

Л.М. Ушакова, Є.М. Дем'яненко, М.І. Терещ, В.В. Лобанов, М.Т. Картель

Взаємодія N-ацетилнейрамінової кислоти з поверхнею кремнезему за участі фруктози у водному розчині

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка, НАН України, Київ, Україна, milushakova@gmail.com

Проведено квантовохімічне моделювання адсорбції N-ацетилнейрамінової кислоти (NANA) на поверхні кремнезему за участі молекули фруктози методом теорії функціоналу густини B3LYP, 6-31G(d,p). Вплив розчинника враховувався в супермолекулярному та континуальному наближеннях, для адсорбційних комплексів застосовано кластерний підхід. Адсорбція NANA гідратованої поверхні кремнезему розглядалась як процес заміщення молекул води на поверхні кремнезему молекулами адсорбату.

Розглянуто дві схеми впливу молекули фруктози на адсорбцію NANA. Згідно першої гідратована молекула NANA взаємодіє з гідратованим адсорбційним комплексом кремнезем–фруктоза. Згідно другої кластер гідратованого кремнезему взаємодіє з гідратованим комплексом NANA–фруктоза.

Енергія міжмолекулярної взаємодії згідно схеми 1 становить -9,2 кДж/моль, що значно нижче в порівнянні з аналогічною величиною за участі глюкози або сахарози (-20,5 і -86,2 кДж/моль). Схема 2 виявилася термодинамічно не вигідним процесом, оскільки її енергетичний ефект становить +6,9 кДж/моль, на відміну від аналогічних процесів для глюкози (-21,8) і сахарози (-87,7 кДж/моль). Це підтверджує експериментальний факт, взаємного впливу речовин в суміші NANA з вуглеводами щодо взаємодії з кремнеземом в порівнянні із взаємодією речовин з кремнеземом окремо.

Ключові слова: N-ацетилнейрамінова кислота, фруктоза, поверхня кремнезему, кластер води, адсорбція, супермолекулярне наближення, метод теорії функціоналу густини.

Подано до редакції 28.01.2021; прийнято до друку 15.02.2021.

Вступ

Поверхня вискодисперсного кремнезему (ВДК) вкрита гідроксильними групами, які відіграють роль центрів адсорбції для біомолекул та можуть бути заміщені на інші функціональні групи. Тому ВДК використовують для створення комплексів, які застосовуються у медицині, тваринництві [1-4] тощо. У роботі [5] проведено порівняння способів модифікування поверхні кремнезему сахаридами (газофазним способом сольватостимульованої адсорбції та рідкофазним способом імпрегнації). Перший з них в умовах інтенсивного перемішування і регульованої атмосфери виявився значно ефективнішим, ніж рідкофазний за такими показниками як ступінь покриття поверхні, витрати допоміжних речовин (розчинника або сольванта),

енерго- і трудоемність та тривалість процесу.

Із літературних даних відомо, що адсорбція з водної фази на поверхні кремнезему глюкози, фруктози, галактози, маннози [6-8] та N-ацетилнейрамінової кислоти [9] неможлива. Лише для N-ацетилглюкозаміну і галактозаміну можлива адсорбція на ВДК, що пояснюється наявністю аміногрупи [10]. При адсорбції вказаних моносахаридів утворюється комплекс $\equiv\text{Si}-\text{OH}\cdots\text{NH}_2$ – донорно-акцепторної природи. З енергією зв'язку ~ 30 кДж/моль. Ізотерми адсорбції даних аміносахаридів, у відповідності до класифікації Джайлса, мають форму S3-типу. Вони характерні для випадку, коли енергія взаємодії між адсорбованими молекулами більша енергії взаємодії між молекулами розчиненої речовини і адсорбентом [9]. Самоорганізація аміносахаридів при адсорбції

здійснюється на поверхні адсорбенту за рахунок вуглевод-вуглеводних взаємодій. Високий ступінь зв'язування молекул аміносахаридів поверхнею нанокремнезему підтверджується кривими десорбції. Для N-ацетилглюкозаміну і галактозаміну десорбція з водного розчину відповідно становить 28 та 15 %, а з фізіологічного розчину – 40 та 20 %. Отже, присутність у молекулі моносахаридів групи – NH₂ сприяє їх адсорбції на поверхні ВДК [10].

Метою роботи було дослідження можливості модифікації поверхні кремнезему фруктозою для адсорбції N-ацетилнейрамінової кислоти з використанням квантовохімічних моделей для оцінки енергетичного ефекту міжмолекулярних взаємодій.

I. Методи та об'єкти дослідження

Для молекули фруктози модель була вибрана у формі α-D-фруктопіранози (рис. 1, а), яка може існувати у водному розчині [11].

NANA є сіаловою кислотою, яка входить до складу глікопротеїнів та гліколіпідів (рис. 1, б) [11].

За модель поверхні кремнезему використано кластер, що складається з 18 кремній-кисневих тетраедрів (рис. 2, а) брутто-складом Si₁₈O₄₈H₂₄, і є співрозмірним з молекулами NANA та фруктози.

Для врахування впливу води на адсорбцію NANA на поверхні кремнезему за участі молекул вуглеводів використано кластер з 8 молекул води (рис. 2, б) та продукт його димеризації (рис. 2, в) [12].

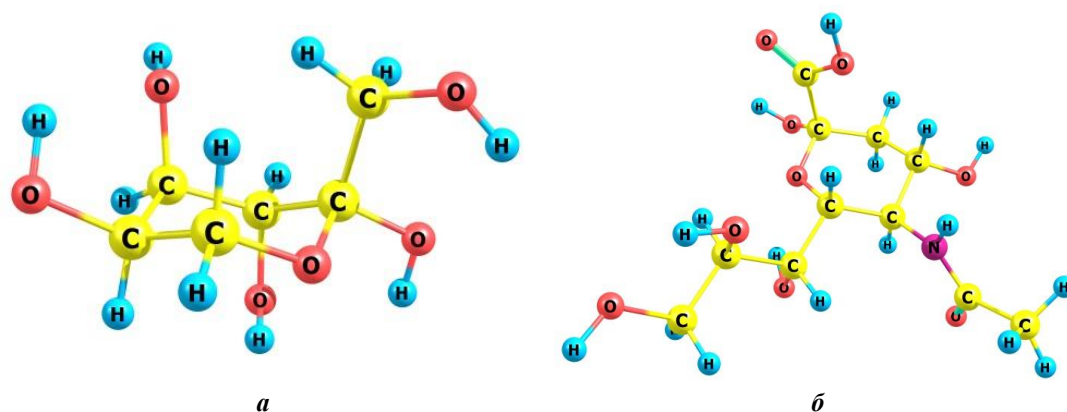


Рис. 1. Молекулярні моделі: а – фруктози і, б – NANA.

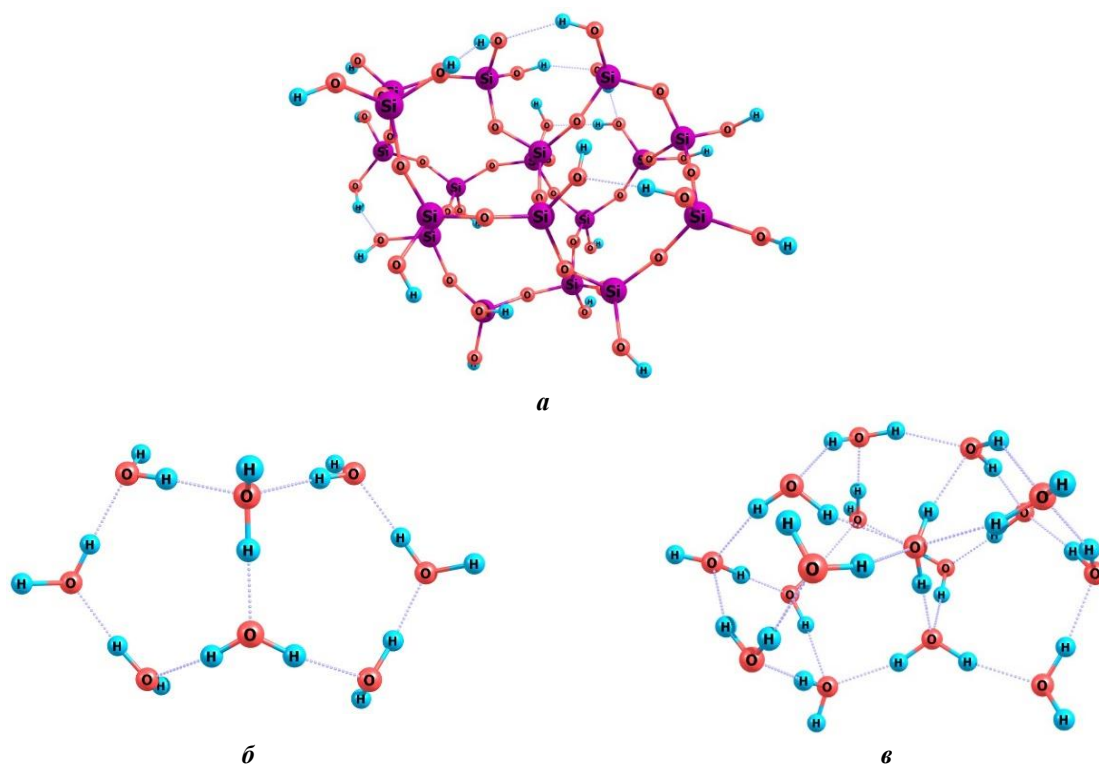


Рис. 2. Рівноважна просторова будова: а – кластера кремнезему, б – кластера з 8 молекулами води, в – кластера з 16 молекулами води.

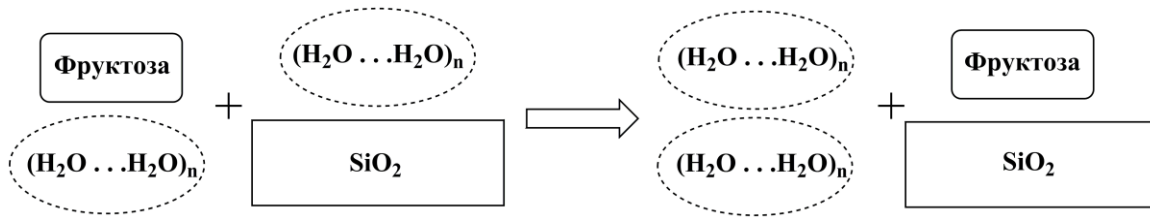


Рис. 3. Схема моделювання адсорбції гідратованої молекули фруктози на гідратованій поверхні кремнезему.

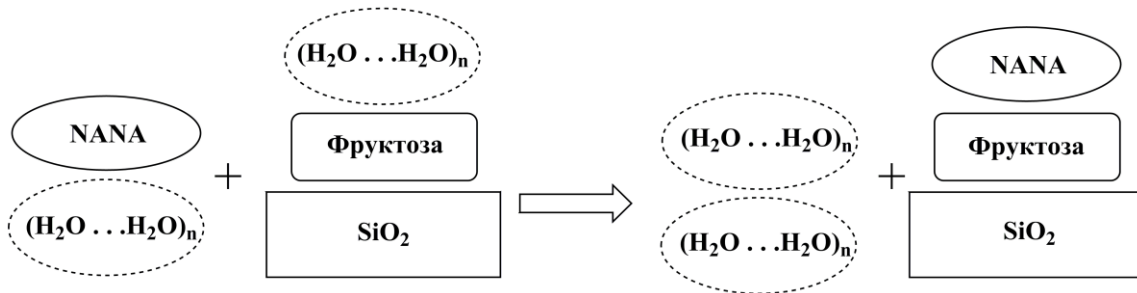


Рис. 4. Схема 1 взаємодії молекули фруктози з поверхнею кремнезему у водному розчині.

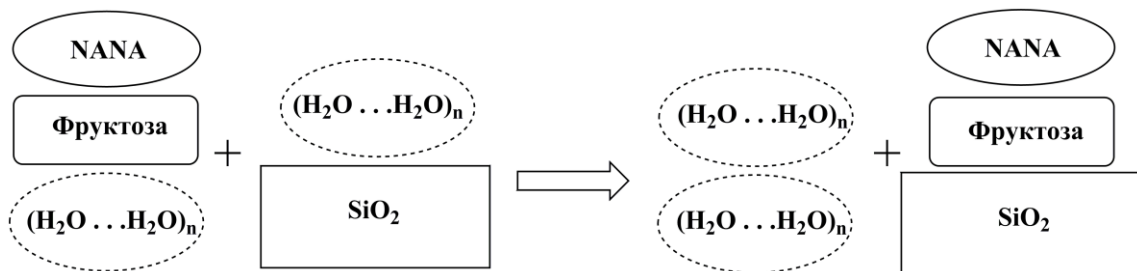


Рис. 5. Схема 2 взаємодії молекули фруктози з поверхнею кремнезему у водному розчині.

Адсорбція окремо взятої молекули фруктози на гідратованій поверхні кремнезему у водному розчині розглядалась як процес заміщення молекул води на поверхні кремнезему молекулою фруктози (рис. 3).

Енергія адсорбції (ΔE_{ads}) розраховувалась за формулою:

$$\Delta E_{ads} = ((E_{tot}(16 \cdot H_2O) + E_{tot}(SiO_2 \cdots \text{Фруктоза})) - ((E_{tot}(\text{Фруктоза} \cdots 8 \cdot H_2O) + E_{tot}(SiO_2 \cdots 8 \cdot H_2O))), \quad (1)$$

де $E_{tot}(16 \cdot H_2O)$ – повна енергія кластера, що складається з 16 молекул води, $E_{tot}(SiO_2 \cdots \text{Фруктоза})$ – повна енергія адсорбційного комплексу поверхні кремнезему – молекула адсорбату, $E_{tot}(\text{фруктоза} \cdots 8 \cdot H_2O)$ – повна енергія міжмолекулярного комплексу молекули адсорбату з кластером води, $E_{tot}(SiO_2 \cdots 8 \cdot H_2O)$ – повна енергія гідратованого кластера, який моделює поверхню кремнезему.

Для оцінки впливу води на процес адсорбції у водному розчині розраховано енергію гідратації (ΔE_{hydr}) як енергію міжмолекулярної взаємодії між кластером води і гідратованою молекулою чи міжмолекулярним комплексом (М) за формулою (2):

$$\Delta E_{hydr} = E_{tot}(M \cdots 8 \cdot H_2O) - ((E_{tot}(8 \cdot H_2O) + (E_{tot}(M))), \quad (2),$$

де $E_{tot}(M \cdots 8 \cdot H_2O)$ – повна енергія гідратованої молекули чи міжмолекулярного комплексу, $E_{tot}(8 \cdot H_2O)$ – повна енергія кластера, що складається з 8 молекул води, $E_{tot}(M)$ – повна енергія досліджуваної молекули чи міжмолекулярного комплексу (М).

Адсорбцію молекули N-ацетилнейрамінової кислоти на поверхні кремнезему за участі фруктози можна розглядати виходячи із двох можливих схем взаємодії. Згідно першої (рис. 4), взаємодія молекули NANA відбувається з комплексом кремнезем–фруктоза. Розрахунки енергії взаємодії проводились за формулою (3). Друга схема передбачає взаємодію кластера кремнезему з комплексом NANA–фруктоза, при якому кремнезем зв'язується з комплексом через молекулу фруктози (рис. 5).

Згідно схеми 1 при взаємодії кластер води гідратованої молекули NANA з'єднується водневими зв'язками з аналогічним кластером води, який зв'язаний з адсорбованою молекулою фруктози на поверхні кремнезему, а молекула NANA зв'язується з цією молекулою фруктози.

Тому енергія міжмолекулярної взаємодії згідно схеми 1 ($\Delta E_{схема 1}$) розраховувалась за формулою:

$$\Delta E_{\text{схема 1}} = (E_{\text{tot}}(16 \cdot \text{H}_2\text{O}) + E_{\text{tot}}(\text{SiO}_2\text{-Фруктоза-NANA})) - (E(\text{NANA} \cdots 8 \cdot \text{H}_2\text{O}) + E_{\text{tot}}(\text{SiO}_2\text{-Фруктоза-}8 \cdot \text{H}_2\text{O})), \quad (3)$$

де $E_{\text{tot}}(\text{SiO}_2\text{-Фруктоза-NANA})$ – повна енергія адсорбційного комплексу поверхні кремнезему – молекула фруктози – NANA, $E_{\text{tot}}(\text{NANA} \cdots 8 \cdot \text{H}_2\text{O})$ – повна енергія міжмолекулярного комплексу, що складається з молекули NANA і кластера води, $E_{\text{tot}}(\text{SiO}_2\text{-Фруктоза-}8 \cdot \text{H}_2\text{O})$ – повна енергія

міжмолекулярного комплексу поверхні кремнезему і гідратованої молекули фруктози.

Взаємодію гідратованої поверхні кремнезему з гідратованим міжмолекулярним комплексом NANA–фруктоза, розраховували згідно схеми 2, яка представлена на рис. 5, за формулою (4):

$$\Delta E_{\text{схема 2}} = (E_{\text{tot}}(16 \cdot \text{H}_2\text{O}) + E_{\text{tot}}(\text{SiO}_2\text{-Фруктоза-NANA})) - ((E(\text{Фруктоза-NANA-}8 \cdot \text{H}_2\text{O}) + E_{\text{tot}}(\text{SiO}_2\text{-}8 \cdot \text{H}_2\text{O})), \quad (4)$$

де $E_{\text{tot}}(\text{Фруктоза-NANA-}8 \cdot \text{H}_2\text{O})$ – повна енергія міжмолекулярного комплексу, що складається з молекули NANA і гідратованої молекули фруктози.

Всі квантовохімічні розрахунки проведені методом теорії функціонала густини (DFT) з функціоналом B3LYP [13, 14] і базисним набором 6-31G(d,p) з врахуванням дисперсійної поправки Грімме - D3 [15, 16] в межах поляризаційного континууму PCM [17, 18] за допомогою програми GAMESS (US) [19].

II. Результати і обговорення

Для з'ясування впливу гідратації на енергію адсорбції окремо взятих молекул NANA та фруктози на поверхні кремнезему розглянуто реакцію, що схематично зображена на рис. 3. Припускалось, що у водному розчині молекули розчинника можуть взаємодіяти як з молекулою адсорбата так і з поверхнею адсорбента і для врахування цієї взаємодії необхідне при розрахунках енергії адсорбції речовини в супермолекулярному наближенні [20]. Розчинником є вода і її молекули утворюють водневі зв'язки як з поверхнею кремнезему, так і з молекулою адсорбата, тому адсорбція у водному розчині розглядалась як процес обміну молекулою

адсорбата кластера молекул води, що співрозмірний з досліджуваною молекулою адсорбата (NANA і фруктоза). Енергетичний ефект процесу розраховали за формулою (1) в якій ΔE_{ads} визначається як різниця сум повних енергій продуктів реакції і вихідних речовин.

Кластер води, який був обраний для цього дослідження складався із восьми молекул води, які являють собою два конденсовані п'ятичленні кільця (рис. 2, б). Величина цього кластера води співрозмірна з розмірами досліджуваних молекул.

Даний кластер утворює водневі зв'язки з молекулою фруктози (рис. 6, а) та кластером кремнезему (рис. 6, б) без розриву конденсованих п'ятичленних кілець, однак відбувається певна їхня деформація.

Як показано в роботах [12, 21-22] результатом адсорбції є міжмолекулярні комплекси, які створюються внаслідок виникнення міжмолекулярних водневих зв'язків між силанольними групами поверхні кремнезему і гідроксильними групами вуглеводів та NANA (рис. 6, в). Також, згідно схеми, що на рис. 3, ще одним продуктом реакції є кластер $16 \cdot \text{H}_2\text{O}$, який утворюється при взаємодії двох восьмичленних кластерів (рис. 2, в).

Результати розрахунків згідно рівняння (1)

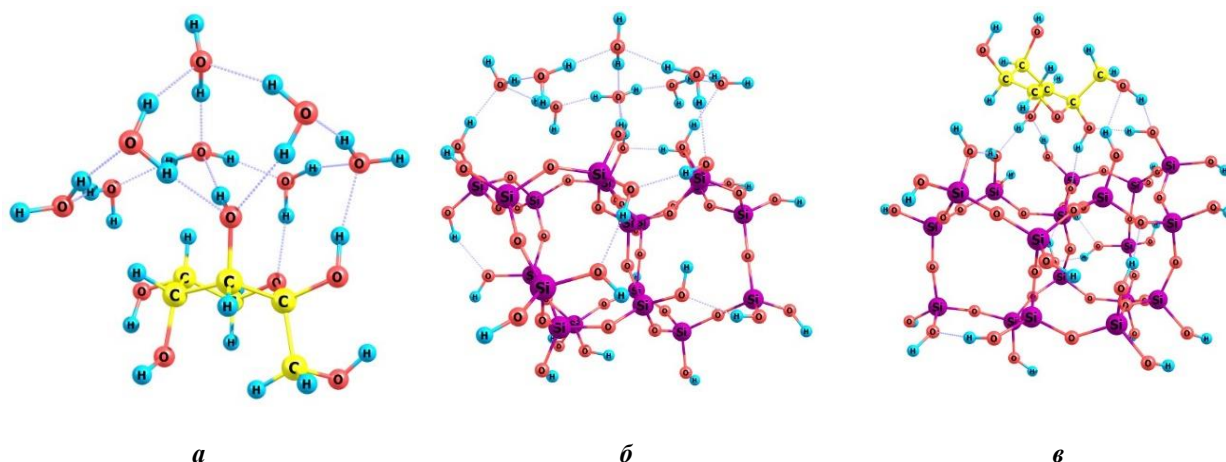


Рис. 6. Гідратовані міжмолекулярні комплекси, що складаються з фруктози і 8 молекул води (а), аналогічний комплекс кластера кремнезему з восьмичленним кластером води (б) [22], та рівноважна структура адсорбованого комплексу кремнезем-фруктоза [12] (в).

енергії адсорбції для фруктози, NANA та вуглеводів представлено в табл. 1, з якої видно, що енергія адсорбції фруктози на поверхні кремнезему у водному розчині становить всього -1,2 кДж/моль, а молекула NANA (+0,9 кДж/моль) та глюкози (+2,7 кДж/моль) [22]. Отже, адсорбція NANA та глюкози малоймовірна на поверхні кремнезему, оскільки розраховані величини є майже нульовими, на відміну від негативного значення енергії адсорбції молекули сахарози (-24,5 кДж/моль), що підтверджується експериментальними даними [3, 7].

Розраховані за формулою (2) енергії гідратації (ΔE_{hydr}) фруктози і раніше одержані для глюкози і сахарози в роботі [22] представлені в табл. 1, з якої видно, що всі значення ΔE_{hydr} для розглянутих сполук мають негативне значення.

Наступним етапом дослідження було з'ясування впливу молекули фруктози на адсорбцію NANA,

Таблиця 1

Енергія адсорбції (ΔE_{ads}) та енергії гідратації (ΔE_{hydr}) у водному розчині досліджуваних речовин (в кДж/моль)

Фруктоза	NANA [22]	Глюкоза [22]	Сахароза [22]
Енергія адсорбції			
-1,2	+0,9	+2,7	-24,5
Енергія гідратації			
-199,2	-192,4	-189,2	-212,7

який можна описати двома альтернативними схемами, згідно «схеми 1» (рис. 4) гідратована молекула NANA (рис. 7, а) [22] взаємодіє з гідратованою молекулою фруктози, вже

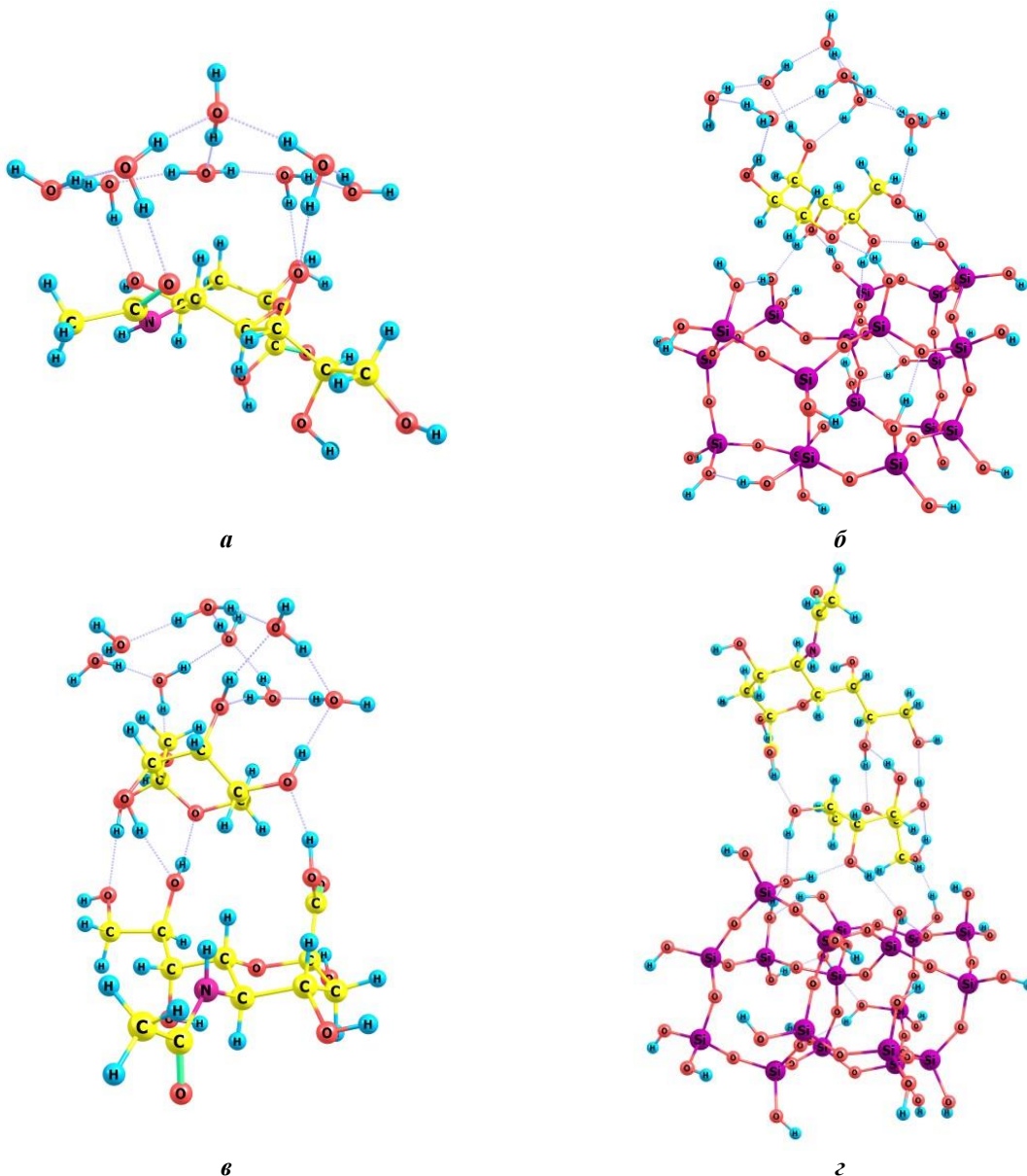


Рис. 7. Рівноважна геометрія міжмолекулярних комплексів, що складаються з N-ацетилглікозамінової кислоти і 8 молекул води [22] (а), кремнезему, фруктози і 8 молекул води (б), з N-ацетилглікозамінової кислоти, фруктози і 8 молекул води (в), кремнезему, фруктози і N-ацетилглікозамінової кислоти (з).

адсорбованого на поверхні кремнезему (рис. 7, б).

Як видно з рис. 7 при виникненні міжмолекулярних комплексів, кластери води утворюють водневі зв'язки з досліджуваними молекулами без руйнування восьмичленного кільця (рис. 2, б), однак, відбувається досить суттєва його деформація (рис. 7, а, б). В результаті взаємодії утворюються трикомпонентний міжмолекулярний комплекс SiO₂-фруктоза-NANA (рис. 7, з), який подібний за будовою до описаних у [12, 21-22]. Іншим продуктом реакції є кластер води (рис. 2, в), який утворюється при взаємодії двох кластерів води меншого розміру. Енергетичний ефекти ($\Delta E_{\text{схема1}}$) для даної системи за формулою (3) свідчить (табл. 2), що енергія взаємодії між NANA і фруктозою, що попередньо адсорбована на поверхні кремнезему значно більша за абсолютним значенням (-9,2 кДж/моль), в порівнянні з енергією адсорбції молекули NANA на поверхні кремнезему (табл. 1), де ця величина становила лише +0,9 кДж/моль. Однак, як видно з табл. 2, величина $\Delta E_{\text{схема1}}$ для фруктози значно менша в порівнянні з аналогічними, розрахованими раніше для глюкози і сахарози [22] (-20,5 і -86,2 кДж/моль відповідно).

Згідно «схеми 2», що зображена на рис. 5, гідратована поверхня кремнезему (рис. 6, б) взаємодіє з міжмолекулярним гідратованим комплексом зі сторони вуглеводу комплексу NANA-вуглевод (рис. 7, в).

В результаті реакції за цією схемою (рис. 5), також як і в попередній (рис. 4), утворюються трикомпонентні міжмолекулярні комплекси SiO₂-фруктоза-NANA (рис. 7, з), а також кластер, що складається з 16 молекул води (рис. 2, в).

Аналіз результатів розрахунків за формулою (4) свідчить (табл. 2), що, як і в попередньому випадку, енергія взаємодії $\Delta E_{\text{схема2}}$ гідратованого міжмолекулярного NANA-фруктоза з гідратованою поверхнею кремнезему є позитивною (див. табл. 1) і становить +6,9 кДж/моль, на відміну від аналогічних величин, розрахованих в [22], які складають -21,8 кДж/моль для молекули глюкози та -87,7 кДж/моль для сахарози.

При порівнянні значень енергії міжмолекулярної взаємодії, $\Delta E_{\text{схема1}}$ і $\Delta E_{\text{схема2}}$ для фруктози видно, що вони суттєво відрізняються і їх енергії мають різні знаки (табл. 2). Однак слід зауважити, що «схема 1» на 16,1 кДж/моль термодинамічно більш ймовірна ніж схема 2.

Як видно з табл. 2, спільним для обох схем, є те що, незалежно від схем взаємодії, з трьох розглянутих вуглеводів, найбільше значення енергії міжмолекулярної взаємодії притаманне для молекули сахарози (-87,7 кДж/моль), а найменша – для молекули фруктози (-9,2 кДж/моль). Це підтверджує раніше одержані дані [22], що взаємодія молекули NANA з поверхнею кремнезему термодинамічно більш ймовірно буде утворювати адсорбційний комплекси у присутності молекули сахарози.

Таблиця 2

Енергія міжмолекулярної взаємодії згідно «схеми 1» ($\Delta E_{\text{схема1}}$) та «схеми 2» ($\Delta E_{\text{схема2}}$) у водному розчині для трьохкомпонентних систем SiO₂ – вуглевод-NANA (в кДж/моль)

	Фруктоза	Глюкоза [22]	Сахароза [22]
Схема 1	-9,2	-20,5	-86,2
Схема 2	+6,9	-21,8	-87,7

Висновки

Результати аналізу розрахунків свідчать, що адсорбція молекули фруктози на поверхні кремнезему з врахуванням гідратації термодинамічно мало ймовірна, оскільки енергія адсорбції становить лише -1,2 кДж/моль, як і для раніше розрахованої енергії адсорбції глюкози [22] (+2,7 кДж/моль), в порівнянні з аналогічною величиною для сахарози [22] (-24,5 кДж/моль).

Величина енергії гідратації (ΔE_{hydr}) для фруктози становить -199,2 кДж/моль, що менше за найбільшу, з розглянутих, аналогічних величин – для молекули сахарози (-212,7 кДж/моль) [22], ці значення корелюють з величинами енергії адсорбції і пов'язані з розмірами самих молекул вуглеводів, що розглянуті в даній роботі (фруктоза – C₆H₁₂O₆, сахароза – C₁₂H₂₂O₁₁).

Енергія міжмолекулярної взаємодії гідратованої молекули NANA з гідратованим комплексом кремнезему-фруктоза (схема 1) становить -9,2 кДж/моль, що значно нижче в порівнянні з аналогічною величиною за участі глюкози і сахарози (-20,5 і -86,2 кДж/моль) [22].

Взаємодія гідратованої поверхні кремнезему з гідратованим міжмолекулярним комплексом NANA-фруктоза (схема 2) є термодинамічно невигідним процесом, оскільки її енергетичний ефект становить +6,9 кДж/моль, на відміну від раніше розрахованих [17] аналогічних процесів для глюкози (-21,8 кДж/моль) і сахарози (-87,7 кДж/моль). Це підтверджує раніше встановлений факт, що спостерігається взаємний вплив речовин в суміші NANA з вуглеводами при взаємодії з кремнеземом в порівнянні із взаємодією досліджуваних речовин з кремнеземом окремо, тому адсорбція N-ацетилнейрамінової кислоти можлива, якщо поверхню кремнезему попередньо модифікувати вуглеводами, при цьому, найбільше цей ефект проявляється за участі молекули сахарози, що підтверджується експериментальними даними [12, 21-22].

Ушакова Л. М. – м.н.с.;

Дем'яненко Є.М. - к.х.н., с.н.с.;

Терець М. І. - к.х.н., с.н.с.;

Лобанов В. В. - професор, д.х.н.;

Картель М.Т. - академік НАН України, професор, д.х.н.

- [1] O.O. Chuiko, Silica surface chemistry (IPF UkrINTEI, Kyiv, 2001), Part 1.
- [2] L.J. White, G.J. Duffy, Ind. Eng. Chem. 51(3), 232 (1959) (<https://doi.org/10.1021/ie51394a019>).
- [3] V.E. Nedava, O.I. Smirnova, M.P. Zhuravel', N.P. Galagan, V.I. Bogomaz, A.A. Chuiko, A.P. Sinelnik, V.P. Mikhniuk, Agricultural Biology: Animal Biology (4), 20 (1992).
- [4] L. Bondioli, B. Ruozi, D. Belletti, F. Forni, M.A. Vandelli, G. Tosi, Expert opinion on drug delivery 8(7), 921 (2011) (<https://doi.org/10.1517/17425247.2011.577061>).
- [5] L.V. Nosach, Surface 6(21), 83 (2014) (<https://surfacezbir.com.ua/index.php/surface/article/view/541>).
- [6] T.L. Polesia, Ph.D. dissertation, Scientific Research Institute of Pharmacology of the Russian Academy of Medical Sciences (1992).
- [7] T.V. Kulyk, Ph.D. dissertation, Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine (2000).
- [8] T.V. Kulyk, B.B. Palianytsia, N.P. Galagan, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii 1(2), 681 (2003).
- [9] N.P. Galagan, A.P. Sinelnik, V.I. Bogomaz et al., IV All-Union Conf. "Biological activity of silicon, germanium and tin compounds" (Irkutsk, 1990), p. 67.
- [10] G.D. Parfitt and C.H. Rochester, editors, Adsorption from solution at the solid/liquid interface (Academic Press, London, New York, 1983).
- [11] M.B. Smith March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, 8th ed. (Wiley, 2019).
- [12] L.M. Ushakova, E.M. Demianenko, M.I. Terets, V.V. Lobanov, N.T. Kartel, Physics and Technology of Surface 11(3), 420 (2020) (<https://doi.org/10.15407/hftp11.03.420>).
- [13] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98(7), 5648 (1993) (<https://doi.org/10.1063/1.464913>).
- [14] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B 37(2), 785 (1988) (<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>).
- [15] S. Grimme, WIREs Comput. Mol. Sci. 1(2), 211 (2011) (<https://doi.org/10.1002/wcms.30>).
- [16] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, Journal of Computational Chemistry 32(7), 1456 (2011) (<https://doi.org/10.1002/jcc.21759>).
- [17] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, Chem. Phys. Lett. 255(4-6), 327 (1996) ([https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00349-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00349-1)).
- [18] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Chem. Rev. 105(8), 2999 (2005) (<https://doi.org/10.1021/cr9904009>).
- [19] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery Jr, Journal of Computational Chemistry 14(11), 1347 (1993) (<https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>).
- [20] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, 3th ed. (John Wiley & Sons, Odense, 2017).
- [21] L.M. Ushakova, E.M. Demianenko, M.I. Terets, V.V. Lobanov, N.T. Kartel, Chemistry, Physics and Technology of Surface 11(4), 516 (2020) (<https://doi.org/10.15407/hftp11.04.516>).
- [22] L.M. Ushakova, E.M. Demianenko, M.I. Terets, V.V. Lobanov, N.T. Kartel, Surface 12(27), 36 (2020) (<https://doi.org/10.15407/Surface.2020.12.036>).

L.M. Ushakova, E.M. Demianenko, M.I. Terets, V.V. Lobanov, N.T. Kartel

Interaction of N-Acetylneuraminic Acid with Surface of Silica with Fructose in Aqueous Solution

Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, milushakova@gmail.com

Quantum chemical simulation of the adsorption of N acetylneuraminic acid (NANA) on the surface of silica with the participation of the fructose molecule by the method of density functional theory B3LYP, 6-31G (d, p) was done. The influence of the solvent was taken into account in the supermolecular and continuum approximations, and a cluster approach was used for the adsorption complexes. NANA adsorption of the hydrated silica surface was considered as a process of replacement of water molecules on the silica surface by adsorbate molecules.

Two schemes of influence of fructose molecule on NANA adsorption are considered. According to the first scheme, the hydrated NANA molecule interacts with the hydrated silicon-fructose adsorption complex. According to the second scheme, the cluster of hydrated silica interacts with the hydrated NANA-fructose complex.

The energy of intermolecular interaction according to the scheme 1 is -9.2 kJ/mol, which is significantly lower compared to the same value with the participation of glucose or sucrose (-20.5 and -86.2 kJ/mol). Scheme 2 proved to be a thermodynamically unfavorable process, as its energy effect is +6.9 kJ/mol, in contrast to similar processes for glucose (-21.8) and sucrose (-87.7 kJ/mol). This confirms the experimental fact of the interaction of substances in a mixture of NANA with carbohydrates in relation to the interaction with silica in comparison with the interaction of substances with silica separately

Keywords: N-acetylneuraminic acid, fructose, silica surface, water cluster, adsorption, supermolecular approximation, density functional theory method.