

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

Кафедра оптики и биофотоники

**Конформационный анализ молекулы D-ксилозы и интерпретация на его
основе колебательных спектров**

название темы выпускной квалификационной работы полужирным шрифтом

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 4 курса 4023 группы

направления 03.03.02 «Физика»

код и наименование направления

Института Физики

наименование института

Филатова Артема Сергеевича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

профессор, д. ф.-м. н.

должность, уч. ст., уч. зв.



личная подпись, дата

К. В. Березин

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

чл.-корр. РАН,

профессор, д. ф.-м. н.

должность, уч. ст., уч. зв.



личная подпись, дата

В. В. Тучин

инициалы, фамилия

Саратов 2025 год

Введение

Конформационный анализ является важным разделом стереохимии, который изучает конформации молекул, их взаимопревращения и зависимость физических и химических свойств от конформационных характеристик. Конформационный анализ вещества также позволяет произвести точную интерпретацию его колебательных спектров. Интерпретация спектров, в свою очередь, позволяет получить данные о конформационном составе вещества.

В данной работе исследуется водный раствор D-ксилозы. Водный раствор ксилозы может применяться в биофотонике в качестве иммерсионного агента при просветлении биотканей. Знание конформационного состава ксилозы в растворе необходимо для моделирования взаимодействия этого вещества со структурными компонентами биотканей. Например, для моделирования взаимодействия ксилозы с кожей необходимо строить комплексные соединения с белком коллагеном и рассчитывать энергию комплексообразования, которая зависит от исходной конформации агента.

На текущий момент опубликован ряд исследований конформационных и спектральных характеристик ксилозы, однако отсутствует детальное исследование конформационного состава молекулы в растворе. В связи с этим была поставлена цель произвести конформационный анализ и интерпретацию спектров комбинационного рассеяния (КР-спектров) и инфракрасных спектров (ИК-спектров) водного раствора D-ксилозы. Для достижения цели были поставлены следующие задачи: а) получить экспериментальные КР- и ИК-спектры водного раствора D-ксилозы; б) провести конформационный анализ D-ксилозы; в) построить теоретические КР- и ИК- спектры водного раствора D-ксилозы; г) произвести интерпретацию спектров на основе полученных в ходе работы данных.

Для получения экспериментальных спектров использовались спектрометр QE65000, ИК-Фурье спектрометра Frontier фирмы Perkin Elmer, персональный компьютер, образец D-ксилозы, дистиллированная вода, микропипетка.

Проведение конформационного анализа, построение теоретических спектров и их интерпретация осуществлялись на компьютере с использованием программ Gaussian 09, GaussView 6.0, MatrixConstruct, Origin 2018.

Работа содержит 10 разделов:

- 1) Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия);
- 2) Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия);
- 3) Структура и физико-химические свойства ксилозы;
- 4) Применение D-ксилозы;
- 5) Спектральные характеристики ксилозы;
- 6) Получение экспериментальных спектров;
- 7) Конформационный анализ
- 8) Получение теоретических спектров;
- 9) Интерпретация спектров;
- 10) Обсуждение результатов.

Раздел 9 включает в себя два подраздела:

- 9.1) Интерпретация КР-спектра;
- 9.2) Интерпретация ИК-спектра.

Работа также включает в себя два приложения:

Приложение А. Процентное содержание конформеров, отобранных для построения спектров, в пределах группы, к которым они относятся;

Приложение Б. Молекулярные модели конформеров, отобранных для построения спектров.

Основное содержание работы

Получение экспериментальных спектров. Экспериментальный КР-спектр 50% водного раствора D-ксилозы был получен с помощью спектрометра QE65000 со спектральным разрешением 10 см^{-1} . Эффективный спектральный диапазон прибора составляет от 400 до 1800 см^{-1} . Спектр изображён графически на рис. 1.

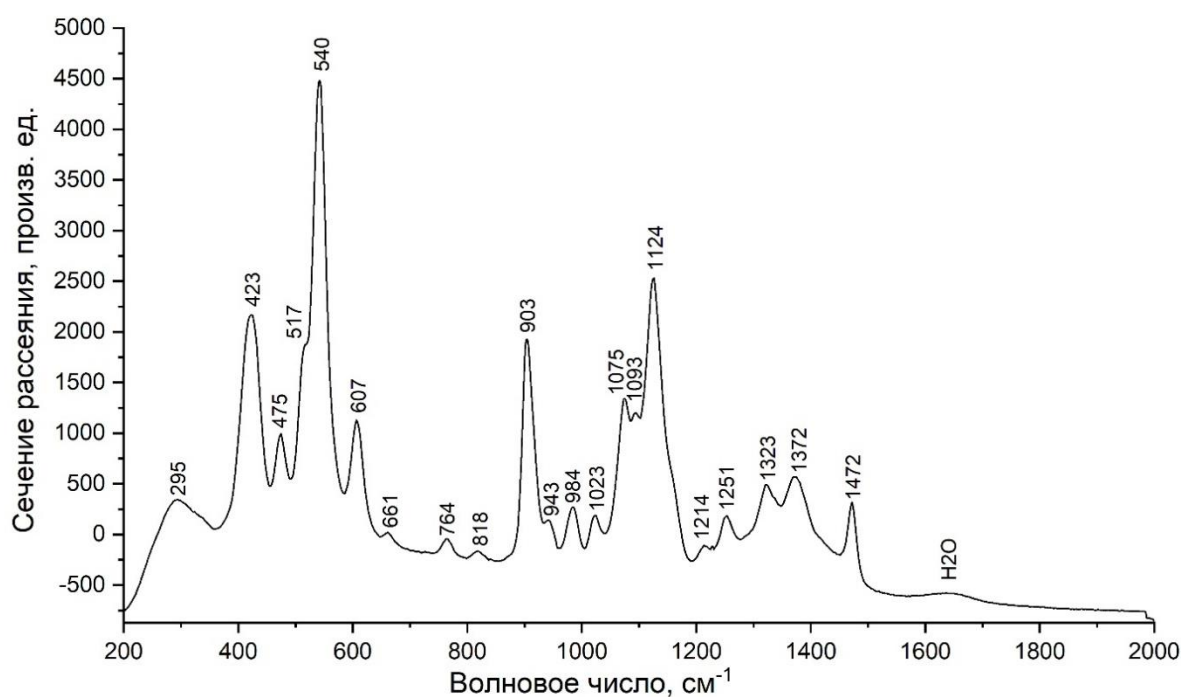


Рисунок 1 — Экспериментальный КР-спектр 50% водного раствора D-ксилозы; по горизонтальной оси отложены значения волновых чисел в см^{-1} , по вертикальной оси отложены значения интенсивности в относительных единицах; над каждой полосой спектра указано значение её волнового числа

С помощью ИК-Фурье спектрометра Frontier фирмы Perkin Elmer были получены экспериментальные ИК-спектры 50% водного раствора D-ксилозы и дистиллированной воды. Спектры были сняты на приставке НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) в диапазоне частот $4000\text{ см}^{-1} - 600\text{ см}^{-1}$. Для исследования был выбран диапазон от 600 до 2000 см^{-1} . Спектры изображены графически на рис. 2 и 3.

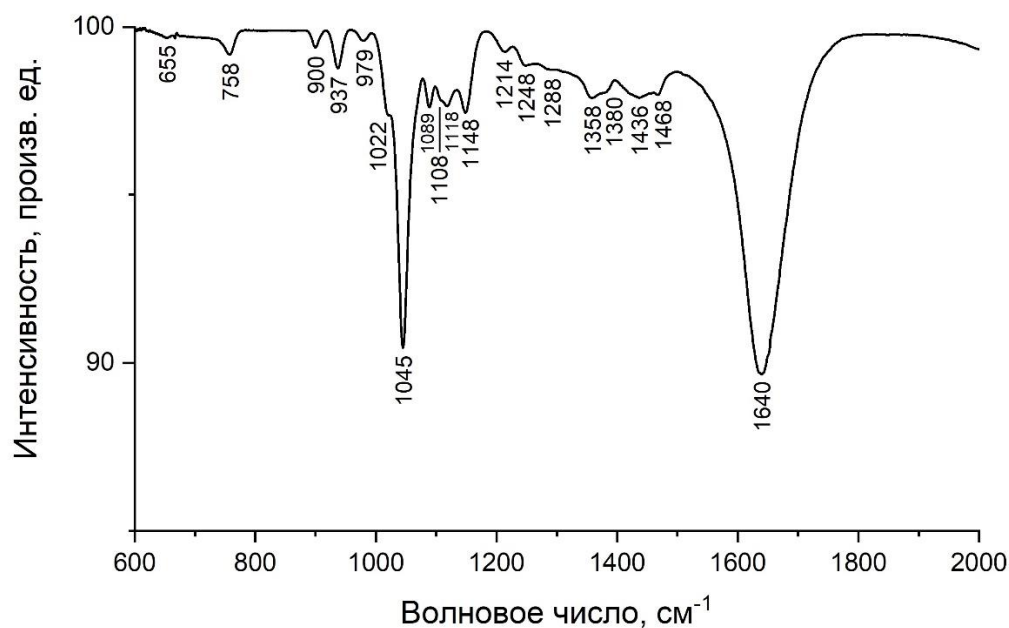


Рисунок 2 - Экспериментальный ИК-спектр 50% водного раствора D-ксилозы; по горизонтальной оси отложены значения волновых чисел в см^{-1} , по вертикальной оси отложены значения интенсивности в относительных единицах; над каждой полосой спектра указано значение её волнового числа

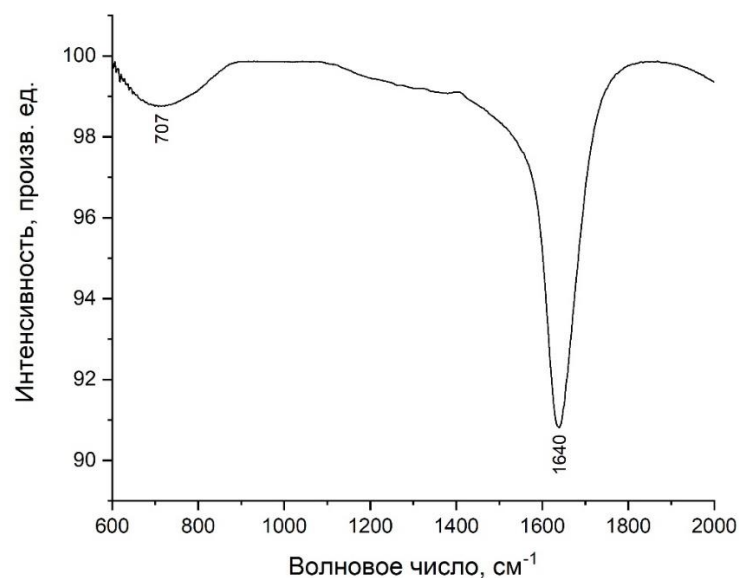


Рисунок 3 – Экспериментальный ИК-спектр дистиллированной воды; по горизонтальной оси отложены значения волновых чисел в см^{-1} , по вертикальной оси отложены значения интенсивности в относительных единицах; над каждой полосой спектра указано значение её волнового числа

Сопоставление графика ИК-спектра раствора ксилозы с графиком ИК-спектра дистиллированной воды показывает, что высокая по интенсивности полоса со значением волнового числа 1640 см^{-1} в спектре раствора появляется в результате колебаний молекул воды.

Конформационный анализ. Для того, чтобы произвести конформационный анализ и интерпретацию спектров ксилозы, потребовалось создать молекулярные модели её конформеров. Построение моделей производилось в программе GaussView 6.0. Для каждой построенной модели производился расчет колебательных спектров методом DFT на уровне B3LYP/6-311+g(d,p) в программе Gaussian-09. [1] В результате было построено 10 конформеров шестичленной (пиранозной) формы, 4 конформера пятичленной (фуранозной) формы и 10 конформеров открытой формы. Для каждого конформера был рассчитан КР- и ИК- спектр.

Относительная населённость конформеров в смеси, в соответствии со статьей [2], определялась по формуле:

$$\omega_i = \exp\left(-\frac{F_i}{RT}\right) / \sum_i^n \exp\left(-\frac{F_i}{RT}\right),$$

где F_i – разница полных энергий конформеров;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

Процентное содержание конформеров пиранозной, фуранозной и открытой формы определялись отдельно. По результатам расчётов для построения спектров было принято использовать только те конформеры, процентное содержание которых в растворе больше 1%. Таким образом, были отобраны все 10 конформеров пиранозной формы, все 4 конформера фуранозной формы и 4 конформера открытой формы.

Получение теоретических спектров. КР- и ИК- спектры каждого конформера были сохранены в виде таблиц, где каждому значению волнового числа соответствовала его интенсивность.

В программе [3] интенсивности КР-спектров (A_i) были пересчитаны в сечение рассеяния (I_i) по формуле:

$$I_i = \frac{f(\nu_0 - \nu_i)^4 A_i}{\nu_i \left[1 - e^{-\frac{h c \nu_i}{k T}} \right]},$$

где f – нормировочный множитель,

ν_0 – волновое число возбуждения,

ν_i – выбранное волновое число,

h – постоянная Планка

c – скорость света

k – постоянная Больцмана

T – температура.

Каждый столбец значений интенсивности умножался на соответствующий процент содержания, выраженный в долях единицы. Затем в каждой группе все столбцы суммировались, при этом в пиранозной группе отдельно суммировались альфа- и бета- формы. Таким образом были получены четыре столбца для альфа-пиранозной, бета-пиранозной, фуранозной и открытой формы.

На основе данных, взятых из научной литературы, было решено использовать следующие процентные соотношения для построения спектров: пиранозная форма – 98,5%; фуранозная форма – 1%; открытая форма – 0,5%. [4, 5] В ходе работы эти значения изменялись для согласования между теоретическими и экспериментальными спектрами. Также был рассчитан КР-спектр воды. Он суммировался с остальными столбцами при построении результирующего КР-спектра.

В результате были построены КР- и ИК- спектры водных растворов D-ксилозы, в которых присутствовали все полосы, соответствующие экспериментальным. Итоговые процентные соотношения составили 96,5% для пиранозной формы, 3% для фуранозной формы, 0,5% для открытой формы. На рис. 4 представлен результирующий теоретический КР-спектр, а ниже него спектры для каждой формы ксилозы (пиранозная, фуранозная и открытая) и для воды. На рис. 5 в аналогичной форме представлены графики ИК-спектров. Спектр воды, добавленный в ИК-спектр, взят из эксперимента, так как он был снят на приставке НПВО и в программном обеспечении нет возможности теоретически смоделировать такой спектр. Интенсивность спектра воды подобрана «на глаз» по экспериментальному спектру.

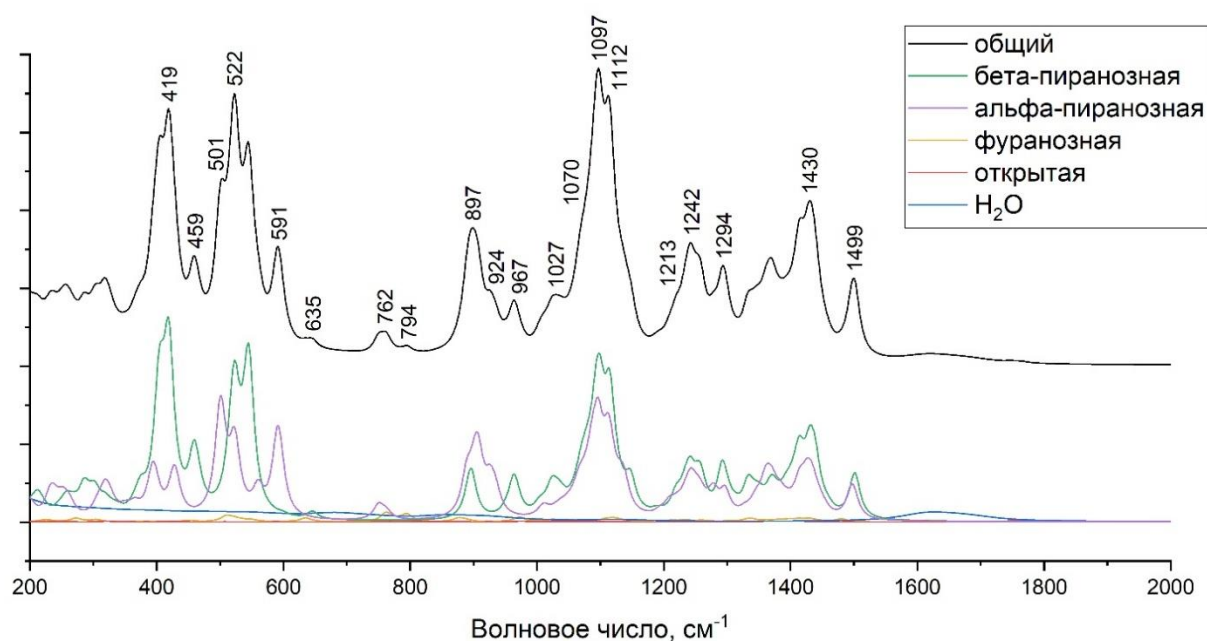


Рисунок 8 – теоретический КР-спектр D-ксилозы (в верхней части графика) с подписанными значениями волновых чисел тех полос, которые присутствуют на экспериментальном спектре; теоретические КР-спектры составляющих результирующий спектр: бета-пиранозной формы, альфа-пиранозной формы, фуранозной формы, открытой формы, воды.

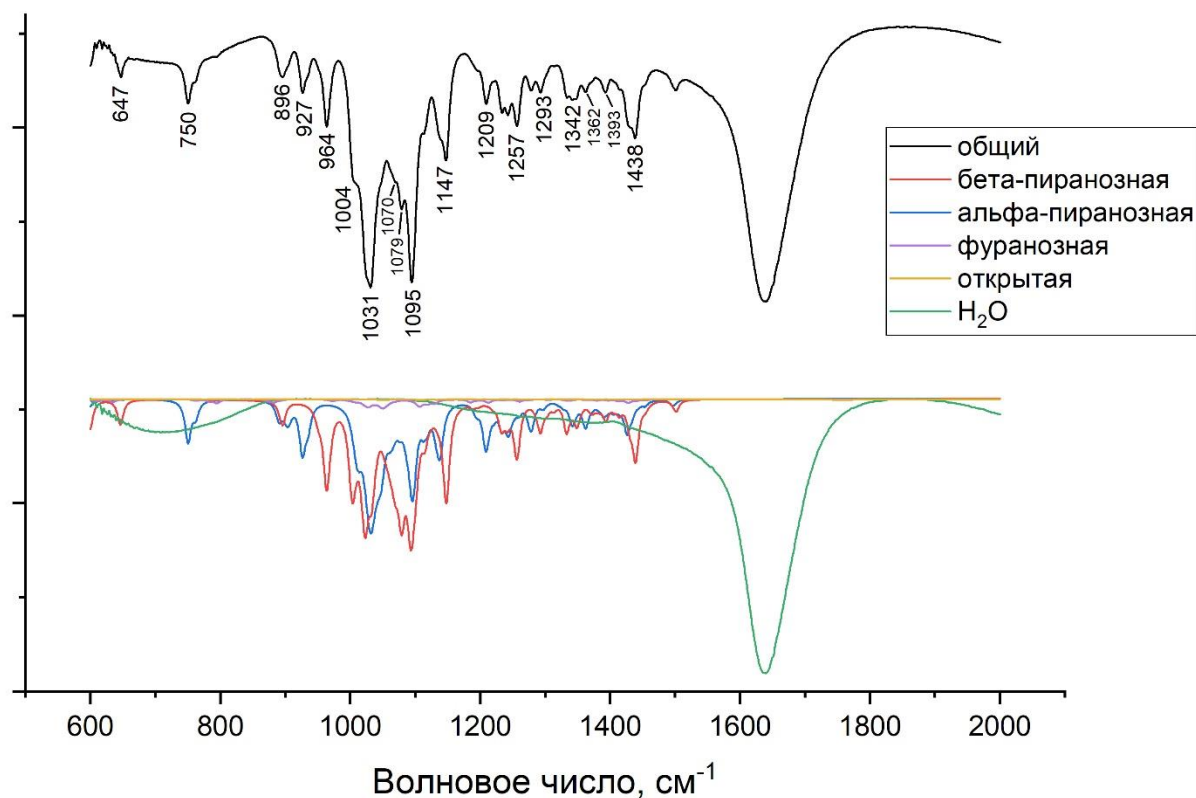


Рисунок 9 – теоретический ИК-спектр D-ксилозы (в верхней части графика) с подписанными значениями волновых чисел тех полос, которые присутствуют на экспериментальном спектре; теоретические ИК-спектры составляющих результирующий спектр: бета-пиранозной формы, альфа-пиранозной формы, фуранозной формы, открытой формы; экспериментальный ИК-спектр воды

Интерпретация спектров D-ксилозы. Интерпретация производилась с использованием программы GaussView 6.0 и текстовых файлов с данными, полученными в результате расчётов в программе Gaussian 09. В таблице 1 приведено соответствие волновых чисел в экспериментальном и теоретическом КР-спектрах, а также относительные интенсивности полос, которые соответствуют данным волновым числам. В последнем столбце приведена интерпретация для каждой полосы экспериментального спектра. Таблица 2 содержит аналогичные данные для ИК-спектров. Для обозначения колебаний в таблицах используется следующая система обозначений: Q – валентное

кольцевое колебание, ρ – валентное неколебательное колебание, γ – изменение колебательных углов, β – изменение неколебательных углов, κ – изменение двугранных углов. В скобках в графе «Интерпретация» указаны конформации, которые дают основной вклад в формирование полосы (a – альфа-пиранозная форма, b – бета-пиранозная форма, f – фуранозная форма).

Таблица 1 – Интерпретация КР-спектра D-ксилозы

№	$\nu_{эк.}$ (см^{-1})	$I_{эк.}$	$\nu_{теор.}$ (см^{-1})	$I_{теор.}$	Интерпретация
1	1472	низкая	1499	низкая	Ножничное CH_2 (a,b)
2	1372	низкая	1430	средняя	$\beta_{\text{COH}} + \beta_{\text{CH}} +$ всерное CH_2 (a,b)
3	1323	низкая	1294	средняя	Крутильное $\text{CH}_2 +$ $\beta_{\text{COH}} + \beta_{\text{CH}}$ (a,b)
4	1251	низкая	1242	средняя	$\beta_{\text{COH}} + \beta_{\text{CH}}$ (a,b)
5	1214	очень низкая	1213	очень низкая	$\beta_{\text{COH}} + \beta_{\text{CH}}$ (b)
6	1124	высокая	1112	очень высокая	$\rho_{\text{CO}} + \gamma_{\text{CCC}} +$ маятниковое CH_2 (a,b)
7	1093	средняя	1097	очень высокая	$\rho_{\text{CO}} + \beta_{\text{COH}} + Q_{\text{CC}}$ (a,b)
8	1075	средняя	1070	средняя	$Q_{\text{CC}} + Q_{\text{CO}} + \rho_{\text{CO}} +$ $\beta_{\text{COH}} + \beta_{\text{CH}}$ (a,b)
9	1023	низкая	1027	средняя	$\rho_{\text{CO}} + Q_{\text{CO}} + \beta_{\text{CH}}$ (b)
10	984	низкая	967	средняя	$Q_{\text{CO}} + \beta_{\text{COH}}$ (b)
11	943	низкая	924	средняя	Q_{CO} (a)
12	903	высокая	897	высокая	Маятниковое CH_2 (a,b)

Продолжение таблицы 1

13	818	очень низкая	794	низкая	$Q_{CC} + Q_{CO} (f)$
14	764	очень низкая	762	средняя	$Q_{CC} + q_{CC} + \gamma_{COC}$ (a,f)
15	661	очень низкая	635	низкая	$\beta_{CCO} + \gamma_{CCO} (b)$
16	607	средняя	591	средняя	Маятниковое CH_2 + $\beta_{CCO} (a)$
17	540	очень высокая	522	очень высокая	$\beta_{CON} + \kappa_{CCON} (a,b)$
18	517	высокая	501	высокая	$\beta_{CCO} + \kappa_{CCON} (a)$
19	475	средняя	459	средняя	$\kappa_{HCCO} +$ маятниковое CH_2 (b)
20	423	высокая	419	очень высокая	$\gamma_{CCC} + \gamma_{CCO} (a,b)$

Таблица 2 – Интерпретация ИК-спектра D-ксилозы

№	$\nu_{эк.}$ (cm^{-1})	$I_{эк.}$	$\nu_{теор.}$ (cm^{-1})	$I_{теор.}$	Интерпретация
1	1468	средняя	1438	средняя	$\beta_{CH} + \beta_{CON} (a,b)$
2	1436	средняя	1393	низкая	$\beta_{CH} + \beta_{CON} (a,b)$
3	1380	средняя	1362	низкая	$\beta_{CH} (a)$
4	1358	средняя	1342	низкая	$\beta_{CH} + \beta_{CON} (a,b)$
5	1288	низкая	1293	низкая	Крутильное $CH_2 +$ $\beta_{CON} + \beta_{CH} (b)$
6	1248	низкая	1257	средняя	$\beta_{CH} + \beta_{CON} (b)$
7	1214	низкая	1209	средняя	$\beta_{CON} + \beta_{CH} (a)$

Продолжение таблицы 2

8	1148	средняя	1147	высокая	$q_{CO} + Q_{CC} + \beta_{CON} (b)$
9	1118	средняя	1095	очень высокая	$q_{CO} + Q_{CC} + \beta_{CON} (a,b)$
10	1108	средняя	1079	высокая	$Q_{CO} + \text{маятниковое } CH_2 (b)$
11	1089	средняя	1070	высокая	$Q_{CC} + Q_{CO} + q_{CO} + \beta_{CON} + \beta_{CH} (b)$
12	1045	очень высокая	1031	очень высокая	$q_{CO} + Q_{CO} + \beta_{CH} (a,b)$
13	1022	средняя	1004	высокая	$q_{CO} + Q_{CC} + \beta_{CON} (a,b)$
14	979	очень низкая	964	средняя	$Q_{CO} + \beta_{CON} (b)$
15	937	низкая	927	средняя	$Q_{CO} \text{ синфазное } (a)$
16	900	низкая	896	низкая	$\text{Маятниковое } CH_2 + Q_{CC} (a,b)$
17	758	низкая	750	низкая	$\kappa_{CON} + \text{маятниковое } CH_2 + \kappa_{CO} (a)$
18	655	очень низкая	647	очень низкая	$\gamma_{CCO} + \gamma_{COC} (b)$

Обсуждение результатов. В ходе работы всем полосам, присутствующим на полученных экспериментальных графиках, было найдено соответствие на теоретических спектрах. Предсказанные значения интенсивности полос не всегда соответствуют экспериментальным. Это связано с потенциальным образованием водородных связей, которое не учитывается при теоретических расчётах.

Важным результатом стала возможность объяснения появления низкоинтенсивной полосы 818 см^{-1} в экспериментальном КР-спектре наличием фуранозной формы D-ксилозы, которая по имеющимся данным содержится в очень малом количестве. На рис. 10 можно увидеть, что полоса 794 см^{-1} образуется исключительно в результате наличия спектра фуранозной формы. Это демонстрирует высокую эффективность определения конформационного состава с помощью интерпретации колебательных спектров.

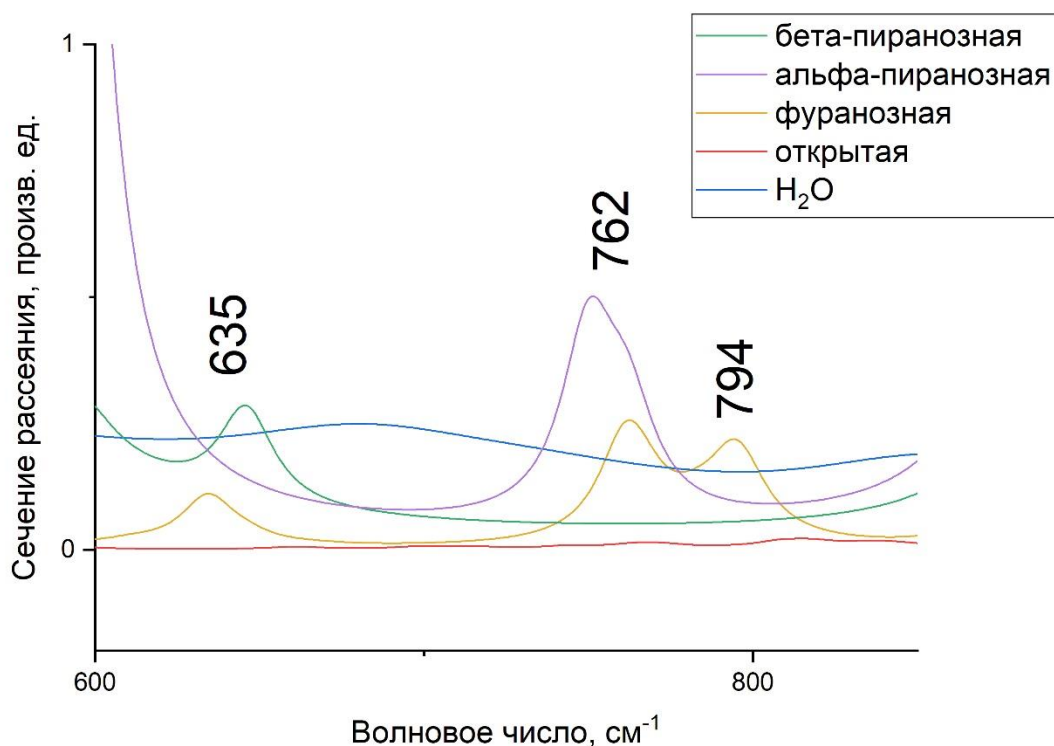


Рисунок 10 - теоретические КР-спектры составляющих результирующий спектр: бета-пиранозной формы, альфа-пиранозной формы, фуранозной формы, открытой формы, воды в диапазоне $600\text{-}850\text{ см}^{-1}$ с указанием волновых чисел образуемых ими полос

На рисунках 8, 9 также можно увидеть, что некоторые полосы спектра появляются исключительно в спектрах альфа-пиранозных либо бета-пиранозных форм. Спектры открытой формы ксилозы не оказали влияние на формирование полос в результирующих спектрах.

Заключение

В ходе работы были получены экспериментальные КР- и ИК- спектры водного раствора D-ксилозы; затем был проведен конформационный анализ D-ксилозы и были построены теоретические КР- и ИК- спектры. На основе полученных данных была произведена интерпретация колебательных спектров водного раствора D-ксилозы.

Было продемонстрировано хорошее соответствие между теоретическим и экспериментальным спектрами при заданных процентах содержания конформеров. В результате каждой полосе в экспериментальных спектрах была дана интерпретация, включающая в себя данные о том, какие конформации молекулы вносят вклад в формирование наблюдаемых полос.

Полученные результаты демонстрируют высокую эффективность определения конформационного состава с помощью интерпретации колебательных спектров и могут найти применение в различных областях, в частности в биофотонике при моделировании взаимодействия ксилозы со структурными компонентами биотканей, которое позволит установить связь между эффективностью оптического просветления и теоретическими параметрами ксилозы.

Список использованных источников

1 Gaussian 09, Revision D.01 / M. J. Frisch [et. al.] // Gaussian, Inc., Wallingford C. – 2014.

2 Расчетные методы конформационного анализа углеводов / А. Г. Гербст [и др.] // Биоорганическая химия. – 2007. – Том 33. – № 1. – С. 28-43.

3 Файфель, А. Б. Программа для моделирования и визуализации колебательных ИК и КР спектров по данным квантовомеханических расчетов / А. Б. Файфель, К. В. Березин, В. В. Нечаев // Проблемы оптической физики. Материалы 6-ой Международной молодежной научной школы по оптике, лазерной физике и биофизике. – Изд. ГосУНЦ. “Колледж”. – 2003. – С. 74-76.

4 Crystallization Behavior and Crystallographic Properties of dl-Arabinose and dl-Xylose / B. Tyson [et. al.] // Diastereomer Sugars. Crystal Growth & Design. – 2022. – Vol. 22. – № 2. – P. 1371-1383.

5 Angyal, S. J. The Composition of Reducing Sugars in Solution / S. J. Angyal // Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry. – 1984. – Vol. 42. – P. 15–68.

