

ГИДРАТАЦИЯ ГЛИЦИНА В КРИСТАЛЛАХ И КЛАСТЕРАХ

Гринева О.В.

Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 119991, Москва, Россия

Вода является необходимым участником многих биологических процессов, поэтому изучение гидратации биологически значимых молекул привлекает внимание специалистов разных направлений.

В настоящей работе проведен анализ взаимного расположения молекул воды и глицина (Gly) в кристаллах на основе информации, имеющейся в Кембриджском банке структурных данных (версия CSD 5.37 с тремя дополнениями). Результаты использованы для создания начальных приближений для кластеров, содержащих глицин и от одной до семи молекул воды. Далее методами DFT (с функционалом B3PW91) и MP2 с базисами 6-31G(d,p), 6-311++G(d,p) и aug-cc-pVDZ был выполнен поиск строения этих кластеров, соответствующих минимумам энергии.

Было рассмотрено 10 веществ, отвечающих следующим условиям: есть “свободные” (не участвующие в координации металлов) молекулы H_2O и Gly; нет сведений о неупорядоченном положении этих молекул; для них приведены координаты всех атомов, в том числе водорода. Помимо воды и глицина эти кристаллы содержали 1-2 электрически нейтральные или заряженные частицы разного размера.

Оказалось, что в описанной выборке глицин в 9 случаях находится в цвиттер-ионной форме, как и в полиморфах индивидуального соединения. Десятое вещество (код CSD ZIMJOW) заметно отличалось от остальных не только наличием глицина в молекулярной форме, но и наиболее крупным размером основного компонента и соотношением “свободных” молекул $\text{H}_2\text{O}:\text{Gly}$ 4:1 (в 7 случаях это отношение было 1:1, в 2 – 2:1). Помимо электрически нейтрального глицина два вещества содержали катионы глицина, но их взаимодействие с водой в общую статистику не включено.

Если рассматривать образование водородных связей между глицином и водой на основании двух геометрических параметров: расстояния донор...акцептор и угла D–H...A, то в 4 веществах глицин образует одну связь N–H...O, в 3 помимо этого есть связь O...H–O с другой молекулой H_2O , в ZIMJOW 2 молекулы H_2O образуют 3 связи с NH_2 -группой глицина и в 2 веществах, содержащих кроме воды и глицина Cl^- и $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$, H-связей между Gly и H_2O нет. Если ориентироваться только на расстояния D...A, то в 4 веществах, в том числе и в 2 последних, возможно образование H-связей Gly с 1–3 дополнительными молекулами H_2O .

Строение оптимизированных кластеров в ряде случаев зависит от сочетания метод/базис. Для кластеров с двумя молекулами воды два из шести начальных приближений привели к варианту строения с цвиттер-ионной формой Gly. Это соответствует литературным данным о том, что для стабилизации цвиттер-ионной формы Gly в кластерах необходимы минимум 2 молекулы воды, при этом до соотношения 1:7 наиболее выгодны кластеры с молекулярной формой Gly.