脯氨酸与Ag和Ag⁺相互作用及性质

王朝杰* 蔡跃飘 黄旭慧 卫涛

(温州医学院药学院, 浙江 温州, 325035)

摘要: 用X3LYP杂化密度泛函方法在LACV3P**++基组水平上对脯氨酸(Pro)的15种构象与Ag原子和Ag⁺离子形成多种配合物的几何结构、电子结构、振转光谱和能量学特征进行了计算研究, 结果得到17种Pro-Ag和23种Pro-Ag⁺稳定结构. 数据分析表明: (1) Pro-Ag配合物中仅有Pro的9种构象出现, 而Pro-Ag⁺配合物中则都涉及, 最稳定结构并不是能量最低的Pro构象与Ag或Ag⁺生成; (2) Pro与4d¹⁰5s¹组态的Ag结合主要是范德华作用力, 对Pro结构影响很小, 配合物中存在较弱的特殊O—H...Ag氢键. 外层5s5p全空的Ag⁺与配位原子间生成σ配位键. 前者以单配位最稳定, 后者以双配位最稳定; (3) Ag原子与Pro配位结合能小于−19 kJ·mol^{−1}, 而Ag⁺与Pro的结合能在−117 – −255 kJ·mol^{−1}范围, 形成热力学稳定体系Pro-Ag⁺; (4) 自然键轨道(NBO)布局分析显示Pro-Ag和Pro-Ag⁺体系中Ag都获得少量负电荷, 配合物的前线轨道能量差(Δε)均比两个碎片的低. 配合物中O—H和N—H键的红移和蓝移都存在.

关键词: X3LYP; 脯氨酸; 银原子; 银离子; 配合物

中图分类号: O641

Interaction and Properties of Proline-Ag and -Ag⁺ Complexes

WANG Chao-Jie* CAI Yue-Piao HUANG Xu-Hui WEI Tao

(School of Pharmacy, Wenzhou Medical College, Wenzhou 325035, Zhejiang Province, P. R. China)

Abstract: We calculated the geometrical and electronic structures, rotational and vibrational frequencies, and energetics of different complexes formed by 15 conformers of proline (Pro) with atomic and cationic Ag using the hybrid density functional method X3LYP and the LACV3P**++ basis set together with effective core potentials. The Pro-Ag system gave 17 stable complexes and the Pro-Ag⁺ system gave 23 stable complexes. The results show that: (1) only 9 conformers of proline are present in the Pro-Ag complexes but all are present in the Pro-Ag⁺ complexes. The most stable complexes are not formed by the lowest energy conformer of proline with Ag and Ag⁺. (2) The main interaction between atomic Ag and proline is a van der Waals interaction because of its 4d¹⁰5s¹ electronic configuration. However, Ag⁺ binds strongly to proline with some σ-coordination bonding character due to the empty outermost 5s5p valence shell. Both particles can be mono- or bi-coordinate in complexes with proline. A non-conventional O—H...Ag hydrogen bond exists. (3) The binding energy between Ag and proline is less than −19 kJ·mol^{−1} but the binding energy of the Pro-Ag⁺ complex changed from −117 to −255 kJ·mol^{−1}. The latter system was found to be more stable. (4) Ag carries a small amount of negative charge in two types of complexes according to natural bond orbital (NBO) population analysis and the energy difference of front orbital values (Δε) of the complexes are lower than that of the Ag and proline fragments. The O—H and N—H bond stretching frequencies were found to be red shifted or blue shifted in some complexes.

Received: August 1, 2010; Revised: November 8, 2010; Published on Web: January 7, 2011.

* Corresponding author. Email: chjwang@wzmc.edu.cn; Tel: +86-577-86689708.

The project was supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Y404085) and Foundation of Science and Technology Bureau of Wenzhou City, Zhejiang Province, China (Y20080103).

浙江省自然科学基金(Y404085)和温州市科技局基金(Y20080103)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

Key Words: X3LYP; Proline; Silver atom; Silver cation; Complex

1 引言

生物分子与过渡金属离子间的相互作用的研究是生物无机化学中非常活跃的领域。¹ 金属酶是生物体中非常重要的一大类, 其中的金属中心多是过渡金属, 尤其是第一过渡系的金属离子。生物机体需要摄取、储存和输运过渡金属, 这样才能使金属蛋白或辅基得以利用它们, 但对细胞中的过渡金属形态的认识有待深入研究。² 脯氨酸(Proline, 简称为 Pro)是一种比较特殊的氨基酸, 包含一个亚氨基、一个羧基及一个吡咯烷环, 在蛋白质结构及其热稳定性中具有特殊作用。它常存在于 β_2 转折或无规卷曲结构中, 而很少出现在 α_2 螺旋和 β_2 折叠中。³ 有关脯氨酸结构和性质的计算研究已在文献⁴中进行了报道。

过渡金属银与生物小分子作用体系在原子分子水平上的理论和实验研究引起了国内外科学家的广泛兴趣。张朝平课题组⁵⁻¹⁰较早开展 Ag⁺与血清蛋白、血红蛋白、过氧化氢酶和多种氨基酸等的实验研究, 利用傅里叶变换红外(FTIR)、紫外-可见(UV-Vis)、拉曼(Raman)、荧光光谱和电泳等方法考察了介质 pH 值、浓度、温度、光照等条件对作用体系的影响。他们先后报道了赖氨酸(Lys)、DL-天冬氨酸(Asp)、L-亮氨酸(Leu)、蛋氨酸(Met)和半胱氨酸(Cys)等与 Ag⁺作用的最佳条件、荧光光谱变化以及氧化还原生成纳米微粒的结构和形貌特征, 并对氨基酸与 Ag⁺作用的可能结构进行了推断, 但有待实验进一步研究证实。司民真等¹¹报道了甘氨酸(Gly)在不同 pH 值下在正、负电性纳米银上吸附的表面增强拉曼散射光谱(SERS), 并用 B3LYP/LANL2DZ 计算了 Gly-Ag 四种不同吸附方式的拉曼光谱, 其中三种与实验结果较吻合。由于不同配体与 Ag⁺配位能力不同, 利用这种性质进行相近化合物的分离提取, 黄汉昌等¹²研究了 β -榄香烯与 Ag⁺配合物的紫外及圆二色光谱, 结果表明形成了 π 配合物, 紫外吸收特征峰发生红移。由于 Ag⁺能与碱基、氨基酸, 尤其是含有巯基的氨基酸较好地结合, 从而使人们对于 Ag⁺消毒灭菌作用得到重视, 发展出新的药物。¹³

Lee 等¹⁴较早运用常压三极电离质谱设备研究了气相 Ag⁺与 19 种 α -氨基酸的相对结合能。以甘氨酸为参考标准, 脯氨酸(Pro)与 Ag⁺的结合能约为 21 kJ·mol⁻¹。Shoeib 等¹⁵用密度泛函理论(DFT)计算了 Ag⁺与不同 R 基氨基酸的作用, 表明可以形成单、双

和三配位配合物, 与寡肽作用时可能形成四配位体。他们进一步研究甘氨酸(Gly)及其低聚物与 Ag⁺作用, 结果得到三类化合物: (a) Ag⁺与氨基氮和羰基氧双配位形成五元环的配合物; (b) 三或四配位的多环结构; (c) Ag⁺与两性离子中的羧基结合物。后来 Shoeib 等¹⁶用理论和实验相结合的方法研究了 Pro-Ag⁺配合物碰撞诱导解离的碎片及反应机理, 发现至少有三种碎片是 Pro-Ag⁺配合物直接生成: (a) 环化消除 AgH; (b) 环化消除 AgH 和 CO₂; (c) 还原消除 H₂。Ag⁺与其它分子配位体系也有报道, Lino 等¹⁷用三极质谱和 DFT 计算研究了 Ag⁺(H₂O)_n 和 Cu⁺(H₂O)_n 的配位和溶剂化体系的红外光谱。Antolovich 等¹⁸用 B3LYP 和 PW91/aug-cc-pVDZ(SDD) 计算研究了 Ag⁺(NH₃)₂ 体系的反常逐级配位常数。Boutreau 等¹⁹用 B3LYP 与 QCISD(T) 和 CCSD(T) 计算了系列有机小分子如 C₂H₄、CH₂NH 等十种与 Ag⁺气相反应生成物的解离能, 密度泛函方法的计算数值与实验值吻合较好。有关过渡金属原子与氨基酸的作用体系报道不多。Pakiari 和 Jamshidi²⁰用 B3LYP/6-31+G* (LANL2DZ) 计算了 Gly 和 Cys 与 Ag₃ 和 Au₃ 作用, 发现两种主要成键因素: (a) N、O 和 S 与 Ag 和 Au 成键; (b) 非传统的 N-H...Ag(Au) 和 O-H...Ag(Au) 氢键作用。Lee 等²¹报道了银离子在气相中能与肽链紧密结合。Saenz 和 Martinez²²用 B3LYP 方法计算了中性、阳离子和阴离子型的 U-Ag 和 U-Au 体系, 随着电荷数增加体系作用强度增加, 而电离势和电子亲和势不同于碎片。氨基酸与主族金属离子作用体系研究较多。²³

在文献⁴中我们用 X3LYP 和 PBE1PBE 方法在 6-311++G(d, p) 基组水平上对 Pro 进行结构全优化和频率等性质计算, 最终得到 15 种能量结构不同的稳定构象, 而 Mata 等²⁴再次对气相中性 Pro 进行了实验研究, 结果观察到稳定的四种构象, 对应于构象 1-4。在文献⁴中已对 X3LYP 方法进行了简介, 详细了解可参考文献。²⁵⁻²⁸ 自 X3LYP 方法提出后, 文献报道了运用此方法比较研究了系列非金属体系, 尤其是含水体系计算体现其品质优越,²⁹⁻³² 有关 X3LYP 用于过渡金属体系研究报道也逐渐增多,³³⁻³⁶ 如 Varadwaj 和 Marques 运用 PW91PW91、PBEPBE、B3LYP、X3LYP 和 MP2 方法在 6-311++G(d, p) 和 LANL2TZ+/6-311++G(d, p) 基组水平上对 trans-

[M(H₂O)₄(NO₃)₂] (M=Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺)高自旋基态平衡结构和稳定性进行了研究, 结果表明X3LYP/6-311++(d, p)得到最好的几何结构, 相对于MP2的结合能, 所有DFT方法计算值都偏高,³³ 但还未见关于X3LYP方法用于过渡金属氨基酸体系的研究报道.

2 计算方法

本文应用X3LYP方法, 对Pro的15种构象与Ag和Ag⁺进行单配位、双配位和三配位大量初始结构进行优化和性质计算. 主族原子C、N、O和H用6-311++G(d, p)基组, 过渡金属Ag用Los Alamos National Laboratory的Hay和Wadt提出的考虑了单电子质量速度和Darwin相对论效应校正的有效势(ECPs)和对应基组, 上述基组在Jaguar软件³⁷中缩写为LACV3P**++基组, 利用振动频率计算确定其为极小值点. 相对能量计算中零点振动能(ZPVE)校正用X3LYP/LACV3P**++计算值. 根据Jakubikova等的分析, 在所有相对能量计算中BSSE均没有考虑.³⁸ 振动频率数值为理论计算值. 用NBO布局分析考察了不同结构中N、O(—H)、O(=C)、H(—N)、H(—O)和Ag所带电荷及前线轨道间的能差变化. 另外, 在298.15 K和101325 Pa条件下, 计算了Pro-Ag和Pro-Ag⁺不同结构的分布分数. 利用X3LYP/LACV3P**++计算Ag的第一电离能IP和电子亲和势EA值分别为7.8328和1.201 eV, 而对应实验值为7.5762和1.302(0.007) eV,³⁹ 计算值与实验值吻合较好. 对于H₂O、(CH₃)₂NH和CH₃COOH与Ag和Ag⁺作用体系也作了相同水平的计算, 结构数据和能量学数据详见补充材料的图1和表1. 所有计算用Jaguar 6.5完成.

3 结果与讨论

3.1 平衡几何结构

3.1.1 Pro-Ag体系

Pro的15种稳定构象与原子态Ag进行单配位、双配位和三配位形成初始结构, 在X3LYP/LACV3P**++水平上进行优化, 结果得到稳定结构共17种, 按照相对能量高低依次编号为A1—A17, 列入图1中. 图中原子标示如结构A1, 在图中标明了Ag原子与其作用原子间的距离, O—H和N—H键长, 以及分子内氢键N—H…O=C、N—H…O—H、O—H…N—H和O—H…O=C有关数值, 单位为

pm.

从图1可见, Pro与Ag原子进行配位作用有四种情况: 第一种主要是亚氨基N与其进行单配位, 同时辅以邻近 α 或 δ 的H—C间弱的Ag…H—C作用, 形成最稳定结构A1和A2, 其中Ag…N距离都在250 pm左右, 比补充材料中同水平计算的Ag—NH(CH₃)₂中的距离要短10 pm, 又比文献²⁰用B3LYP/6-31+G**(LANL2DZ)计算Gly中氨基与Ag₃作用时的Ag…N距离(237 pm)长. 由于Pro中N的孤对电子密度和所带电荷量较NH(CH₃)₂分散和低, 而且Ag原子电子组态为4d¹⁰5s¹, 存在双占据的d σ 和单占据的5s电子与N的孤对电子排斥作用, 致使轨道重叠非常弱, 因此作用原子间距离较大. Ag…H(—C)距离在315 pm左右, 比Ag和H的共价半径之和181 pm要长134 pm, 在结构A13和A14中也存在类似作用, 但Pro的构象差异在于—CH₂与—COOH顺反式上. 单配位作用较弱的是Pro羧基中羰基氧与Ag进行配位, 如结构A6和A15, Ag…O(=C)之间距离比Ag…N要长24 pm以上, 由于O具有两对孤对电子且电负性比N要大, 不利于与Ag原子作用, AgOC三原子间均有一定角度, 在A6中 $\angle$ AgOC=136°, AgOCO四原子不共面. 同等计算的Ag—OH₂和Ag—CH₃COOH_a体系中, Ag…O之间距离与A6和A15中的相近, Ag与H₂O是不共面的结构. 单配位作用更弱的是Pro羧基中羟基氧和H—C与Ag进行配位, 如结构A11, 作用原子间距离大于320 pm. 第二种是Ag原子与Pro的两个羧基氧进行作用, 但主要是与羰基氧进行配位, 如A3、A5、A7、A16和A17, 其Ag…O(=C)距离在270 pm左右, 与羟基氧相距在370 pm以上, AgOC键角在130°左右, 在结构A3、A7、A16中AgOCO四原子二面角在11°左右, 而A17中最大为105°. 在结构A4、A10、A12、A15中则是Ag与羧基中两个氧进行侧面作用, 同时与 α -C—H作用. 第三种是Ag与亚氨基氮和羟基氧进行配位, 在A9中, Ag…N距离比A1中的要长17 pm. 第四种是特殊的配位作用存在于结构A8中, Ag与O=C间进行配位, 同时形成了Ag…H—O的特殊氢键作用, 但Ag…H距离比文献²⁰报道的Ag₃簇与阳离子态的甘氨酸生成的Ag…H—N氢键键长(247 pm)要长14 pm.

体系中的Pro结构与孤立的Pro相比较, 由于Ag与Pro作用较弱, 对其结构影响很小, 如结构A1和A2中, Pro对应构象是文献⁴中的4和3, 复合体系

图1 X3LYP/LACV3P***方法优化的Pro-Ag几何结构

Fig.1 Geometrical structures of Pro-Ag complexes optimized at the X3LYP/LACV3P*** level
distance in pm

中仅 N—H $\cdots$ O(=C)键长比独立构象中缩短了 5 pm, O=C、N—H 和 O—H 键长变化值不超过 1 pm, 键角基本不变, 而羧基与亚氨基间的二面角变化明显, 在 **A1** 和 **A2** 中 NHOC 二面角与 **4** 和 **3** 中相差 16°, 其它的 Ag 主要与亚氨基 N 配位引起的变化类似. 而 Ag 与羧基配位作用引起变化的也主要是分子内氢键的轻微变化. 在得到的 17 种稳定复合物中, 仅有 9 种 Pro 构象出现, 而又以稳定构象 **1**—**4** 为主形成了 10 种结构, 其次是构象 **13** 形成了 3 种结构 **A13**、**A16** 和 **A17**.

3.1.2 Pro-Ag⁺体系

图2给出离子态 Ag 的 Pro-Ag⁺体系 23 种稳定配合物结构, 按能量高低依次编号为 **C1**—**C23**. Ag⁺的 5s5p 层都是空的, 又带一个单位正电荷, 因此在配位时是比原子态 Ag 作用有利, 形成了较多的结构, 其中双配位 11 种而单配位 12 种, 这类体系文献上

称为“charge-solvated”.¹⁶ 能量最低的三种结构 **C1**—**C3** 中都是 Ag⁺与亚氨基氮和羧基氧进行配位的, Ag⁺ $\cdots$ N 和 Ag⁺ $\cdots$ O(=C) 距离在 232 和 240 pm 左右, 文献¹⁶ 中用 B3LYP/DZVP 计算相同体系对应距离值为 240 和 238 pm, 由于基组方法不同, 所用 Pro 的构象也有异. 在补充材料中同水平下计算 Ag⁺—NH(CH₃)₂ 的 Ag⁺ $\cdots$ N 距离为 229 pm, 文献¹⁹ 中用 B3LYP/6-31G*(LANL2DZ) 计算 Ag⁺—HCONH₂ 体系中 Ag⁺ $\cdots$ N 和 Ag⁺ $\cdots$ O(=C) 距离 233 和 264 pm. 而 Pro-Ag 体系中不存在这种配位作用. 在结构 **C5** 中也是这样配位作用, 但 Pro 的构象差异较大, Ag⁺ $\cdots$ O(=C) 距离缩短了 1 pm. 双配位结构第二种是 Ag⁺与羧基氧进行配位, 在 **C4**、**C6**、**C16** 和 **C17** 中. 但羧基氧比羟基氧配位作用强, 二者与 Ag⁺ 距离差大于 47 pm. 双配位结构第三种是 **C8**、**C9** 和 **C10** 中 Ag⁺与亚氨基氮和羧羟基氧进行, Ag⁺与亚氨基氮

图2 X3LYP/LACV3P***方法优化的Pro-Ag⁺几何结构

Fig.2 Geometrical structures of Pro-Ag⁺ complexes optimized at the X3LYP/LACV3P*** level
distance in pm

作用比第一种中的强, 距离短 2 pm, 而 Ag⁺与羧羟基氧距离比第二种中短 30 pm 以上. 后两种配位与原子态结构中的 A3 和 A9 中相对应, 但距离差距非常明显, 在 40–90 pm 范围, 可见 Pro 与离子态的 Ag⁺配位作用更强. 其余结构均为单配位作用, 以 Ag⁺与亚氨基氮较稳定, 如 C7、C10 等五种, Ag⁺⋯N 单配位中存在明显的 σ 配位键特征, Ag⁺⋯N 距离均在 220

pm 左右, 比上述双配位中距离短 5–10 pm, 也比 Ag⁺⋯O(=C)配位键短 14 pm 以上. 而文献¹⁸中用 B3LYP 和 PW91 方法在 aug-cc-pVDZ(SDD)基组水平上计算 Ag⁺-NH₃ 体系, Ag⁺⋯N 距离为 221 和 217 pm. 其次单配位的是 Ag⁺与羧羰基氧作用, 在 C13、C18–C21 中, Ag⁺⋯O(=C)配位键长在 217 pm 左右, 比 C1 中缩短了 20 pm, 与文献¹⁹中计算 Ag⁺—

HCONH₂ 键长 (216 pm) 一致, 但要比用 X3LYP/LACV3P**++ 计算 Ag⁺-CH₃COOH 同样配位的键长值短 2 pm. 最后一种单配位是 Ag⁺与羧羟基氧作用, 存在于结构 C22 和 C23 中, Ag⁺⋯O(-H) 单配键长比 C8、C9 和 C11 中的要短约 10 pm, 但比同水平计算的 Ag⁺与 H₂O 和 CH₃COOH 单配位键长短. 可见 Ag⁺的配位作用是单强双强弱形式, 文献¹⁷中做了详细讨论.

Pro 与 Ag⁺形成配合物后其构象数目没有变化, 但结合前后变化明显, 而与 Ag 配位后则减少了 6 种构象. 由于 Ag⁺作用较强, 致使其直接配位原子间再形成氢键时减弱, 如 C1 中对应 Pro 为文献⁴中构象 8, 两相比较可见羧基内的氢键强度降低, O-H⋯O(=C) 键长增加了 2 pm, 羧基位置发生了较大转动, O(=)CCN 四原子二面角从独立构象中 -89° 转变为 C1 中的 -11° 后有利于形成双配位, 同样五元环中 NCCC⁶ 二面角也减小, O=C 键长伸长了约 2 pm, 其它结构中也有类似变化. 未参与形成氢键或配位的 N-H 和 O-H 键与独立构象中一样, 如 C5 中. 当亚氨基氮与 Ag⁺配位后再形成分子内氢键时, 则比独立构象中的强, 如 C10 和 C14 中的 O-H⋯O(=C) 键长要比孤立构象中短 20 pm. 在形成 Pro-Ag⁺体系中, Pro 构象变化最大的是 C3, 其初始

构象为文献⁴中的构象 7, 破坏了原本的 N-H⋯O(-H) 氢键, 形成较稳定的双配位和弱的 N-H⋯O(=C) 氢键.

无论是单配位还是双配位结构, Ag⁺与配位原子的距离都比 Ag 要短得多, 如 A1 和 C7 比较, Ag⋯N 距离为 250.7 pm, 而 Ag⁺⋯N 距离则为 220 pm. 原子态和离子态与 Pro 结合, 对 Pro 的影响也不同, 同样是 A1 和 C7, 其中 N-H 键长分别为 102 和 103 pm, 而 N-H⋯O(=C) 键长分别为 219 和 202 pm, 可见带电荷的具有空的外层轨道的 Ag⁺更有利于与 Pro 结合.

3.2 能量学分析

3.2.1 Pro-Ag 体系

表 1 列出了 Pro-Ag 体系 17 种结构的能量相关数值, 其中总能量 E_T 是在考虑了同水平 X3LYP/LACV3P**++ 下的零点振动能 (ZPVE) 校正后的数值, A1-A17 相对能量逐渐升高依次列出, 其中 E_{R1} 、 E_{R2} 、 E_B 、 E_D 、 $\Delta\Delta G$ 和 $\Delta\epsilon$ 分别由下式给出:

$$\begin{aligned} E_{R1} &= E_T(\text{Pro-Ag})_i - E_T(\text{Pro-Ag})_1, i=2-17 \\ E_{R2} &= E_T(\text{Pro-Ag})_j - E_T(\text{Pro}_1) - E_T(\text{Ag}), j=1-17 \\ E_B &= E_T(\text{Pro-Ag})_j - E_T(\text{Pro}_k) - E_T(\text{Ag}), k=1-15 \\ E_D &= E_T(\text{Pro}_j(-\text{Ag})) - E_T(\text{Pro}_k) \\ \Delta\Delta G &= \Delta G(\text{Pro-Ag})_i - \Delta G(\text{Pro-Ag})_1 \end{aligned}$$

表 1 X3LYP/LACV3P**++ 水平上 17 种 Pro-Ag 结构的总能量(E_T)、相对能量(E_{R1} , E_{R2})、结合能(E_B)、变形能(E_D)、相对吉布斯自由能($\Delta\Delta G$)和前线轨道能差 $\Delta\epsilon$ ($\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}$)

Table 1 Total energies (E_T), relative energies (E_{R1} and E_{R2}), binding energies (E_B), deforming energies (E_D), relative Gibbs free energies ($\Delta\Delta G$), and $\Delta\epsilon$ ($\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}$) of seventeen kinds of Pro-Ag complexes at the X3LYP/LACV3P**++ level

Complex	E_T / amu	E_{R1} / (kJ·mol ⁻¹)	E_{R2} / (kJ·mol ⁻¹)	E_B / (kJ·mol ⁻¹)	E_D / (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta\Delta G$ / (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta\epsilon$ / eV
A1	-546.67845	0.0	-11.7	-18.6	0.7	0.0	3.20
A2	-546.67835	0.3	-11.7	-17.2	0.8	2.3	3.37
A3	-546.67682	4.3	-7.5	-7.6	0.3	6.1	2.99
A4	-546.67670	4.6	-7.5	-7.3	0.5	1.9	3.47
A5	-546.67605	6.3	-5.4	-7.5	0.3	4.8	3.14
A6	-546.67605	6.3	-5.4	-5.6	0.4	0.5	3.45
A7	-546.67594	6.6	-5.4	-7.2	0.3	0.7	2.99
A8	-546.67193	17.1	5.0	-7.2	0.9	15.3	4.10
A9	-546.67185	17.3	5.4	-11.1	0.7	13.9	3.44
A10	-546.67172	17.7	5.9	0.2	0.1	9.7	4.52
A11	-546.67163	17.9	5.9	0.5	0.0	12.5	4.51
A12	-546.67119	19.1	7.1	0.5	0.1	11.2	4.49
A13	-546.67033	21.3	9.2	-17.0	0.8	22.6	3.24
A14	-546.67017	21.8	10.0	-17.5	0.8	23.1	3.12
A15	-546.66885	25.2	13.4	-1.5	2.0	22.3	3.72
A16	-546.66531	34.5	22.6	-3.8	0.5	27.3	3.22
A17	-546.66499	35.3	23.4	-3.0	0.2	26.4	3.66
Ag	-145.70990						4.96

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}$$

上式中, $E_{\text{T}}(\text{Pro-Ag})_i$ 为 **A1** 的总能量, $E_{\text{T}}(\text{Pro})_i$ 为 15 种 Pro 构象中能量最低的构象 **1** 的总能量, 见文献⁴, k 的取值并不连续, 与 j 之间没有对应关系, 依赖于 $\text{A}j$ 中对应 Pro 的构象. 变形能 E_{D} 计算以 $(\text{Pro-Ag})_j$ 体系中的碎片 Pro, 结构作 X3LYP/LACV3P**++ 单点计算, 再与对应独立构象 Pro_k 的单点计算值比较.

从表 1 可见, **A1** 至 **A7** 的相对能差 E_{R1} 较小, 彼此存在的几率较大, 尤其是 **A1** 和 **A2**, 在结构上仅是 Pro 五元环 $\gamma\text{-CH}_2$ 与 $-\text{COOH}$ 为 *cis*-和 *trans*-之别, 其它键长数值都非常接近. **A8**–**A12** 能量接近, **A13** 和 **A14** 差异之处, 如 **A1** 和 **A2**, **A16** 和 **A17** 区别于 Ag 原子与羧基配位时与环是同侧与异侧, 因此这两对配合物的内能差约为 $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 用最稳定 Pro 构象 **1** 和 Ag 原子能量去计算 17 种 Pro-Ag 的相对能量 E_{R2} , 结果仅有 **A1** 至 **A7** 在能量学上是有利的, 但是能量降低数值不超过 $12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此 Pro 与 Ag 原子作用比较弱, 其它在能量上稍高些, 不利于生成. 基于不同结构源于不同 Pro 构象与 Ag 结合而成, 因此计

算了 17 种结构的结合能 E_{B} , 结合能最低的是 **A1**, 约为 $-18.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 是由 Pro 的能量低的构象 **4** 与 Ag 原子结合而成, 其次结合能相近的有 **A2**、**A13** 和 **A14**, 是由 Pro 的构象 **3**、**13** 和 **14** 与 Ag 结合而成, 其结合能在 $-17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 左右, 其它结构结合能都基本低于 $-8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 从上述结合能变化可见, Pro-Ag 配位较牢固的并不是能量最低的构象 **1** 和 **2**, 配合物能量既低又配位紧密的是能量稍高的构象 **3** 和 **4**, 但 Pro 构象最稳定的四种形成的 Pro-Ag 结构最多. 变形能 E_{D} 的数值基本都小于 $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 可见 Pro 与原子态 Ag 结合时, 由于彼此作用主要是范德华作用力, 因此自身变化非常微小. 与考虑了构形焓和熵的吉布斯自由能差值 $\Delta\Delta G$ 则预示 **A1**、**A6** 和 **A7** 在常温存在的几率最大. 前线轨道能差 $\Delta\epsilon$ 均比碎片 Ag 和 Pro 的能差低至少 1 eV , 体系的整体反应性能发生了变化.

3.2.2 Pro-Ag⁺体系

表 2 列出了 Pro-Ag⁺体系的能量学数值, 各项定义与 Pro-Ag 体系相同. **C1** 和 **C2** 能量差异值 E_{R1} 很

表 2 X3LYP/LACV3P**++水平上 24 种 Pro-Ag⁺结构的总能量、相对能量、结合能、变形能、相对吉布斯自由能和前线轨道能差
Table 2 Total energies, relative energies, binding energies, deforming energies, relative Gibbs free energies, and $\Delta\epsilon$ ($\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}$) of twenty four kinds of Pro-Ag⁺ complexes at the X3LYP/LACV3P**++ level

Complex	$E_{\text{T}} / \text{amu}$	$E_{\text{R1}} / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{\text{R2}} / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{\text{B}} / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{\text{D}} / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta\Delta G / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta\epsilon / \text{eV}$
C1	-546.47721	0.0	-239.6	-254.4	13.7	0.0	4.79
C2	-546.47678	1.1	-238.5	-254.5	11.1	1.5	4.84
C3	-546.46972	19.7	-219.9	-234.7	23.1	19.6	4.76
C4	-546.46691	27.1	-212.6	-212.6	12.5	25.3	3.71
C5	-546.46652	28.1	-211.5	-238.9	24.6	28.3	4.89
C6	-546.46599	29.5	-210.1	-212.0	11.6	27.1	3.74
C7	-546.46289	37.6	-202.0	-208.7	11.2	35.0	4.35
C8	-546.46283	37.8	-202.0	-214.4	14.1	36.7	4.59
C9	-546.46257	38.5	-201.2	-217.2	15.6	36.0	4.45
C10	-546.46185	40.3	-199.3	-204.8	11.9	36.6	4.23
C11	-546.46140	41.5	-198.1	-214.6	14.7	37.8	4.40
C12	-546.45681	53.6	-186.0	-200.8	9.5	55.3	3.85
C13	-546.45583	56.1	-183.5	-183.5	9.8	56.3	2.95
C14	-546.45105	68.7	-170.9	-198.3	12.1	67.3	4.19
C15	-546.44946	72.9	-166.8	-193.2	13.3	70.3	4.07
C16	-546.44552	83.2	-156.4	-182.8	9.0	78.0	1.92
C17	-546.44315	89.4	-150.2	-177.5	12.5	83.0	2.24
C18	-546.44172	93.2	-146.4	-169.2	7.4	91.5	2.67
C19	-546.43876	100.9	-138.7	-151.1	8.6	96.2	1.39
C20	-546.43842	101.8	-137.8	-143.3	11.2	97.8	1.35
C21	-546.43519	110.3	-129.3	-165.6	10.8	112.9	1.92
C22	-546.42721	131.3	-108.3	-115.0	16.0	126.6	2.02
C23	-546.42521	136.5	-103.1	-117.2	11.1	132.4	1.99
Ag ⁺	-145.42193						6.88

小, 结构上均是Ag⁺与羧基氧和亚氨基氮配位, 其结构差异与上述A1和A2相反. C4和C5与C7和C8这两对配合物的内能差约为1 kJ·mol⁻¹, 但彼此结构差异明显, 其它结构的能差逐渐增加, 最大达到136.5 kJ·mol⁻¹. 23种不同配位结构相对于Pro最稳定构象1和Ag⁺的能差可以体现形成配合物Pro-Ag⁺的稳定性趋势比Pro-Ag体系要强, 从E_{R2}数值来分析, Ag⁺与Pro配位后都形成能量上有利的配合物, 而且相对能差最大达到-239.6 kJ·mol⁻¹, 最低也有-103.1 kJ·mol⁻¹, 可见不同Pro构象与Ag⁺配位都生成能量更低配合物, 该反应在热力学上是有利的. 相对于不同构象的配位结构, 其结合能E_B数值更能体现其结合的牢固程度, E_B普遍要比相对能量E_{R2}低十几个千焦耳, 表明不同构象的Pro与Ag⁺结合在能量上都是有利的. 如C1和C2的结合能约为-254 kJ·mol⁻¹, 比文献¹⁹计算的HCONH_{2a}-Ag⁺和HCONH_{2b}-Ag⁺的D₀(BASIS1)和D₂₉₈(BASIS1)值(分别为-192和-196与-184和-189 kJ·mol⁻¹)要低60-70 kJ·mol⁻¹, 其它各结构的结合能基本逐渐降低. 亚氨基氮单配位结构C7等的结合能要比单羧基氧或单羟基氧配位的结合能低50或70 kJ·mol⁻¹左右, 可见亚氨基氮的配位能力比羧基氧强. 当Pro与Ag⁺结合时, 其变形能E_D最低为7.4 kJ·mol⁻¹, 最高

达24.6 kJ·mol⁻¹, 多数结构中Pro的变形能在12 kJ·mol⁻¹左右. 由于C5是Pro的能量很高的构象14与Ag⁺结合, 其变形能最大. 相对吉布斯自由能差ΔΔG基本随体系能量升高而逐渐增加, 相比于Pro-Ag体系的变化规律, C1和C2生成的几率最大. 前线轨道能差Δε基本上随配合物能量升高而逐渐减小.

纵观表1和2可见, Pro-Ag和Pro-Ag⁺配位体系在相对能量、结合能、变形能、相对吉布斯自由能和前线轨道能差方面变化趋势差异非常明显, 前者数值普遍比后者低一到两个数量级, 尤其是E_{R2}和E_B数值, 后者比前者要稳定得多, 容易生成, 结合更加牢固. 由于原子态体系中仅有范德华力作用, 而离子态体系中有强的电荷-偶极和轨道作用.

3.3 振转光谱

表3和表4列出Pro-Ag和Pro-Ag⁺配合物的转动光谱系数A、B和C值, 目前为止还没有实验报道这两体系的数据, 计算的A值均比B和C大得多, 是否会出现对Pro本身构象计算中现象, 有待实验研究证实. Pro的不同构象与Ag原子进行作用时, 由于仅有弱的范德华力作用, 引起Pro中的变化甚微. 当亚氨基氮与Ag作用时, N-H键在A1中红移27 cm⁻¹, 但在A2中却蓝移了27 cm⁻¹, O-H键的伸缩振动频率没有变化. 当羧基氧同时与Ag原子作用

表3 X3LYP/LACV3P***++水平上17种Pro-Ag配合物的转动系数(A、B、C)、偶极矩(μ)、部分原子电荷数(q)、O-H和N-H的伸缩振动频率(ν)

Table 3 Rotational constants (A, B, C), dipole moment (μ), partly atom charge population (q), and stretching vibrational frequencies (ν) of O-H and N-H bonds for seventeen kinds of Pro-Ag complexes at the X3LYP/LACV3P***++ level												
Complex	A	B	C	μ	q _N	q _{O(=C)}	q _{O(-H)}	q _{H(-N)}	q _{H(-O)}	q _{Ag}	ν _{O-H}	ν _{N-H}
A1	1.504	0.545	0.451	4.56	-0.710	-0.597	-0.677	0.395	0.488	-0.046	3766	3500
A2	1.656	0.519	0.458	3.98	-0.707	-0.597	-0.681	0.397	0.487	-0.048	3765	3527
A3	3.161	0.323	0.313	8.16	-0.725	-0.620	-0.668	0.378	0.502	-0.014	3573	3363
A4	2.127	0.413	0.374	6.30	-0.725	-0.624	-0.668	0.378	0.502	-0.005	3390	3570
A5	3.512	0.302	0.287	7.73	-0.719	-0.625	-0.668	0.373	0.504	-0.002	3564	3404
A6	2.069	0.408	0.360	6.50	-0.725	-0.620	-0.670	0.378	0.501	-0.006	3367	3573
A7	3.359	0.310	0.296	8.27	-0.720	-0.617	-0.668	0.374	0.505	-0.013	3393	3571
A8	3.352	0.329	0.316	1.66	-0.674	-0.621	-0.687	0.372	0.475	-0.001	3590	3566
A9	1.445	0.662	0.501	4.49	-0.689	-0.578	-0.693	0.373	0.489	-0.038	3767	3554
A10	1.800	0.372	0.333	1.72	-0.682	-0.596	-0.697	0.377	0.487	-0.001	3756	3563
A11	1.675	0.403	0.341	1.48	-0.683	-0.596	-0.697	0.378	0.487	-0.001	3759	3559
A12	1.929	0.353	0.326	2.02	-0.679	-0.596	-0.694	0.376	0.487	-0.001	3769	3538
A13	1.603	0.529	0.461	4.18	-0.708	-0.564	-0.666	0.401	0.476	-0.045	3802	3520
A14	1.479	0.554	0.455	4.93	-0.708	-0.565	-0.662	0.398	0.477	-0.044	3805	3489
A15	2.129	0.402	0.360	3.30	-0.684	-0.627	-0.686	0.375	0.489	-0.005	3767	3593
A16	2.681	0.329	0.307	5.76	-0.677	-0.600	-0.666	0.380	0.478	-0.009	3799	3552
A17	1.415	0.536	0.437	4.46	-0.681	-0.604	-0.666	0.380	0.476	0.006	3808	3555

units of A, B, C in GHz; μ in 10⁻³⁰ C·m; q in e; ν in cm⁻¹

表4 X3LYP/LACV3P**++水平上23种Pro-Ag⁺配合物的转动系数、偶极矩、部分原子电荷数、O—H和N—H的伸缩振动频率
Table 4 Rotational constants, dipole moment, partly atoms charge population, and stretching vibrational frequencies of O—H and N—H bonds for twenty three kinds of Pro-Ag⁺ complexes at the X3LYP/LACV3P**++level

Complex	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	μ	q_N	$q_{O(C)}$	$q_{O(-H)}$	$q_{H(-N)}$	$q_{H(-O)}$	q_{Ag}	ν_{O-H}	ν_{N-H}
C1	1.432	0.851	0.566	1.98	-0.748	-0.657	-0.634	0.398	0.508	0.866	3731	3537
C2	1.373	0.944	0.629	1.99	-0.738	-0.655	-0.632	0.401	0.508	0.857	3729	3516
C3	1.506	0.758	0.516	1.37	-0.731	-0.653	-0.627	0.376	0.508	0.875	3723	3443
C4	3.290	0.408	0.394	1.70	-0.718	-0.690	-0.680	0.399	0.520	0.899	3675	3560
C5	1.385	0.932	0.625	4.99	-0.736	-0.628	-0.617	0.402	0.494	0.863	3783	3519
C6	3.621	0.389	0.370	1.57	-0.716	-0.687	-0.680	0.394	0.526	0.900	2790	3557
C7	1.647	0.585	0.494	2.41	-0.765	-0.584	-0.653	0.427	0.506	0.833	3740	3380
C8	1.340	0.955	0.635	3.06	-0.746	-0.503	-0.765	0.404	0.521	0.861	3726	3503
C9	1.704	0.752	0.568	3.06	-0.756	-0.512	-0.767	0.396	0.521	0.875	3731	3523
C10	1.693	0.580	0.502	2.48	-0.756	-0.582	-0.655	0.431	0.506	0.828	3740	3411
C11	1.388	0.861	0.567	3.16	-0.759	-0.513	-0.765	0.399	0.522	0.874	3728	3518
C12	1.638	0.578	0.495	3.84	-0.762	-0.529	-0.712	0.422	0.514	0.833	3740	3487
C13	2.697	0.390	0.359	3.23	-0.719	-0.797	-0.612	0.395	0.516	0.966	3018	3563
C14	1.604	0.591	0.495	5.30	-0.766	-0.555	-0.629	0.431	0.487	0.835	3797	3347
C15	1.704	0.577	0.501	5.42	-0.757	-0.553	-0.631	0.435	0.487	0.828	3795	3386
C16	3.343	0.391	0.372	3.29	-0.669	-0.669	-0.693	0.384	0.516	0.909	3760	3598
C17	3.624	0.375	0.363	3.38	-0.650	-0.666	-0.686	0.367	0.517	0.914	3764	3519
C18	2.509	0.377	0.333	2.52	-0.683	-0.779	-0.616	0.351	0.522	0.976	3546	3447
C19	2.921	0.361	0.336	4.89	-0.659	-0.816	-0.622	0.379	0.496	0.963	3741	3584
C20	1.822	0.465	0.397	4.61	-0.671	-0.815	-0.620	0.370	0.495	0.972	3746	3613
C21	2.491	0.378	0.334	2.06	-0.669	-0.781	-0.610	0.363	0.508	0.975	3764	3562
C22	1.916	0.546	0.475	3.27	-0.628	-0.500	-0.805	0.398	0.529	0.863	3732	3615
C23	1.622	0.636	0.468	4.48	-0.664	-0.482	-0.825	0.390	0.524	0.934	3715	3569

units of *A*, *B*, *C* in GHz; μ in 10⁻³⁰ C·m; *q* in *e*; ν in cm⁻¹

时,在A3和A7中对应Pro构象为1和2,O—H键则均红移360 cm⁻¹,而N—H键均蓝移,A4中类似,其它结构中自由Pro的构象均十分接近.Pro与带单位电荷的Ag⁺作用后,配位原子均会发生电荷转移,将对其直接配位的O—H和N—H键产生影响,但没有一致变化的情况.如C6和C13中,O—H键红移几百个cm⁻¹,在C7、C14和C15中,N—H键红移200 cm⁻¹,其它结构中自由Pro构象计算的伸缩振动频率接近.

3.4 电子结构分析

在表3和表4中列出X3LYP/LACV3P**++计算

的波函数用于偶极矩和NBO布局分析,得到17种中性配合物和23种阳离子配合物数值,部分配位和构成碎片内氢键的原子所带电荷数值列入其中.所有体系都是具有极性的,中性Pro-Ag体系不同结构极性差异大,但仍保持较大偶极的构象生成较大偶极的配合物.阳离子型的Pro-Ag⁺偶极变化是大偶极矩的自由构象1、2和15形成小偶极矩的配合物C4、C6和C21.所有体系中亚氨基N带的负电荷最多,而Pro-Ag体系中羰基O带的电荷比羟基O少,Ag基本上都是带非常微量的负电荷,体现第二过渡系元素一定的非金属性.由于离子态的Ag⁺与Pro作用

图3 最稳定Pro-Ag和Pro-Ag⁺结构前线轨道图
Fig.3 Isocontour graphs of HOMO and LUMO of A1 and C1 complexes

时, 其与配位原子间存在诱导效应和轨道作用, 致使亚氨基氮在 C1–C16 中都比自由构象中能量最低氮带的电荷最多的构象 1 和 2 中还要多, 而 Pro-Ag⁺ 配合物中两个 O 带的电荷变化较复杂, Ag 从所配位原子获得大约 0.1e 负电荷, 从而带上 0.9e 左右的正电荷, 其获得电子主要占据在 5s 轨道上, 在 C1 结构中 Ag⁺ 的自然电子组态为 [core]5s^{0.15}4d^{9.97}5p^{0.01}, 可见配位后从配位原子吸收部分电子, 体系中存在部分电荷转移。

图 3 是 A1 和 C1 的 HOMO 和 LUMO 等密度图, 由于 Ag 原子和 Ag⁺ 的电子组态不同, 其作用轨道差异很明显。在 A1 中前线轨道主要是 N 的孤对电子占据的轨道, 而 C1 中 Ag⁺ 的 s-d 杂化轨道参与成键。

4 结 论

通过对特殊结构的脯氨酸 Pro 的 15 种构象与 Ag 原子和 Ag⁺ 离子的单配位、双配位和三配位的大量初始结构, 用 X3LYP 杂化密度泛函方法在 LACV3P**++ 基组水平上计算, 最后得到 17 种 Pro-Ag 和 23 种 Pro-Ag⁺ 稳定结构, 在对配合物的几何结构、能量学、振转光谱和电子结构进行分析可以得到如下几点结论:

(1) 原子态的 Ag 与 Pro 的 15 种构象结合后, 在配合物中仅有 9 种构象出现且结构变化小, 而 Ag⁺ 则能使每种构象在配合物中都出现且结构变化大, 尤其是分子内氢键, 即离子态 Ag 有利于配体呈现不同构象。

(2) Ag 原子的电子组态 4d¹⁰5s¹ 致使其与 Pro 结合主要是范德华作用力, 对配位 Pro 结构影响很小, 与配位原子距离较大, 配合物中存在较弱的特殊的 O–H…Ag 氢键。而 Ag⁺ 的外层 5s5p 全空, 与单配位原子间生成了明显的 σ 配位键, 距离较短, 结合牢固。二者均可以与 Pro 进行单、双配位作用, 但前者以单配位最稳定, 后者以双配位最稳定。

(3) Ag 原子与 Pro 配位结构大部分在能量方面是不利的, 结合能非常小, 在 -19 kJ·mol⁻¹ 以下, 而 Ag⁺ 与 Pro 间的结合能在 -117– -255 kJ·mol⁻¹ 范围, 形成热力学稳定 Pro-Ag⁺ 体系。从配合物中 Pro 构象分析表明, 最稳定结构并不是能量最低的 Pro 构象与 Ag 或 Ag⁺ 生成, 而是能量稍高的或较高的构象所生成。

(4) Pro-Ag 和 Pro-Ag⁺ 体系中 Ag 都获得少量负电荷, 配合物体系的前线轨道能差均比两个碎片的

要低, 体系都具有极性, 振转光谱数据有待实验研究。

Supporting Information Available: free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>.

References

- (1) Yang, P.; Gao, F. *The Principles of Bioinorganic Chemistry*; Science Press: Beijing, 2002; pp 1–25. [杨 频, 高 飞. 生物无机化学原理. 北京: 科学出版社, 2002: 1–25.]
- (2) Finney L. A.; O' Halloran, T. V. *Science* **2003**, *300*, 931.
- (3) Zhu, G. P.; Teng, M. K.; Wang, Y. Z. *Prog. Bioengineering* **2000**, *20*, 48. [朱国萍, 滕脉坤, 王玉珍. 生物工程进展, **2000**, *20*, 48.]
- (4) Wang, C. J.; Li, Y.; Yang, X. Y.; Lin, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2007**, *23*, 305. [王朝杰, 李 永, 杨新宇, 林 丽. 物理化学学报, **2007**, *23*, 305.]
- (5) You, Y. H.; Zhang, C. P. *Chemistry and Bioengineering* **2009**, *26*, 49. [游玉华, 张朝平. 化学与生物工程, **2009**, *26*, 49.]
- (6) Xiao, Z. D.; Zhang, C. P.; Zhan, X. H. *Journal of Natural Science Hunan Normal University* **2009**, *32*, 66. [肖子丹, 张朝平, 湛雪辉. 湖南师范大学自然科学学报, **2009**, *32*, 66.]
- (7) Shen, D. J.; You, Y. H.; Zhang, C. P. *Journal of Clinical Rehabilitative Tissue Engineering Research* **2008**, *12*, 7071. [申德君, 游玉华, 张朝平. 中国组织工程研究与临床康复, **2008**, *12*, 7071.]
- (8) Shen, D. J.; Zhang, C. P.; Xiao, Z. D. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory* **2006**, *23*, 9. [申德君, 张朝平, 肖子丹. 光谱实验室, **2006**, *23*, 9.]
- (9) Xiao, Z. D.; Zhang C. P. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, *20*, 915. [肖子丹, 张朝平. 无机化学学报, **2004**, *20*, 915.]
- (10) Shen, D. J.; Zhang C. P. *Journal of Guizhou University (Natural Science)* **2001**, *18*, 209. [申德君, 张朝平. 贵州大学学报(自然科学版), **2001**, *18*, 209.]
- (11) Si, M. Z.; Yue, K. H.; Wu, R. G.; Zhang, P. X. *Journal of Light Scattering* **2006**, *18*, 336. [司民真, 岳开华, 武荣国, 张鹏翔. 光散射学报, **2006**, *18*, 336.]
- (12) Huang, H. C.; Zhu, H. J.; Jiang, Z. F. *Journal of Molecular Science* **2009**, *25*, 46. [黄汉昌, 朱宏吉, 姜招峰. 分子科学学报, **2009**, *25*, 46.]
- (13) Wang, S. J. *Chinese Journal of Infect Control* **2007**, *6*, 214. [王书杰. 中国感染控制杂志, **2007**, *6*, 214.]
- (14) Lee, V. W. M.; Li, H. B.; Lau, T. C.; Guevremont, R.; Siu, K. W. *M. J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1998**, *9*, 760.
- (15) Shoeib, T.; Rodriquez, C. F.; Siu, K. W. M.; Hopkinson, A. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 853.
- (16) Shoeib, T.; Hopkinson, A. C.; Siu, K. W. M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12399.
- (17) Lino, T.; Ohashi, K.; Inoue, K.; Judai, K.; Nishi, N.; Sekiya, H.

- J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 194302.
- (18) Antolovich, M.; Lindoy, L. F.; Reimers, J. R. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8434.
- (19) Boutreau, L.; Leon, E.; Luna, A.; Toulhoat, P.; Tortajada, J. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *338*, 74.
- (20) Pakiari, A. H.; Jamshidi, Z. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4391.
- (21) Lee, V. W. M.; Li, H.; Lau, T. C.; Siu, K. W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7302.
- (22) Saenz, V. S.; Martinez, A. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 2408.
- (23) Heaton, A. L.; Moision, R. M.; Armentrout, P. B. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3319.
- (24) Mata, S.; Vaquero, V.; Cabezas, C.; Pena, I.; Perez, C.; Lopez, J. C.; Alonso, J. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4141.
- (25) Xu, X.; Goddard, W. A., III. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 2673.
- (26) Xu, X.; Goddard, W. A., III. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 4068.
- (27) Xu, X.; Goddard, W. A., III. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2305.
- (28) Xu, X.; Zhang, Q. S.; Muller, R. P.; Goddard, W. A., III. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014105.
- (29) Santra, B.; Michaelides, A.; Scheffler, M. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 1.
- (30) Varadwaj, P. R. *J. Mol. Model.* **2010**, *16*, 965.
- (31) Ke, H. W.; Rao, L.; Xu, X.; Yan, Y. J. *Science China Chemistry* **2010**, *53* (2), 383.
- (32) Su, J. T.; Xu, X.; Goddard, W. A., III. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10518.
- (33) Varadwaj, P. R.; Marques, H. M. *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *127*, 711.
- (34) Varadwaj, P. R.; Marques, H. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2126.
- (35) Amin, E. A.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 75.
- (36) He, X. M.; Yang, P. X.; Chen, Z. N.; Fu, G.; Xu, X. *Chem. J. Chin. Univ.* **2008**, *29*, 2267. [何旭敏, 杨佩颢, 陈浙宁, 傅钢, 徐 昕. 高等学校化学学报, **2008**, *29*, 2267.]
- (37) Jaguar 6.5, Schrodinger, LLC, Portland, Oregon, 2007.
- (38) Jakubikova, E.; Rappe, A. K.; Bernstein, E. R. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9529.
- (39) David, R. L. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; 84th ed; CRC Press Inc.: New York, 2003.