



УДК 539.196.3:535.34:547.426.1:422.22-31

© 2008

Е. Н. Животова, Е. В. Духопельников

Оценка количества воды, связанной с оксиэтилированными производными глицерина

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А. Н. Довбней)

Hydration number of molecules of oxyethylated glycerol (OEG) of polymerization degree $n = 5, 25, \text{ and } 30$ has been determined by infrared spectroscopy. According to the experimental results, an $OEG_{n=5}$ molecule is able to bind about 20 water molecules, an $OEG_{n=25}$ molecule is able to bind about 75 water molecules, and an $OEG_{n=30}$ molecule is able to bind about 90 water molecules. Tendency of OEG molecules to form hydrogen bonds with water molecules can explain the sufficiently high cryoprotective activity of these compounds.

Водные растворы оксиэтилированных производных глицерина (ОЭГ) различной степени полимеризации в последнее время используются в качестве компонентов криозащитных сред для низкотемпературной консервации биологических объектов [1–4]. Одним из критериев эффективности криопротектора (вещества, снижающего повреждения биологических объектов во время охлаждения и нагрева) является его способность препятствовать формированию льда, образование которого рассматривается как один из основных факторов, вызывающих повреждение клеток [5]. Очевидно, что наличие полярных групп в молекуле криопротектора, способных формировать водородные связи с водой, препятствует формированию кристаллической решетки льда в растворе, содержащем криопротектор, и тем самым увеличивает его эффективность по данному критерию.

Образование водородной связи вызывает изменение ряда свойств веществ. Одним из чаще всего наблюдаемых эффектов является смещение частоты в ИК-спектре исследуемого соединения вследствие изменения в электронном строении и расположении атомов вблизи донорных групп. При образовании водородной связи полосы валентных колебаний смещаются в сторону низких частот. В связи с этим ИК-спектроскопия является распространенным методом исследования водородной связи и установления факта ее формирования [6].

Цель настоящей работы — определение числа гидратации оксиэтилированного глицерина со степенью полимеризации $n = 5, 25$ и 30 ($OЭГ_{n=5}$, $OЭГ_{n=25}$ и $OЭГ_{n=30}$) методом ИК-спектроскопии.

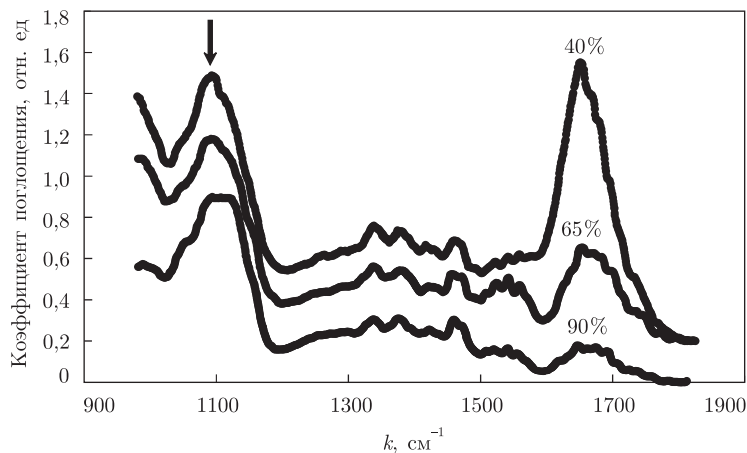
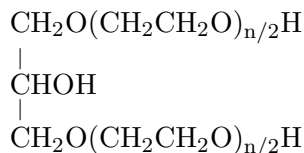


Рис. 1. ИК-спектры водных растворов ОЭГ_{n=5} различных концентраций, % (масс.). Стрелкой отмечено волновое число k валентного антисимметричного колебания $-C-O-C-$ групп ОЭГ_{n=5} (1100 см^{-1})

Материалы и методы. Оксипропанолы различной степени полимеризации были синтезированы в Институте проблем криобиологии и криомедицины НАН Украины в отделе криопротекторов по методике, описанной в работах [7, 8]. Ниже приведена структурная формула ОЭГ со степенью полимеризации n :



Для проведения ИК-спектроскопических исследований водные растворы ОЭГ_{n=5}, ОЭГ_{n=25} и ОЭГ_{n=30} готовили на бидистиллированной воде методом взвешивания. Концентрацию выражали в массовых процентах. Исследования проводили в диапазоне концентраций ОЭГ 30–100% с шагом 5%.

Отношение числа молекул воды $N_{\text{H}_2\text{O}}$ к числу молекул ОЭГ $N_{\text{ОЭГ}}$ рассчитывали по следующей формуле:

$$\frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{ОЭГ}}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}M_{\text{ОЭГ}}}{m_{\text{ОЭГ}}M_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где $m_{\text{H}_2\text{O}}$ — масса воды в растворе; $m_{\text{ОЭГ}}$ — масса ОЭГ в растворе; $M_{\text{H}_2\text{O}}$ — молекулярная масса воды; $M_{\text{ОЭГ}}$ — средняя молекулярная масса ОЭГ (при степени полимеризации $n = 5$ $M_{\text{ОЭГ}} = 312$ а. е. м.; при $n = 25$ $M_{\text{ОЭГ}} = 1192$ а. е. м.; при $n = 30$ $M_{\text{ОЭГ}} = 1412$ а. е. м.).

Исследования выполняли на спектрофотометре UR-20 (ГДР, Carl Zeiss). Для получения ИК-спектров слой раствора толщиной около 30 мкм помещали между двумя флюоритовыми пластинами. Погрешность измерений составляла $\pm 1\text{ см}^{-1}$. Для проведения квантово-химических расчетов оптимизированной геометрии и зарядов по методу Коллмана [9] была использована программа GAMESS [10] (версия от 20 июня 2002 (R2)).

Результаты и обсуждение. В результате эксперимента были получены ИК-спектры водных растворов ОЭГ_{n=5}, ОЭГ_{n=25} и ОЭГ_{n=30} в диапазоне концентраций 30–100%. На рис. 1 в качестве примера представлены некоторые ИК-спектры растворов ОЭГ_{n=5}.

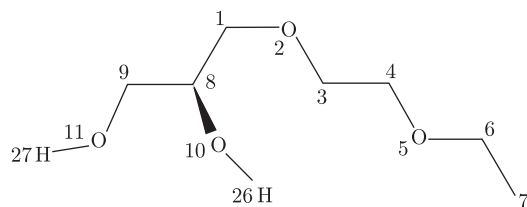


Рис. 2. Фрагмент молекулы ОЭГ, содержащий одну оксиэтильную группу

В молекулах ОЭГ гидратно активными центрами являются атом кислорода этоксигруппы ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) оксиэтилена и гидроксильной группы ($-\text{OH}$) глицерина [6, 11]. Полосы поглощения гидроксильных групп перекрываются полосами поглощения воды, в связи с чем проследить за ними не представляется возможным.

Важно было установить, какой из двух типов вышеуказанных полярных групп формирует водородные связи с водой в первую очередь. Известно, что в основном энергия водородной связи определяется разностью потенциалов атомов, участвующих в формировании водородной связи [11, 12]. Заряды на фрагменте молекулы ОЭГ, содержащем одну оксиэтильную группу (рис. 2), были рассчитаны по методу Колмана [9] в программе GAMESS в базисе DFT/B3LYP 6-31G** [10]. Эти данные, а также заряды на атомах воды [13] и разность потенциалов между атомами, которые могут входить в водородную связь, приведены в табл. 1. Видно, что эта разность максимальна для атомов, входящих в состав гидроксильных групп (10 O, 11 O, 26 H, 27 H). Поэтому мы полагаем, что именно гидроксильные группы формируют водородные связи с водой в первую очередь, а окончание гидратации этоксигрупп оксиэтильных цепочек молекул ОЭГ соответствует также окончанию гидратации всей молекулы ОЭГ.

Из полученных ИК-спектров видно, что при увеличении содержания воды в образце наблюдается низкочастотный сдвиг полосы поглощения валентного антисимметричного колебания $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ групп ОЭГ $_{n=5}$ (1100 см^{-1}) (рис. 3, а). Поскольку частота колебания атомов, включенных в водородную связь, чувствительна к межмолекулярным взаимодействиям [6], данный сдвиг мы связываем с образованием водородной связи между атомом кислорода группы $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ и водой.

Максимальный сдвиг волнового числа наблюдается при наличии около 20 молекул воды на одну молекулу ОЭГ $_{n=5}$ (см. рис. 3, а). При большем содержании воды сдвиг не наблюдается, что говорит об окончании гидратации $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ групп, а также, как указано выше, об окончании гидратации всей молекулы ОЭГ $_{n=5}$.

Таблица. 1. Заряды на атомах молекулы ОЭГ, рассчитанные по методу Колмана для геометрии, оптимизированной методом MP2 (6-31G**). Нумерация атомов приведена на рис. 2

ОЭГ		Вода		Разница зарядов на доноре и акцепторе водородной связи
Атом	Заряды (расчеты, выполненные по методу Колмана [9])	Атом	Заряды (литературные данные [13])	
2O	-0,2825	H	0,417	0,700
5O	-0,4266	H	0,417	0,844
10O	-0,5569	H	0,417	0,974
11O	-0,6050	H	0,417	1,022
26H	0,3552	O	-0,834	1,189
27H	0,3949	O	-0,834	1,229

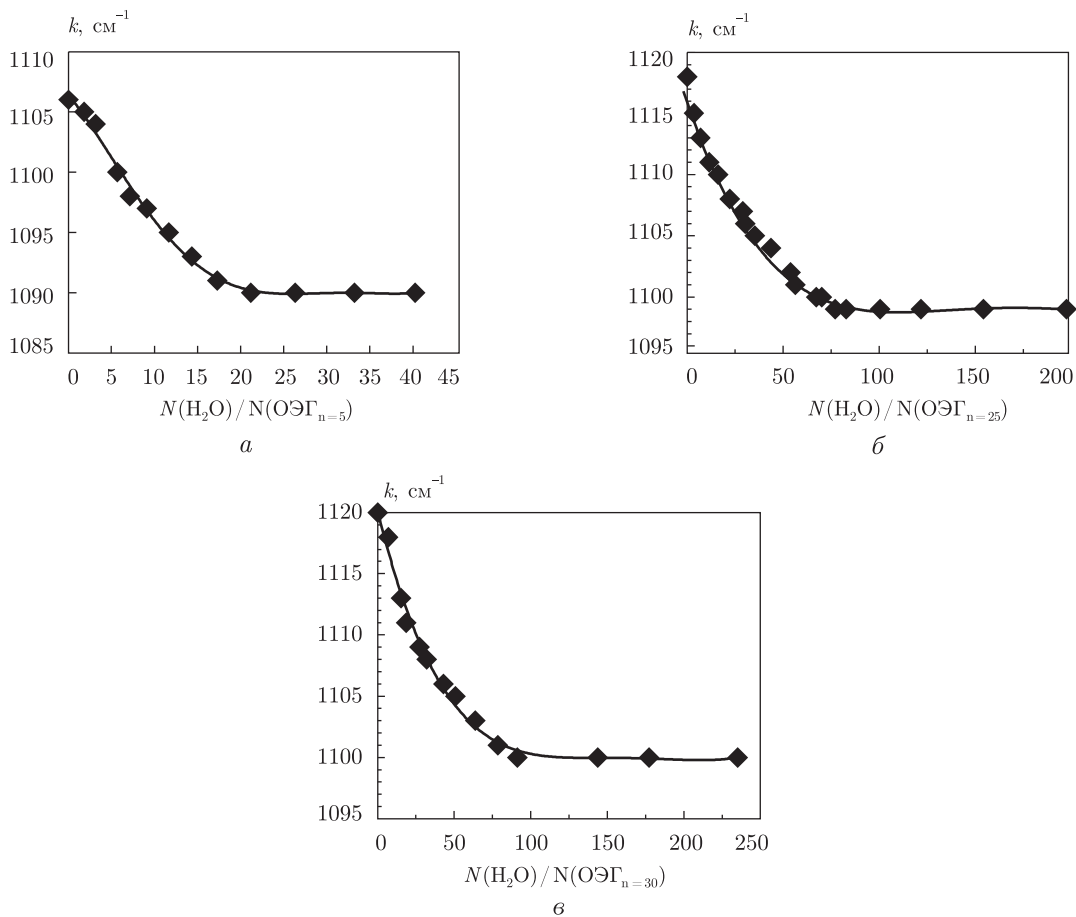


Рис. 3. Зависимость волнового числа k , соответствующего максимуму полосы поглощения валентного антисимметричного колебания С–О–С групп ОЭГ, от количества молекул воды, приходящихся на одну молекулу ОЭГ $_{n=5}$ (а), ОЭГ $_{n=25}$ (б) и ОЭГ $_{n=30}$ (в)

Аналогичные эксперименты, выполненные на водных растворах ОЭГ $_{n=25}$ и ОЭГ $_{n=30}$, показали, что каждая молекула способна ОЭГ $_{n=25}$ связать около 75 молекул воды (рис. 3, б), молекула ОЭГ $_{n=30}$ — около 90 (рис. 3, в).

Исследования гидратации молекул ОЭГ $_{n=5}$, ОЭГ $_{n=25}$ и ОЭГ $_{n=30}$, выполненные ранее на основе анализа диаграмм физических состояний бинарных систем вода — ОЭГ $_{n=5}$, вода — ОЭГ $_{n=25}$ и вода — ОЭГ $_{n=30}$, показали, что молекула ОЭГ $_{n=5}$ способна связать 20–21 молекул воды, ОЭГ $_{n=25}$ — 71–72, ОЭГ $_{n=30}$ — 92–93 [7, 8]. Таким образом, данные ИК-спектроскопии находятся в хорошем соответствии с данными ДСК.

Результаты настоящей работы имеют практическое применение в криобиологии. Обнаружено, что молекулы ОЭГ способны формировать многочисленные водородные связи с водой, что препятствует формированию кристаллов льда в водных растворах, содержащих ОЭГ, и может служить объяснением достаточно высокой криопротекторной активности этих соединений.

1. Матвеец Н. И. Оксэтилирование глицерина – метод создания криозащитных веществ // Современ. проблемы криобиологии. – Киев: Наук. думка, 1976. – С. 15–19.

2. Лубяный В. Г., Бредихина Л. П., Шраго М. И. Криопротекторная активность олигомеров ОЭГ в низкотемпературном консервировании эритроцитов // Криобиология и криомедицина. – 1981. – Вып. 8. – С. 34–40.
3. Троц Ю. П., Николенко А. В., Компаниец А. М. Низкотемпературное консервирование эритроцитов с оксиэтильными производными глицерина // Пробл. криобиологии. – 2005. – **15**, № 4. – С. 727–728.
4. Компаниец А. М., Николенко А. В., Чеканова В. В., Троц Ю. П. Криоконсервирование эритроцитов под защитой олигомера оксиэтилированного глицерина ($n = 25$) // Там же. – № 3. – С. 561–565.
5. Белоус А. М., Грищенко В. И. Криобиология. – Киев: Наук. думка, 1994. – 432 с.
6. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. Пер. с англ. / Под ред. В. М. Чулановского. – Москва: Мир, 1964. – 464 с.
7. Животова Е. Н., Зинченко А. В., Чеканова В. В., Компаниец А. М. Термический анализ бинарных систем вода – оксиэтилированный глицерин (степень полимеризации $n = 5$ и 25) при температурах ниже 273 К // Доп. НАН України. – 2006. – № 9. – С. 74–79.
8. Zhivotova E. N., Zinchenko A. V., Kuleshova L. G. et al. Physical states of aqueous solutions of oxyethylated glycerol with polymerization degree of $n = 30$ at temperatures lower than 283 K // CryoLetters. – 2007. – **28**, No 4. – P. 261–270.
9. Besler B., Merz P., Kollman P. Atomic charges derived from semiempirical methods // J. Comput. Chem. – 1990. – **11**. – P. 431–439.
10. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A. et al. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347–1363.
11. Зацепина Г. Н. Свойства и структура воды. – Москва: Изд-во МГУ, 1974. – 168 с.
12. Денисов Г. С., Соколов Н. Д. Водородная связь // Хим. энциклопедия: В 5-ти т. Т. 1. – Москва: Сов. энциклопедия, 1988. – С. 402–404.
13. Jorgensen W. L., Chandrasekhar J., Madura J. D. et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water // J. Chem. Phys. – 1983. – **79**. – P. 926–935.

Национальний фармацевтичний
 университет, Харків
 Інститут радіофізики і електроніки
 ім. А. Я. Усикова НАН України, Харків

Поступило в редакцію 18.12.2007

УДК 539.12

© 2008

Ю. М. Малюта, Т. В. Обиход, В. Н. Семенов

Физика высоких энергий и гомологическая алгебра

(Представлено академиком НАН Украины В. М. Кунцевичем)

This work is devoted to searches for a new physics beyond the standard model.

1. Теория производных категорий — это математический аппарат теоретической физики высоких энергий. Объектами производных категорий являются комплексы когерентных пучков, описывающие браны, а морфизмами — отображения комплексов, описывающие открытые суперструны. Пространства модулей открытых суперструн описывают спектры элементарных частиц.

Цель работы — поиски новой физики за пределами стандартной модели.