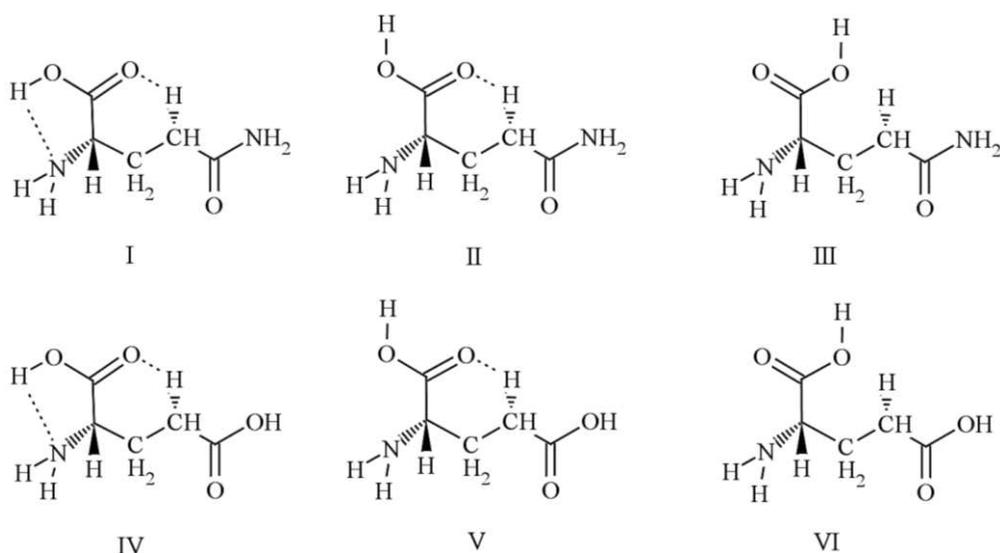


**ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНФОРМЕРОВ  
L-ГЛУТАМИНА И L-ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Оптимизация конформеров *L*-глутамина и *L*-глутаминовой кислоты (Рис.) проведены с использованием базиса V3LYP (6-311++g(3df,3pd) 10f 6d в программе GAUSSIAN 03 [1]. С использованием квантовой теории атомов в молекулах Р. Бейдера [2] выделены атомные бассейны и с использованием программы AIMALL [3] получены для них интегральные электронные характеристики атомов (заряд, объем и полная электронная энергия). Полученные атомные параметры суммированы в свойства функциональных групп COOH, CH, CH<sub>2</sub> и NH<sub>2</sub> ( $q(R)$ ,  $V(R)$ ,  $E(R)$ ) и сведены в Таблицу. Ранее подобные расчеты были проведены в работах [4 – 5].



**Рисунок - Оптимизированная геометрия L-глутамина: I – с внутримолекулярными слабыми взаимодействиями N<sup>⋯</sup>H и O<sup>⋯</sup>H, II – с водородной связью (ВС) O<sup>⋯</sup>H, III – без ВС; и L-глутаминовой кислоты: с ВС N<sup>⋯</sup>H и O<sup>⋯</sup>H – IV, с O<sup>⋯</sup>H – V, без слабых взаимодействий – VI**

Получено распределение электронной плотности  $\rho(r)$  трех форм *L*-глутамина (в состоянии I присутствуют две водородные связи (ВС) – N<sup>⋯</sup>H и O<sup>⋯</sup>H, в конформере II – одна ВС - O<sup>⋯</sup>H и в конфигурации III слабых взаимодействий нет) и трех состояний *L*-глутаминовой кислоты (форма IV - отмечены ВС N<sup>⋯</sup>H и O<sup>⋯</sup>H, конформер V - получено взаимодействие O<sup>⋯</sup>H и состояние III – внутримолекулярные взаимодействия отсутствуют) (Рис.). Конформер II получен в результате

внутреннего вращения (в структуре I) вокруг связующего пути С–С между фрагментами ОН и С(О)-С(Н<sub>2</sub>)Н-СН<sub>2</sub>-С(О)-NH<sub>2</sub>, форма III – вокруг С–С между СООН и С(Н<sub>2</sub>)Н-СН<sub>2</sub>-С(О)-NH<sub>2</sub>. Внутреннее вращение в молекуле L-глутаминовой кислоты (IV) проведено вокруг связующего пути С–С между фрагментами ОН и С(О)-С(Н<sub>2</sub>)Н-(СН<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-СООН (конфигурация V), оно сопровождается разрывом N<sup>...</sup>H, и вокруг С–С между СООН и С(Н<sub>2</sub>)Н-(СН<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-СООН (конформер VI).

Среди конформеров I–III энергетически наиболее выгодным является состояние I, его полная электронная энергия ( $E_{total}$ ) минимальна. По сравнению с I в форме II величина  $E_{total}$  выше на 9 кДж/моль, а в III – на 16 кДж/моль. Для конфигураций L-глутаминовой кислоты (IV–VI), наиболее энергетически выгодному состоянию соответствует состояние IV. В ротамере V значение полной электронной энергии выше на 2 кДж/моль, в VI – 7 кДж/моль.

**Таблица 9. Интегральные характеристики конформеров L-глутамин (I–III) и L-глутаминовой кислоты (IV–VI)**

	1COOH	CH	1NH <sub>2</sub>	1CH <sub>2</sub>	2CH <sub>2</sub>	CO	2NH <sub>2</sub>	2COOH
$q(R)$ , а.е.								
I	-0,125	0,369	-0,316	0,080	0,079	0,262	-0,350	—
II	-0,155	0,380	-0,269	0,106	0,052	0,265	-0,351	—
III	-0,145	0,376	-0,305	0,131	0,019	0,278	-0,354	—
IV	-0,116	0,370	-0,316	0,078	0,145	—	—	-0,162
V	-0,185	0,418	-0,296	0,111	0,103	—	—	-0,151
VI	-0,148	0,378	-0,296	0,109	0,116	—	—	-0,160
$\Delta E(R)$								
I	0	0	340	40	0	0	0	—
II	-60	10	410	50	-20	0	0	—
III	-40	30	380	70	-40	0	0	—
IV	10	0	0	0	40	—	—	0
V	-80	40	50	20	10	—	—	10
VI	-50	10	60	10	10	—	—	0
$V(R)$ , Å <sup>3</sup>								
I	45,53	13,77	25,54	22,30	22,27	26,11	26,58	—
II	46,02	13,83	26,74	22,01	22,58	26,16	26,62	—
III	46,12	14,01	26,38	21,80	23,05	26,04	26,69	—
IV	45,41	13,78	25,55	22,34	21,88	—	—	46,92
V	46,67	13,38	26,69	22,11	22,51	—	—	46,89
VI	45,93	13,86	26,72	21,95	22,24	—	—	46,94

\* нумерация групп СООН, СН<sub>2</sub>, и NH<sub>2</sub> указана слева направо по молекуле.

Внутримолекулярное слабое взаимодействие N<sup>...</sup>H в I и IV структурах приводит к оттоку электронной плотности с атома водорода фрагмента 1СООН в сторону первой аминогруппы, что приводит к

понижению  $q(1\text{NH}_2)$ ,  $V(1\text{NH}_2)$ ,  $\Delta E(1\text{NH}_2)$  и увеличению  $q(2\text{COOH})$  по сравнению с этими группами в II – III и V – VI соответственно. Второе ВМСВ в I и IV конформере между атомом кислорода 1COOH и водородом 2CH<sub>2</sub> групп приводит к обеднению  $\rho(r)$  атомного бассейна 2CH<sub>2</sub> и значительно увеличивает ее  $q(2\text{CH}_2)$  (во II – ниже на 0,027 а.е., в III – на 0,060 а.е. по отношению к I ротамеру L-глутамина; в V – ниже на 0,042 а.е., в VI – на 0,029 а.е. в сравнении с IV равновесной структурой)

Количество водородных взаимодействий влияет на объем всей молекулы – уменьшая его, так объем формы I меньше на 1,86 Å<sup>3</sup>, чем объем равновесной структуры II, и на 3,00 Å<sup>3</sup>, чем объем конформера III. Такое же влияние ВС на параметр объема найдено и для глутаминовой кислоты:  $V(\text{IV})$  меньше на 2,37 Å<sup>3</sup>, чем  $V(\text{V})$ , и на 1,76 Å<sup>3</sup>, чем  $V(\text{VI})$ .

Относительная электронная энергия  $\Delta E(1\text{NH}_2)$  показывает дестабилизацию 1NH<sub>2</sub> по сравнению с 2NH<sub>2</sub> в конфигурации I (Таблица). Для 2NH<sub>2</sub> структур I-III параметр  $\Delta E(2\text{NH}_2) = 0$  кДж\моль и он не меняется с изменением конформации. Характеристика  $\Delta E(2\text{CH}_2)$  в состоянии I обладает самым большим значением, по сравнению с II – III и самым малым среди метиленов формы I.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA. 2007.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. М.: Мир. – 2001 – 528 с.
3. Todd A. Keith. AIMAll (Version 11.09.18, Professional), 2010 (<http://aim.tkgristmill.com>).
4. Бойкова С.С., Матус Я.А., Русакова Н.П., Орлов Ю.Д. Сравнение характеристик электронной плотности конформеров глутаминовой кислоты // Математика и математическое моделирование Сборник материалов XVI Всероссийской молодежной научно-инновационной школы (5-7 апреля, г. Саров, 2022 г.). Саров, Интерконтакт, 2022 С. 142-144.
5. Бойкова С.С., Матус Я.А., Русакова Н.П., Орлов Ю.Д. Электронные характеристики групп конформеров кислых L-аминокислот // Химическая термодинамика и кинетика: Сборник научных трудов XII Международной конференции.(16-20 мая, г. Тверь, 2022 г), Великий Новгород, 2022. С 73-74. DOI:10.34680/978-5-89896-814-4/2022.thermodynamics.