

Вивчення будови та властивостей вітаміну В₁

На основі квантово-хімічних розрахунків, зроблених у напівемпіричному наближенні РМЗ, описана будова та властивості супряженої основи вітаміну В₁, яка була розглянута у вигляді таутомерів. Встановлено, що у відповідній рівновазі присутній лише один таутомер. Зроблено припущення щодо можливого механізму перетворення вітаміну В₁ під час травлення їжі.

Інтерес до вивчення вітамінів зумовлений значенням яке вони відіграють у життєдіяльності людини [1,2]. З'ясування механізмів їх взаємодії у процесі харчування людини є важливим з точки зору моделювання нових харчових засобів та добавок. Тому вивчення будови та властивостей відомих вітамінів представляє значний науковий та практичний інтерес [3]. Один з найбільш відомих серед них є вітамін В₁. У процесі травлення їжі він відіграє суттєву роль, яка полягає у декарбоксилюванні пірвіноградної кислоти. Слід зазначити, що важливою стадією перетворень вітаміну В₁ є його йонізація з утворенням відповідної супряженої основи [4].

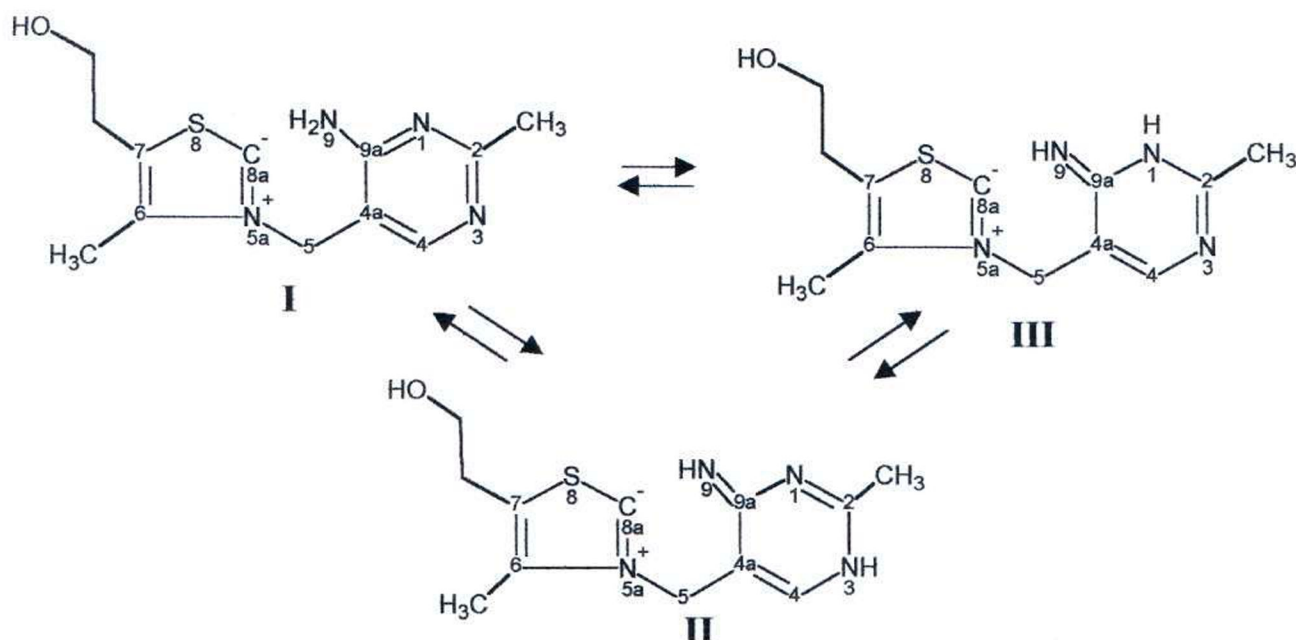


Рис.1 Таутомерні рівноваги супряженої основи вітаміну В₁, яка представлена у вигляді структур (I-III).

Розвиток комп'ютерної техніки дозволяє використовувати квантовохімічні розрахунки для з'ясування впливу будови реагентів на можливі шляхи перетворення їх в продукти реакцій. Тому нами було проведено квантовохімічні розрахунки відповідних сполук в межах методу МО ЛКАО в напівемпіричному наближенні РМЗ, яке добре себе зарекомендувало при розрахунках властивостей та будови сполук різних класів.

Табл.

Будова та властивості відповідних таутомерів супряженої основи вітаміну В₁

Будова / Характеристики	Таутомер I	Таутомер II	Таутомер III
ΔH , ккал/моль	-3434,99	-3409,32	-3411,45
$R_e(N_1-C_2)$, Å	1,372	1,445	1,331
$R_e(C_2-N_3)$, Å	1,353	1,301	1,394
$R_e(N_3-C_4)$, Å	1,379	1,444	1,433
$R_e(C_4-C_{4a})$, Å	1,420	1,480	1,460
$R_e(C_{4a}-C_{9a})$, Å	1,397	1,353	1,362
$R_e(C_{9a}-N_1)$, Å	1,348	1,416	1,392
$R_e(N_{5a}-C_{8a})$, Å	1,341	1,341	1,339
$R_e(N_{5a}-C_6)$, Å	1,440	1,441	1,448
$R_e(C_6-C_7)$, Å	1,372	1,372	1,370
$R_e(C_{8a}-S_8)$, Å	1,692	1,694	1,698
$R_e(C_7-S_8)$, Å	1,752	1,752	1,754
$R_e(C_{8a} \cdots HN_9)$, Å	1,757	1,835	3,475
$q(N_1)$	-0,191	0,119	-0,186
$q(C_2)$	0,057	-0,107	-0,032
$q(N_3)$	-0,206	-0,057	0,184
$q(C_4)$	0,0631	-0,030	0,005
$q(C_{4a})$	-0,322	-0,214	-0,225
$q(C_{9a})$	0,040	-,114	0,039
$q(N_{5a})$	0,385	0,368	0,340
$q(C_{8a})$	-0,527	-0,491	-0,445
$q(C_6)$	0,381	-0,229	-0,239
$q(C_7)$	-0,296	-0,301	-0,294
$q(S_8)$	0,351	0,345	0,304

Для обґрунтованих міркувань щодо реакційної здатності супряженої основи вітаміну В₁ розглянемо особливості його будови. Вона може бути представлена у вигляді трьох таутомерних структур, як це показано за допомогою рисунку. Основні дані щодо просторової будови таких структур представлені в таблиці 1. Зокрема

в цій таблиці приведені енергії утворення таутомерів в обмеженому по спіну методі Хартрі-Фока.

Як видно з приведених даних при утворенні відповідних біполярних структур збільшуються довжини C - S зв'язків та зменшується валентний кут біля атома сульфуру у тіазольному ядрі. Будова піримідинової складової не зазнає суттєвих змін, а незначні відмінності в будові структур I - III є наслідками аміно-імінної таутомерії. Інші зв'язки (N-H, C - C та C - H) при цьому змінюються, зрозуміло, дуже мало.

Приведені в табл. енергії утворення дозволяють оцінити ступінь енергетичної вигідності структур у таутомерній рівновазі. Оскільки енергія утворення структури I на ≈ 25 ккал·моль⁻¹ менша ніж структур II та III то ймовірно, що саме структура I зазнає подальших змін внаслідок хімічних перетворень супряженої основи вітаміну B₁.

При переході від структури III до I спостерігається поступове зменшення водневого зв'язку N₉-H...C_{8a}. Цей факт ймовірно вказує на те, що супряжена основа зазнає хімічних перетворень, внаслідок яких протон відривається від атому N і утворюється зв'язок C-H. В цьому припущенні структури I-III слід розглядати як інтермедіати відповідної реакції. Оскільки структура I є найбільш вигідним інтермедіатом цієї реакції, то під час реакції структури II та III поступово претворюються в I. Таким чином супряжені основи вітаміну B₁ II та III повинні бути практично відсутні в таутомерній суміші. В відомих літературних даних щодо механізмів перетворення вітаміну B₁ [5] вказується на існування лише таутомеру I, що свідчить на користь таких припущень.

Висновки. На основі квантово-хімічних розрахунків розглянуто будову та властивості супряженої основи вітаміну B₁, яка була представлена у вигляді відповідних таутомерів. Встановлено, що утворення структури I є більш вигідним у порівнянні з структурами II та III у таутомерній суміші. Зроблено припущення щодо можливого механізму перетворення супряженої основи вітаміну B₁ під час його перетворень в організмі.