



УДК 543.054:547.466

Моделирование полимеров с молекулярными отпечатками пальмитиновой и олеиновой кислот на основе полиамидокислоты

Као Ньят Линь, Зяблов А.Н., Дуванова О.В.,
Селеменев В.Ф., Фалалеев А.В.

ФГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 11.05.2015 г.

В работе проведены расчеты комплексов жирных кислот с функциональным мономером полимера, используемого в молекулярном импринтинге, методом теории функционала плотности на уровне B3LYP/6-31G (d,p) в пакете программ Gaussian 03. По полученным данным определены энергии взаимодействия, заряды атомов и структурные параметры комплексов мономера с изолированными и сольватированными молекулами спирта жирными кислотами.

Ключевые слова: полимеры с молекулярными отпечатками, водородная связь, пальмитиновая кислота, олеиновая кислота, элаидиновая кислота, квантовая химия

Modeling of palmitic and oleic acids imprinted polymers based on polyamidoacid

Cao Nhat Linh, Zyablov A. N., Duvanova O.V.,
Semennev V.F., Falaleev A.V.

Voronezh State University, Voronezh

The determination of conformational peculiarities of molecularly imprinted polymers is one of the important problems. In this connection, the aim of this article was to evaluate the electron and energetic properties of fatty acid complexes with functional monomers of polymer, which is used in molecular imprinting.

The objects of the study were fatty acids: palmitic acid, oleic acid, elaidic acid, and polymer: polyamidoacid. Calculations of the complexes fatty acid - polyamidoacid have been performed using Gaussian 03 at B3LYP/6-31(d,p) level. Interaction energies, atomic charges, structural parameters have been determined as a result of modeling complexes of polymer with isolate and solvated by alcohol fatty acids. The peculiarities of the formation of bonds in prepolymerization complexes fatty acid - polyamidoacid were determined. The results were applied for explaining conformational peculiarities of the complexes in synthesis of molecularly imprinted polymer. These results showed that the complexes of polymer with solvated by alcohol fatty acids have lower interaction energies with the formation of H-bond.

Keywords: molecularly imprinted polymers, hydrogen bond, palmitic acid, oleic acid, elaidic acid, quantum chemistry

Введение

Синтез полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) в настоящее время является одним из перспективных направлений. Это связано с рядом достоинств, которыми они обладают: крайне высокая стабильность, простота получения, сопоставимые с природными рецепторами аффинность и селективность.

Полимеры с молекулярными отпечатками имеют в своей структуре трехмерные полости структурно комплементарные молекулам вещества, которые использовались в качестве темплата при синтезе полимера [1]. Они обладают высокой селективностью к молекулярным структурам с ионов до биологических макромолекул. Хотя полимеры с молекулярными отпечатками широко применяются, но сущность взаимодействия между темплатом и полимером на поверхности пока остается сложной задачей [2, 3]. Поэтому одной из важных задач синтеза импринтированных полимеров является изучение процессов, происходящих на границе полимер – темплат.

Целью данной работы является изучение процесса взаимодействия полимер – жирная кислота при образовании полимера с молекулярными отпечатками. Для этого был проведен квантово-химический расчет стабильности, электронной структуры системы полиамидокислота (ПАК) – жирная кислота.

Эксперимент

Моделирование комплексов жирных кислот с функциональным мономером проводили, используя метод теории функциональной плотности с гибридным функционалом B3LYP в базисе 6-31G (d, p) в программе Gaussian 03 [4].

Учет ошибки базисного набора (BSSE) был выполнен, используя метод теории функционала плотности на уровне B3LYP/6-31G (d, p). Все атомы рассматривались, как точечные заряды. Сначала рассчитывали энергию составных частей полиамидокислоты в поле зарядов атомов жирной кислоты, затем энергию жирной кислоты при воздействии на нее поля, создаваемого зарядами атомов выбранных фрагментов полиамидокислоты. Рассчитанные таким образом энергии составных частей системы сравнивали с энергиями комплексов [5, 6].

В качестве прекурсоров при синтезе полимеров с молекулярными отпечатками может быть использована полиамидокислота – диангидрид 1,2,4,5-бензол-тетракарбоновой кислоты и ди(4-амино-) фенилового эфира.

Полимеры на основе полиамидокислоты обладают высокой термостойкостью при длительном температурном воздействии, высокой химической стойкостью при контакте с агрессивными средами и другими специфичными свойствами [7, 8].

Шаблонами (темплатами) при синтезе полимеров с молекулярными отпечатками могут выступать различные органические вещества. Одними из актуальных являются жирные кислоты – важные составляющие многих продуктов питания человека (растительные масла, жиры, жировые продукты) [9-11]. Поэтому в качестве объектов исследования были выбраны: олеиновая (Oleic), пальмитиновая (Palmitic) и элаидиновая (Elaidic) кислоты.

Обсуждение результатов

В работе оптимизированы структуры прекурсоров при синтезе полимеров с молекулярными отпечатками на основе полиамидокислоты, а также их комплексы:

полиамидокислота – олеиновая кислота; полиамидокислота – этанол – олеиновая кислота; полиамидокислота – элаидиновая кислота; полиамидокислота – этанол – элаидиновая кислота; полиамидокислота – пальмитиновая кислота; полиамидокислота – этанол – пальмитиновая кислота. Примеры оптимизированных структур представлены на рисунках 1–3.

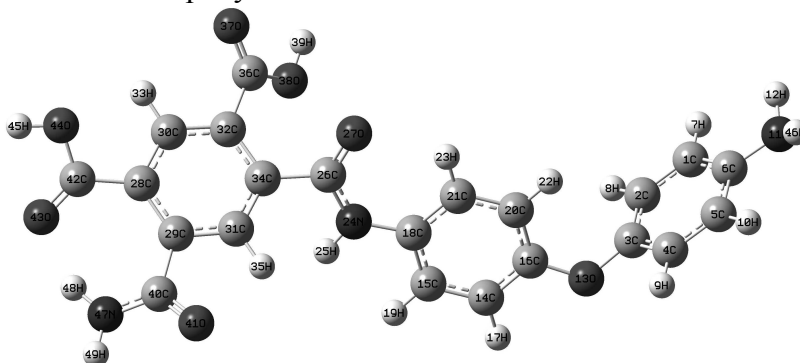


Рис. 1. Оптимизированная структура функционального мономера полиамидокислоты

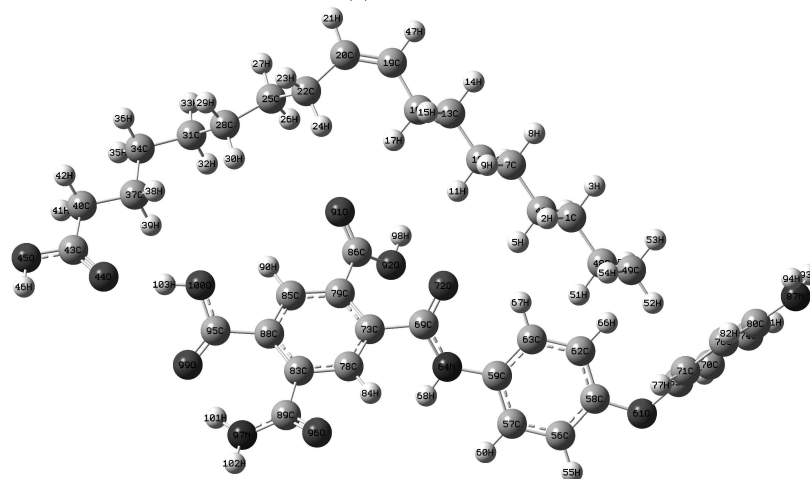


Рис. 2. Оптимизированная структура мономера полиамидокислоты с олеиновой кислотой

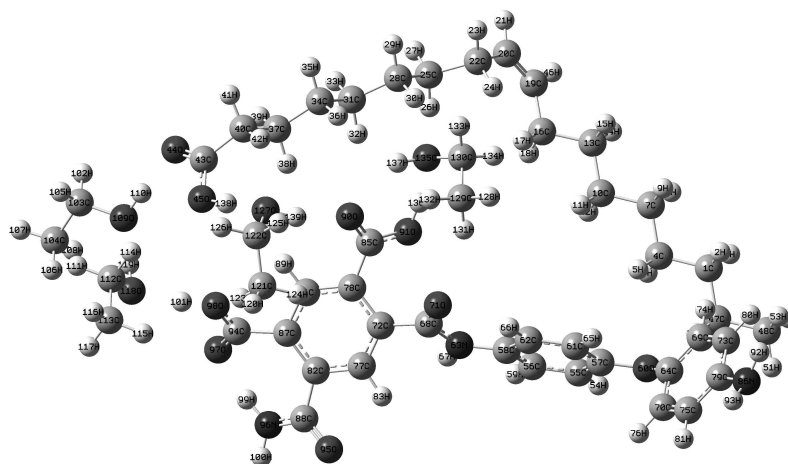


Рис. 3. Оптимизированная структура мономера полиамидокислоты с олеиновой кислотой и молекулами спирта

На основании рассчитанных энергий взаимодействия можно оценивать стабильность оптимизированных структур. Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Энергия взаимодействия комплексов мономера полиамидокислоты (ПАК) с изолированными и сольватированными спиртом кислотами

Оптимизированная структура	ПАК–Oleic	ПАК–этанол–Oleic	ПАК–Elaidic	ПАК–этанол–Elaidic	ПАК–Palmitic	ПАК–этанол–Palmitic
Энергия взаимодействия (-ΔE кДж/моль)	49.89	291.49	55.15	291.49	52.52	301.99

В таблицах 2-4 представлены геометрические параметры оптимизированных комплексов. Из данных видно, что длины связей остова функционального мономера полиамидокислоты практически не меняются, хотя наблюдается удлинение O–H связей в карбоксильной группе, что свидетельствует об участии данных связей в межмолекулярных взаимодействиях.

Таблица 2. Некоторые межатомные расстояния в оптимизированных комплексах функционального мономера полиамидокислоты с олеиновой кислотой: (а) без молекул спирта; (б) с молекулами спирта

Группы атомов	Расстояния, нм (а)	Группы атомов	Расстояния, нм (б)
C ₆₉ -N ₆₄	0.1368	C ₆₈ -N ₆₃	0.1368
C ₈₉ -N ₉₇	0.1348	C ₈₈ -N ₉₆	0.1347
C ₈₀ -N ₈₇	0.1398	C ₇₉ -N ₈₆	0.1398
O ₄₄ -H ₁₀₃	0.1719	O ₁₃₅ -H ₁₃₆	0.1651
O ₄₅ -H ₁₀₃	0.3933	O ₉₀ -H ₁₃₇	0.2170
O ₄₄ -O ₁₀₀	0.2707	O ₉₀ -H ₁₃₉	0.1785
O ₄₅ -H ₄₆	0.0973	O ₁₂₇ -H ₁₃₈	0.1631
O ₉₂ -H ₉₈	0.0972	O ₄₄ -H ₁₁₀	0.1750
N ₈₇ -H ₉₄	0.1011	O ₁₁₈ -H ₁₀₁	0.1523

Таблица 3. Некоторые межатомные расстояния в оптимизированных комплексах функционального мономера полиамидокислоты с элаидиновой кислотой: (а) без молекул спирта; (б) с молекулами спирта

Группы атомов	Расстояния, нм (а)	Группы атомов	Расстояния, нм (б)
C ₆₉ -N ₆₄	0.1371	C ₆₅ -N ₆₀	0.1368
C ₈₉ -N ₉₇	0.1349	C ₈₅ -N ₉₃	0.1348
C ₈₀ -N ₈₇	0.1398	C ₇₆ -N ₈₃	0.1398
O ₄₄ -H ₁₀₃	0.1800	O ₁₃₂ -H ₁₃₃	0.1655
O ₄₅ -H ₁₀₃	0.4015	O ₈₇ -H ₁₃₄	0.2110
O ₄₄ -O ₁₀₀	0.2776	O ₈₇ -H ₁₃₆	0.1828
O ₄₅ -H ₄₆	0.0973	O ₁₂₄ -H ₁₃₅	0.1639
O ₉₂ -H ₉₈	0.0977	O ₄₂ -H ₁₀₇	0.1794
N ₈₇ -H ₉₄	0.1011	O ₁₁₅ -H ₉₈	0.1497

Таблица 4. Некоторые межатомные расстояния в оптимизированных комплексах функционального мономера полиамидокислоты с пальмитиновой кислотой: (а) без молекул спирта; (б) с молекулами спирта

Группы атомов	Расстояния, нм (а)	Группы атомов	Расстояния, нм (б)
C ₇₇ -N ₇₅	0.1368	C ₆₁ -N ₅₆	0.1368
C ₈₇ -N ₉₃	0.1349	C ₈₁ -N ₈₉	0.1347
C ₅₃ -N ₅₂	0.1398	C ₇₂ -N ₇₉	0.1398
O ₄₄ -H ₉₉	0.1719	O ₁₂₈ -H ₁₂₉	0.1653
O ₄₅ -H ₉₉	0.3824	O ₈₃ -H ₁₃₀	0.2180
O ₄₄ -O ₉₆	0.2681	O ₈₃ -H ₁₃₂	0.1794
O ₄₅ -H ₄₆	0.0973	O ₁₂₀ -H ₁₃₁	0.1631
O ₉₀ -H ₉₄	0.0972	O ₄₄ -H ₁₀₃	0.1749
N ₅₂ -H ₅₄	0.1011	O ₁₁₁ -H ₉₄	0.1521

При анализе использовался следующий критерий наличия водородной связи: расстояние между ближайшими взаимодействующими атомами кислорода не должно быть меньше 0.350 нм, длина водородной связи определялась как минимальное расстояние между О и Н из всех возможных молекулярных расстояний [12].

По полученным данным установлено, что в комплексах мономер ПАК – жирная кислота молекула жирной кислоты образует водородные связи с карбонильной группой мономера. В комплексах мономер ПАК – этанол – жирная кислота длины водородных связей между карбонильной группой мономера и молекулами спирта меньше, чем длины водородных связей в комплексах мономер – жирная кислота.

Для понимания природы распознавания в процессе молекулярного импринтинга, исследуя определяющие взаимодействия для селективного образования связей на молекулярном уровне, использовали распределение зарядов Малликена [13]. Значения зарядов Малликена для атомов кислорода меньше - 0.55 и для атомов водорода больше 0.33, что указывает на образование водородной связи между этими соседними атомами [14].

В таблице 5 представлены рассчитанные заряды Малликена для оптимизированных структур. Видно, что при переходе от комплексов мономер ПАК – жирная кислота к комплексам мономер ПАК – этанол – жирная кислота заряды кислорода уменьшаются и заряды водорода увеличиваются. Наблюдается также уменьшение зарядов на атомах кислорода молекул спирта, что свидетельствует о большой поляризации связей и большей устойчивости комплексов мономер – этанол – жирная кислота.

Таблица 5. Заряды Малликена для оптимизированных структур

Атом	b*	Атом	c*	Атом	d*	Атом	e*	Атом	f*	Атом	g*
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C ₆₉	0.574	C ₆₈	0.572	C ₆₉	0.574	C ₆₅	0.579	C ₇₇	0.574	C ₆₁	0.575
C ₈₉	0.537	C ₈₈	0.537	C ₈₉	0.538	C ₈₅	0.540	C ₈₇	0.538	C ₈₁	0.538
C ₈₀	0.282	C ₇₉	0.284	C ₈₀	0.285	C ₇₆	0.288	C ₅₃	0.284	C ₇₂	0.282
H ₄₆	0.333	H ₁₀₁	0.405	H ₄₆	0.332	H ₉₈	0.407	H ₄₆	0.332	H ₉₄	0.405
N ₉₇	-0.626	N ₉₆	-0.625	N ₉₇	-0.628	N ₉₃	-0.629	N ₉₃	-0.626	N ₈₉	-0.626

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
O ₉₉	-0.500	O ₉₀	-0.552	O ₉₉	-0.500	O ₈₇	-0.550	O ₉₅	-0.497	O ₈₃	-0.549
N ₆₄	-0.629	N ₆₃	-0.627	N ₆₄	-0.633	N ₆₀	-0.633	N ₇₅	-0.629	N ₅₆	-0.630
O ₁₀₀	-0.509	O ₉₇	-0.499	O ₁₀₀	-0.499	O ₉₄	-0.506	O ₉₆	-0.509	O ₉₀	-0.499
N ₈₇	-0.658	N ₈₆	-0.658	N ₈₇	-0.659	N ₈₃	-0.659	N ₅₂	0.658	N ₇₉	-0.658
H ₁₀₃	0.381	O ₉₈	-0.527	H ₁₀₃	0.372	O ₉₅	-0.522	H ₉₉	0.372	O ₉₁	-0.526
O ₄₄	-0.494	H ₁₃₆	0.371	O ₄₄	-0.492	H ₁₃₃	0.368	O ₄₄	-0.496	H ₁₂₉	0.371
O ₄₅	-0.469	O ₁₃₅	-0.561	O ₄₅	-0.473	O ₁₃₂	-0.565	O ₄₅	-0.458	O ₁₂₈	-0.564
H ₉₈	0.331	H ₁₃₇	0.337	H ₉₈	0.330	H ₁₃₄	0.335	H ₉₄	0.330	H ₁₃₀	0.336
		O ₄₄	-0.507			O ₄₂	-0.499			O ₄₄	-0.505
		H ₁₁₀	0.358			H ₁₀₇	0.353			H ₁₀₃	0.358
		O ₁₁₈	-0.603			O ₁₁₅	-0.610			O ₁₁₁	-0.603
		H ₁₃₈	0.391			H ₁₃₅	0.388			H ₁₃₁	0.389
		O ₁₂₇	-0.603			O ₁₂₄	-0.604			O ₁₂₀	-0.603
		H ₁₃₉	0.362			H ₁₃₆	0.358			H ₁₃₂	0.362

*(а) Оптимизированная структура мономера ПАК – олеиновая кислота; (б) Оптимизированная структура мономера ПАК – этанол – олеиновая кислота; (с) Оптимизированная структура мономера ПАК – элаидиновая кислота; (д) Оптимизированная структура мономера ПАК – этанол – элаидиновая кислота; (е) Оптимизированная структура мономера ПАК – пальмитиновая кислота; (ф) Оптимизированная структура мономера ПАК – этанол – пальмитиновая кислота

Заключение

Таким образом, в работе были оптимизированы структуры жирная кислота–полимер на основе полиамидокислоты, получены структурные и электронные характеристики систем, а также энергия взаимодействия систем. По рассчитанным данным установлено, что комплексы функциональный мономер ПАК–этанол–жирная кислота имеют меньшую энергию взаимодействия, что свидетельствует об образовании водородных связей.

Результаты получены в рамках выполнения работ по Постановлению Правительства РФ № 218 договор N 02.G25.31.0007 при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации

Список литературы

1. Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 10. С. 998-1017.
2. Hongyuan Yan, Kyung Ho Row // Int. J. Mol. Sci. 2006. Vol. 7. No. 5. pp. 155-178.
3. Ian A. Nicholls. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. Vol. 52. No. 39. pp. 13900-13909.
4. Frisch M.J. et.al. Gaussian – 03, Revision B02, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA 2003.
5. Зяблов А.Н. Мишина А.А., Жиброва Ю.А., Селеменев В.Ф. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 6. С. 1002-1007.
6. Мишина А.А., Зяблов А.Н., Селеменев В.Ф. // Журнал Известия вузов. Серия: химия и химическая технология. 2010. Т. 53. Вып. 4. С. 20-24.

7. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983, 328 с.
8. Зяблов А.Н. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 1. С. 172-175.
9. Володина Л.В., Дуванова О.В., Зяблов А.Н. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 1. С. 111-120.
10. Кривоносова И.А., Дуванова О.В., Зяблов А.Н., Фалалеев А.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 6. С. 996-1001.
11. Дуванова О.В., Дашина А.И., Зяблов А.Н. и др. // Вестник Воронежского государственного аграрного университета. 2014. Вып. 3(42). С. 147–157.
12. Атамась А.А., Атамась Н.А., Булавин Л.А. // Журнал физической химии. 2004. Т. 78. № 6. С. 1062-1067.
13. Dong C., Guo Z., Qi J. // *Analitica Chimica Acta*. 2009. Vol. 647. No. 1. pp. 117-124.
14. Chao Y., Ninghai S., Shi W. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2007. Vol. 81. No. 12. pp. 2198-2204.

References

1. Lisichkin G.V., Krutyakov Yu.A., *Uspekhi khimii*, 2006, Vol. 75, No. 10, pp. 998-1016.
2. Hongyuan Yan, Kyung Ho Row, *Int. J. Mol. Sci.*, 2006, Vol. 7, No 5, pp. 155-178. DOI: 10.3390/i7050155. Available at: <http://www.mdpi.com/1422-0067/7/5/155> (accessed 11.05.2015).
3. Ian A. Nicholls., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, Vol. 52, No 39, pp. 13900-13909. DOI: 10.1021/ie3033119. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie3033119> (accessed 11.05.2015).
4. Frisch M.J. et.al., Gaussian-03, Revision B02, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA 2003.
5. Zyablov A.N., Mishina A.A., Zhibrova Yu.A., Selemenev V.F., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, Vol. 8, No 6, pp. 1002-1007.
6. Mishina A.A., Zyablov A.N., Selemenev V.F., *J. Izvestiya vuzov. Series: chemistry and chemical technologies*, 2010, Vol. 53, No 4, pp. 20-24.
7. Bessonov M.I., Koton M.M., Kudryavtsev V.V., Laius L.A. *Poliimidy - klass termostoikikh polimerov*. Leningrad: Nauka Publ., 1983, 328 p.
8. Zyablov A.N., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, Vol. 8, No 1, pp.172-175.
9. Volodina L.V., Duванова O.V., Zyablov A.N. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 1, pp. 111-120.
10. Krivonosova I.A., Duванова O.V., Zyablov A. N., Falaleev A.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 6, pp. 996-1001.
11. Duванова O.V., Dashina A.I., Zyablov A.N., et al., *Vestnik Voronezh State Agricultural University*, 2014, No 3(42), pp. 147-157.
12. Atamas' A.A., Atamas' H.A., Bulavin L.A., *Rus. J. Phys. Chem*, 2004, Vol. 78, No 6, pp. 1062-1067.
13. Dong C., Guo Z., Qi J., *Analitica Chimica Acta*, 2009, Vol. 647, No 1, pp. 117-124. DOI: 10.1016/j.aca.2009.05.040. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267009007284> (accessed 11.05.2015).
14. Chao Y., Ninghai S., Shi W., *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2007, Vol. 81, No 12, pp. 2198-2204. DOI: 10.1134/S0036024407120138. Available at: <http://link.springer.com/article/10.1134%2FS0036024407120138> (accessed 11.05.2015).

Као Ньят Линь – студент кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж

Дуванова Ольга Васильевна – ведущий инженер кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж

Cao Nhat Linh - student department of analytical chemistry, Voronezh State University; Voronezh

Duванова Olga V. - lead engineer, department of analytical chemistry, Voronezh State University; Voronezh, e-mail: duвановаov@mail.ru

Зяблов Александр Николаевич – к.х.н.,
доцент кафедры аналитической химии ВГУ;
Воронеж

Селеменов Владимир Федорович – д.х.н.,
профессор кафедры аналитической химии,
химический факультет, Воронеж, тел. (4732)
208362

Фалалеев Александр Владимирович –
к.х.н., старший научный сотрудник
Воронежского государственного университета,
Воронеж

Zyablov Alexander N. – assistant professor
Chair of Analytical Chemistry Voronezh State
University; Voronezh

Selemenev Vladimir V. – doctor of science,
professor, head of Department of analytical
chemistry, chemical faculty, Voronezh State
University, Voronezh

Falaleev Alexander V. - Ph. D., Senior
Researcher, Voronezh State University, Voronezh