Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова РАН
Москва, Россия

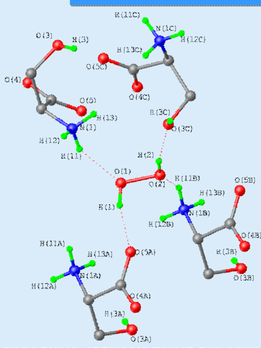
The Hebrew University of Jerusalem
The Institute of Chemistry
Casali Institute of Applied Chemistry

The University of Durham
Science Laboratories
Department of Chemistry

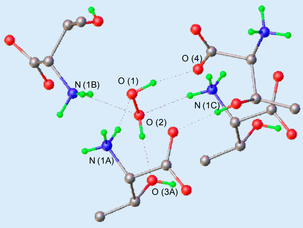
Пероксогидраты аминокислот – перспективные твердые источники активного кислорода

***Медведев А.Г.**, Чураков А.В., Жубриков А.В., Трипольская Т.А., Лев О., Ховард Дж. А. К., Новоторцев В.М., Приходченко П.В.*

Кристаллическая структура пероксогидратов природных аминокислот



Водородные связи молекул пероксида водорода в пероксогидрате L-серина (2 донорные и 2 акцепторные водородные связи)



Водородные связи молекул пероксида водорода в пероксогидрате L-треонина (2 донорные и 3 акцепторные водородные связи)

Получены и охарактеризованы 9 пероксогидратов природных аминокислот (**Phe**, **Ile**, **Tyr**, **Ser**, **Thr**, **Gly**, **Abu**, ***β*-Ala**, **Nle**). Молекулы аминокислот в структурах пероксогидратов присутствуют в виде цвиттер-ионов.

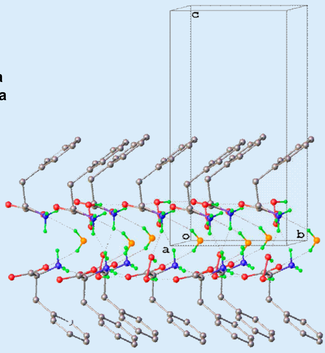
Во всех исследуемых пероксогидратах молекула пероксида водорода участвует в образовании 2 донорных водородных связей, число акцепторных водородных связей молекулы пероксида водорода варьируется от 0 до 3. В половине случаев молекула пероксида водорода образует 4 водородные связи (2 донорные и 2 акцепторные).

Максимальное количество водородных связей, в образовании которых участвует молекула пероксида водорода, равное 5 наблюдается для пероксогидрата L-треонина (2 донорные и 3 акцепторные связи).

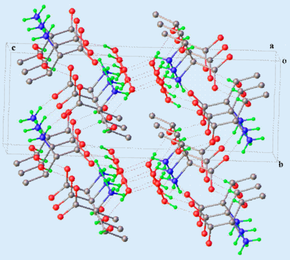
В пероксогидратах аминокислот, имеющих боковые неполярные группы (**Phe**, **Ile**, **Abu**, **Nle**), молекулы аминокислот, воды и пероксида водорода формируют двойные слои за счет образования водородных связей.

Внешние поверхности слоев гидрофобны, состоят из неполярных групп, а внутренние – гидрофильны, включают карбоксильные и аминогруппы аминокислот. Слои образуют трехмерные структуры за счет слабого Ван-дер-Ваальсового взаимодействия.

В пероксогидратах аминокислот, имеющих гидроксогруппу в боковой цепи (**Tyr**, **Ser**, **Thr**), молекулы аминокислот объединены в слои за счет образования водородных связей, гидрофильные с обеих сторон. Молекулы пероксида водорода объединяют такие слои в трехмерные структуры.



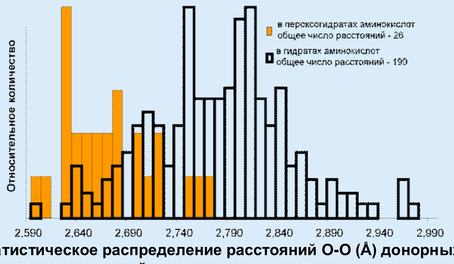
Двойные слои в кристаллической структуре пероксогидрата L-серина



Кристаллическая структура пероксогидрата L-треонина

Анализ водородных связей молекул пероксида водорода

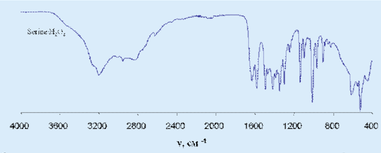
В исследуемых пероксогидратах выделены 26 донорных водородных связей молекул пероксида водорода (**-CO_2^-…HOOH**). Расстояние O-O варьируется в интервале 2.604–2.776 Å (средняя величина **2.67 Å**). Средняя величина расстояния O-O донорных водородных связей молекул воды (**-CO_2^-…HOH**) в гидратах α-аминокислот, по данным поиска в CSD, составляет **2.78 Å**.



Статистическое распределение расстояний O-O (Å) донорных водородных связей молекул пероксида водорода и воды

	Донорные связи		Акцепторные связи		Число вод-х связей
	Кол-во	Природа акцептора	Кол-во	Природа донора	
perPhe	2	$-CO_2^-$, $-CO_2^-$	2	$-NH_3^+$, $-NH_3^+$	4
perIle50	2	$-CO_2^-$, $-CO_2^-$	2	$-NH_3^+$, $-NH_3^+$	4
perIle98	2	$-CO_2^-$, $-CO_2^-$	1	$-NH_3^+$	3
perAbu	2	$-CO_2^-$, $-CO_2^-$	2	$-NH_3^+$, $-NH_3^+$	4
	2	$-CO_2^-$, $-CO_2^-$	1	$-NH_3^+$	3
	2	$-CO_2^-$, $-CO_2^-$	1	$-NH_3^+$	3
perSer	2	$-CO_2^-$, -OH	2	$-NH_3^+$, $-NH_3^+$	4
perGly	2	$-CO_2^-$, $-CO_2^-$	2	$-NH_3^+$, $-NH_3^+$	4
	2	$-CO_2^-$, $-CO_2^-$	2	$-NH_3^+$, $-NH_3^+$	4
	2	$-CO_2^-$, $-CO_2^-$	1	$-NH_3^+$	3
perTyr	2	$-CO_2^-$, -OH	2	$-NH_3^+$, H_2O_2	4
	2	$-CO_2^-$, H_2O_2	1	$-NH_3^+$	3
perThr	2	$-CO_2^-$, -OH	3	$-NH_3^+$, $-NH_3^+$, $-NH_3^+$	5
***β*-perAla**	2	$-CO_2^-$, $-CO_2^-$	2	$-NH_3^+$, $-NH_3^+$	4
	2	$-CO_2^-$, $-CO_2^-$	0	—	2

Водородные связи молекул пероксида водорода



ИК-спектр кристаллического пероксогидрата L-серина

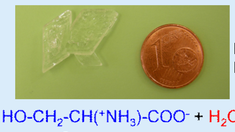
Вследствие сложности ИК-спектров пероксогидратов аминокислот не удается привести корректное отнесение полос. Расчеты методами МД-моделирования (Car-Parrinello MD, MD-PBE; в сотрудничестве с д.х.н. Венером М. В., РХТУ им. Д.И. Менделеева), проведенные для пероксогидрата серина, показывают, что в ИК-спектре исследуемого соединения наблюдается перекрывание полос колебаний амино- и гидропероксогрупп. Таким образом ИК-спектры пероксогидратов аминокислот малоинформативны.

Возможное применение пероксогидратов аминокислот

Пероксогидраты β-Аланина и глицина содержат ***рекордные*** количества для пероксогидратов органических соединений **43,3 %** и **40,5%** пероксида водорода соответственно. Относительная низкая стоимость этих аминокислот позволяет использовать их пероксогидраты в качестве источников активного кислорода.

Области возможного применения пероксогидратов аминокислот

1) медицина;
2) пищевая промышленность;
3) дезинфекция воды;
4) твердые источники активного кислорода;
5) получение концентрированного пероксида водорода и безводных пероксидных растворов;
6) модельные соединения для исследования водородных связей.



Кристаллы пероксогидрата L-серина

$HO\text{-}CH_2\text{-}CH(^+NH_3)\text{-}COO^- + H_2O_2$ (70%) → $HO\text{-}CH_2\text{-}CH(^+NH_3)\text{-}COO^-\cdot H_2O_2$

Серин — Пероксогидрат L-серина

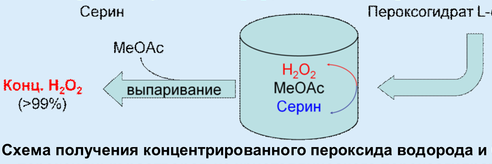


Схема получения концентрированного пероксида водорода и безводных пероксидных растворов из кристаллического пероксогидрата серина

Выводы:

1. Пероксогидраты аминокислот – перспективные твердые источники активного кислорода и объекты для исследования водородных связей пероксида водорода;
2. Донорные водородные связи пероксида водорода являются определяющими в образовании структур пероксогидратов аминокислот.

Публикации:

1. P. V. Prikhodchenko, A. G. Medvedev, T. A. Tripol'skaya, A. V. Churakov, Y. Wolanov, J. A. K. Howard, O. Lev. Crystal structures of natural amino acid perhydrates. ***Cryst. Eng. Comm.* 2011, *13*, 2399-2407.**

2. A. V. Churakov, P. V. Prikhodchenko, J. A. K. Howard, O. Lev. Glycine and L-serine crystalline perhydrates. ***Chem. Comm.* 2009, *28*, 4224-4226.**

3. Y. Wolanov, O. Lev, A. V. Churakov, A. G. Medvedev, V. M. Novototsev, P. V. Prikhodchenko. Preparation of pure hydrogen peroxide and anhydrous peroxide solutions from crystalline serine perhydrate. ***Tetrahedron.* 2010, 66, 5130–5133.**