

СТРУКТУРА ЦВИТТЕР-ИОННОЙ ФОРМЫ АЛАНИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

¹Тен Г.Н., ¹Кадров Д.М., ²Баранов В.И.

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, г.Саратов

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

¹Тен Г.Н.
¹Кадров Д.М.,
²Баранов В.И.
¹Саратовский
государственный
университет
им. Н.Г. Чернышевского,
²Институт геохимии и
аналитической химии им.
В.И. Вернадского РАН

Известно, что аминокислоты в жидком и твёрдом состояниях находятся в цвиттер-ионной форме, а в изолированном состоянии имеют нейтральную форму. Цель данной работы – рассчитать структуру цвиттер-ионной формы аланина в водном растворе и рассмотреть влияние воды на структуру аланина методом эффективного учёта межмолекулярных взаимодействий (модель SCRF) и явного учёта влияния водородных связей (комплексы аланина с молекулами воды (1:3 и 1:5)). Расчёты проводились квантово-химическим методом B3LYP/6-311++G(d,p) [1].

Результаты расчёта. Молекулярная диаграмма цвиттер-ионной формы аланина с нумерацией атомов приведена на рис. 1, а комплексы аланина с водой – на рис. 2 и 3.

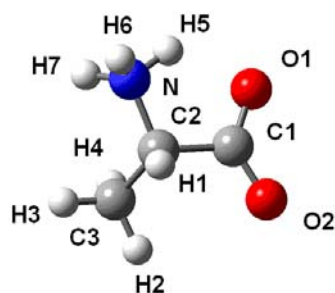


Рис. 1. Молекулярная диаграмма цвиттер-ионной формы аланина с обозначением и нумерацией атомов

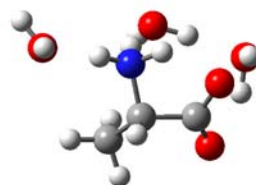


Рис. 2. Молекулярная диаграмма комплекса аланина с водой (1:3)

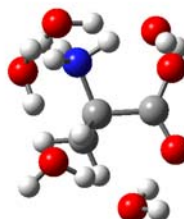


Рис. 3. Молекулярная диаграмма комплекса аланина с водой (1:5)

Таблица. Вычисленные длины связей (Å), углы (град.) водного раствора аланина (модель SCRF), комплексов аланина с водой и их изменения (Δ)

Связи	SCRF	комплекс (1:3)	комплекс (1:5)	Δ_1	Δ_2	Углы	SCRF	комплекс (1:3)	комплекс (1:5)	Δ_1	Δ_2
C1C2	1.560	1.574	1.561	0.013	0.001	C2C1O1	115.8	112.9	115.4	-2.5	0.4
NC2	1.515	1.510	1.511	0.001	0.004	O1C1O2	128.3	130.0	128.9	1.1	-0.5
C1O1	1.261	1.279	1.261	0.018	0	NC2 C3	111.2	112.5	111.9	0.6	-0.7
C1O2	1.246	1.225	1.243	-0.018	0.003	C1C2C3	112.8	114.2	112.6	1.6	0.2
C2C3	1.525	1.520	1.526	-0.006	-0.001	NC2 C1	106.8	105.4	107.3	-1.9	-0.5
NH5	1.044	1.048	1.037	0.011	0.007	H5NC2	104.2	100.8	103.4	-2.6	0.8
NH6	1.029	1.038	1.035	0.003	-0.006	C2NH6	112.4	111.4	113.5	-2.1	-1.1
NH7	1.028	1.025	1.036	-0.011	-0.008	C2NH7	114.1	114.4	110.0	4.4	4.1
C2H1	1.094	1.093	1.089	0.004	0.005	H5NH7	109.3	113.4	111.0	2.4	-1.7
C3H2	1.090	1.090	1.090	0	0	H5NH6	108.9	104.5	105.6	-1.1	3.3
C3H3	1.093	1.095	1.093	0.002	0	H7NH6	107.7	111.5	112.8	-1.3	-5.1
C3H4	1.094	1.093	1.092	0.001	0.002	NC2H1	106.9	106.4	106.5	-0.1	0.4
						H1C2C3	110.5	110.7	109.8	0.9	0.7
						H1C2C1	108.4	107.3	108.5	-1.2	-0.1
						C2C3H2	108.9	108.3	108.8	-0.5	0.1
						C2C3H3	111.2	111.9	111.2	0.7	0
						C2C3H4	111.2	110.8	111.3	-0.5	0.1
						H2C3H3	108.4	108.8	108.4	0.4	0
						H4C3H2	108.2	108.0	108.6	-0.6	-0.4
						H4C3H3	108.8	108.8	108.4	0.4	0.4

Изменения длин связей и валентных углов: $\Delta_1 = (\text{комплекс (1:3)} - \text{комплекс (1:5)})$, $\Delta_2 = (\text{SCRF} - \text{комплекс (1:5)})$

В таблице приведены вычисленные геометрические параметры цвиттер-ионной формы аланина в водной среде с учётом межмолекулярного взаимодействия (модель SCRF) и образования водородной связи в комплексах аланина с водой.

Для определения особенностей изменения структуры аланина при образовании водородных связей были найдены соответствующие изменения (Δ) длин связей и углов для аланина, образующего комплексы с тремя и пятью молекулами воды (Δ_1). Наибольшие изменения наблюдаются для связей C_1C_2 , C_1O_1 и C_1O_2 – длины первых двух связей уменьшаются на 0.013 и 0.018 Å соответственно, а последней связи – увеличивается на 0.018 Å. Аналогичные изменения наблюдаются для длин связей NH_5 и NH_7 . В целом изменения длин связей составляют не более 1—1.5%. Изменения валентных углов лежат в пределах 0.4—4.4 град. Как и в случае длин связей, наибольшие изменения углов наблюдаются при связи C_2C_1 и атоме N.

Увеличение числа молекул воды в комплексе с аланином от 3 до 5 приводит к значениям геометрических параметров, мало отличающихся от параметров, полученных при расчёте методом SCRF, за исключением длин связей и валентных углов группы NH_3 (Δ_2). Данный вывод можно использовать при расчёте колебательных спектров цвиттер-ионной формы аланина, согласно которому наиболее оптимальный расчёт частот и интенсивностей аланина для учёта влияния водородных связей на ИК и КР спектры конденсированных состояний целесообразно проводить для комплекса аланина с пятью молекулами воды.

Литература

1. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 03. – Gaussian Inc., Pittsburgh PA. 2003.