

ГІДРАТАЦІЙНІ ЕФЕКТИ ТА СТРУКТУРА АДСОРБЦІЙНИХ КОМПЛЕКСІВ ГЛЮКОЗИ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ

О.М. Цендра, В.В. Лобанов, А.Г. Гребенюк

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164*

Методом СУП МО ЛКАО у валентному наближенні PM3 та у рамках неемпіричного підходу з використанням базису 3-21 G досліджено адсорбційні комплекси глюкози, що містять молекули розчинника, на поверхні високодисперсного кремнезему. Показано, що молекули води найефективніше стабілізують адсорбційні комплекси тоді, коли їхні гідроксильні групи слугують своєрідним містком, яким електронна густина переноситься з поверхні кремнезему на молекулу глюкози.

Adsorption complexes of glucose containing solvent molecules on high disperse silica surface have been examined by means of quantum chemical SCF MO LCAO calculations within the frameworks of PM3 valence approximation and ab initio method with use of 3-21G basis set. Water molecules have been shown to stabilize these structures most effectively when their hydroxyl groups serve as some bridges to transfer an electron density from silica surface to a glucose molecule.

Вступ

Найхарактернішим атрибутом живого організму є взаємне впізнавання клітин та розпізнання клітинами різних речовин зовнішнього середовища [1], що базуються на високоспецифічній взаємодії з вуглеводами. Особливу увагу дослідників привертають деякі глікопротеїни клітинних оболонок людини та вищих тварин. Вважають [2], що ці речовини відіграють важливу роль в механізмі виникнення злоякісних пухлин. Часто структура вуглеводних ланцюгів, розміщених на поверхні клітини, слугує своєрідним маркуванням, в якому закодована адреса для транспортування в організмі. Зокрема, в роботі [3] на молекулярному рівні досліджено деякі механізми розпізнання вуглеводних маркерів рецепторами поверхні клітини в живих системах.

В зв'язку з тим, що препарати високодисперсного кремнезему (ВДК) широко застосовуються в медичній практиці як сорбенти, композиційні компоненти або носії лікарських препаратів [4, 5], актуальним є моделювання системи вуглевод-наночастинка кремнезему. Ці дані є важливими для виявлення характеру впливу кремнезему на клітинну мембрану, вкриту олігосахаридними фрагментами глікопротеїнів та гліколіпідів.

Об'єкти дослідження

Моделювання системи вуглевод-поверхня кремнезему і дослідження її властивостей виконано для молекули α -D-глюкози, яка є одним із основних клітинних метаболітів і складовою ланкою багатьох оліго- і полісахаридів. Електронну будову α -D-глюкози (рис. 1) вперше досліджено в [6], на підставі даних про просторову структуру, наведених у бюлетені Кембріджського кристалографічного банку.

Поверхня кремнезему модельована кластером, що відповідає грані (111) β -кристобаліту [7].

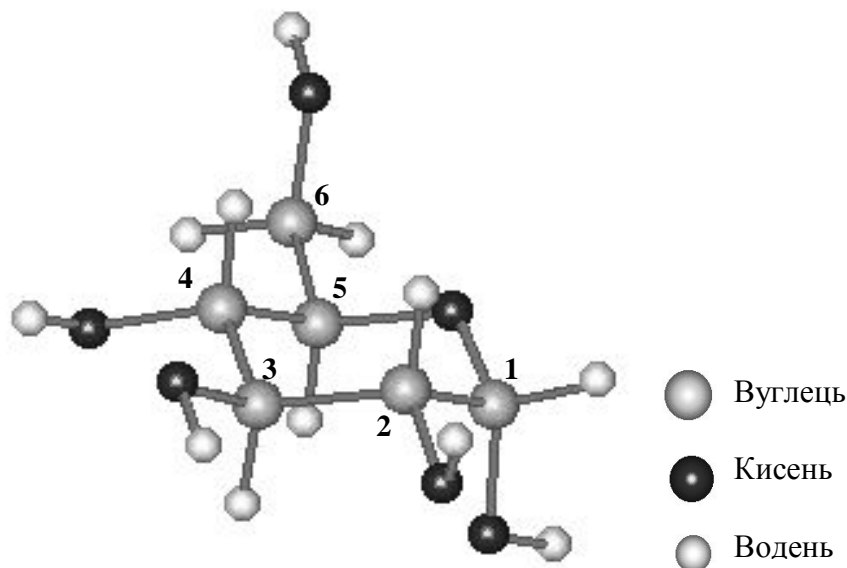


Рис. 1. Просторова будова молекули α -D-глюкози.

Методи дослідження та результати

Експериментально встановлено, що молекули цукрів в фізіологічних середовищах перебувають в гідратованому стані, причому їхня гідратна оболонка містить досить велику кількість молекул води, які можуть проявляти як електрон-, так і протондонорні властивості стосовно молекули вуглеводу. Тому при розгляді адсорбційних комплексів на поверхні високодисперсного кремнезему, що утворюються при сорбції цукрів, слід враховувати можливу наявність в структурі комплексу молекул розчинника.

Ми виконали квантовохімічне дослідження гідратаційних ефектів молекули глюкози неемпіричним методом в базисі 3-21G і рівноважних структур її адсорбційних комплексів на поверхні кремнезему із врахуванням однієї молекули H_2O (напівемпіричний метод PM3). При побудові вихідних даних для розрахунків просторової структури гідратного комплексу глюкози було враховано, що протондонорна молекула води, наближаючись до молекули глюкози, одним із атомів водню буде локалізуватись в мінімумі негативних значень електростатичного потенціалу ρ [8], тобто в околі негативно заряджених атомів кисню молекули глюкози [6].

Аналіз розподілу ρ показав, що компактні ділянки негативних значень потенціалу локалізуються біля атомів кисню гідроксильних груп молекули глюкози (рис. 2). Глибина потенціальної ями біля циклічного атома кисню менша, ніж біля екзоциклічних атомів кисню. Розрахунки електростатичного потенціалу навколо атомів кисню молекули глюкози показали, що ділянки найбільшого негативного потенціалу утворюються в площині, що проходить через бісектрису кута COH , перпендикулярно до його площини.

Виконано також оцінку енергії гідратації молекули глюкози різних конформаційних форм однією молекулою води, яка може проявляти протондонорні або протонакцепторні властивості при утворенні водневого зв'язку з гідроксильними групами різних атомів вуглецю (крім C^5) (табл. 1). Подальші неемпіричні розрахунки показали, що найстабільнішими виявилися комплекси, в яких молекула води зв'язується з молекулою глюкози двома водневими зв'язками. В одному з них молекула H_2O

править за донора протона, а в іншому – за донора електронної густини (див. рис. 3). Цим можна пояснити децю зависокі значення енергії комплексоутворення (табл. 1).

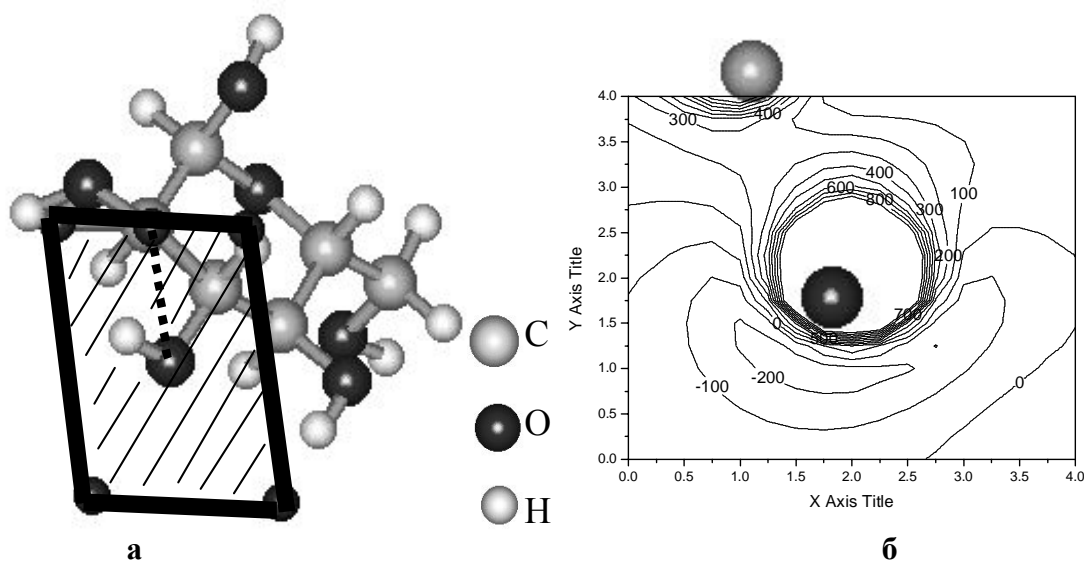


Рис. 2. Площина, в якій виконувався розрахунок електростатичного потенціалу (а) та його розподіл (кДж/моль) для молекули глюкози в площині, що перпендикулярна до площини кута C^3OH і проходить через його бісектрису (б).

Таблиця 1. Енергія комплексоутворення E та деякі структурні параметри для різних конформацій [6] молекули глюкози з однією молекулою води (неемпіричні розрахунки)

| E , ккал/моль | C1 (нормальна) | | E , ккал/моль | 1C (альтернативна) | |
|--------------------|------------------------------------|--|--------------------|------------------------------------|--|
| | $D(C^n)^*$, Å | | | $D(C^n)^*$, Å | |
| | H ₂ O – протонодонор | H ₂ O – протоно- акцептор | | H ₂ O – протонодонор | H ₂ O – протоно- акцептор |
| -30,01 | 1,8(C ⁶) | 1,8(C ⁴) | -26,78 | - | 1,7(C ⁶) |
| -29,21 | 1,7(C ³) | 1,7(C ⁴) | -26,59 | 1,8(C ⁴) | 1,7(C ³) |
| -29,00 | 1,7(C ³) | - | -21,43 | 1,7(C ³) | 1,7(C ²) |
| -29,00 | 1,7(C ²) | - | -21,25 | 1,7(C ³) | 1,7(C ²) |
| -28,25 | 1,7(C ²) | 1,7(C ³) | -20,07 | 1,8(C ²) | 1,7(C ¹) |
| -26,69 | - | 1,7(C ²) | -20,07 | 1,8(C ²) | 1,7(C ¹) |
| -25,97 | 1,9(C ⁶) | - | -19,91 | 1,8(C ⁴) | 1,7(C ³) |
| -22,16 | 1,8(C ⁴) | - | -16,27 | 2,1(C ⁶) | - |
| -19,90 | - | 1,8(C ⁶) | -15,95 | 3,1(C ¹) | - |
| | | | -15,92 | - | 1,7(C ⁴) |

$D(C^n)^*$ - довжина водневого зв'язку і номер атома вуглецю, гідроксогрупа якого бере участь у його утворенні.

Особливості хімічної будови глюкози дозволяють припустити можливість різних механізмів її адсорбції на гідроксильованій поверхні кремнезему. Було розглянуто три

можливі випадки включення молекули води в структуру адсорбційних комплексів (АК) (рис. 4).

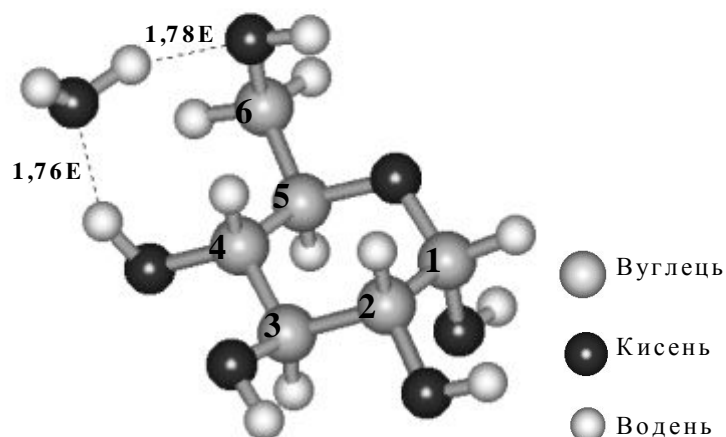


Рис. 3. Схематичне зображення комплексу між молекулою глюкози з молекулою води, утвореного двома водневими зв'язками різного типу за участю гідроксильних груп в положеннях 6 і 4 ($E_{\text{гидр.}} = -30,0$ ккал/моль).

Результати наших квантовохімічних розрахунків для АК глюкози на поверхні гідроксильованого кремнезему (табл. 2) свідчать, що в утворенні АК особливо ефективним є участь зв'язаних з поверхнею молекул води, ОН-групи яких слугують проміжними ланками між SiO_2 та адсорбованою молекулою. Деяко менша стабільність притаманна комплексам ν -варіанту (рис. 4). Оцінюючи структуру АК такого типу, приходимо до висновку, що утворення лише одноцентрових АК малоімовірно, а здебільшого молекула глюкози адсорбується на поверхні ВДК за допомогою кількох водневих зв'язків, в двох з яких приймає участь молекула води (рис. 7).

Із табл. 2 видно, що у випадку *a* між молекулами води і глюкози не виникає водневих зв'язків, оскільки величина D_2 становить від 3,0 до 3,6 Å (рис. 5).

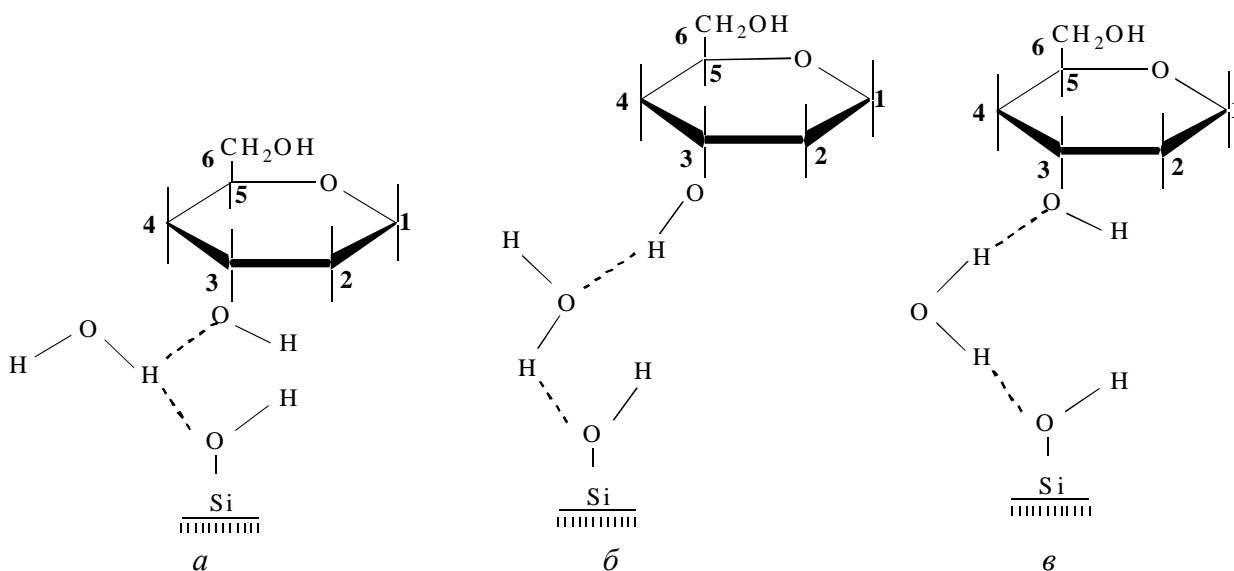


Рис. 4. Моделі воднево-зв'язаних адсорбційних комплексів глюкози на поверхні кремнезему.

Таблиця 2. Енергія зв'язку $E_{зв}$ (ккал/моль) та деякі структурні параметри (напівемпіричні розрахунки) адсорбційних комплексів глюкози, зв'язаної з поверхнею кремнезему через молекулу H_2O .

| Структура | $(SiO_2 \cdots H \cdots Glc)$ | | | $(SiO_2 \cdots HO \cdots Glc)$ | | | $(SiO_2 \cdots HOH \cdots Glc)$ | | |
|-----------|-------------------------------|------------|-------------|--------------------------------|-------|-------|---------------------------------|-------|-------|
| | $E_{зв}$ | D_1^{**} | D_2^{***} | $E_{зв}$ | D_1 | D_2 | $E_{зв}$ | D_1 | D_2 |
| C^1 | -16,53 | 2,32 | 2,98 | -21,61 | 1,76 | 1,77 | -22,37 | 1,78 | 1,84 |
| C^2 | -24,49 | 1,77 | 3,61 | -22,11 | 1,77 | 1,78 | -14,90 | 1,80 | 1,84 |
| C^3 | -20,84 | 1,76 | 3,12 | -25,35 | 1,77 | 1,79 | -15,78 | 1,78 | 1,88 |
| C^6 | -25,46 | 2,69 | 3,49 | -23,49 | 1,77 | 1,79 | -19,33 | 1,79 | 3,33 |

C^{n*} - верхній індекс вказує розташування в молекулі глюкози гідроксигрупи, через яку здійснювався зв'язок;

D_1^{**} - довжина водневого зв'язку (Å) між атомом кисню поверхні кремнезему і атомом водню молекули води;

D_2^{***} - довжина водневого зв'язку (Å) між атомом кисню молекули води і атомом водню глюкози.

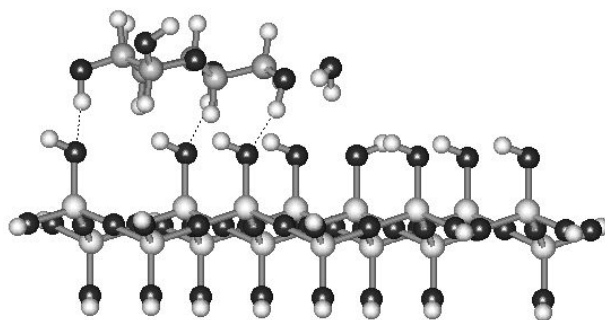


Рис. 6. Схематичне зображення АК глюкози на поверхні кремнезему, утворення якого супроводжується утворенням водневих зв'язків без участі в них молекули H_2O ($E_{зв.} = -25,5$ ккал/моль).

Найстійкішими виявилися адсорбційні комплекси типу б. Структурне зображення одного з них – на рис. 6.

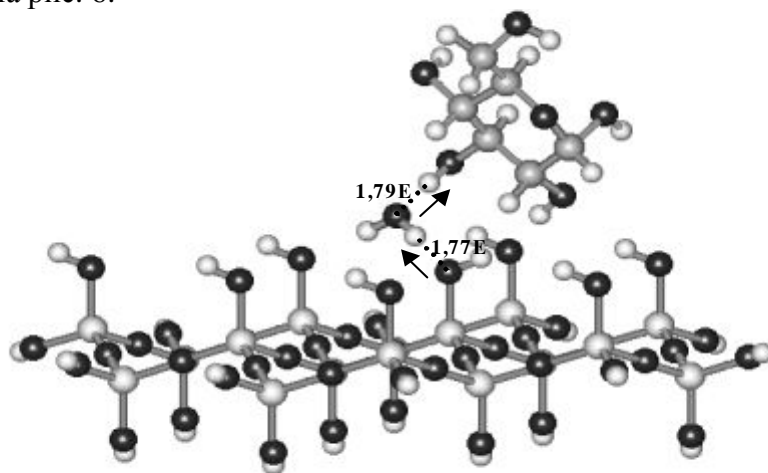


Рис. 6. Схематичне зображення адсорбційних комплексів глюкози на поверхні кремнезему з водневими зв'язками з участю гідроксильної групи молекули H_2O ($E_{зв.} = -25,4$ ккал/моль). Стрілками показано напрямок перенесення електронної густини з поверхні кремнезему на молекулу глюкози.

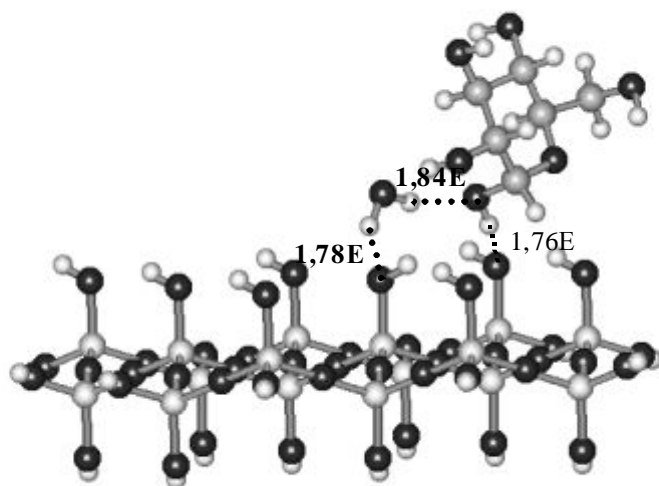


Рис. 7. Схематичне зображення адсорбційних комплексів глюкози з водою на поверхні кремнезему з утворенням водневих зв'язків ($E_{зв.} = -22,4$ ккал/моль).

З результатів розрахунків випливає, що молекула води найбільш ефективно стабілізує адсорбційний комплекс тоді, коли вона слугує своєрідним містком, яким переноситься електронна густина.

Висновки

Підсумовуючи результати квантовохімічних розрахунків, можна стверджувати, що молекула води стабілізує адсорбційні комплекси молекули глюкози на поверхні кремнезему. Це випливає з порівняння енергії комплексоутворення та міцності водневих зв'язків адсорбційних комплексів глюкози на поверхні SiO_2 різної будови. Здебільшого адсорбція глюкози на поверхні кремнезему відбувається за допомогою декількох водневих зв'язків, в утворенні яких приймає участь і молекула води. Найстабільнішими є комплекси, в яких гідроксигрупа молекули води утворює сильні водневі зв'язки з молекулою глюкози та поверхнею кремнезему.

Література

1. Бочков А.Ф., Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. Углеводы. М.: Наука, 1980. - 176 с.
2. Степаненко Б.Н. Химия и биохимия углеводов (моносахариды). - М.: Высшая школа, 1977. - 224 с.
3. Dwek R.A.. Glycobiology: Toward understanding the function of sugars // Chem. Rev. - 1996. - V. 96, N 2. - P.683-720.
4. Тенцова А.И., Алюшин М.Т. Полимеры в фармации. - М.: Медицина, 1985. - 346 с.
5. Кремнеземы в медицине и биологии / Под ред. Чуйко А.А. - Киев-Ставрополь: Изд-во Ставропольского гос. медицинского института, 1993. - 259 с.
6. Петухов М.Г., Першин В.Л. АВ ИНИО-исследование электронного строения молекулы α -D-глюкозы // Журн. структ. химии. - 1988. - Т. 29, №1. - С.167-168.
7. Дацюк А.М., Лобанов В.В., Гребенюк А.Г., Чуйко О.О. Квантово-хімічне дослідження взаємодії поверхні кремнезему з α -спіральною ділянкою молекули сироваткового альбуміну людини // Хімія, фізика та технологія поверхні. - Вип. 9. - Київ: КМ Академія, 2003. - С.4-10.
8. Лобанов В.В., Горлов Ю.И., Чуйко А.А., Пинчук В.М., Синекон Ю.С., Якименко Ю.И. Роль электростатических взаимодействий в адсорбции на поверхности твердых оксидов. - Киев: ВЕК+, 1999. - 240 с.