

# Valerijono rūgštis struktūrinė analizė molekulių virpesinės spektroskopijos teoriniais ir eksperimentiniais metodais

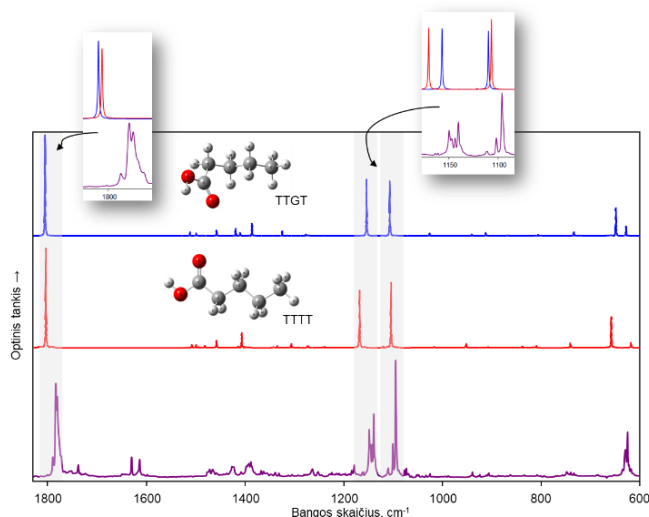
## Structural analysis of valeric acid by means of theoretical and experimental methods of vibrational spectroscopy

Jogilė Mačytė<sup>1</sup>, Rasa Platakytė<sup>1</sup>, Joanna Stocka<sup>1</sup>, Justinas Čeponkus<sup>1</sup>, Valdas Šablinskas<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Vilniau universitetas, Fizikos fakultetas, Cheminės fizikos institutas, Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius  
[jogile.macyte@ff.stud.vu.lt](mailto:jogile.macyte@ff.stud.vu.lt)

Valerijono rūgštis (pentano rūgštis  $C_5H_{10}O_2$ ) yra alifatinė karboksirūgštis<sup>1</sup>. Valerijono rūgštis gamtoje randama daugiamečiame žydinčiame augale *Valeriana officinalis*<sup>1</sup>, nuo kurio ir kilo valerijono rūgštis pavadinimas. Kvepaluose ir kosmetikoje naudojami valerijono rūgštis dariniai, kurie yra panašūs į lakiuosius esterius. Medicinoje naudojama kaip vaistas nuo streso ir nemigos.

Karboksirūgštys dažnai tiriamos virpesinės spektroskopijos metodu, nes jos gali būti naudojamos kaip modelinės sistemos padedančios suprasti procesus, vykstančius sudėtingesnėse molekulinėse sistemose<sup>2</sup>. Paskutiniiais dešimtmečiais tokiuose tyrimuose plačiai naudojamas matricinės izoliacijos FTIR metodas ir tyrimai yra orientuoti į vandenilinių ryšių trumpagrاندėse karboksirūgštyse, pradedant skruzdžių ir baigiant propiono. Ilgagrاندės rūgštys virpesinės spektroskopijos metodu yra tiriamos daug rečiau dėl to, kad atsiranda papildomų komplikacijų<sup>3</sup> dėl jų gausios konformacinės įvairovės. Tokių rūgščių virpesiniai spektrai yra labai sudėtingi, o spektrinių juostų priskyrimas vidiniams molekuliniais virpesiams yra problematiškas.

Pagrindinis šio darbo tikslas - nustatyti galimas valerijono rūgštis konformacijas (žr. pav.1), naudojant matricinės izoliacijos FTIR spektroskopiją kartu su teoriniais skaičiavimais.



1 pav. Neono 3 K matricioje izoliuotos valerijono rūgštis, FTIR sugerties spektras (apatinė kreivė). Paveikslėlyje taip pat pateikti teoriniai TTTT ir TTGT konformerų IR sugerties spektrai. Skaičiavimai atlikti naudojant B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Teoriniai skaičiavimai buvo atlikti dviem skirtingais metodais. Pirmiausia buvo atlikti DFT skaičiavimai naudojant B3LYP funkcionalą ir papildyta Dunningo koreliacijos baziniu rinkiniu (triguba zeta). Toliau skaičiavimai buvo tęsiami naudojant MP2 - Møller-Plesset metodą, kuris buvo papildytas taip pat Dunningo koreliacijos baziniu rinkiniu (triguba zeta). DFT metodu suskaičiuotas konformerų energijų skirtumas yra  $\Delta E = 1,5$  kJ/mol (įskaitant nulinio virpesinio lygmens energiją). TTTT yra stabilesnis konformeras, tačiau MP2 skaičiavimai prognozuoja kad TTGT konformeras yra stabilesnis ir  $\Delta E = -0,3$  kJ/mol (įskaitant nulinio virpesinio lygmens energiją) nei TTTT.

Neono matricioje izoliuotos valerijono rūgštis eksperimentinis FTIR sugerties spektras kartu su teoriniais dviejų stabiliausių konformerų spektrais yra pateikti 1 pav. Eksperimentiniai spektrai lyginami su suskaičiuotais DFT metodu, nes DFT metodu suskaičiuoti virpesiniai dažniai geriau koreliuoja su eksperimentinėmis juostomis. Teorinių ir eksperimentinių spektrų palyginimas leido nustatyti abiem konformerams priskiriamas eksperimentines spektrines juostas. C=O valentinius virpesius atitinkanti spektrinė juosta stebima ties  $1802$   $cm^{-1}$  (TTGT konformeras) ir ties  $1803$   $cm^{-1}$  (TTTT konformeras).  $1160-1140$   $cm^{-1}$  spektrinėje srityje yra juostos, atitinkančios TTGT konformero  $\delta CH_2/\nu C-O$  virpesius (apskaičiuota  $1169$   $cm^{-1}$ ) ir TTTT konformero  $CH_2$  valentinius virpesius ( $1154$   $cm^{-1}$ ). Šie rezultatai įrodo, kad žemos temperatūros matricioje egzistuoja du valerijono rūgštis konformeri, kurių skirtingos koncentracijos yra nulemtos konformerų skirtingu stabilumu.

Skaičiavimai atlikti Vilniaus universiteto Fizikos fakulteto superkompiuterio "VU HPC" resursais.

*Reikšminiai žodžiai: valerijono rūgštis, matricinė izoliacija, FTIR, konformacijos.*

### Literatūra

- [1] Schaechter M. *Encyclopedia of Microbiology*. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier/Academic Press; (2009)
- [2] J. Ceponkus et al. *Lithuanian Journal of Physics*, Vol. 49, No. 1, pp. 53–62 (2009)
- [3] V. Šablinskas et al. *Journal of Molecular Structure* 976 (2010) 263–269