

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА D-ГЛЮКОЗАМИНА МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

*Т.В. Солодовник**, *Р.Ю. Бараков**, *Б.Ф.Минаев***, *В.А. Минаева***

*Черкасский государственный технологический университет,
Черкассы, Украина, e-mail: soltav@chiti.uch.net

**Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого, Черкассы, Украина

INVESTIGATION VIBRATIONAL SPECTRUM OF D-GLUCOSAMINE THE METHODS OF QUANTUM CHEMISTRY

*T.V. Solodovnik**, *R.Y. Barakov**, *B.F.Minaev***, *V.A. Minaeva***

*Cherkassy State Technological University, Cherkassy, Ukraine,
e-mail: soltav@chiti.uch.net

**B.Hmelnsky National University, Cherkassy, Ukraine

ABSTRACT

The vibrational spektrum of D-glucosamine were comparatively studied by density-functional theory with the B3LYP/6-31G** approach. Were showed that the results of theoretical calculate good adreement with experimental data.

Введение. В настоящее время природные полисахариды хитин и хитозан привлекают внимание большого числа специалистов самых разных специальностей. Благодаря своим уникальным физико-химическим, физиологическим, сорбционным, биологическим свойствам эти аминополисахариды широко используются в разных направлениях: медицине, сельском хозяйстве, пищевой промышленности, косметике и т.д. [1]. Особого внимания заслуживает хитозан, который характеризуется наличием большого количества свободных аминогрупп в молекуле, что определяет его свойство связывать ионы водорода и приобретать избыточный положительный заряд. Поэтому хитозан является прекрасным катионитом, проявляющим хелатообразующие и комплексообразующие свойства.

Несмотря на большое количество литературы, посвященной хитину и хитозану, на многие вопросы еще не найдено однозначных ответов и это, в первую очередь, касается структуры и влияния ее на ряд важных свойств этих полимеров.

Для успешного решения практических задач в современной науке широко используются теоретические методы, помогающие ученым предугадать многие свойства изучаемых веществ, а также идентифицировать их.

Целью нашей работы было показать возможность использования теоретических методов квантовой химии для расчета колебательных спектров аминополисахаридов (на примере хитозана) и применения этих знаний для прогнозирования частот и форм нормальных колебаний, а также для расшифровки экспериментальных спектров.

Методы исследования. В процессе расчетов нами установлено, что увеличение количества мономеров в цепи принципиально не влияет на результат теоретических расчетов, количество пиков не изменяется, а наблюдается только увеличение их интенсивности. Поэтому для упрощения расчетов и с целью уменьшения их продолжительности был рассчитан спектр D-глюкозамина, который является основным мономером в чистом хитозане и полностью определяет его свойства.

Для оптимизации геометрии молекулы D-глюкозамина и теоретического расчета колебательного спектра были использованы полуимперический метод PM3 и метод функционала плотности B3LYP в базисе 6-31 G**[2]. Расчеты методом функционала плотности B3LYP/6-31G** были проведены в Стокгольмском центре физики, астрономии и биотехнологии (SCFAB). Расчеты стартовали с геометрии, оптимизированной полуимперическим методом самосогласованного поля Хартри-Фока в приближении PM3. Для корректировки и внесения поправки на ангармоничность колебаний и корреляцию электронов был введен поправочный коэффициент, который представляет собой отношение $v_{\text{эксп}}/v_{\text{расчет}}$ для ряда наиболее надёжно отнесенных ИК-полос. Поправочный коэффициент для частот валентных колебаний связей C-O равен 1,001, для внешних деформационных вверных колебаний группы NH_2 — 0,985, для внешних деформационных вверных колебаний C-H — 0,988. Экспериментальные колебательные спектры были взяты из литературных источников [3-6].

Результаты и их обсуждение. Оптимизированная конформация молекулы D-глюкозамина приведена на рис. 1. На рис. 2 представлен теоретический колебательный спектр D-глюкозамина в инфракрасной области, а в таблицу вынесены только основные характеристические формы нормальных колебаний молекулы, их частоты и интенсивности. Теоретический спектр молекулы D-глюкозамина, состоящей из 25 атомов, имеет 69 основных колебаний (так называемых мод), а также характеризуется довольно интенсивными колебаниями в низкочастотной области спектра ($59-400 \text{ см}^{-1}$), которые невозможно наблюдать в экспериментальных спектрах. Рассмотрим соответствие наиболее характерных для D-глюкозамина колебаний.

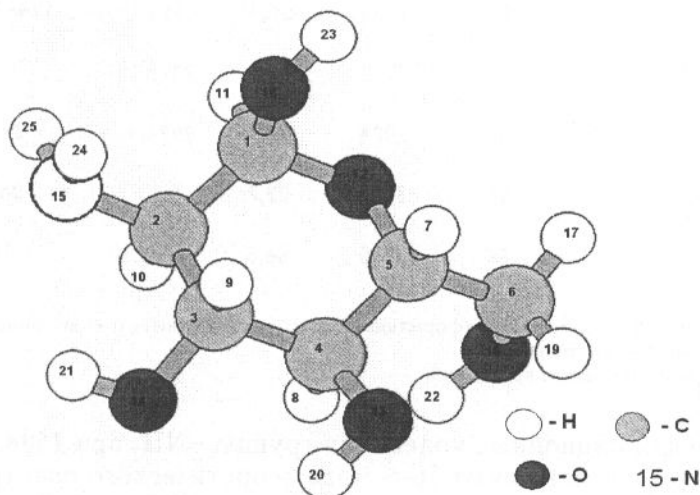


Рис. 1. Оптимизированная конформация молекулы D-глюкозамина

В экспериментальном спектре полосы в интервале частот 1020–1220 см⁻¹ относят к колебаниям группы NH₂ [3, 6]. В теоретическом спектре это 35-я мода, которая характеризует внешние деформационные веерные колебания группы NH₂, а также менее интенсивные внешние деформационные веерные –CH₂-колебания, внешние деформационные крутильные колебания группы –СОН и крутильные колебания кольца.

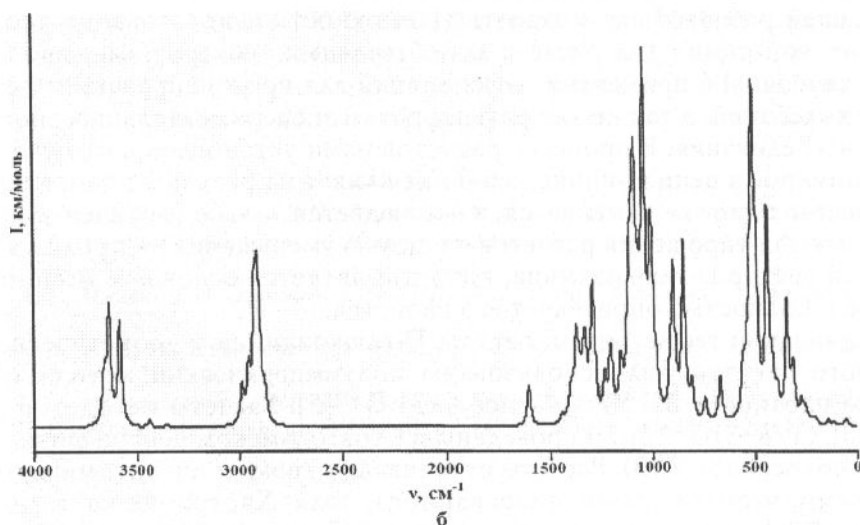


Рис. 2. Теоретический колебательный ИК-спектр D-глюкозамина

Характеристические частоты и интенсивности нормальных колебаний ИК-спектра D-глюкозамина

Метод расчета B3LYP/6-31 G**					$\nu_{\text{эксп}} \text{ (см}^{-1}\text{)}$
Тип колебаний	Мода	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$I, \text{ км/моль}$	$\nu^{**}, \text{ см}^{-1}$	
$\nu_s(\text{C-O кольца}, \text{C-C кольца});$ $\rho(\tau\text{NH}_2); \rho(\tau\text{COH}); \rho(\tau\text{CH}_2)$	29	1037	55,1	1038,04	1038 ($\nu(\text{C-O})$) [5]
$\rho(\omega\text{NH}_2); \rho(\omega\text{CH}_2);$ $\rho(\tau\text{COH}); \rho(\tau \text{ кольца})$	35	1137	56,3	1119,95	1020–1220 (колебания NH ₂) [6]
$\rho(\omega\text{C}^6\text{H}^{17}\text{H}^{19});$ $\delta(\text{bC}^6\text{O}^{18}\text{H}^{22})$	51	1430	46,3	1427,14	1420–1435 ($\rho(\omega\text{C}^6\text{H}^{17}\text{H}^{19})$) [6]
$\delta(\text{bCH}_2)$	55	1500	4,7	1465,5	1465 ($\delta(\text{bCH}_2)$) [5]
$\delta(\text{bNH}_2)$	56	1670	26,4	1598,19	1594–1598 ($\delta(\text{bNH}_2)$) [3, 4]
$\nu_s(\text{C}^3\text{H}^9, \text{C}^4\text{H}^8 \text{ (слабые)})$	57	2992	19,5	2923,18	2922 ($\nu(\text{C-H})$) [3]
$\nu(\text{C}^2\text{H}^{10})$	62	3074	30,9	2923,37	2923 ($\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$) [5]
$\nu_{\text{ас}}(\text{C}^6\text{H}^{17}\text{H}^{19})$	63	3107	22,7		2857 ($\nu_s(\text{CH}_2)$) [5]
$\nu(\text{O}^{14}\text{H}^{21})$	66	3730	66,3	3608,1	3610 ($\nu(\text{OH})$) [5]

* ν — валентные колебания; δ — внутренние деформационные (b — ножничные); ρ — внешние деформационные (ω — веерные, γ — маятниковые, τ — крутильные).

** скорректированные значения частот колебаний.

Внутренние деформационные колебания группы –NH₂ при 1594,42 см⁻¹ в экспериментальном спектре соответствуют 56-й моде теоретического спектра и проявляются при 1670 см⁻¹, что с учетом корреляции соответствует 1598 см⁻¹. В экспериментальных спектрах полосы поглощения в интервале 1690–1630 см⁻¹ с максимумом при 1650 см⁻¹ со-

ответствуют колебанию C=O связи ацетамидной группы, которое отсутствует в теоретическом спектре D-глюкозамина [3].

Идентичность теоретического и экспериментального спектров наблюдается в интервале частот 2850-2990 см^{-1} с пиком при 2922 см^{-1} , что характеризует валентные C-H колебания.

Экспериментальные полосы поглощения в интервале частот 3100-3450 см^{-1} с пиком при 3610 см^{-1} относятся к валентным колебаниям OH-группы средней интенсивности, что соответствует 66-й моде теоретического спектра.

ВЫВОДЫ

1. Теоретический расчет колебательных спектров мономеров природных полисахаридов методами квантовой химии позволяет провести достаточно надежную интерпретацию характеристических частот в экспериментальных спектрах.

2. Расчетные частоты и интенсивности хорошо согласуются с экспериментальными и литературными данными. Это свидетельствует о том, что теоретические расчеты можно использовать для прогнозирования частот, форм нормальных колебаний и интенсивностей полос поглощения.

3. В отличие от экспериментальных теоретические спектры дают возможность получать информацию о колебаниях групп атомов и скелета молекулы в низкочастотной области спектра.

4. Проведенные исследования показали надежность метода функционала плотности B3LYP/6-31G** для расчета колебательных спектров.

4. Целесообразность дальнейшего усложнения задач для теоретических расчетов и использование их для прогнозирования свойств различных производных полисахаридов очевидна.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Muzzarelli R.A.A.* Chitin. Oxford: Pergamon Press, 1977. 309 p.
2. *Becke A.D.* Density-functional thermochemistry. The role of exact exchange // J.Chem.Phys. 1993. V. 98. P. 5648-5655.
3. *Acharya B. Vishu Kumar, Laliba R. Gowda, Rudrapatnam N. Tharanathan.* Non - specific depolymerization of chitosan by pronase and characterization of the result products // Eur. J. Biochem. 2004. № 271. P. 713-723.
4. *Jun Cai, Jianbong Yang, Yumin Du, Libong Fan, Yanlin Qiu, Jin Li, John F. Kennedy.* Enzymatic preparation of chitosan from the waste *Aspergillus niger* mycelium of citric acid production plant // Carbohydrate Polymers xx. 2005. P. 1-7.
5. *Anand Babu Dhanikula, Ramesh Panchagnula.* Development and Characterization of Biodegradable Chitosan Films for Local Delivery of Paclitaxel // The AAPS Journal. 2004. № 6(3). P. 1-6.
6. *Saraswathy G., Pal S., Rose. C and Sastry.* A novel bio - inorganic bone implant containing deglued bone, chitosan and gelatin // Bull. Mater. Sci. 2001. № 4. P. 415-420.