

ДУАЛИЗМ ПОВЕДЕНИЯ N-H ГРУППЫ В ФОРМИРОВАНИИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ ПРОСТЕЙШИМИ АМИНОПРОИЗВОДНЫМИ

Самченко А.А., Кабанов А.В., Комаров В.М.

Институт биофизики клетки РАН, Россия, 142290, г. Пущино,
Тел. 8(4967)73-94-04, e-mail: open13@mail.ru

Невалентные взаимодействия и в первую очередь водородные связывания играют важную роль в организации вторичной структуры белковых молекул, в определении специфики их функционирования. В реальных условиях существования таких молекул конкурирующий вклад в эти процессы дает и гидратная среда, избыливающая водородными связями молекул воды с элементами полипептидной цепи.

Считается, что N-H группы амидов в составе цепи всегда выступает как протоно-доноры и через водородное N-H...O связывание с соответствующими соседними амидными группами стабилизируют элементы вторичной структуры белка. При этом, как свободные N-H связи амидов, так и N-H связи аминогрупп боковых остатков координируются через N-H...O связи либо с молекулами воды, либо с другими боковыми остатками.

Вместе с тем, экспериментально давно известно, что аминогруппа в простейших аминопроизводных в отличие от амидов при водородном связывании с молекулой воды как правило выступает не как протонодонор, а как протоноакцептор. Полагают, что такое поведение атома азота при водородном связывании обусловлено высоким значением основности их амино групп. (pK_a для аммиака равен 9,2, в то время как в формамиде $pK_a = -0,5$). Резкое возрастание основности «NH-центра» простых аминов по сравнению с амидами обусловлено «выключением» неподеленной пары электронной атома азота из π -электронной системы молекулы. Именно по этой причине пептидная группа всегда рассматривается как кислотная группа при H-связывании.

С другой стороны в литературе можно найти данные, указывающие на то, что тот же аммиак в H-связывании может выступать еще и как протонодонор, а амид - может координироваться в N...H-O связывании еще и как протоноакцепторная группа. Поэтому представлялось чрезвычайно важным сравнить на теоретическом уровне детальную энергетику водородного связывания аминов с молекулами воды по обоим каналам их альтернативного H-связывания.

В работе на примере молекул NH_3 , CH_3-NH_2 , $(CH_3)_2-NH$, $(CH_3)_3-N$, $CH_2=CH-NH_2$, $O=CH-NH_2$, $O=CCH_3-N(CH_3)H$ был проведен сравнительный анализ структурных и энтальпийных характеристик протоноакцепторных и протонодонорных вариантов H-связывания аминов с молекулой воды. Оптимизационные расчеты проводились на базе *ab initio* квантово-химических MP2 и DFT(B3LYP, PBE1PBE0, PBELYP) методик в различных вариантах расширенных наборов базисных функций. Учитывались вклады BSSE поправок и энергетика нулевых колебаний в рассчитываемые характеристики.

Показано, что протонодонорный, N-H...O вариант H-связывания формамида с водой имеет величину энтальпии порядка 4,5 kcal/mol в то время как протоноакцепторный вариант, N...H-O - имеет энтальпию $\sim 1,0$ kcal/mol. При переходе к более коротким, простым аминам порядок этих величин плавно инвертируются.