失去 NH_3 生成环氧中间产物,后失去 CO_2 的副反应发生.结合文献的有关结果,我们提出丝氨酸的热分解机理如下:



将本研究与文献 [2] 进行比较,我们认为,用从头算方法和半经验方法研究氨基酸的热分解都能得到合理的结论,但是从头算方法优于半经验方法.用半经验方法来推导氨基酸的热分解机理时,在用键级的同时还要用定域轨道能来判断键的强弱,当键级和定域轨道能作为判据出现矛盾时,还要用键的振动的方法作辅助判断,很麻烦.而用从头算方法研究时,只用 Mulliken 集居数作判据判断键的强弱就

可以了.另外,从头算方法还能证明用实验无法测定的环氧中间产物的存在,这是半经验方法做不到的.

参 考 文 献

- [1] Ratcliff M A Jr, Medley E E, Summords P G. *J. Org. Chem.*, 1974, **39**:1490
- [2] Wang Huixian (王辉宪), Luo Mingdao (罗明道), Qu Songsheng (屈松生), Ou Yangli (欧阳礼), Luo Dalin (罗大林). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 1994, **52**:1041
- [3] Pople J A, Beveridge D L, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York, 1970. 111, 112
- [4] Xiao Jijun (肖继军), Zhang Ji (张骥), Yang Dong (杨栋), Xiao Heming (肖鹤鸣). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**:41
- [5] Simmonds P G, Medley E E, Ratcliff M A Jr, Shulman G P. *Anal. Chem.*, 1972, **44**:2061
- [6] Lu Xiuhui (卢秀慧), Wang Yixuan (王沂轩), Deng Conghao (邓从豪). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, **11**:235