Министерство образования и науки Российской Федерации

## ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра оптики и биофотоники

Структура и спектральные свойства альфа и бета - каротина. Теоретическое рассмотрение методом функционала плотности

# АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТРЕСКОЙ РАБОТЫ

студентки 2 курса 253 группы

направления 03.04.02 «Физика»

физического факультета

Корчажниковой Вероники Игоревны

Научный руководитель д.ф.-м.н., профессор

К.В. Березин

Зав. кафедрой: д.ф.-м.н., профессор

В.В. Тучин

Саратов 2017 г.

#### Введение

#### Актуальность темы.

Каротиноиды являются неизменными спутниками хлорофиллов во всех фотосинтезирующих организмах. Твердо установлено [1,2], что каротиноиды функцию OT фотодинамического воздействия выполняют защитную синглетного кислорода, который образуется в результате столкновений молекул О<sub>2</sub> в основном триплетном состоянии с молекулами хлорофилла в возбужденном триплетном состоянии, образующихся небольшим с квантовым выходом в процессе их фотовозбуждения. Каналы дезактивации возбуждения каротиноидах электронного В не известны, поэтому представляет интерес детально исследовать колебательные состояния этих молекул путем квантово-механических расчетов.

Среди широкого класса каротиноидов наиболее обширные данные по РКР и ИК спектрам были получены для  $\beta$ -каротина. Структура молекулы полностью *транс*- $\beta$ -каротина была определена в [3-5] методом дифракции рентгеновских лучей на монокристаллах, в [6] зарегистрированы спектры ИК, в работах [7–9] исследованы спектры РКР. В [10–16] с использованием перестраиваемых лазеров получены контуры возбуждения РКР для наиболее интенсивных полос в спектре. Однако теоретической интерпретации колебательных спектров  $\beta$ -каротина посвящена только одна работа [6], в которой был выполнен расчет нормальных колебаний для модельного соединения с использованием эмпирического силового поля.

#### Цель и основные задачи работы

Целью данной магистерской работы было теоретическое исследование структурных и спектральных свойств *альфа* и *бета*-каротина в двух изомерных формах *полностью транс* и 15,15'- *цис*.

#### Научная новизна работы

Впервые рассчитаны полные молекулярные модели *альфа* и *бета*каротина и на основе построенных моделей дана полная теоретическая интерпретация экспериментальных ИК спектров *бета*-каротина в двух изомерных формах полностью транс и 15,15'- *цис*.

#### Практическая значимость результатов

Вычисленные значения молекулярных параметров *альфа* и *бета*каротина могут быть использованы в дальнейшем при исследовании взаимодействия этих молекул с такими молекулярными системами, как белки, пептиды и спирали ДНК.

#### Достоверность результатов работы

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечивается адекватностью используемых физических моделей и квантово-механических вычислительных методов.

#### Основные результаты и положения, выносимые на защиту

- 1. Квантово-механические молекулярные модели *альфа* и *бета*-каротина в двух изомерных формах *полностью транс* и 15,15'- *цис*.
- 2. Интерпретация колебательного ИК спектра *бета*-каротина в двух изомерных формах *полностью транс* и 15,15'- *цис*..
- Колебательные КР спектры каротиноидов не чувствительны к изомерным изменениям иононовых колец, так как в этих спектрах проявляются только колебания полиеновой цепи.
- 4. Аналитические полосы с помощью которых можно отличить *альфа*каротин от *бета*-каротина, а также *транс* конфигурацию от 15,15'-*цис*.

#### Структура и объем магистерской работы

Магистерская работа состоит из введения, 2-х разделов, выводов и списка литературы из 25 наименований. Общий объём магистерской работы составляет 22 страниц текста, включающего две таблицы и 8 рисунков.

#### Содержание работы

Имеющиеся рентгеноструктурные и спектроскопические данные показывают, что структура I обладает единственным элементом симметрии – центром симметрии, расположенным посередине между атомами  $C_{15}$  и  $C_{15}$ . *Транс*-полиеновая цепочка почти плоская и имеет выраженное чередование формально двойных и одинарных связей. Двойные связи  $C_5C_6$  и  $C_5C_6$ <sup>•</sup> находятся в частичном сопряжении со связями полиеновой цепи за счет поворота  $\beta$ -иононовых колец на угол 45–47° вокруг связей  $C_6C_7$ . Поворот возникает вследствие стерического напряжения, вызванного отталкиванием атомов водорода метильных групп  $\beta$ -иононовых колец и связей  $C_7H$ ,  $C_8H$ .



Рис.1. Строение молекулы полностью *транс–β*-каротина (а), 15,15'-*цис–β*-каротина (б), конформация *β*-иононового кольца (в).

Экспериментальные и теоретические ИК спектры поглощения этих соединений показаны на рис. 2.

Следствием центральной симметрии молекулы I является то, что она структурно делится на две абсолютно одинаковые фрагмента, соединенных одной связью  $C_{15}=C_{15'}$ . Такая особенность строения приводит к тому, что большинство колебаний образуют квазивырожденные пары (разница в значениях частот не превышает 1.5 см<sup>-1</sup>), состоящие из полносимметричных  $A_g$  и соответствующих антисимметричных  $A_u$  колебаний. Исключением

являются те пары колебаний, в одну из составляющих которых вносят вклад естественные координаты, являющиеся общими для обоих фрагментов. К таким координатам относятся изменение длины связи  $qC_{15}=C_{15'}$  (вклад в полносимметричную составляющую), изменение двугранных углов  $\chi$  H– $C_{15}=C_{15'}$ –H и  $\chi$   $C_{14}C_{15}=C_{15'}C_{14'}$  (вклад в антисимметричную составляющую), а так же колебания, которые описываются этими координатами (например, валентное колебание связи  $C_{15}=C_{15'}$ ) и не имеют прямого аналога другого типа симметрии.



Рис.2. Экспериментальные (а), (б) и теоретические (в), (г) колебательные ИК спектры полностью *транс*– $\beta$ –каротина и 15,15'–*цис*– $\beta$ –каротина соответственно. Черными кружками отмечены полосы, образованные колебаниями  $\beta$ –иононовых колец.

Самыми высокочастотными скелетными колебаниями у I является пара валентных колебаний связей  $C_5=C_6$  и  $C_7=C_8$ . Согласно расчету, эти двойные связи имеют наибольшие значения диагональных силовых постоянных 16.309 и 14.772 (в единицах  $10^6$  см<sup>-2</sup>) соответственно. Для сравнения значения аналогичных силовых постоянных для связей  $C_9=C_{10}$  и  $C_{11}=C_{12}$  равны 14.087 и 14.051. Антисимметричная компонента этой пары колебаний образует в экспериментальном ИК спектре слабую полосу  $v_{3ксn} = 1618$  см<sup>-1</sup>. Средняя по

интенсивности полоса  $v_{3KCII} = 1564$  см<sup>-1</sup>, так же образована валентными колебаниями связей С=С но с другой локализацией (см. табл. 2). В области 1450 см<sup>-1</sup> в ИК спектре наблюдается широкая полоса с максимумом v<sub>veni</sub> = 1442 см<sup>-1</sup>, которая образована 13 антисимметричными деформационными колебаниями групп СНЗ (изменение углов НСН) и СН2 (ножничные колебания). При интерпретации этой полосы в табл. 2 указан только диапазон, в котором лежат образующие ее колебания и их суммарная интенсивность. Следующие две полосы слабой одна И средней интенсивности в экспериментальном спектре  $v_{_{3KCII}} = 1396, 1383, 1369 \text{ см}^{-1}$ образованы зонтичными колебаниями СНЗ групп, причем колебание, формирующее полосу  $v_{_{3ксп}} = 1383$  см<sup>-1</sup>, является сильно локализованным на CH3 группах 5 m и 5 m' (см. рис. 2(a))  $\beta$ -иононовых колец. Еще одна среднеинтенсивная полоса этой частотной области  $v_{\rm эксп} = 1361$  см<sup>-1</sup> образована веерными колебаниями CH2 групп *β*-иононового кольца.

Молекула *альфа*-каротина является структурным изомером *бет*а-каротина. У *бета*-каротина оба концевых фрагмента (*бета*-иононовые кольца) одинаковы и в силу этого, как было сказано ранее молекула *бета*-каротина имеет центр симметрии.



Рис. 3. Изменение положения двойной связи в одном из иононовых колец при переходе от *бета*каротина к *альфа*-каротину. Зеленой стрелочкой показано изменение в конфигурации С-Н связей при такой изомеризации.

Модельные ИК спектры бета- и альфа-каротина в транс конфигурации показаны на рис.4.



Рис. 4. Модельные ИК спектры *бета* и *альфа*-каротина в *транс* конфигурации. Числами на рисунке показаны волновые числа максимумов полос поглощения которые можно использовать в качестве аналитических для спектральной идентификации рассматриваемых изомеров.

Как видно из рис.4. изомеризация одного иононового кольца в *бета*каротине определенным образом сказывается на его ИК спектре. Так в спектре *альфа*-каротина появляется полоса  $v_{meop.}$  =960 см<sup>-1</sup>, которая согласно расчету образована деформационным колебанием изомеризованного кольца смешанным с деформационными колебаниями CH<sub>3</sub> групп расположенных на этом же кольце. У *бета*-каротина аналогичное колебание имеет пренебрежимо малую интенсивность. Аналогичная ситуация (повышение интенсивности) наблюдается и с полосами  $v_{meop.}$  =1150 см<sup>-1</sup> и  $v_{meop.}$  =1312 см<sup>-1</sup> образованными деформационным колебанием иононовых колец и кольцевых СН<sub>2</sub> групп. Кроме этого в ИК спектре *альфа*-каротина появляются полосы  $v_{meop.} = 1377 \text{ см}^{-1}$  и  $v_{meop.} = 1312 \text{ см}^{-1}$ . Первая из них образована деформационными колебаниями СН<sub>2</sub> групп находящихся на изомеризованном иононовом кольце и не имеет сходного по форме колебания в *бета*-каротине, а вторая полоса образована двумя схожими по форме деформационными колебаниями колец. Следует отметить, что в *бета*-каротине в силу центральной симметрии молекулы одно из этих двух колебаний имеет нулевую интенсивность, так как относится к типу симметрии Ag. В *альфа*-каротине симметрия уже отсутствует, что приводит к снятию альтернативного запрета на одновременное проявление колебаний в *альфа*-каротине в два раза превышает аналогичную сумму интенсивностей в *бета*-каротине. Это обстоятельство приводит к значительно более заметному проявлению соответствующей полосы поглощения в спектре *альфа*-каротина.

Еще одной аналитической полосой позволяющей спектрально отличить альфа и бета-каротины можно считать слабую полосу поглощения с максимумом  $v_{meop.} = 1585 \text{ см}^{-1}$ . Эта полоса образована синфазным валентным колебанием двойных СС связей в полиеновой цепи. В бета-каротине это колебание имеет нулевую ИК интенсивность в силу вышеописанного альтернативного запрета по симметрии, а в *альфе*-каротине оно становится заметным в спектре. Остальные ИК полосы поглощения обоих изомеров каротина довольно схожи между собой и поэтому не могут быть использованы в качестве аналитических.

Модельные ИК спектры *бета* и *альфа*-каротина в 15,15'- *цис* конфигурации показаны на рис.5. Как видно из рис.5. как и в случае с *транс* конфигурацией имеется определенное различие в ИК спектрах этих двух изомеров. Так же как и в случае с каротиноидами в *транс* конфигурации можно отметить несколько аналитических полос отличающих *альфа*-каротин от *бета*-каротина.



Рис. 5. Модельные ИК спектры *бета* и *альфа*-каротина в 15,15'- *ци*с конфигурации. Числами на рисунке показаны волновые числа максимумов полос поглощения которые можно использовать в качестве аналитических для отличия *альфа* и *бета*-изомера каротина.

В отличие от транс конфигурации где возможно использование шесть аналитических полос в 15,15'- *цис* изомерах мы предлагаем только три. Волновые числа этих трех полос показаны на рис.5. Как видно из сравнения рис.4 и рис.5 положения максимумов этих полос для 15,15'- *цис* конфигурации совпадает с положениями максимумов аналогичных полос в *транс* конфигурации. Эти полосы в спектрах *транс* и 15,15'- *цис* конфигурациях образованы практически одинаковыми по форме колебаниями, которые были обсуждены выше.

Модельные КР спектры *бета* и *альф*а-каротина в *транс* конфигурации показаны на рис. 6.



Рис. 6. Модельные КР спектры *бета* и *альфа*-каротина в *транс* конфигурации. Числами на рисунке показаны волновые числа максимумов основных КР полос.

Как видно из рис.6 основные КР полосы образованные скелетными колебаниями *альфа* и *бета*-каротина находятся в области 1000-1700 см<sup>-1</sup>. Спектры комбинационного рассеяния исследуемых каротиноидов гораздо более бедные по количеству проявляющихся полос, чем колебательные ИК спектры. В КР спектрах *альфа* и *бета*-каротина заметно проявляется всего десять значимых по интенсивности полос. Остановимся на их рассмотрении более подробно. Полосы  $v_{meop.} =1035$  см<sup>-1</sup> и  $v_{meop.} =1046$  см<sup>-1</sup> образованы согласно расчету деформационными маятниковыми колебаниями CH<sub>3</sub> групп полиеновой цепи. Следующие четыре полосы  $v_{meop.} =1207, 1235, 1264$  и 1316 см<sup>-1</sup> образованы плоскими (относительно плоскости проходящей через С-Н связи полиеновой цепи) деформационными колебаниями С-Н связей полиеновой цепи. Полоса  $v_{meop.} = 1035$  см<sup>-1</sup> образована согласно расчету деформационными ножничными колебания СН<sub>3</sub> групп полиеновой цепи. Последние три полосы  $v_{meop.} = 1581$ , 1646 и 1657 см<sup>-1</sup> образованы валентными колебаниями связей С-С полиеновой цепи.

Модельные КР спектры *бета* и *альфа*-каротина в цис конфигурации показаны на рис.7.



Рис. 7. Модельные КР спектры *бета* и *альфа*-каротина в 15,15'- *цис* конфигурации. Числами на рисунке показаны волновые числа максимумов основных КР полос.

Из рис 7 видно, что КР спектры 15,15'- *цис* конфигураций *альфа* и *бета*каротина также, как и для *тран*с конфигураций, практически не отличаются друг от друга. Это объясняется тем, что в спектрах комбинационного рассеяния *альфа* и *бета*-каротина в области 1000-1700 см<sup>-1</sup> проявляются только колебания полиеновой цепи, и не проявляются колебания кольцевых фрагментов в которых и находится структурное различие между *альфа* и *бета*-каротином.

Модельные КР спектры *бета*-каротина в *тран*с и 15,15'- *цис* конфигурации показаны на рис.8.



Рис.8. Модельные КР спектры *бета*-каротина в *транс* и 15,15'- *цис* конфигурации. Числами на рисунке показаны волновые числа максимумов КР полос предлагаемых в качестве аналитических.

Как видно из рис.8 спектры КР *бета*-каротина в *транс* и 15,15'- *цис* конфигурации в имеют ряд существенных отличий. Эти различия обусловлены изменениями в пространственной структуре полиеновой цепи. Во первых, у нескольких полос при изомеризации наблюдается значительное изменение интенсивности, во вторых, что более существенно, у *цис* изомера появились КР полосы  $v_{meop.} = 1087$  см<sup>-1</sup> и  $v_{meop.} = 1296$  см<sup>-1</sup>, которых нет в

*транс* конфигурации. Эти полосы согласно расчету образованы деформационными колебаниями С-Н связей локализованными в положении 15,15′ (см.рис.1а) и могут быть использованы в качестве аналитических для спектральной идентификации 15,15′- *цис* изомера каротина.

## Основные результаты работы

1. Показано, что для корректной интерпретации колебательных ИК спектров указанных соединений модель полиенового фрагмента оказывается недостаточной и необходим полный учет колебаний *β*–иононовых колец.

2. Большинство колебаний полностью *транс*–бета–каротина образуют квазивырожденные пары, которые сохраняются для его 15,15'-*цис* изомера.

3. Предположено, что метильные заместители в молекуле β–каротина выполняют защитную роль, экранируя неспаренный электрон от взаимодействия с окружением в возбужденном триплетном состоянии, возникающем в процессе тушения возбужденного триплетного состояния хлорофиллов в фотосинтезирующих белковых структурах.

4. Определены аналитические полосы в колебательных ИК и КР спектрах с помощью которых можно отличить *альфа*-каротин от *бета*-каротина, а также *транс* конфигурацию от 15,15'-*цис*.

## Список используемой литературы

1. А.А.Красновский. Журн. Всес. хим. о-ва, **31** (1986) 562—567

2. С.Л.Бондарев. Журн. прикл. спектр., 64 (1997) 5—19

3. C.Sterling. Acta Crystallogr., 17 (1964) 1224-1228

4. M.O.Senge, H.Hope, K.M.Smith. Z. Naturforsch., C47 (1992) 474-476

5. H.Hashimoto, Y.Sawahara, Y.Okada, K.Hattori, T.Inoue, R.Matsushima. Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) 1911—1918

6. S.Saito, M.Tasumi. J. Raman Spectr., 14 (1983) 310-321

- 7. M.C.Hutley, D.J.Jacobs. Chem. Phys. Lett., 6 (1970) 269-272
- 8. M.Tasumi, F.Inagaki, T.Miyazawa. Chem. Phys. Lett., 22 (1973) 515-518
- 9. H.Hayashi, S.Saito, M.Tasumi. J. Raman Spectr., 16 (1985) 27-31
- 10. L.Rimai, R.G.Kilpenen, D.Gill. J. Am. Chem. Soc., 50 (1970) 3824-3825
- 11. F.Inagaki, M.Tasumi, T.Miyazawa. J. Mol. Spectr., 50 (1974) 286-303
- 12. S.Sufra, G.Dellepiane, G.Masetti. J. Raman Spectr., 6 (1977) 267–272
- 13. S.Saito, M.Tasumi, C.H.Eugster. J. Raman Spectr., 14 (1983) 299-309
- 14. S.A.Lee, C.K.Chen, J.B.Page, C.J.Walker. J. Chem. Phys., 84 (1986) 2497-2502
- 15. Z.Z.Ho, R.C.Hanson, S.H.Lin. J. Phys. Chem., 89 (1985) 1014-1019
- 16. A.R.Mantini, M.P.Marzocchi, G.Smulevich. J. Chem. Phys., 91 (1989) 85-91