

УДК 544.15:547.01

О. В. Алексеева, О. В. Елисеева

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ
МАКРОМОЛЕКУЛ ДЕКСТРАНА В ВОДЕ**

**QUANTUM CHEMICAL CALCULATION OF DEXTRANE
MACROMOLECULES IN WATER**

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
153045 Иваново, ул. Академическая, д. 1. E-mail: ova@isc-ras.ru

*В работе проведено систематическое исследование неэмпирическим методом *ab initio* и выявлена специфика межмолекулярного взаимодействия при растворении декстрана в воде. Вычислены валентные и торсионные углы, эффективные заряды по Малликену, а также значения длин связи молекулы декстрана в воде.*

Ключевые слова: *декстран, эффективные заряды по Малликену, валентные и торсионные углы.*

*In this work we carried out a systematic *ab initio* study of the specific interaction between dextrane molecules in water. The valence and torsion angles, as well as the effective charges of Mulliken and length bond of the molecule dextrane were calculated.*

Key words: *dextrane, effective Mulliken charges, valence and torsion angles*

В последние годы внимание исследователей привлекают биополимеры – природные соединения, обладающие собственной физиологической активностью. Благодаря способности к биоразложению, они широко применяются в медицине, микробиологии и фармацевтике. К таким полимерам относятся декстраны, практическое использование данных полисахаридов в качестве противошоковых кровезаменителей делает актуальным комплексное исследование их поведения в разбавленных растворах. Ранее были изучены физико-химические свойства растворов декстрана в жидкофазных средах. Для понимания и интерпретации особенностей данных свойств неоценимую роль играют современные методы компьютерного моделирования. Теоретические исследования дают возможность подтвердить полученные ранее закономерности.

Целью данной работы является квантово-химический расчет изменений равновесной геометрии и характеристик перераспределения электронной плотности в макромолекуле декстрана и при образовании комплексов с водой.

Расчет оптимальных геометрических параметров (длины связей, валентные и торсионные углы), а также энергии молекул полимера и их комплексов проводили ограниченным методом Хартри-Фока с базисным набором 6-31 G*. С помощью программы Gaussian-98 выбрана модель пространственного расположения атомов в молекуле полисахарида.

Для изучения растворяющей способности растворителя (воды) по отношению к декстрану были рассчитаны геометрические и электронные характеристики комплексов. В качестве характеристики распределения электронной плотности рассматривались эффективные заряды на атомах по Малликену [1]. В табл. 1 приведены данные расчетов эффективных зарядов атомов для фрагмента молекулы декстрана (поскольку остальные два являются полностью идентичными) и для молекулы декстрана в реактивном комплексе воды.

Таблица 1

Эффективные заряды по Малликену на атомах в молекуле декстрана (Z_1) и их изменения при образовании комплекса декстран – вода (Z_2)

№ атома	Z_1	Z_2	ΔZ	№ атома	Z_1	Z_2	ΔZ
O1	-0,669	-0,695	0,026	C6	0,001	0,001	0
C1	0,136	0,125	0,011	O6	-0,738	-0,795	0,057
C2	0,148	0,145	0,003	H6	0,152	0,164	-0,012
C3	0,131	0,131	0	H7	0,169	0,172	-0,003
C4	0,137	0,136	0,001	H11	0,442	0,493	-0,051
C5	0,45	0,434	0,016	O2	-0,78	-0,815	0,035
H1	0,176	0,198	-0,022	H8	0,461	0,493	-0,032
H2	0,198	0,191	0,007	O3	-0,789	-0,82	0,031
H3	0,171	0,182	-0,011	H9	0,46	0,494	-0,034
H4	0,191	0,201	-0,01	O4	-0,821	-0,847	0,026
H5	0,185	0,214	-0,029	H10	0,511	0,514	-0,003

Анализируя, полученные заряды можно отметить их различие, как по величине, так и по знаку. Наиболее заметные изменения значений зарядов происходят для атомов кислорода O6, O2, O3 и водорода H11, H8 и H9. Более электроотрицательные атомы кислорода оттягивают на себя электронную плотность от соседних атомов таким образом, что наибольший положительный заряд сосредоточен вблизи атомов H8, H9 и H11. Равновесная геометрия определялась минимизацией полной электронной энергии относительно межъядерных расстояний. Для наглядного изображения молекул полисахарида и их комплексов использована программа ChemGraft. На рис. 1 представлена структурная формула макромолекулы декстрана, а в табл. 2 приведены расчетные значения длины связей для фрагментов макромолекулы полисахарида и для сольватного комплекса, полученные неэмпирическим методом *ab initio* в базисе 6-31 G*.

Установлено, что изменение равновесных расстояний в макромолекуле полисахарида не превышает 0,01Å, все циклы становятся геометрически равнозначными (табл. 2). Присутствие воды в гидратном комплексе также практически не изменяет длины связей в пределах погрешности вычисления. Известно, что декстраны являются химически инертными соединениями [2, 3]. На основании расчетных данных можно полагать, что реакции присоединения и электрофильного (нуклеофильного) замещения для данного полисахарида маловероятны.

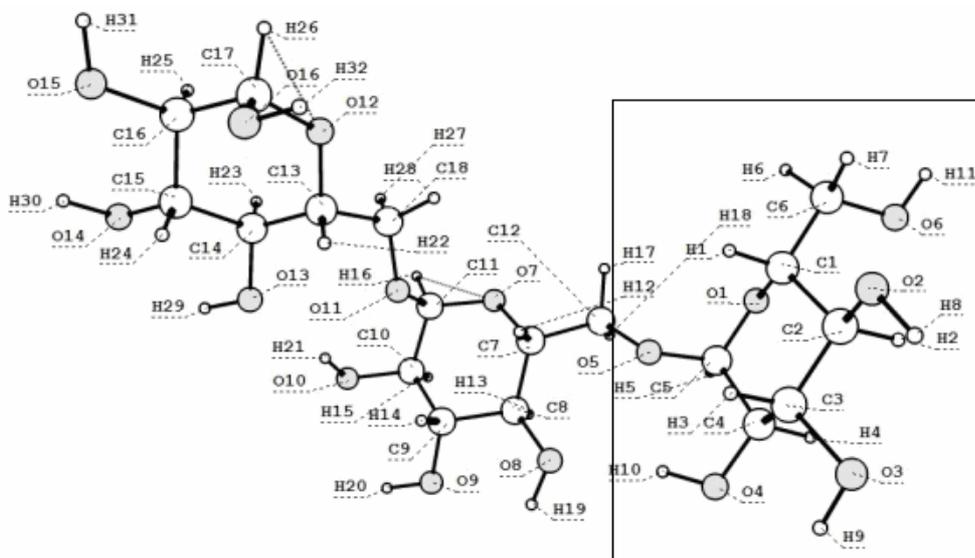


Рис. 1. Пространственное расположение атомов в молекуле декстрана и их нумерация

Таблица 2

Значения длин связей молекулы декстрана (1) и их изменения при образовании комплекса декстран – вода (2)

№ атомов	Длина связей r, А		Δr	№ атомов	Длина связей r, А		Δr
	1	2			1	2	
O1-C1	1,414	1,417	0,003	C5-O5	1,388	1,386	-0,002
C1-C2	1,526	1,528	0,002	C1-H1	1,086	1,087	0,001
C2-C3	1,517	1,522	0,005	C2-H2	1,084	1,086	0,002
C3-C4	1,521	1,524	0,003	C3-H3	1,087	1,088	0,001
C4-C5	1,524	1,524	0	C4-H4	1,083	1,085	0,002
O1-C5	1,384	1,389	0,005	C5-H5	1,083	1,084	0,001
C2-O2	1,402	1,403	0,001	C1-C6	1,515	1,515	0
O2-H8	0,949	0,959	0,01	C6-O6	1,401	1,403	0,002
C3-O3	1,404	1,406	0,002	O6-H11	0,946	0,959	0,013
O3-H9	0,949	0,96	0,011	C6-H6	1,087	1,087	0
C4-O4	1,397	1,401	0,004	C6-H7	1,085	1,085	0
O4-H10	0,955	0,956	0,001	O1-H5	1,976	1,982	0,006

Таблица 3

Величины торсионных и валентных углов для молекулы декстрана (1) и их изменения при образовании комплекса декстран – вода (2), град.

	№ атомов	1	2	Δ	№ атомов	1	2	Δ
Валентные углы	O1-C1-C2	110,4	110,1	-0,3	C6-C1-O1	107,5	107,5	0
	C1-C2-C3	109,7	110,3	0,6	O2-C2-C1	107,7	107,3	-0,4
	C2-C3-C4	110,2	110,3	0,1	O2-C2-C3	111	111,1	0,1
	C3-C4-C5	109,8	110,4	0,6	O3-C3-C2	107,7	107,5	-0,2
	C4-C5-O1	111,7	111,3	-0,4	O3-C3-C4	111,2	111,2	0
	C5-O1-C1	116,9	116,3	-0,6	O4-C4-C3	111,4	112	0,6
	C1-C6-O6	109,7	110,1	0,4	O4-C4-C5	111,7	110,6	-1,1
	C6-C1-C2	113,2	113,7	0,5	O1-C5-H5	105,8	105,9	0,1
Торсионные углы	C2-C3-C4-C5	-54	-52,3	-1,7	O2-C2-C3-O3	-64,5	-66,4	1,9
	C2-C1-O1-C5	56,6	58,2	1,6	O3-C3-C4-O4	62,4	-53	-9,4
	C6-C1-C2-O2	64,2	63,9	-0,3	O4-C4-C5-O5	53,8	54,6	0,8

Следует отметить, что процесс растворения декстрана сопровождается изменением конформации его макромолекулы, которая обусловлена изменением значений торсионных углов, определяющих вращение вокруг двух связей кислородного мостика, соединяющего соседние глюкозидные остатки [4, 5] (табл. 3). Торсионные и валентные углы циклических атомных группировок были рассчитаны с точностью 0,5 град. Как видно из табл. 3, наиболее заметное изменение величины торсионных углов при переходе от фрагмента макромолекулы декстрана к гидратному комплексу наблюдается для атомной группировки O3-C3-C4-O4 и составляет 9,4 градуса. Основные изменения валентных углов при образовании гидратного комплекса относятся к атомной группировке полисахарида O4-C4-C5.

Известно, что остатки D-глюкозы в молекуле декстрана имеют пиранозную форму и могут иметь разные конформации [4]. На основании проведенных расчетов можно предположить, что для всех трех фрагментов характерны конформации «кресла» типа 1C, что хорошо согласуется с литературными данными [6].

Известно, что контурная длина (L) повторяющегося фрагмента данного полимера определяется как расстояние между атомами кислорода соседних гликозидных мостиков (рис. 2). Поскольку в 1–6 – связанных полисахаридах гликозидный атом кисло-

рода обладает свободой вращения вокруг связи: С–С, полученные нами значения L варьируются в пределах от 4,8 до 5,5 Å, что свидетельствует о значительной кинетической гибкости макромолекулы декстрана [7].

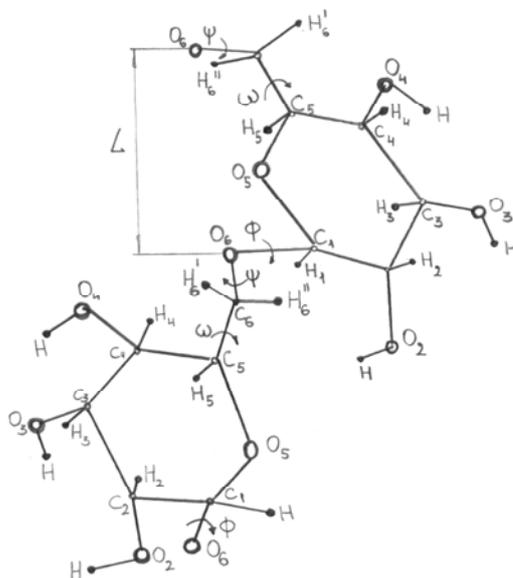


Рис. 2. Дисахаридный фрагмент спирали декстрана

Таким образом, с помощью неэмпирического метода *ab initio* удалось выявить специфику межмолекулярного взаимодействия при растворении декстрана в воде. В результате расчета установлено, что присутствие воды мало изменяет геометрические параметры макромолекулы декстрана, такие как длина связи, валентный и торсионный углы, также все циклы сохраняют свою конформацию «кресла». При этом наблюдается некоторое смещение электронной плотности. Выявлено, что наибольшую реакционную способность в макромолекуле декстрана имеют атомы O_6 и C_4 (с учетом стерического фактора они становятся наиболее свободными), наращивание цепи за счет новых циклов возможно путем дальнейшего присоединения к этим атомам.

Список литературы

1. Mulliken R. S. // J. Chem. Phys. 1955. Vol. 23. № 10. P. 1833 – 1840.
2. Maia E., Peguy A., Pérez S. // Acta Cryst. 1981. Vol. B37. P. 1858 – 1862.
3. Жбанков Р. Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. Мн. : Наука и техника, 1964. 338 с.
4. Rogovin A. Химия целлюлозы. М. : Химия, 1972. 520 с.
5. Трошенкова С. В., Сашина Е. С., Новоселов Н. П., Петренко В. Е. // Хим. волокна. 2008. № 4. С. 569 – 72.
6. Дашевский В. Г. Конформации органических молекул. М. : Химия, 1974. 432 с.
7. Smit J. A. M., van Dijk J. A. P. P., Mennen M. G., Daoud M. // Macromolecules. 1992. Vol. 25. P. 3585 – 3590.

Поступила в редакцию 28.06.2011 г.