

Протонирование лейцина

Представляло интерес модельно присоединить протон к атомам кислорода и азота свободного лейцина, с целью определения места протонирования лиганда.

Эти данные в дальнейшем нами будут использованы при изучении координационных соединений переходных металлов с лейцином.

Распределение электронной плотности в молекуле лейцина дает возможность предположить, что протонирование проходит по атомам кислорода и азота (которые имеют отрицательные значения зарядов) по следующим наиболее вероятным схемам:

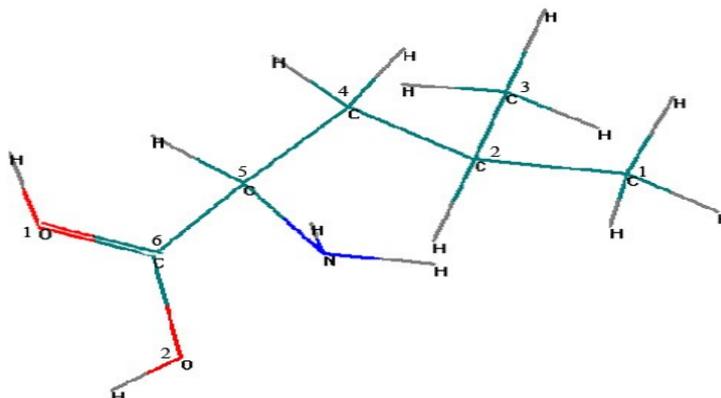


Схема 1. Присоединение протона к атому кислорода O^1 лейцина

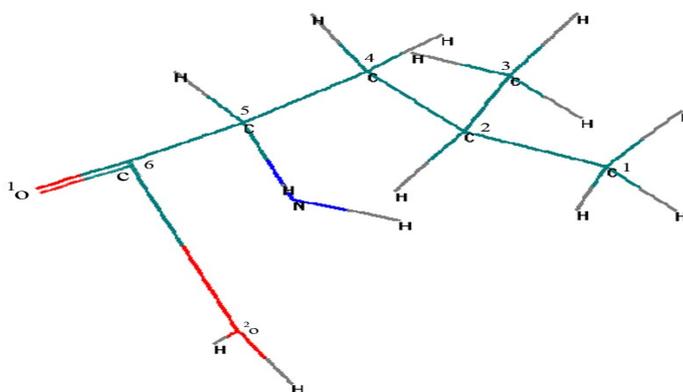


Схема 2. Присоединение протона к атому кислорода O^2 лейцина

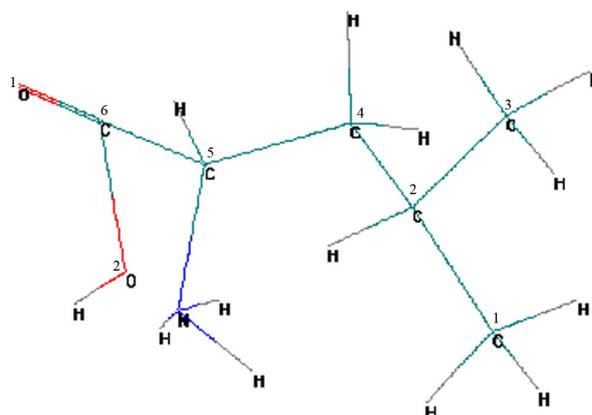


Схема 3. Присоединение протона к атому азота N лейцина

Присоединение протона по схемам 2 и 3 приводит к значительным изменениям пространственного и структурного строения молекулы лейцина (Рис.1). Связи C^6O^2 и C^5N значительно удлиняются при протонировании по сравнению с геометрическими параметрами свободной молекулы лейцина. Такое изменение геометрических параметров лейцина дает возможность заключить, что присоединение протона к атому кислорода O^2 или атому азота лейцина маловероятно. По-видимому реализуется присоединение протона по схеме (1), когда протонирование лейцина проходит по атому кислорода O^1 . При присоединении протона по этой схеме почти не меняет строение молекула лейцина.

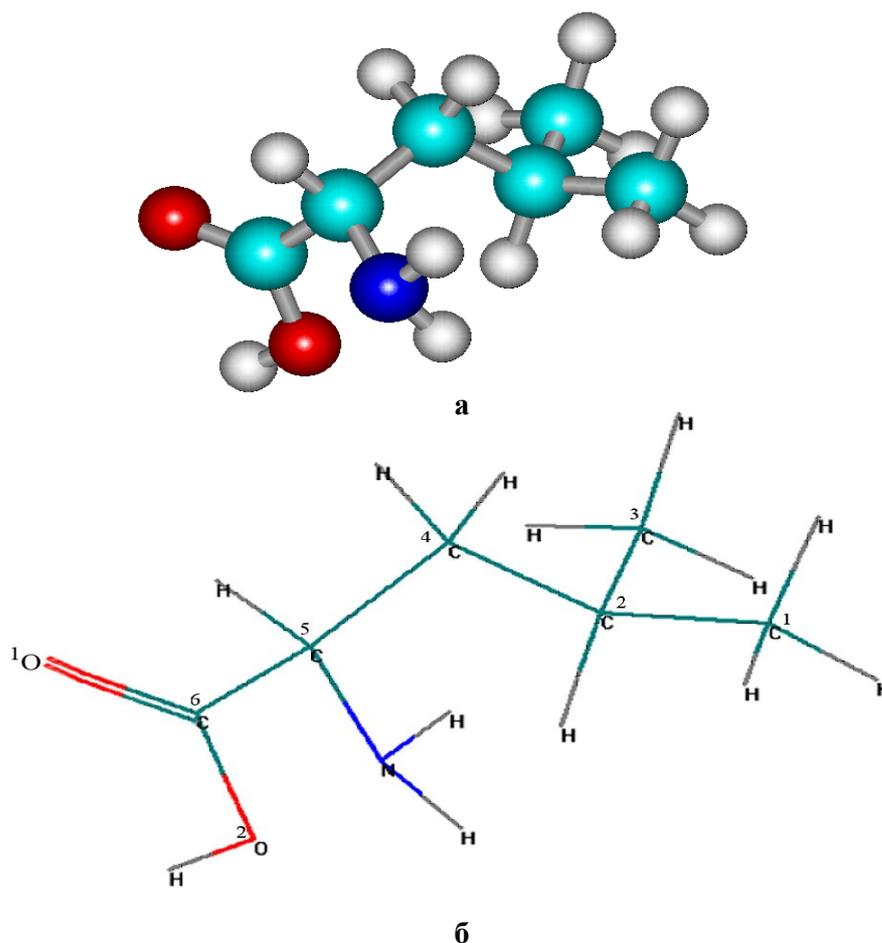


Рис.1 Пространственное строение (а) и структура (б) лейцина

Рассчитанный дипольный момент образованного катиона по этой схеме равен $M=5.307 D$ и полная энергия составляет $E=-38515.19922$ ккал /моль.

Ниже в таблице 1 приводятся основные рассчитанные геометрические параметры только катиона лейцина образованного по схеме 1 в сравнении с параметрами свободного лиганда.

Протонировании лейцина изменяет следующие длины связей молекулы лейцина: связь C^6O^1 лейцина удлиняется от 1.2185 до 1.3064 Å в протонированной форме, а связь C^6O^2 укорачивается от 1.3525 до 1.2885 Å. Остальные длины связей лейцина почти не изменяются при протонировании.

Образованная связь кислорода лейцина с протоном соответствует длине связи OH [2] и составляет 0,95512 Å.

Длины связей свободной ($C_6 H_{13}NO_2$) и протонированной форме ($C_6 H_{14}NO_2$)⁺ лейцина.

$C_6 H_{13}NO_2$		$(C_6 H_{14}NO_2)^+$	
Связи	Длина r, в Å	Связи	Длина r, в Å
$C^6 O^1$	1.2185	$C^6 O^1$	1.3064
$C^6 O^2$	1.3525	$C^6 O^2$	1,2885
$C^6 C^5$	1.524	$C^6 C^5$	1,5321
$O^2 H$	0,95265	$O^2 H$	0,96189
$C^5 N$	1.4807	$C^5 N$	1,4686
$N H$	0.99888	$N H$	0,99564
$C^5 C^4$	1.5377	$C^5 C^4$	1,5394
$C^4 C^2$	1.5332	$C^4 C^2$	1,5347
$C^2 C^3$	1.5216	$C^2 C^3$	1,522
$C^2 C^1$	1.5217	$C^2 C^1$	1,5213

В таб. 2 приведены значения порядков связей (W) катиона лейцина образованного по схеме 1, в сравнении с порядком связей свободным лигандом.

При переходе от свободного лиганда к протонированной форме изменяются следующие порядки связей лиганда: связь $C^6 O^1$ в свободном лиганде равен ($W=1,8068$), а при протонировании заметно ослабевает до ($W=1,2795$). Упрочняется связь: $C^6 O^2$ ($W=$ от 1,0563 до 1,4031). Остальные порядки связей почти не изменяются при протонировании лейцина.

Вычисленные значения порядков связей (W) свободной и протонированной форме лейцина.

$C_6 H_{13}NO_2$		$(C_6 H_{14}NO_2)^+$	
Связи	(W)	Связи	(W)
$C^6 O^1$	1,8068	$C^6 O^1$	1,2795
$C^6 O^2$	1,0563	$C^6 O^2$	1,4031
$C^6 C^5$	0,9184	$C^6 C^5$	0,88209
$O^2 H$	0,91426	$O^2 H$	0,88192
$C^5 N$	1,0043	$C^5 N$	0,97972
$N H$	0,9809	$N H$	1.0393
$C^5 C^4$	0,96058	$C^5 C^4$	0.94715
$C^4 C^2$	0,97895	$C^4 C^2$	0,97318
$C^2 C^3$	0,99256	$C^2 C^3$	0,99047
$C^2 C^1$	0,99209	$C^2 C^1$	0,99126

Эффективные заряды на атомах лейцина и протонированной формы лейцина

Атом	Заряд	
	$C_6 H_{13}NO_2$	$(C_6 H_{14}NO_2)^+$
O^1	-0,398	-0,205
C^6	0,384	0,445
O^2	-0,301	-0,091
C^5	-0,074	-0,063
N	-0,029	-0,022
C^4	-0,133	-0,141
C^3	-0,111	-0,121
C^2	-0,086	-0,072
C^1	-0,114	-0,123

Если сопоставить рассчитанные значения эффективных зарядов на атомах свободной и протонированной формах лейцина, то можно отметить, что наиболее сильное изменение

претерпевают заряды на атомах O^1 , C^6 и O^2 . Заряд на атоме O^1 в лиганде составляет $(-0.398e)$, а в протонированной форме заряд данного атома равен $(-0.205e)$. Заряды на атомах C^6 и O^2 также повышаются от значений $(0.384e)$ и $(-0.301e)$ до $(0.445e)$ и $(-0.091e)$ соответственно. Заряды на остальных атомах изменяются незначительно, при протонировании лейцина по атому кислорода O^1 .

Таким образом, проведенное квантовохимическое исследование протонирования лейцина показало, что присоединения протона осуществляется атомом кислорода O^1 лейцина. Такое присоединение протона почти не изменяет пространственное и электронное строение лейцина. Протонирование же по атомам азота и кислорода O^2 по-видимому не происходит, т.к. в этих случаях молекула лейцина претерпевает значительные изменения в геометрическом и электронном строении, что указывает на нестабильность образования катиона лейцина.

Литература

1. HyperChem™ release 7.0, copyright © Hypercube Inc. 2002.
2. Н.А. Тюкавкина., Ю.И. Бауков., «Биоорганическая химия» Дрофа, Москва 7-издание 2008г 32стр

* * *