

---

УДК 542.934

## Исследование гидратации глицина и структуры сульфокатионообменника в формах глицина и валина методами квантовой химии

Белашова Г.М., Бутырская Е.В., Нечаева Л.С.,  
Шапошник В.А., Селеменев В.Ф.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет». Воронеж

Поступила в редакцию 30.05.2010 г.

---

### Аннотация

Методами квантовой химии выполнено моделирование гидратации глицина в формах катиона и цвиттер-иона и гидратированной ионной пары сульфокатионообменника в формах глицина и валина. Установлено существование «конформеров» гидратных структур глицина с фиксированным количеством молекул воды. Показано, что в набухшем сульфокатионообменнике в формах глицина и валина происходит диссоциация ионной пары.

**Ключевые слова:** квантово-химическое моделирование, гидратация, глицин, валин, сульфокатионообменник, структурно-групповой анализ.

The hydration of the glycine zwitterionic and cationic forms have been modeled by the quantum chemistry Methods. The «conformers» of hydrated structure with fixed an amount of the molecules of water are find. Conclusion on the dissociation of the ion pair of the sulpho- cation-exchanger in the glycine and valine forms was made.

**Keywords:** quantum-chemical modeling, hydration, glycine , valine, sulpho-cation-exchanger, structural-group analysis

---

### Введение

Аминокислоты играют важную роль в процессе жизнедеятельности организмов. Молекулы  $\alpha$ -аминокислот  $RCH(NH_2)COOH$  являются представителями органических амфолитов, диссоциирующих в зависимости от рН среды, как по основному, так и по кислотному типу. Наличие в формах аминокислот ионизованных групп  $NH_3^+$ ,  $COO^-$ , полярных группировок  $NH_2$ ,  $COOH$ , а также полярных и неполярных фрагментов в радикалах боковой цепи приводит к сложной картине гидратации, что является причиной недостаточной изученности процесса гидратации данных соединений. Изучение процесса гидратации аминокислот проводится на основе термодинамических исследований [1 - 3], методами ИК, ЯМР, УФ спектроскопии [4,5], ультразвуковой интерферометрии и др. Теоретическим основанием для исследования гидратации аминокислот может служить квантово-химический расчет, однако такие работы в литературе немногочисленны [6-8]. Цель работы заключалась в квантово-химическом моделировании гидратации цвиттер-иона и катиона глицина и установления структуры гидратированной ионной пары катионообменника КУ-2 в форме глицина и валина на основе совокупного спектрального и квантово-химического исследования.

---

## Методика компьютерного эксперимента

К выбранным формам глицина постепенно добавляли по одной молекуле воды к карбоксильной и аминогруппам до полного заполнения гидратных оболочек. Построенные таким образом структуры оптимизировались с использованием программы Gaussian03[4] методом Хартри – Фока в базисе 6-311 G (d,p). Для установления взаимного расположения фиксированного и подвижного ионов сульфокатионообменника в формах глицина и валина проведена оптимизация и рассчитаны ИК спектры репрезентативных фрагментов систем с контактной и гидраторазделенной ионными парами. В качестве стартовых фрагментов структур сульфокатионообменника в формах глицина и валина использовали следующие системы:

- 1) с безводной контактной ионной парой:  $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{H}_3\text{NR}_{1,2}\text{COOH}$ , где  $\text{R}_1 = \text{CH}_2$  и  $\text{R}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}$ .
- 2) С контактной ионной парой п.1, помещенной в водное окружение в модели РСМ (модель поляризационного континуума Tomasi) [5]. Согласно этой модели растворенное вещество помещается в полость, определяющуюся набором сфер, центры которых находятся на атомах растворенного вещества, а радиусы определяются атомными радиусами Ван-дер-Ваальса. Растворитель рассматривается как континуум с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ .
- 3) С гидраторазделенной ионной парой с пятью и десятью молекулами воды  $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- (\text{H}_2\text{O})_n \text{H}_3\text{NR}_{1,2}\text{COOH}$ , учитываемых явно без модели РСМ ( $n=5; 10$ )
- 4) С одной молекулой воды  $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- (\text{H}_2\text{O}) \text{H}_3\text{NR}_{1,2}\text{COOH}$  в модели РСМ.

## Обсуждение результатов

Расчет показал, что при фиксированном количестве молекул воды возможно образование нескольких гидратных структур. Так, например, для структур цвиттер-иона и катиона глицина с двумя молекулами воды существуют три «изомера» (рис. 1, 2).

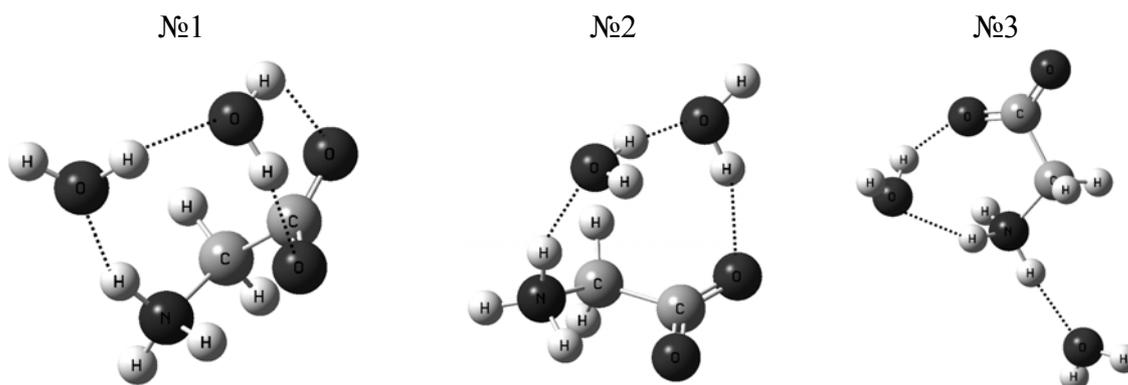


Рис. 1. Структурные «изомеры» цвиттер-ион глицина, гидратированного 2 молекулы воды

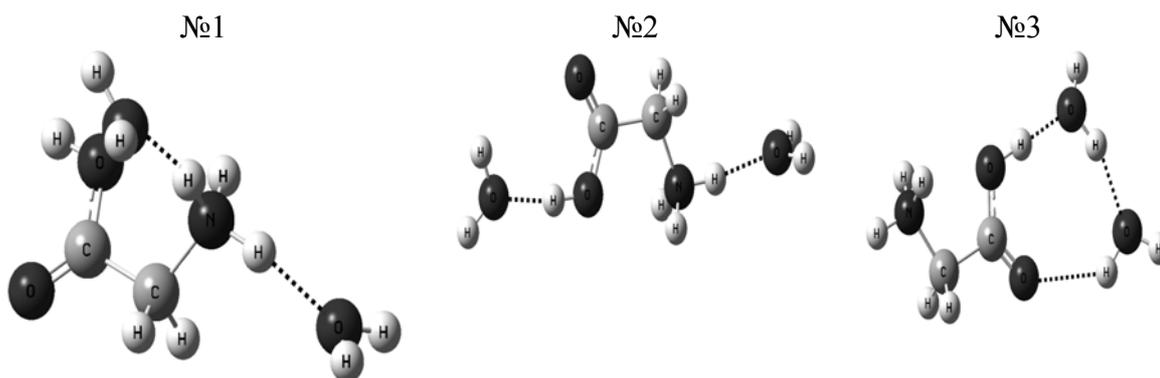


Рис. 2. Структурные «изомеры» катиона глицина, гидратированного 2 молекулы воды

Для выбора наиболее вероятной структуры были рассчитаны энергии Гиббса данных систем (таблица 1).

Таблица 1. Энергии Гиббса цвиттер-иона и катиона глицина, гидратированных 2-мя молекулами воды

Структура	Форма глицина	Энергия Гиббса, $G^0$ , а.е.	Изменение энергии Гиббса, $\Delta G^0$ , КДж/моль
Рис. 1, №1	Цвиттер-ион	-434,906123	3,64
Рис. 1, №2	Цвиттер-ион	-434,904737	
Рис. 1, №3	Цвиттер-ион	-434,902753	
Рис. 2, №1	Катион	-435,307605	3,9
Рис. 2, №2	Катион	-435,306130	
Рис. 2, №3	Катион	-435,291827	37,6

Аналогичные «конформеры» получены при гидратации глицина тремя, четырьмя, пятью, шестью и семью молекулами воды. Все гидратные структуры были проанализированы и из них выбраны более энергетически выгодные. На основе этого анализа установлена следующая последовательность процесса гидратации аминокислоты (рис. 3).

Проведённый расчёт показывает, что максимальное число гидратации для карбоксильной группы цвиттер-иона глицина равно 4, для аминогруппы – 3. Однако в литературе имеются данные о том, что максимальное число гидратации цвиттер-иона глицина равно 5. Для катиона глицина максимальное число гидратации карбоксильной группы равно 2, аминогруппы – 3, что согласуется с литературными данными [62].

Рассчитанные частоты валентных колебаний сульфогруппы катионообменника КУ-2 в форме глицина методом HF в базисе 6-311G(d,p) приведены в таблице 2.

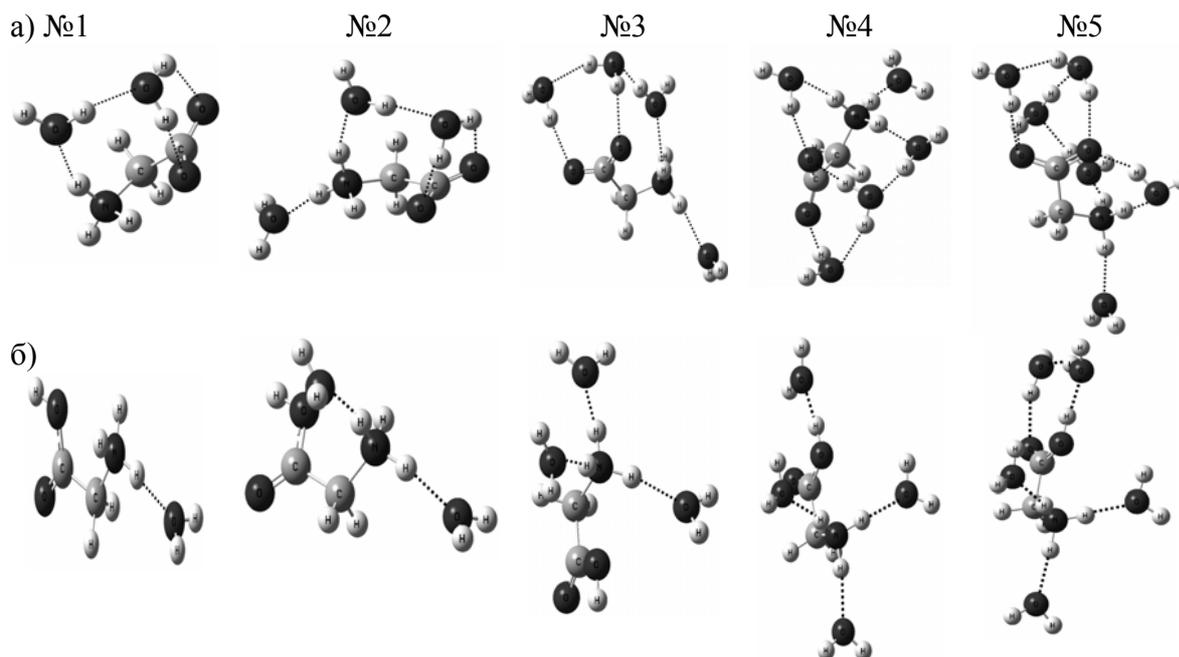


Рис. 3. Последовательность процесса гидратации цвиттер-иона (а) и катиона (б) глицина

Таблица 2. Рассчитанные частоты валентных колебаний сульфогруппы катионообменника КУ-2 в форме глицина методом HF в базисе 6-311G(d,p)

Структура	Частоты валентных колебаний сульфогруппы, $\text{см}^{-1}$		
	симметричное	асимметричное (дублет)	расщепление дублета 1200, $\Delta_{SO_3}^{as}$
$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$	938	1379 1213	166
$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}^*$	1110	1368 1258	110
$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- (\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}^*$	1039	1212 1194	18
$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- (\text{H}_2\text{O})_5\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$	1006	1203 1140	63
$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- (\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ (эксперимент)	1125	1208 1158	$50 \pm 5$

Рассчитанные частоты валентных колебаний сульфогруппы катионообменника КУ-2 в форме глицина методом HF в базисе 6-311G(d,p) приведены в таблице 3.

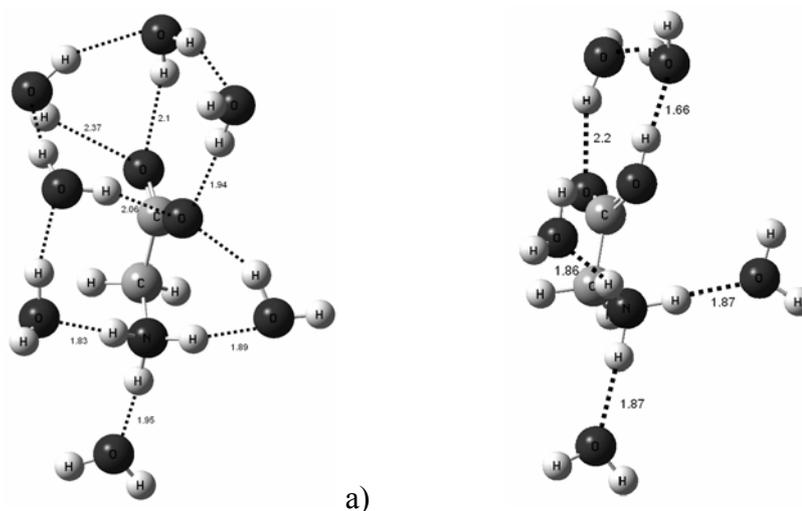


Рис. 4. Оптимизированные гидратированные структуры: а) цвиттер-иона глицина семью молекулами воды б) катиона глицина пятью молекулами воды (цифры – расстояние  $H \cdots O$ )

Таблица 3. Рассчитанные частоты валентных колебаний сульфогруппы катионообменника КУ-2 в форме валина методом HF в базисе 6-311G(d,p)

Структура	Частоты валентных колебаний сульфогруппы, $\text{см}^{-1}$		
	симметричное	асимметричное (дублет)	расщепление дублета 1200, $\Delta_{SO_3}^{as}$
$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{N}^+\text{H}_3)\text{COOH}$	1044	1312 1176	136
$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{N}^+\text{H}_3)\text{COOH}^*$	1017	1285 1123	162
$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$ $(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{N}^+\text{H}_3)\text{COOH}$	1057	1257 1221	36
$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$ $(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{N}^+\text{H}_3)\text{COOH}$	1030	1221 1153	68
$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{N}^+\text{H}_3)\text{COOH}$ (эксперимент [51])	1040	1220 1147	$73 \pm 5$

Анализ ИК спектров сульфокатионообменника в формах глицина и валина (Табл. 3.2, 3.3) показал, что в исследованном катионообменнике, экспериментальные значения расщепления валентных колебаний сульфогруппы хорошо согласуются с рассчитанными для структур с гидраторазделенными ионными парами. Отсюда сделан вывод о диссоциации ионной пары в данных системах.

## Заключение

Установлено существование «конформеров» для гидратных структур глицина с фиксированным количеством молекул воды, рассчитаны их энергии Гиббса и выявлены наиболее энергетически выгодные «конформеры». Построен ряд

последовательной гидратации глицина. Получены математические эталоны частот колебаний функциональных групп сульфокатионообменника в формах глицина и валина для структур с контактной и гидраторазделенной ионной парами для различного влагосодержания. В результате сопоставления математических эталонов с экспериментальными спектрами установлено наличие молекул воды между фиксированным и подвижным ионами в данных системах.

### Список литературы

1. Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г. Энтальпийные характеристики гидратации аминокислот в растворах. // Биофизика, 2005, N 6, стр. 965-973.
2. Kuman D., Goyal R.K. Advances in Thermodynamics of Amino Acid Solutions.// J. Indian Chem. Soc., 1997, V.74, pp.521-524.
3. Dixit S.B., Bhasin, Rajasekaran E., Jayaram B. Solvation thermodynamics of amino acids. // J.Chem.Soc.Faraday Trans., 1997, V.93, N6, pp.1105-1113.
4. Зяблов А.Н., Елисеева Т. В. Гидратация нейтральных аминокислот в разных ионных формах. // ЖФХ, 2001, т.75, №3, с.545-548.
5. Diken E. G., Headrick J. M., Johnson M. A. Photoelectron spectroscopy in the glycine $\cdot$ H<sub>2</sub>O-clusters: sequential hydration shifts and observation of isomers. // J. Chem. Phys. , 2005, N 22 , pp. 224317/1-224317/6.
6. Ken-taro S. Hydration structure of glycine molecules in aqueous alkaline solutions / S. Ken-taro, K. Yasuo, U. Takeshi etc. // Bull. Chem. Soc. Jap. – 2000. – V. 73, № 9. – P. 1967 – 1972.
7. Chowdhry B.Z., Dines T.J., Jabeen S., Withnall R. Vibrational Spectra of  $\alpha$ -Amino Acids in the Zwitterionic State in Aqueous Solution and the Solid State: DFT Calculations and the Influence of Hydrogen Bonding.// J. Phys. Chem. A 2008, V.112, N41, pp.10333–10347.

---

**Нечаева Людмила Станиславовна** - аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета, Воронеж

**Бутырская Елена Васильевна** - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета, Воронеж

**Шапошник Владимир Алексеевич** - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета, Воронеж

**Селеменев Владимир Федорович** - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета, Воронеж

**Nechaeva Ludmila S.** - Research student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, E-mail: [lsnechaeva06@yandex.ru](mailto:lsnechaeva06@yandex.ru)

**Butyrskaya Elena Vasil'evna** - Doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

**Shaposhnik Vladimir Alexeevich** - Doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

**Selemenev Vladimir Fedorovich** - Doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh