

УДК 544.022,544.228

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В КРИСТАЛЛАХ $K_2(L-Trp)_2(H_2O)$ (HTrp = ТРИПТОФАН)

© 2023 г. Н. А. Бондарева¹, П. П. Пурыгин¹, Ю. П. Зарубин¹, П. В. Дороватовский², А. А. Корлюков^{3,4}, А. В. Вологжанина⁴, *

¹Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³Российский национальный медицинский университет им. Н.И. Пирогова, Москва, Россия

⁴Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

*e-mail: vologzhanina@mail.ru

Поступила в редакцию 18.07.2022 г.

После доработки 21.08.2022 г.

Принята к публикации 23.08.2022 г.

Взаимодействием L-триптофана (HTrp) с гидроксидом калия в водно-спиртовом растворе получена первая соль щелочного металла и L-триптофана, имеющая состав $K_2(L-Trp)_2(H_2O)$ (I). Соединение I охарактеризовано методами спектроскопии ИК и ЯМР ¹H и дифракционными методами (CCDC № 2184367). Установлено, что наличие мостиковой молекулы воды и хелатно-мостиковых анионов в структуре I приводит к тому, что соединение имеет слоистое строение. С помощью квантовохимических расчетов кристаллической структуры (РВЕ, базис плоских волн, 800 эВ) оценена прочность взаимодействий иона калия с L-триптофанат-анионом в зависимости от типа координации и влияние конформации аниона на прочность координационных, гидрофобных и гидрофильных взаимодействий.

Ключевые слова: L-триптофан, соли калия, периодические квантовохимические расчеты, кристаллическая структура, молекулярные полиэдры Вороного–Дирихле

DOI: 10.31857/S0132344X2260031X, **EDN:** FYZZTA

Изучение взаимодействий комплексов металлов с биомолекулами, например ДНК и белками, является важным направлением исследований в биохимии, медицинской химии и фармацевтике [1–4]. При этом целью исследования становятся как пути реакции данных взаимодействий, так и энергетика взаимодействий и возможные изменения в координационной сфере атомов металлов. Большинство исследований такого рода проводится с помощью DFT-расчетов металлопротеинов или комплексов макромолекул с малыми металлсодержащими молекулами [5], однако модельные системы, показывающие взаимодействие катиона металла с отдельными аминокислотными остатками или небольшими белками, также могут дать ценную информацию об особенностях координационного узла и природе взаимодействий металл–аминокислота [4, 6].

Наш интерес привлекли комплексы триптофана как одной из незаменимых аминокислот, имеющей за счет индольного кольца одновременно и наибольшую гидрофобную поверхность, и дополнительный атом-донор водородной связи

N¹ (NH-группа) [7, 8]. К настоящему времени структурно охарактеризованы 36 соединений, содержащих в составе D-, L- или DL-аминокислоту, причем лишь четыре из них, [Cu(L-Trp)₂] [9], [Fe(DL-Trp)₂] [10], [Ni(DL-Trp)₂] [11], [Mn(DL-Trp)₂] [12], не содержат другие лиганды, помимо Trp и молекул растворителя. Все соединения на основе энантиомерно-чистых аминокислот кристаллизуются в нецентросимметричных пространственных группах, что позволяет использовать их как нелинейно-оптические материалы [13]. Некоторые из полученных соединений проявляют медленную магнитную релаксацию [14], селективно сорбируют некоторые аминокислоты [15] или вызывают расщепление ДНК-спиралей [16, 17]. Атомы калия одного из самых распространенных биометаллов и компонентов фармацевтических солей присутствуют лишь в одном из ранее изученных соединений – $K[Co^{III}(Cmpa)-(Trp)] \cdot 2H_2O$ ($Cmpa^{3-} = N,N$ -бис(карбоксиметил)-(S)-фенилаланинат) [18].

Цель настоящего исследования – получение L-триптофаната калия, изучение его строения и

особенностей координации аминокислоты щелочным металлом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие (Sigma–Aldrich) гидроксид калия (KOH) и L-триптофан (HTp) без предварительной очистки. ИК-спектры записывали на спектрометре Bruker Tensor-27 с использованием KBr. Спектр ЯМР (^1H , 400 МГц) регистрировали на приборе Bruker Avance II в DMSO- d_6 с использованием TMS в качестве внешнего стандарта. Температуру плавления определяли с использованием Stuart SMP10.

Синтез катена($(\mu_3\text{-L-триптофанато-О,О',О',N})$ -($\mu_5\text{-L-триптофанато-О,О,О,О',О',О')$ -($\mu_3\text{-аква}$)-дикалия), $[\text{K}_2(\mu_3\text{-L-Трп-О,О',N})(\mu_5\text{-L-Трп-О,О'})$ -($\mu_3\text{-H}_2\text{O}$)] $_n$ (**I**). К суспензии 5.10 г (0.025 моль) триптофана в 20 мл воды прибавляли порциями 2.80 г (0.050 моль) гидроксида калия. Реакционную смесь нагревали при 95°C в течение 40 мин. Гомогенный раствор упаривали и сушили при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали. Выход **I** 6.00 г (80%). Соль **I** – высокоплавкий продукт, хорошо растворим в воде, нерастворим в спирте, ацетоне. Кристаллы **I**, пригодные для РСА, выращивали из водно-спиртовой смеси.

ИК-спектр (KBr; ν , см^{-1}): 3051–3090 $\nu(\text{N-H})$, 1720–1755 $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$, 1416 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$. Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 ; 400 МГц; δ , м.д.): 3.03 м. (NH_2), 3.26 д., 3.43 м. ($\alpha\text{-CH}$), 7.23 м. (H^5 , H^6 Ind, 2H), 7.35 д.д. (CH) 7.41 д. (H^4 Ind, 1H), 7.60 д. (H^7 Ind, H), 8.39 с. (NH).

РСА проведен на станции K4.4 “Белок” Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия) при 100.0(2) К [19, 20]. Был использован 1-осный MagDTV гониометр, оборудованный детектором Rayonix SX165 CCD 2D ($\lambda = 0.745 \text{ \AA}$, ϕ -сканирование с шагом 1.0°) в прямой геометрии, расположенным перпендикулярно источнику излучения. Кристаллы $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{KN}_2\text{O}_{2.5}$ ($M = 251.33$) моноклинные (группа $P2_1$): $a = 8.3750(17)$, $b = 6.3340(13)$, $c = 21.807(4) \text{ \AA}$, $\beta = 99.75(3)^\circ$, $V = 1140.1(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho = 1.464 \text{ г см}^{-3}$, $\mu = 0.517 \text{ мм}^{-1}$. В экспериментально определенные значения интенсивности рефлексов, полученные в комплексе программ XDS [21], внесены поправки на поглощение с использованием программы Scala [22].

Структуры расшифрованы методом сопряженного пространства, реализованном в программе SHELXT [23], и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2014 [24] по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью программы Olex2 [25]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” с изо-

тропными тепловыми параметрами, равными $U_{\text{изо}} = 1.5U_{\text{экв}}(\text{O})$ для молекул воды и $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экв}}(\text{X})$ для остальных атомов, где $U_{\text{экв}}(\text{X})$ – эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов, с которыми связан атом водорода. Факторы расходимости составили $R_1 = 0.0362$ (для 5740 наблюдаемых отражений), $wR_2 = 0.0954$, GOOF = 1.060 (для 6199 независимых отражений), $R_{\text{int}} = 0.0390$.

Дополнительная кристаллографическая информация для структуры **I** представлена в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2184367; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>).

Сравнительный анализ невалентных взаимодействий в триптофанах различных металлов проводили с помощью молекулярных полиэдров Вороного–Дирихле [26, 27] с использованием комплекса программ ToposPro [28].

Квантовохимическое исследование кристаллической структуры **I** проведено с помощью программы VASP 5.4.1 [29–33] с оптимизацией координат атомов. Для описания валентных электронов использовали базисный набор плоских волн с максимальной кинетической энергией 800 эВ. Обменный и корреляционный вклады в полную энергию вычисляли с помощью функционала PBE. Для оптимизации геометрии и последующего вычисления функции электронной плотности использовали потенциалы PAW с минимально возможным радиусом сферы, описываемой псевдоволновой функцией (“жесткие потенциалы PAW”). Критерием оптимизации являлась максимальная величина сил, равная 0.01 эВ/\AA^2 .

Функцию электронной плотности для проведения топологического анализа получали при помощи отдельного расчета оптимизированной кристаллической структуры. Для проведения топологического анализа теоретической функции распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ использовали программу AIM, часть программного пакета AVINIT [34]. Атомные заряды вычисляли с помощью программы Bader [35].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействием L-триптофана и гидроксида калия в водном растворе при нагревании был получен белый осадок, растворимый в воде, нерастворимый в спирте и ацетоне. Из-за присутствия молекул воды в структуре триптофаната калия дигидрата, валентные колебания OH-групп перекрываются с валентными колебаниями карбоксилатной группы, образуя суммарно широкую полосу поглощения в диапазоне 1720–1755 $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$, что делает невозможным точное отнесение соответствующих частот валентных колебаний. Молекулярное и кристаллическое строение **I** установлено с помощью рентгеноструктурного анализа.

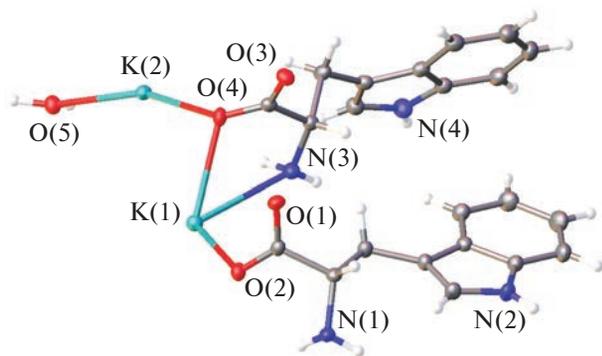


Рис. 1. Независимая часть кристаллической ячейки в структуре I в представлении атомов тепловыми эллипсоидами ($p = 50\%$).

Соединение I кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе $P2_1$ с двумя катионами, двумя анионами и молекулой воды в независимой части ячейки (рис. 1). Атомы водорода локализируются в ходе разностного синтеза на

атомах углерода, азота гетероцикла и аминогруппы, а также на атоме кислорода молекулы воды, что позволяет однозначно установить депротонирование НТгр по карбоксильной группе. Наличие двух независимых катионов и анионов можно считать обусловленным разными типами координационного окружения, которые реализуют ионы в структуре I. Так, катионы образуют координационные полиэдры $K(1)NO_6$ и $K(2)O_8$ (рис. 2), в которых длина связи $K(1)-N(3)$ составляет $2.951(2) \text{ \AA}$, а длины связей $K-O$ варьируют в пределах $2.590(2)-3.046(2) \text{ \AA}$ (табл. 1).

Координационная сфера атома $K(1)$ образована молекулой воды и четырьмя анионами, два из которых координированы через один атом кислорода карбоксильной группы, один – через два атома кислорода карбоксильной группы, еще один – через атом кислорода карбоксильной группы и атом азота аминогруппы с образованием пятичленного цикла. Катион $K(2)$ связан с двумя молекулами воды, четырьмя анионами через один атом кислорода карбоксильной группы и

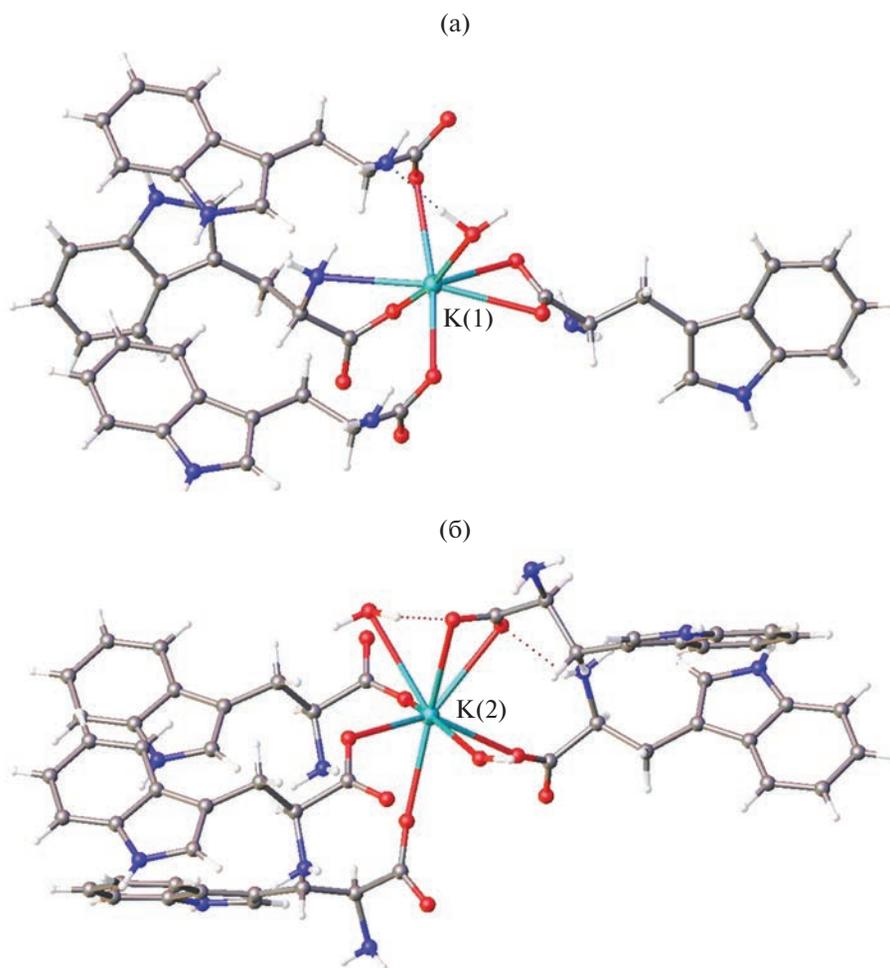


Рис. 2. Координационное окружение атомов $K(1)$ (а) и $K(2)$ (б) в структуре I.

Таблица 1. Характеристики координационных сфер атомов калия в структуре I*

Связь	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$d_{\text{теор}}, \text{Å}$	$\Omega, \%$	$\rho(\mathbf{r}),$ усл. ед.	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}),$ усл. ед.	$V(\mathbf{r}),$ усл. ед.	$E_{\text{св}}, \text{ккал}$ моль^{-1}
K(1)–O(1) ⁱ	2.800(2)	2.819	9.6	0.0179	0.0803	–0.014	–4.30
K(1)–O(1) ⁱⁱ	2.737(2)	2.755	9.9	0.0221	0.0986	–0.018	–5.71
K(1)–O(2)	2.590(2)	2.601	16.7	0.0305	0.1372	–0.029	–8.95
K(1)–O(2) ⁱ	2.804(2)	2.838	9.6	0.0189	0.0846	–0.015	–4.63
K(1)–O(4)	2.680(2)	2.694	11.6	0.0250	0.1123	–0.022	–6.77
K(1)–O(5) ⁱⁱⁱ	2.814(2)	2.866	11.0	0.0202	0.0875	–0.016	–4.98
K(1)–N(3)	2.951(2)	2.976	5.1	0.0157	0.0633	–0.011	–3.43
K(1)–H(2A) ⁱⁱ	2.834	2.779	9.6	0.0082	0.0362	–0.005	–1.55
K(2)–O(1) ⁱⁱ	2.738(2)	2.755	12.0	0.0195	0.0974	–0.016	–5.09
K(2)–O(2) ⁱ	2.846(2)	2.872	11.0	0.0147	0.0751	–0.011	–3.54
K(2)–O(3) ⁱⁱ	2.843(2)	2.866	11.4	0.0167	0.0748	–0.012	–3.91
K(2)–O(3) ^{iv}	2.870(2)	2.887	10.0	0.0165	0.0762	–0.012	–3.91
K(2)–O(4) ^{iv}	3.046(2)	3.059	4.3	0.0116	0.0516	–0.008	–2.42
K(2)–O(4)	2.696(2)	2.725	12.6	0.0222	0.1043	–0.019	–5.87
K(2)–O(5) ^v	3.020(2)	2.959	3.6	0.0147	0.0659	–0.11	–3.30
K(2)–O(5)	2.694(2)	2.705	12.6	0.0237	0.1098	–0.020	–6.39

* $d_{\text{эксп}}$ и $d_{\text{теор}}$ – межатомные расстояния в экспериментальной структуре и расчетах, проведенных с оптимизацией геометрии;

Ω – телесный угол грани ПВД, отвечающий данному расстоянию (в % от 4π -стерадиан); $\rho(\mathbf{r})$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ и $V(\mathbf{r})$ – значение электронной плотности, ее Лапласиана и плотности потенциальной энергии в критической точке связи; $E_{\text{св}}$ – энергия контакта, определенная как $0.5V(\mathbf{r})$. Коды симметрии: ⁱ $1-x, 1/2+y, 1-z$; ⁱⁱ $x, 1+y, z$; ⁱⁱⁱ $1-x, -1/2+y, 1-z$; ^{iv} $-x, 1/2+y, 1-z$; ^v $-x, -1/2+y, 1-z$.

одним анионом – через оба атома карбоксильной группы с образованием четырехчленного цикла. Один из анионов является мостиково-хелатным и за счет амино- и карбоксильной групп связан с тремя катионами; второй координирован только по карбоксильной группе, однако хелатирует один и дополнительно связан еще с четырьмя ка-

тионами. Типы координации триптофанат-анионов в соединении I и ранее изученных триптофанатах металлов схематически изображены на схеме 1. Как видно из представленных данных, оба типа координации новые для данного лиганда и впервые показывают возможность координации к атому металла без участия аминогруппы.

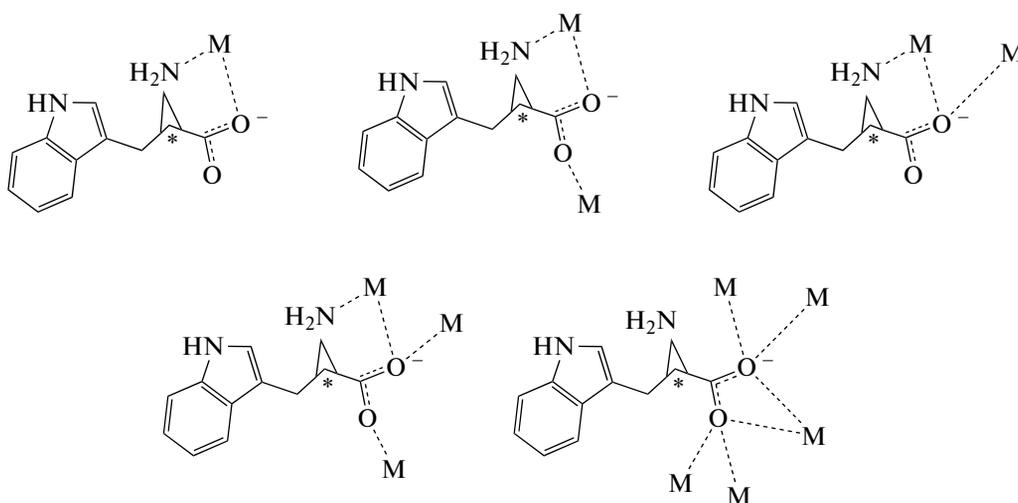


Схема 1.

Однозначно подтвердить типы координации для лигандов и установить координационное окружение атомов металла удалось с помощью периодических квантовых расчетов. После оптимизации геометрии большинство координационных связей удлиняется (табл. 1), однако тип координации лигандов, установленный с помощью анализа $\rho(\mathbf{r})$ в рамках теории Р. Бейдера “Атомы в молекулах” [36, 37], остается неизменным. Для атома К(1) помимо связевых критических точек, отвечающих ожидаемым связям с атомами кислорода и азота, была обнаружена точка, соответствующая агостическому контакту $\text{K}(1)\cdots\text{H}(2\text{A})-\text{C}(2)$. Образование связывающего контакта с этим атомом становится возможным благодаря наличию частично отрицательного заряда на атоме Н(2А), в отличие от атомов водорода аминогрупп и молекул воды, также расположенных на расстояниях 2.734–3.197 Å от атомов калия. Отметим, что выявить связывающие взаимодействия в координационной сфере атомов калия можно также с помощью атомных полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД), где наличие у двух атомов общей главной грани является признаком взаимодействия [38–40]. Так, всем связям, перечисленным в табл. 1, отвечают главные грани ПВД атомов металла (прямые контакты с ненулевой величиной телесного угла Ω , выраженного в % от 4π стерадиан), тогда как остальным вынужденным контактам отвечают минорные грани – не прямые взаимодействия и прямые взаимодействия с $\Omega < 6\%$. Таким образом, как было показано ранее для атомов олова и цезия [38, 39], агостическим взаимодействиям отвечают прямые грани ПВД с $\Omega > 7\%$.

Наличие четырех одинарных связей в структуре триптофанат-аниона обуславливает его структурную нежесткость. Изображенные на рис. 3 экспериментально наблюдаемые конформации L-Trp в структурах солей с совмещенными атомами стереоцентра и его окружения свидетельствуют о том, что торсионный угол $\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$ в пятичленном металлоцикле варьирует в пределах от 8.9° до 44.4° несмотря на координацию атомами металла. Относительно свободное вращение гетероциклического фрагмента позволяет реализовывать для этих молекул в целом “свернутую” и “линейную” конформации, в которых гетероцикл направлен, соответственно, в сторону координированного атома металла или от него. При этом в первом случае можно ожидать образования металл $\cdots\pi$ -взаимодействий, в которых триптофан часто участвует в металлсодержащих биомолекулах. Помимо межатомного расстояния и величины Ω , охарактеризовать взаимодействие между парой атомов можно с помощью ранга грани ПВД (Rank of face, RF), который показывает число валентных связей между данными атомами и изменяется от 0 (межмолекулярные контакты) и 1 (валентные и координационные связи) до бесконеч-



Рис. 3. Конформации L-Trp в структурно-охарактеризованных соединениях. Атомы водорода не изображены. Друг на друга наложены атом стереоцентра и связанные с ним три неводородных атома.

ности (внутримолекулярные контакты). Ранее на примере ряда соединений, образующих несколько полиморфных форм, было показано, что они характеризуются уникальным набором числа граней, отвечающих $\text{RF} = 0, 1, >1$ [41–43], и предложено визуализировать особенности молекулярных взаимодействий в кристаллах полиморфов с помощью графика (RF, d) , где d – межатомное расстояние [44].

Как правило, конформации структурно-нежесткой молекулы характеризуют набором торсионных углов, отвечающих вращению относительно одинарных связей, однако такой подход не позволяет оценить, какие внутримолекулярные взаимодействия характерны для некоторой конформации. Особенности построения атомных и молекулярных ПВД позволяют, наоборот, охарактеризовать каждый из конформеров набором внутримолекулярных контактов с $\text{RF} > 1$ и визуализировать их на графике (RF, d) , что может быть использовано, например, при анализе конформаций фотохромных соединений, где некоторый внутримолекулярный контакт описывает начальную стадию фотохимической реакции [41]. Для анализа металл $\cdots\pi$ -взаимодействий в выборке из 23 солей, содержащих L-триптофанат-анион, была рассчитана матрица связности всех атомов, далее ее модифицировали таким образом, что все атомы неметаллов, не принадлежащие триптофанат-анионам, считались точками, не связанными с другими атомами (и, соответственно, участвовали только во взаимодействиях с $\text{RF} = 0$) и строили график (RF, d) только для взаимодействий с

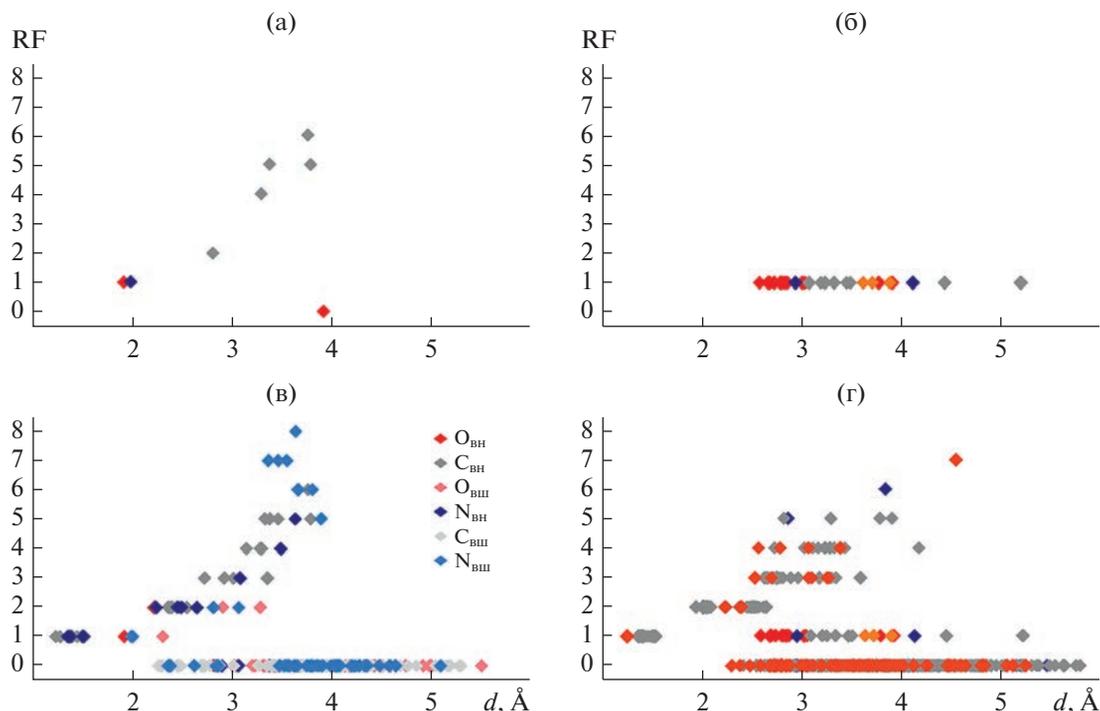


Рис. 4. Зависимость (RF, d) для полиэдров Вороного–Дирихле атомов меди (а) и всех атомов (в) в структуре $[\text{Cu}(\text{L-Trp})(\text{Dppa})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ и калия (б) и всех атомов (в) в структуре I. $\text{O}_{\text{вн}}, \text{C}_{\text{вн}}$ и $\text{N}_{\text{вн}}$ – атомы окружения, принадлежащие одному триптофанат-аниону, $\text{O}_{\text{вш}}, \text{C}_{\text{вш}}$ и $\text{N}_{\text{вш}}$ – атомы окружения, принадлежащие другим анионам и лигандам в структуре.

участием атомов металла. При этом атомы водорода не принимали во внимание, поскольку их координаты были определены не для всех структур, результаты расчетов могут быть чувствительны к длинам связей N-H , O-H и C-H , нормированных или ненормированных на нейтрографические расстояния и в комплексах белков положения атомов водорода почти всегда неизвестны. На рис. 4а, 4б показано распределение (RF, d) для атомов меди и калия в структурах, соответственно, $[\text{Cu}(\text{L-Trp})(\text{Dppa})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3) \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (Dppa = дипиридо[3,2- α :2',3'- c]феназин) [16] и I, которое наглядно визуализирует, что в случае атомов калия распределение длин координационных связей K-O и K-N , агостических взаимодействий $\text{K}\cdots\text{N}$ и вынужденных контактов $\text{K}\cdots\text{K}$ и $\text{K}\cdots\text{C}$, в отличие от атомов меди, не является дискретным, что “свернутая” конформация L-Trp в комплексе меди обеспечивает наличие ряда внутримолекулярных контактов $\text{Cu}\cdots\text{C}$ ($RF = 4-6$), а $\text{K}\cdots\text{O}$ – дополнительный контакт $\text{Cu}\cdots\text{O}$ с $RF = 0$, $\text{Cu}\cdots\text{O}$ 3.921 Å. Анализ (RF, d) для остальных соединений позволил выявить ряд других комплексов меди со “свернутой” конформацией триптофанат-аниона, тогда как в солях всех остальных атомов металла линейная конформация аниона и высокие координационные числа

атомов металла приводят к отсутствию граней ПВД атомов металла с $RF > 1$. Разная конформация анионов отражается и на виде графиков (RF, d) для всех атомов триптофанат-аниона (рис. 4в, 4г), на которых проведено распределение длин связей всех контактов, обнаруженных для атомов аниона с соотношением природы атома окружения. Для “свернутой” конформации лиганда в изолированном комплексе $[\text{Cu}(\text{L-Trp})(\text{Dppa})(\text{H}_2\text{O})]^+$ наблюдается большое количество внутримолекулярных взаимодействий как для самого аниона, так и взаимодействий аниона с атомами Dppa. Эти контакты отвечают стекинг-взаимодействиям двух гетероциклов. В случае I контакты с $RF > 1$, отсутствовавшие на рис. 4б, отвечают взаимодействиям атомов не внутри самого аниона, но между соседними анионами, связанными атомами калия (см. описание слоев ниже). Хотя большая часть контактов образована атомами углерода, среди них могут быть как стекинг-взаимодействия, так и $\text{C-H}\cdots\pi$ -контакты, поскольку при расчетах молекулярных ПВД положения атомов водорода не учитывались.

Поскольку не только оба триптофанат-аниона, но и молекула воды являются мостиковыми между атомами калия, в целом структура $\text{K}_2(\mu_3\text{-L-Trp-O,O',N})(\mu_5\text{-L-Trp-O,O'})(\mu_3\text{-H}_2\text{O})$ образует бес-

Таблица 2. Геометрические параметры водородных связей в структуре I*

D–H...A	Расстояние, Å			Угол DNA, град	Ω, %	ρ(r), усл. ед.	∇ ² ρ(r), усл. ед.	E _{св} , ккал моль ⁻¹
	D–H	H...A	D...A					
O(5)–H(5A)···N(1) ⁱ	0.98	1.825	2.795(3)	171	16.2	0.050	0.067	–13.97
O(5)–H(5B)···O(4) ⁱⁱ	0.98	1.823	2.770(3)	173	23.3	0.042	0.086	–11.21
N(1)–H(1B)···O(3) ⁱⁱⁱ	0.87	2.301	2.995(4)	137	18.5	0.016	0.066	–3.63

* Коды симметрии: ⁱ 1 – x, 3/2 + y, 1 – z; ⁱⁱ x, 1 + y, z; ⁱⁱⁱ 1 + x, y, z.

конечные слои, параллельные плоскости (001). Дополнительным фактором, стабилизирующим данные слои, являются водородные связи с участием одной из аминогрупп, молекулы воды и карбоксильных остатков. В табл. 2 приведены характеристики данных водородных связей. Отметим, что атомы H(N) гетероциклов и трех из четырех атомов аминогрупп не участвуют в образовании водородных связей, поскольку этому препятствует их взаимное расположение. При этом слои связанных координационных полиэдров катионов с обеих сторон покрыты гидрофобными гетероциклическими фрагментами (рис. 5), так что атомы H(N) участвуют лишь в H···N- и H···π-контактах. Анализ в рамках методики, описанной в [45–47], позволяет предположить, что I должен образовывать материалы с супергидрофобной поверхностью. К сожалению, образец I оказался загрязнен остатками исходного КОН и продуктами разложения целевого соединения, что сделало невозможным изучение его гидрофобных свойств.

В табл. 3 приведены такие интегральные характеристики основных структурных фрагментов

в структуре I, как заряд (Q), объем домена, ограниченного поверхностью нулевого потока (V_{теор}) и полиэдром Вороного–Дирихле (V_{ПВД}). Как видно из представленных данных, объем атомов калия не зависит выраженным образом от природы атомов окружения. Полиэдры Вороного–Дирихле с высокой точностью (ошибка оценки объема не превышает 9% для атомов металла и составляет менее 1% для анионов) описывают объем структурных единиц. Объем анионов не зависит от конформации (как было продемонстрировано ранее для молекул иматиниба [48]). Молекула воды несет частично отрицательный заряд (–0.28 e), заряд катионов и анионов составляет, соответственно, +0.85...+0.87 и –0.82...–0.62 e. Отметим, что не только объем молекулярных доменов двух анионов с разной конформацией оказался близким, но и суммарная энергия взаимодействий, вычисленная по формуле, предложенной в [49] как 0.5V(r), в которых они участвуют (–71.1 и –65.0 ккал моль⁻¹). Почти половина этой энергии (47 и 43%) приходится на координационные связи, 34 и 28% – на водородные, а 19 и 29% оставшихся – на гидрофобные взаимодействия.

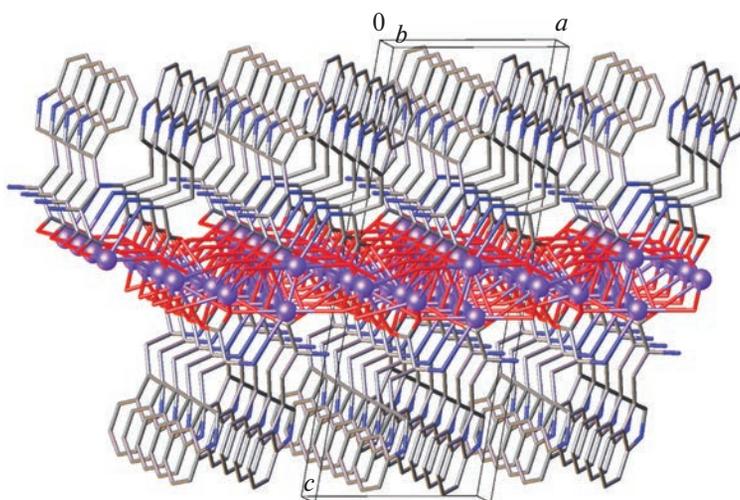


Рис. 5. Фрагмент слоев в структуре I. Атомы калия показаны сферами, атомы водорода не изображены.

Таблица 3. Интегральные характеристики основных структурных фрагментов в структуре I*

Атом	$Q_{\text{теор}}, \bar{e}$	$V_{\text{теор}}, \text{Å}^3$	$V_{\text{ПВД}}, \text{Å}^3$
K(1)	0.87	18.98	18.51
K(2)	0.85	20.28	18.45
H ₂ O	-0.28	26.61	29.15
L-Trp ₁	-0.62	249.65	250.10
L-Trp ₂	-0.82	254.39	253.87

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгеноструктурный анализ проведен с использованием научного оборудования НИЦ “Курчатовский институт”. А.А. Корлюков выражает благодарность Самарскому международному научно-исследовательскому центру по теоретическому материаловедению за предоставление доступа к вычислительным ресурсам и программному обеспечению.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Анализ кристаллического строения и квантовохимические расчеты выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00241).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Soldevila-Barreda J.J., Metzler-Nolte N.* // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 2. P. 829. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00493>
- Saboury A.A.* // J. Iran. Chem. Soc. 2006. V. 3. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1007/BF03245784>
- Poursharifi M., Wlodarczyk M.T., Mieszawska A.J.* // Inorganics. 2019. V. 7. № 1. P. 2. <https://doi.org/10.3390/inorganics7010002>
- Palermo G., Spinello A., Saha A. et al.* // Expert Opin. Drug Discov. 2021. V. 16. № 5. P. 497. <https://doi.org/10.1080/17460441.2021.1851188>
- Vidossich P., Magistrato A.* // Biomolecules. 2014. V. 4. № 3. P. 616. <https://doi.org/10.3390/biom4030616>
- Palermo G., Magistrato A., Riedel T. et al.* // ChemMedChem. 2016. V. 11. № 12. P. 1199. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201500478>
- Dey D., Basu S.* // J. Lumin. 2011. V. 131. № 4. P. 732. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.11.027>
- Mosae Selvakumar P., Suresh E., Subramanian P.S.* // Polyhedron. 2009. V. 28. № 2. P. 245. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.10.072>
- Maclaren J.K., Janiak C.* // Inorg. Chim. Acta. 2012. V. 389. P. 183. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.03.010>
- Wang J., Xu X.-Y., Ma W.-X. et al.* // Jiegou Huaxue. 2008. V. 27. P. 153.
- Wang J., Xu X., Ma W. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2007. V. 63. № 11. P. m2867. <https://doi.org/10.1107/S1600536807053421>
- Xie Y., Wu H.-H., Yong G.-P. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2006. V. 62. № 9. P. m2089. <https://doi.org/10.1107/S1600536806030364>
- Mendiratta S., Usman M., Luo T.-T. et al.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 4. P. 1572. <https://doi.org/10.1021/cg401472k>
- Xiao D.-R., Zhang G.-J., Liu J.-L. et al.* // Dalton Trans. 2011. V. 40. № 21. P. 5680. <https://doi.org/10.1039/C1DT10262A>
- Mendiratta S., Tseng T.-W., Luo T.-T. et al.* // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 5. P. 2672. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00012>
- Patra A.K., Bhowmick T., Ramakumar S. et al.* // Dalton Trans. 2008. № 48. P. 6966. <https://doi.org/10.1039/B802948B>
- Şenel P., İnci D., Aydın R. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2019. V. 33. № 10. P. E5122. <https://doi.org/10.1002/aoc.5122>
- Kumita H., Kato T., Jitsukawa K. et al.* // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 16. P. 3936. <https://doi.org/10.1021/ic000990p>
- Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V. et al.* // Crystals. 2017. V. 7. № 11. P. 325. <https://doi.org/10.3390/cryst7110325>
- Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A.* // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. № 5. P. 1900184. <https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
- Kabsch W.* // Acta Crystallogr. D. 2010. V. 66. № 2. P. 125. <https://doi.org/10.1107/S0907444909047337>
- Evans P.* // Acta Crystallogr. D. 2006. V. 62. № 1. P. 72. <https://doi.org/10.1107/S0907444905036693>
- Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
- Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
- Peresyphkina E.V., Blatov V.A.* // Acta Crystallogr. B. 2000. V. 56. № 3. P. 501. <https://doi.org/10.1107/S0108768199016675>
- Peresyphkina E.V., Blatov V.A.* // Acta Crystallogr. B. 2000. V. 56. № 6. P. 1035. <https://doi.org/10.1107/S0108768100011824>
- Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 7. P. 3576. <https://doi.org/10.1021/cg500498k>
- Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 1. P. 558. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>

30. *Kresse G., Hafner J.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 20. P. 14251.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.14251>
31. *Kresse G., Furthmüller J.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 16. P. 11169.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
32. *Kresse G., Furthmüller J.* // Comput. Mater. Sci. 1996. V. 6. № 1. P. 15.
[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
33. *Kresse G., Joubert D.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. № 3. P. 1758.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>
34. *Gonze X., Beuken J.-M., Caracas R. et al.* // Comput. Mater. Sci. 2002. V. 25. № 3. P. 478.
[https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(02\)00325-7](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(02)00325-7)
35. *Tang W., Sanville E., Henkelman G.* // J. Phys. Condens. Matter. 2009. V. 21. № 8. P. 084204.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/8/084204>
36. *Bader R.F.W.* // Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Clarendon Press, 1994. 438 p. <https://books.google.ru/books?id=tyVpQgAACAAJ>
37. *Bader R.F.W.* // Acc. Chem. Res. 1985. V. 18. № 1. P. 9.
<https://doi.org/10.1021/ar00109a003>
38. *Korlyukov A.A., Khrustalev V.N., Vologzhanina A.V. et al.* // Acta Crystallogr. B. 2011. V. 67. № 4. P. 315.
<https://doi.org/10.1107/S0108768111022695>
39. *Vologzhanina A.V., Savchenkov A.V., Dmitrienko A.O. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. № 41. P. 9745.
<https://doi.org/10.1021/jp507386j>
40. *Вологжанина А.В., Лысенко К.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2013. Т. 62. № 8. С. 1786 (*Vologzhanina A.V., Lyssenko K.A.* // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 8. P. 1786).
<https://doi.org/10.1007/s11172-013-0257-0>
41. *Serezhkin V.N., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V.* // Acta Crystallogr. B. 2012. V. 68. № 3. P. 305.
<https://doi.org/10.1107/S0108768112014711>
42. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V.* // Cryst. Growth Des. 2015. V. 15. № 6. P. 2878.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00326>
43. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V.* // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. № 3. P. 1997.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01645>
44. *Serezhkin V.N., Savchenkov A.V.* // CrystEngComm. 2021. V. 23. № 3. P. 562.
<https://doi.org/10.1039/D0CE01535K>
45. *Vologzhanina A.V.* // Crystals. 2019. V. 9. № 9. P. 478.
<https://doi.org/10.3390/cryst9090478>
46. *Зорина-Тихонова Е.Н., Чистяков А.С., Кискин М.А. и др.* // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 6. С. 373 (*Zorina-Tikhonova E.N., Chistyakov A.S., Kiskin M.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 6. P. 409).
<https://doi.org/10.1134/S1070328421060099>
47. *Karnoukhova V.A., Baranov V.V., Vologzhanina A.V. et al.* // CrystEngComm. 2021. V. 23. № 24. P. 4312.
<https://doi.org/10.1039/D1CE00434D>
48. *Vologzhanina A.V., Ushakov I.E., Korlyukov A.A.* // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. № 23. P. 8970.
<https://doi.org/10.3390/ijms21238970>
49. *Espinosa E., Molins E., Lecomte C.* // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 285. № 3. P. 170.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00036-0)