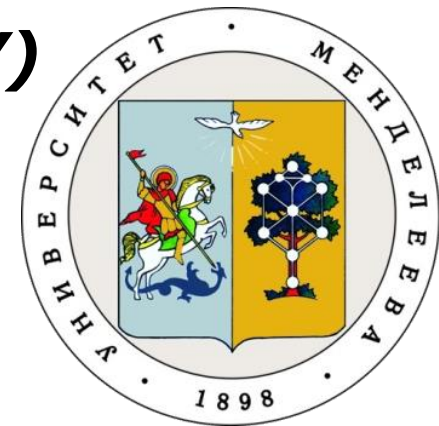




**Московский физико-технический институт (ГУ)
РХТУ им. Д.И. Менделеева
ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН
Воронежский государственный университет**



**СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСА
ГУАНИДИН – АЦЕТАТ.
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-РАСЧЕТНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

Е.О. Левина, Б.В. Локшин, Б.З. Май, М.В. Венер

e-mail: 113033@mail.ru

E.O. Levina, B.V. Lokshin, B.D. Mai, M.V. Vener

«Spectral features of guanidinium-carboxylate salt bridges. The combined ATR-IR and theoretical studies of aqueous solution of guanidinium acetate»

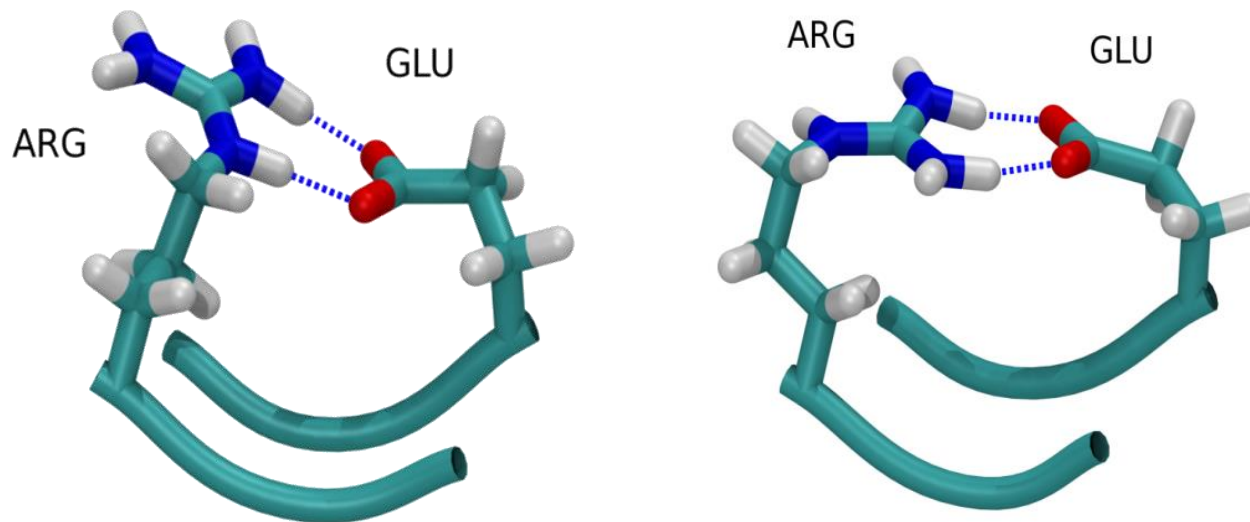
опубликована, см.

Chem. Phys. Lett. 2016, 659, 117 – 120

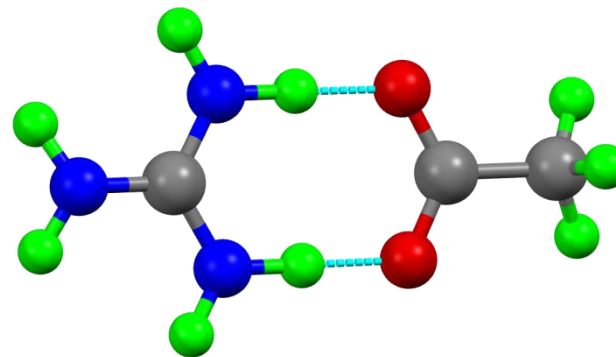
Цели работы

- Выявление спектральных особенностей водных растворов ионных пар типа гуанидин-карбоксилат в области **400 – 4000 cm^{-1}**
- Интерпретация экспериментального ИК спектра водного раствора гуанидин-ацетат с привлечением теоретических подходов с **явным и неявным учетом растворителя**
- Изучение структуры и динамики водородосвязанных комплексов гуанидин-ацетат в водном растворе

Солевые мостики



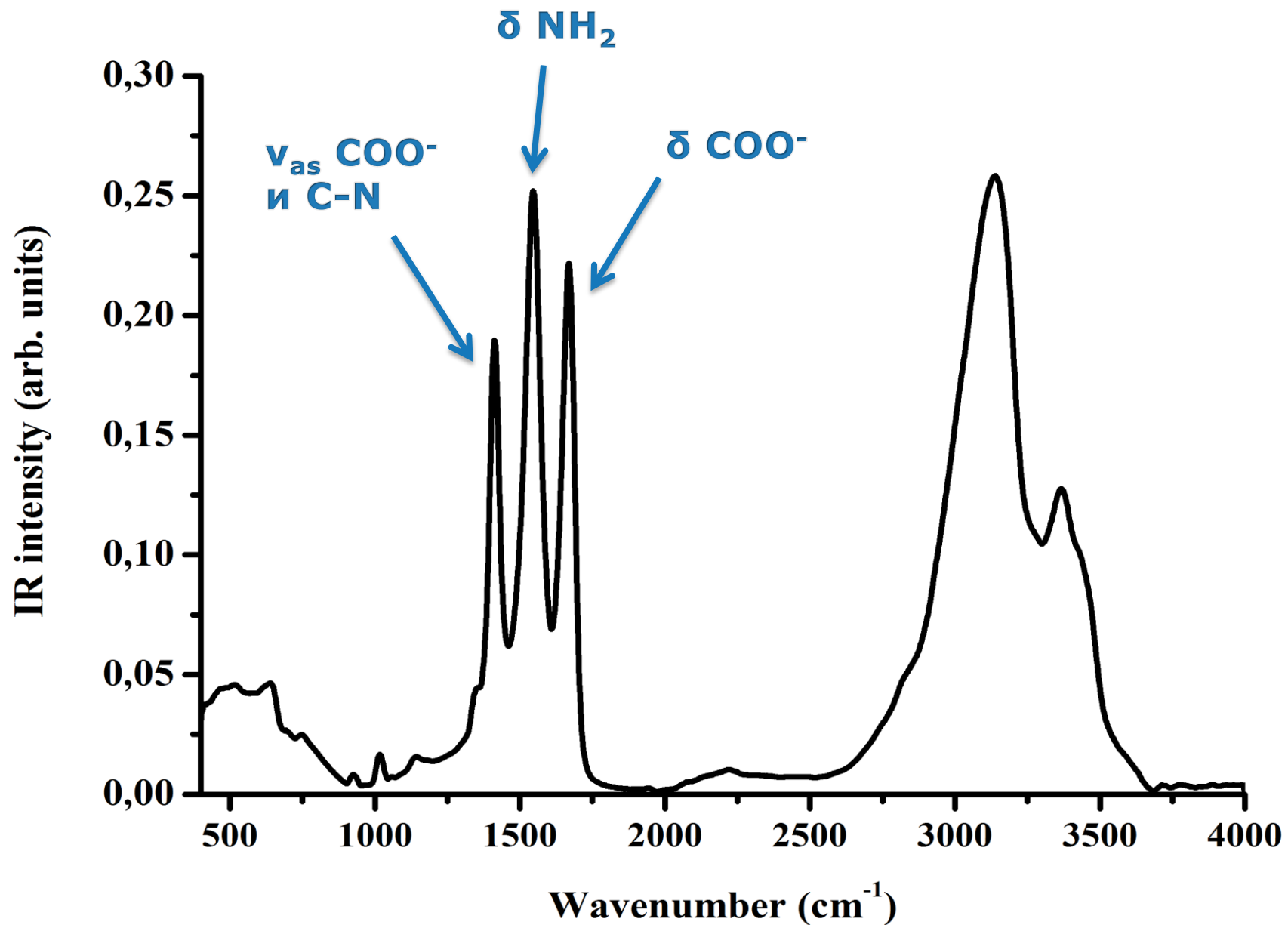
Исследуемый объект



Методы учета растворителя

Классическая молекулярная динамика (МД)	Модель поляризуемого континуума (PCM)
<ul style="list-style-type: none">• Основан на численном интегрировании уравнений классической механики• Сила, действующая в ансамбле на i-ый атом представляются в виде градиента потенциальной энергии системы• Потенциальная энергия представляется в виде суммы парных потенциалов взаимодействий <p>Используемые силовые поля: AMBER ff03, OPLS-AA</p> <p>Используемый программный пакет: GROMACS – 4.5.5</p>	<ul style="list-style-type: none">• В основе – уравнение Пуассона• Растворенное вещество рассматривается как система зарядов, помещенная в сложную полость исключенного объема ($\epsilon = 1$)• Вне полости – непрерывная полярная среда с $\epsilon = \epsilon_0$ <p>Используемое приближение: B3LYP/6-31G**</p> <p>Используемый программный пакет: GAUSSIAN03</p>

ИК спектр ионной пары гуанидин-ацетат в водном растворе (метод НПВО).



Эксп. а)	PCM расчеты б)		Отнесение
	MP2/6-311++G**	B3LYP/6-31G**	
3363 vs	3131 (627)	3253 (546)	"Free" N-H stretch
3135 s	3110 (764)	3081 (2219)	C-H stretch + N-H stretch
2212 wv	-	-	N-H⁺...O asymm. stretch
1669 vs	1674 (955)	1682 (870)	C-N stretch + NH ₂ bending
	1641 (735)	1632 (642)	COO ⁻ antisymmetric stretch
	1629 (76)	1624 (585)	C-N stretch + NH ₂ bending
1546 vs	1557 (741); 1530 (327)	1552 (11)	NH ₂ bending
1412 vs	1455 (203); 1431 (402)	1425 (436)	CO ₂ bending + C-C stretch

а) **vs** - очень сильная полоса, **s** - сильная полоса, **wv** - очень слабая полоса

б) в скобках даны ИК-интенсивности

Схема МД моделирования

Подготовка потенциальной модели ионной пары гуанидин-ацетат

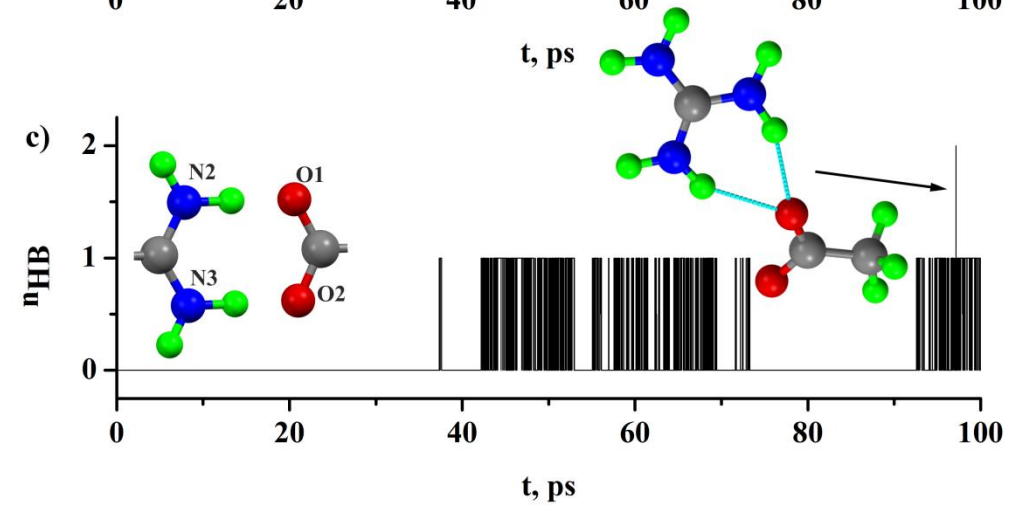
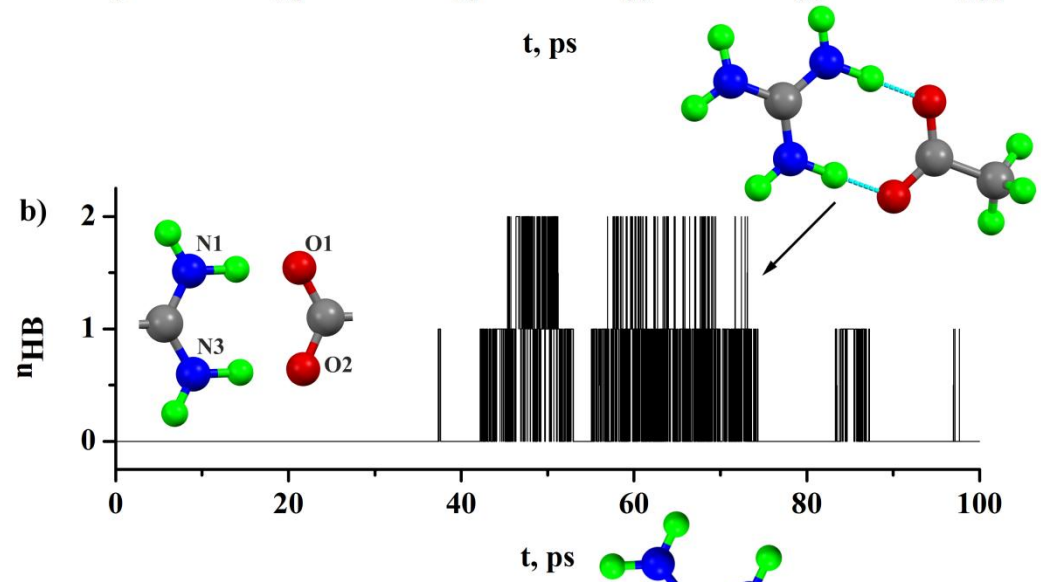
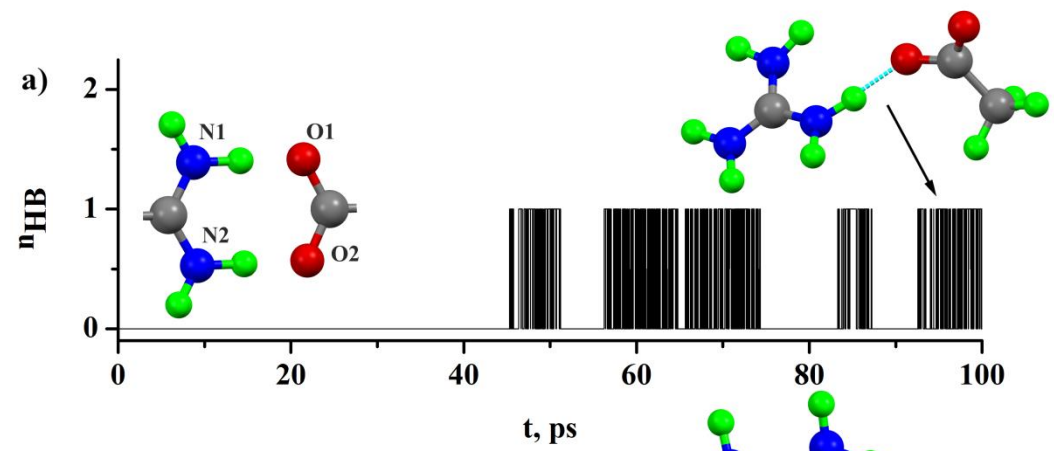
Уравновешивание чистого растворителя ($N_{H_2O} = 1000$)

Минимизация энергии системы из ионной пары и растворителя

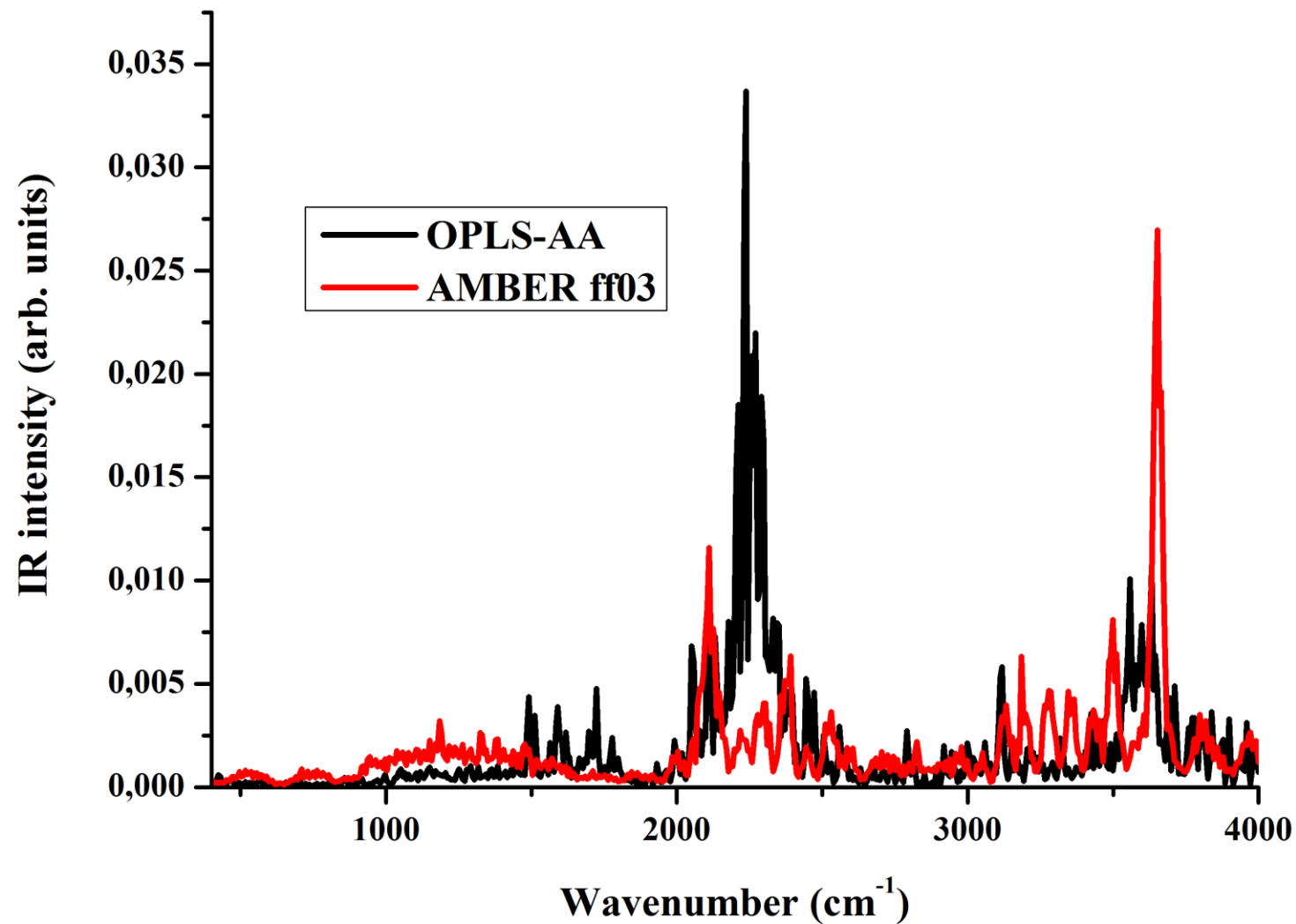
Уравновешивание системы (длина траектории 15 нс, NPT-ансамбль)

Моделирование в течение 100 пс с шагом 0,5 фс (NPT-ансамбль)

Расчет ИК спектра



ИК спектр, рассчитанный методом классической МД



Выводы

- **Совместное использование** двух расчетных методов с явным и неявным учетом растворителя позволило интерпретировать ИК-спектр водного раствора гуанидина – ацетата. С помощью РСМ модели было произведено отнесение триплета ИК-интенсивных полос в области **1670, 1550 и 1410 см⁻¹**. МД моделирование позволило интерпретировать слабую полосу в области **2100 – 2300 см⁻¹**;
- **Явный учет растворителя** позволил детально охарактеризовать разнообразные структуры контактной ионной пары гуанидина – ацетата в водном растворе: **сольватно-разделенные, монодентатные и бидентатные структуры**. Последние обладают наименьшей устойчивостью в водном растворе.

Детали МД моделирования

- Ячейка: кубическая с длиной ребра 3,11 нм;
- Уравновешивание растворителя: последовательное моделирование в NVT-ансамбле при температурах 500 и 298 К с шагом 1 фс, с последующей минимизацией энергии;
- Выход на равновесную систему: длина траектории 15 нс, шаг 1 фс;
- Сбор информации о дипольных моментах: длина траектории 100 пс, шаг 0,5 фс;
- Силовые поля: AMBER ff03 и OPLS-AA;
- Модели воды: TIP4P/2005 и SPC/E;
- Радиус отсечки кулоновских и ван-дер-ваальсовых взаимодействий: 1,5 нм и 1,4 нм;
- Алгоритм расчета электростатических взаимодействий: PME

Классификация O-H...O связей

Тип H-связи	Очень сильная	Сильная	Средней силы	Слабая
Тип взаимодействия	Преимущ. ковалентное	Частично ковалентное	Электростатическое	Дисперсионное
O...O, Å	<2.45	2,45 – 2,60	2,60 – 2,75	> 2,75
Энергия, кДж/моль	>85	60 – 85	20 – 60	< 20
Отн. ИК сдвиг, $\Delta\tilde{\nu}_{OH}$ [см ⁻¹]	>50%	25 - 50%	10 – 25%	< 10%
¹ H хим. сдвиг, м.д.	>20	14 – 20	< 14	