Влияние водородной связи на структуру и колебательный спектр цвиттер-ионной формы L– цистеина

Кадров Дмитрий Михайлович
Аспирант, СГУ им.Н.Г.Чернышевского, Россия, г. Саратов
spikersgu@yandex.ru

Аннотация: В данной работе был выполнен расчёт структуры и ИК спектров цвиттер-ионной формы L–цистеина методом scrf с учетом Ван-дер-ваальсовых сил и молекулы цистеина с молекулой воды. Расчёт структуры и колебательных спектров был выполнен с помощью программы Gaussian-09 методом DFT [1].

Ключевые слова: цистеин, водородная связь, цвиттер-ион

Цистеин – алифатическая серосодержащая аминокислота, существующая в виде L– и DL–изомеров. Способствует обезвреживанию токсических веществ и защищает организм от повреждающего действия радиации. Он ускоряет выздоровление после операций, ожогов, связывает тяжелые металлы и растворимое железо. Эта аминокислота также ускоряет сжигание жиров и образование мышечной ткани.

Экспериментальное и теоретическое исследование структуры молекулы цистеина является предметом многих исследований [2-7].

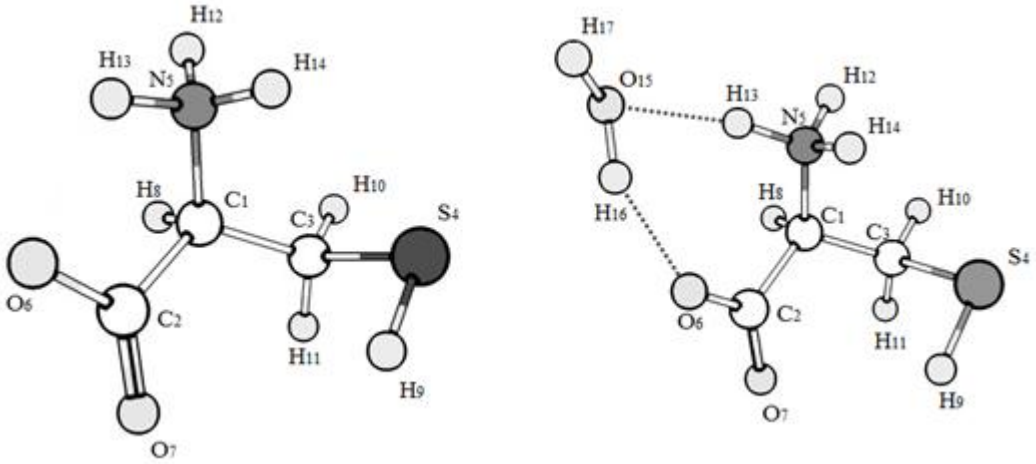

Рис 1. Молекулярные диаграммы с обозначением атомов молекулы цвиттер-ионной формы L–цистеина и L– цистеина с молекулой воды.

В таблице приведены вычисленные геометрические параметры цвиттер-ионной формы L–цистеина в водной среде с учётом межмолекулярного взаимодействия (модель SCRF) и образования водородной связи в комплексе исследуемой молекулы с водой.

Связи	SCRF (Å)	L-Cys + H2O (Å)	Углы	SCRF (град)	L-Cys + H2O (град)
C_1C_2	1.56		$O_6C_2O_7$	129.4	128.2
C_1C_3	1.52		$C_1C_2O_6$	114.5	117.1
C_3S_4	1.84		$C_1C_2O_7$	116.0	114.6
C_2O_6	1.26		$C_2C_1H_8$	107.0	107.3
C_2O_7	1.24		$C_2C_1N_5$	106.4	111.1
C_1N_5	1.50	1.51	$C_2C_1C_3$	115.1	113.2
N_5H_{12}	1.02		$N_5C_1H_8$	106.9	106.1
N_5H_{13}	1.04		$C_3C_1H_8$	108.8	108.5
N_5H_{14}	1.02		$C_1N_5H_{12}$	114.4	111.2
C_1H_8	1.09		$C_1N_5H_{13}$	103.6	112.4
C_3H_{10}	1.09		$C_1N_5H_{14}$	109.8	109.3
C_3H_{11}	1.09		$C_1C_3H_{10}$	111.1	111.1
S_4H_9	1.35	1.34	$C_1C_3H_{11}$	108.4	108.6
$O_{15}H_{13}$		1.78	$C_1C_3S_4$	114.2	114.1
O_6H_{16}		1.77	$C_3S_4H_9$	96.9	96.6
			$H_{12}N_5H_{14}$	109.1	107.4
			$H_{13}N_5H_{14}$	107.7	107.9
			$H_{12}N_5H_{13}$	111.7	107.4
			$H_{17}O_{15}H_{16}$		106.7

При взаимодействии L– цистеина с молекулой воды вблизи группы NH3+

образуется сразу две водородные связи. Значение длины l(N+H…O-) составляет 1.78 Å. Длина второй водородной связи l(CO-…H+) = 1.77 Å.

Образование водородных связей в комплексе L–цистеина с молекулой воды приводит к значениям геометрических параметров, мало отличающихся от параметров, полученных при расчете цвиттер-ионной формы цистеина, за исключением валентных углов группы NH3+. Изменение угла $C_2C_1N_5$ составило 5.3 град. Изменение угла $C_1N_5H_{13}$ составляет 8.8 град.

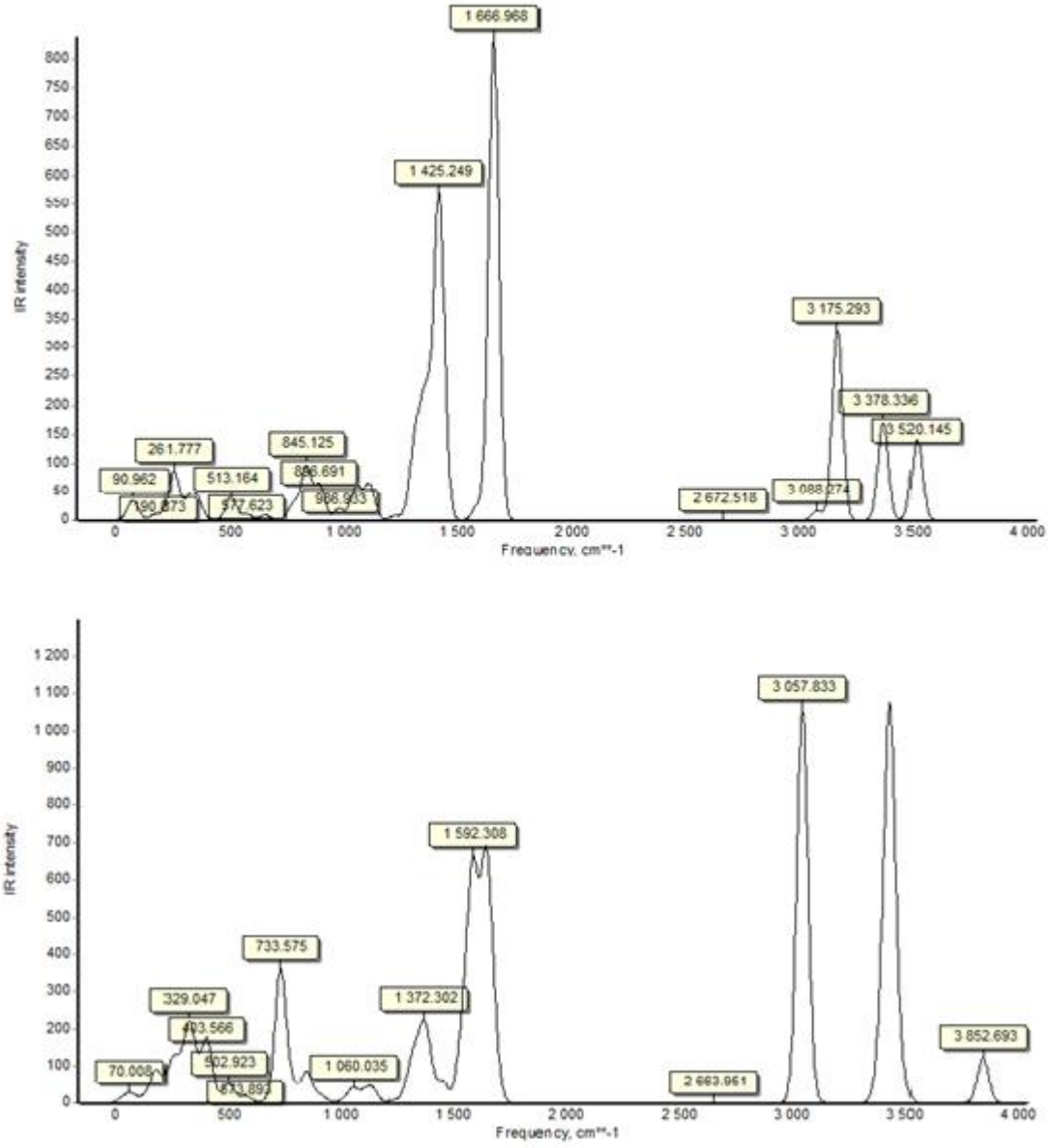

Рис 2. ИК спектры молекулы цвиттер-ионной формы L– цистеина и L– цистеина с молекулой воды.

Из анализа вычисленных колебательных спектров наблюдается хорошее частотное согласие цвиттер-ионной формы L– цистеина и L– цистеина с водой.

Но при этом следует отметить сдвиг частот колебаний на частотах 845 см$^{-1}$

и 3175 см$^{-1}$ для цвиттер-ионной формы исследуемой молекулы и соответствующих частотах 3175 и 3057 для L–цистеина, образующего водородные связи с молекулой воды.

ZW L-Cys		L-Cys + H2O		Отнесение
n_p	$I_{p,ИК}$	n_p	$I_{p,ИК}$	
845	92.7	733	355.8	$\delta(CO_2^-)$
3175	330.8	3057	1032.2	ν(NH)

В работе дана интерпретация колебательных спектров, что может быть использовано для предсказательных расчётов молекулы L–цистеина в комплексе с другими молекулами, представлены построенные ИК спектры. Показано влияние водородных связей на структуру молекулы, рассмотрены изменения длин связей и углов молекулы.

Список литературы:

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. Gaussian 09 / Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009. 394 p.
2. Крупко Е.В., Гроздюк Г.Я., Халавка Ю.Б., Окрепка Г.М., Щербак Л.П. Влияние состава реакционной смеси на получение наночастиц CDS, стабилизированных L-цистеином, и их оптические свойства// Теоретическая и экспериментальная химия. Том 47, номер 2, 2011. 99-104 с.
3. Полубояринов П.А., Лещенко П.П. Качественная реакция на цистеин, восстановленный глутатион и диацетофенонилселенид// Журнал аналитической химии (Москва). Том 68, номер 11, 2013. 1063 с.
4. Спиридонова В.М. Супрамолекулярные гидрогели на основе L-цистеина и нитрата серебра: получение, структура и физико-химические свойства// Автореферат диссертации. 2012. 19 с.
5. Панкратов А.Н., Бычков Н.А., Цивилева О.М. Взаимодействие L-цистеина с селенистой и селеновой кислотами: исследование методом теории функционала плотности// Журнал структурной химии. Том 51, номер 1, 2010. 15-21.
6. Баранова О.А., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Супрамолекулярный гидрогель на основе L-цистеина и наночастиц серебра// Журнал структурной химии 2014 год, №1, 176-180 с.
7. Pawlukojc A., Leciejewicz J., Ramirez-Cuesta A.J., Nowicka-Scheibe J. // Ibid. – 2005. – 61A. – P. 2474.