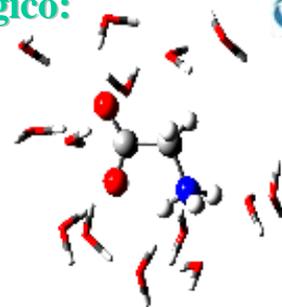


Efectos de solvente en sistemas de interés biológico: Estabilidad y estructura electrónica en estados de equilibrio y de transición de la glicina



R.C. Bochicchio¹, M.C. Caputo¹, P.F. Provasi², S.P.A Sauer³

¹ Departamento de Física, Universidad de Buenos Aires, IFIBA, Argentina.

² Departamento de Física, Universidad Nacional del Nordeste, Argentina.

³ Department of Chemistry, University of Copenhagen, Denmark.

Resumen

De los 20 aminoácidos que forman los *bloques estructurales* de pépticos y proteínas, el más sencillo es la glicina. La estructura conformacional y electrónica junto a su reactividad posee no solo un interés físico-químico sino especialmente biológico. Se conocen varias estructuras de este sistema, siendo particularmente importante la "zwitterionica". La misma es completamente diferente en la fase gaseosa y en solución acuosa, siendo estable solo esta última. La hiper-superficie de energía potencial cambia notoriamente si su entorno es la fase gaseosa o la acuosa. Experimentalmente se sugiere la existencia de una barrera entrópica provista por las moléculas del solvente.

En este estudio se investiga el camino de reacción sobre la mencionada hiper-superficie que lleva desde una de sus formas estables a la "zwitterionica", pasando por el estado de transición para ambas fases, mediante el uso de la coordenada intrínseca de reacción (IRC) y un campo de solvatación continuo. Se muestra la evolución conformacional y la de su distribución.

Método de Cálculo:

La glicina es el aminoácido más pequeño y de mucho interés debido a su estructura, reactividad, y a su importancia biológica. Sus estructuras difieren mucho en fase gaseosa y en fase líquida. Este trabajo se basa principalmente en estudiar las estructuras en medios acuosos.

Para ello utilizamos el modelo, PCM, de solvatación continua implementado en Gaussian 09. Los cálculos se llevaron a cabo usando la teoría de la funcional densidad (DFT), con el funcional B3LYP y la base 6-31+G(d,p).

Obtuvimos estructuras similares a las encontradas previamente por Sauer *et al* [S.P.A. Sauer, J. Oddershede, J.R. Sabin, J. Phys. Chem. A 2006, 110, 8811-8817].

Dado que nuestro interés radica en entender el origen de la barrera de reacción en fase líquida, y localizar el estado de transición adecuado (TS, Fig. c), transferencia de protones intra/extramoleculares de la glicina en solución acuosa desde la Forma Neutra (Fig. a) a la Zwitterionica (Fig. b), usamos la estructura del Gaussian 09 para abordar nuestros cálculos.

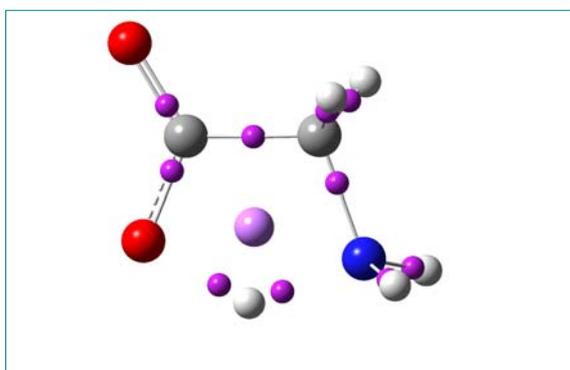
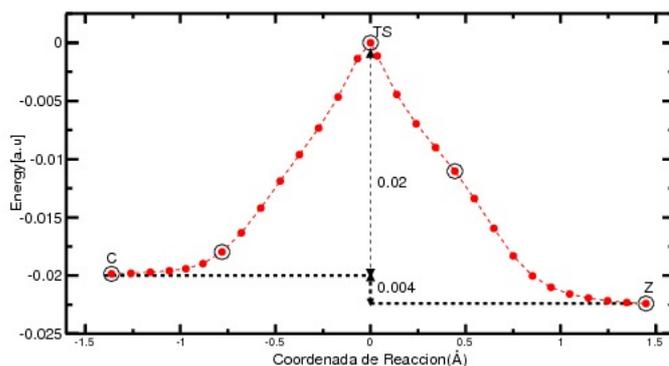
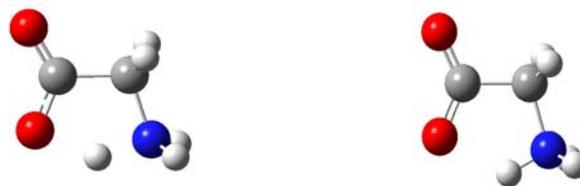


Fig c. Estructura de Transición, TS.
Topología: Puntos Críticos (Bcp's, Rep's)



Conclusiones:

1- Las estructuras zwitterónicas difieren en fase gaseosa y líquida. La característica fundamental es la rotación del grupo NH₃. No se encuentra a este nivel de descripción un mínimo estable en fase gaseosa.

2- El estado de Transición (TS, Fig. c) se caracteriza por dos enlaces O...H...N.

	Rx. Coord	Energy	Rx. Coord	Energy	
1	-1.36253	-0.01985	0.0354	-0.00113	16
2	-1.26012	-0.0198	0.13794	-0.00444	17
3	-1.15843	-0.01971	0.24012	-0.00696	18
4	-1.0577	-0.01959	0.34193	-0.009	19
5	-0.97127	-0.01941	0.44379	-0.01103	20
6	-0.88132	-0.01897	0.54605	-0.01338	21
7	-0.78123	-0.01797	0.64856	-0.01594	22
8	-0.67968	-0.01633	0.75106	-0.01831	23
9	-0.57725	-0.0142	0.852	-0.02003	24
10	-0.47528	-0.01188	0.94927	-0.02101	25
11	-0.37382	-0.00961	1.0472	-0.02158	26
12	-0.27278	-0.00733	1.14636	-0.02193	27
13	-0.17046	-0.00466	1.24712	-0.02216	28
14	-0.06789	-0.00136	1.34805	-0.02231	29
15	0	0	1.44884	-0.0224	30