

## 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:

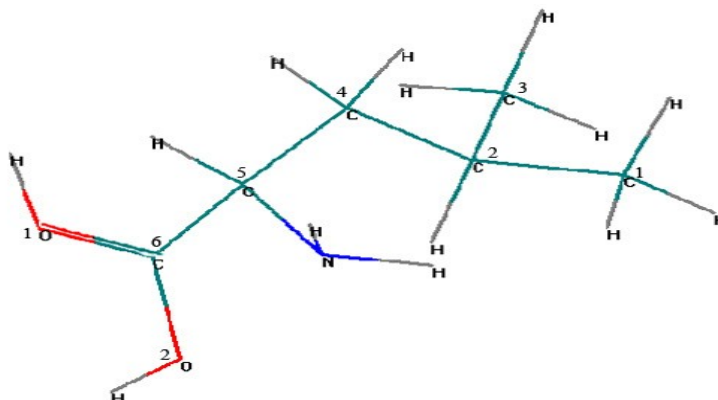


Схема 1. Присоединение протона к атому кислорода  $O^1$  лейцина

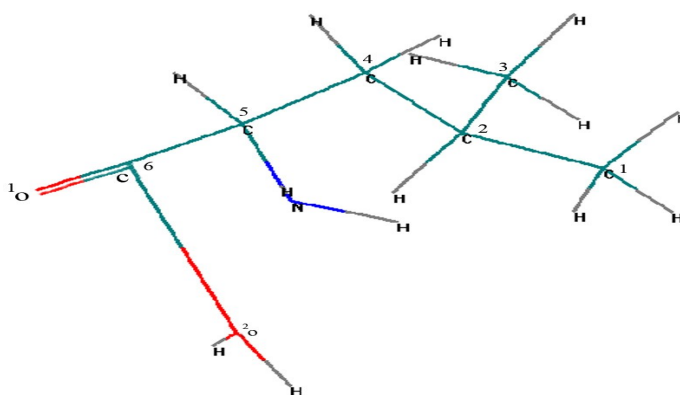
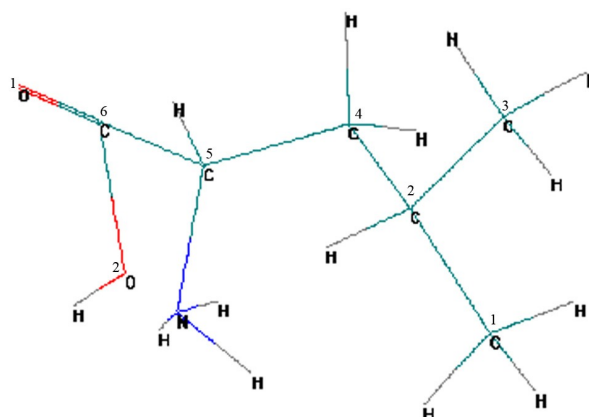
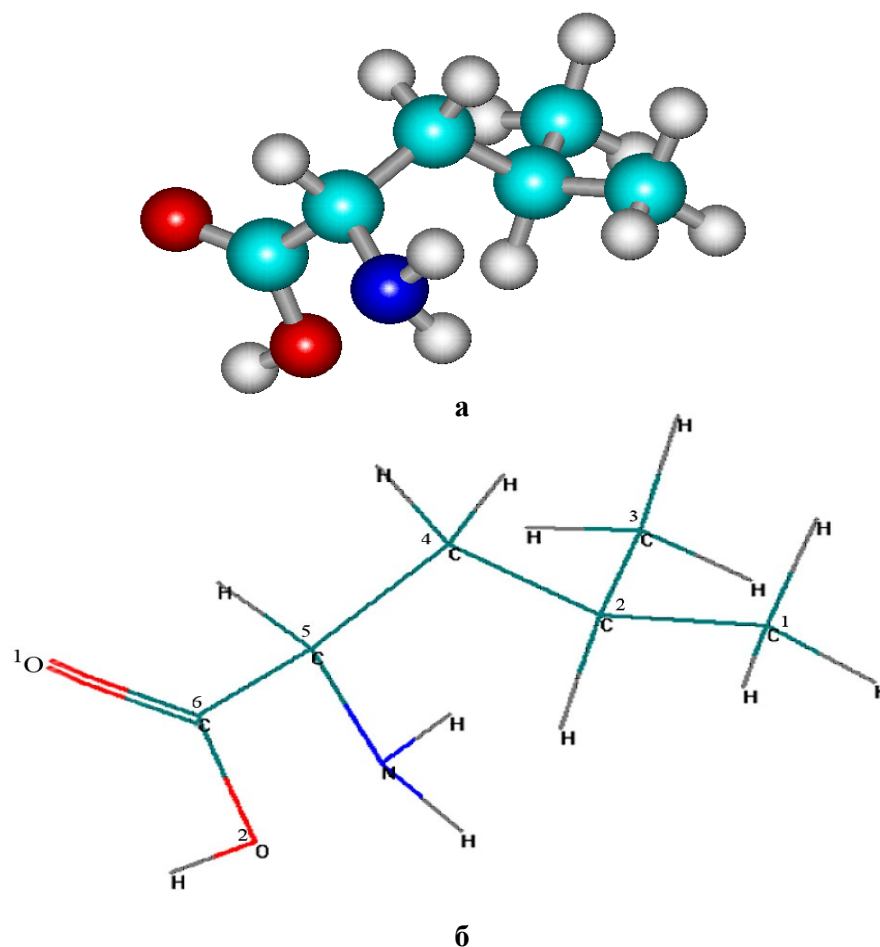


Схема 2. Присоединение протона к атому кислорода  $O^2$  лейцина



### 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 ( $C_6 H_{14}NO_2$ )<sup>+</sup> лейцина.**

$C_6 H_{13}NO_2$		$(C_6 H_{14}NO_2)^+$	
Связи	Длина r, в Å	Связи	Длина r, в Å
$C^6O^1$	1.2185	$C^6O^1$	1.3064
$C^6O^2$	1.3525	$C^6O^2$	1,2885
$C^6C^5$	1.524	$C^6C^5$	1,5321
$O^2H$	0,95265	$O^2H$	0,96189
$C^5N$	1.4807	$C^5N$	1,4686
NH	0.99888	NH	0,99564
$C^5C^4$	1.5377	$C^5C^4$	1,5394
$C^4C^2$	1.5332	$C^4C^2$	1,5347
$C^2C^3$	1.5216	$C^2C^3$	1,522
$C^2C^1$	1.5217	$C^2C^1$	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  $C^6O^1$  в свободном лиганде равен ( $W=1,8068$ ), а при протонировании заметно ослабевает до ( $W=1,2795$ ). Упрочняется связь:  $C^6O^2$  ( $W=$  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)
$C^6O^1$	1,8068	$C^6O^1$	1,2795
$C^6O^2$	1,0563	$C^6O^2$	1,4031
$C^6C^5$	0,9184	$C^6C^5$	0,88209
$O^2H$	0,91426	$O^2H$	0,88192
$C^5N$	1,0043	$C^5N$	0,97972
NH	0,9809	NH	1.0393
$C^5C^4$	0,96058	$C^5C^4$	0.94715
$C^4C^2$	0,97895	$C^4C^2$	0,97318
$C^2C^3$	0,99256	$C^2C^3$	0,99047
$C^2C^1$	0,99209	$C^2C^1$	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

\* \* \*