

## 低聚壳聚糖几何结构和物理化学属性的理论研究\*

李鑫<sup>1)</sup> 张梁<sup>1)</sup> 羊梦诗<sup>1)</sup> 储修祥<sup>2)</sup> 徐灿<sup>3)</sup> 陈亮<sup>2)†</sup> 王悦悦<sup>2)</sup>

1) (浙江农林大学工程学院, 临安 311300)

2) (浙江农林大学理学院, 临安 311300)

3) (兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

(2013年10月15日收到; 2013年12月11日收到修改稿)

运用密度泛函 B3LYP/6-31G+(d) 方法对 gg 构象的低聚壳聚糖进行了结构优化、频率计算和电子结构, 并用更高精度的 WB97XD/6-311+G(d, p) 方法计算了平均结合能及零点能校正, 分析了热力学性质. 结果表明, 由于低聚壳聚糖中的氢键作用, 使其形成螺旋结构; 聚合度的增加, 使平均结合能随之下降, 结构的稳定性增强; 在降解过程中, 均为放热反应, 验证了利用降温来提高降解产率的实验的可行性; 此外, 聚合度的增加, 使能隙减小且快速收敛于聚合度为 7 的 6.99 eV, 稳定的反应活性与实验相符; HOMO、LUMO 的电子密度分布表明, 化学活性集中在 C<sub>2</sub> 位的氨基、C<sub>6</sub> 位的羟基以及链的两端位置. 该结果对低聚壳聚糖模型的建立和低聚壳聚糖降解过程、活性位置以及物理化学属性的尺寸依赖等现象的研究有着指导意义.

**关键词:** 低聚壳聚糖, 几何结构, 尺寸效应, 电子性质

**PACS:** 61.46.-w, 31.15.E-, 82.60.-s, 31.10.+z

**DOI:** 10.7498/aps.63.076102

## 1 引言

壳聚糖是自然界唯一的一种阳性离子碱性多糖, 在生物医学、食品、化工和环保应用等方面有着独特的功能性质<sup>[1-4]</sup>. 但壳聚糖高分子一般不能直接溶于水, 而经降解得到的低聚壳聚糖不仅保持壳聚糖高分子的某些功能, 还具有许多独特的生理活性和优越的功能性质<sup>[5-7]</sup>. 所以国内外对壳聚糖资源的开发研究越来越重视, 尤其是壳聚糖经酸水解、氧化或酶法降解制备的低聚壳聚糖及更低分子质量的水溶性壳聚糖的多种独特功能性质进行了研究<sup>[8-10]</sup>. Horowitz 等<sup>[11]</sup> 最早就利用酸水解法制得聚合度小于 10 的低聚壳聚糖. 张文清等<sup>[12]</sup> 利用协同氧化法制得相对分子质量为 930 甚至更低的低聚壳聚糖. 一定条件下, 利用酶降解法可以制备聚合度为 2—7 的水溶性低聚壳聚糖或更低聚合度的低聚壳聚糖<sup>[1]</sup>. 刘清华等<sup>[13]</sup> 对聚合度在

3—7 的低聚壳聚糖的生理活性进行了深入研究, 发现聚合度为 3—7 的低聚壳聚糖可以使 S180 肉瘤细胞处在暂时停止分裂期. Schnupf 等<sup>[14]</sup> 利用密度泛函的 B3LYP/6-31+G(d)<sup>[15,16]</sup> 对另一种低聚多糖——纤维素寡糖的不同聚合度的几何结构进行优化, 并在密度泛函 B97D<sup>[17]</sup>、WB97X 和 WB97XD<sup>[18,19]</sup> 方法下进行了纤维素碎片的相对能和水化能的分析. 然而, 不同聚合度的低聚壳聚糖是否具有独特物理化学属性或物理化学属性的变化、尺寸效应等现象并未有详细的研究, 关于利用密度泛函理论建立 gg 构象低聚壳聚糖模型 (gg 构象表示低聚壳聚糖残基单元中 C<sub>6</sub>-O<sub>6</sub> 旋转对 C<sub>5</sub>-O<sub>5</sub>、C<sub>5</sub>-C<sub>4</sub> 均为旁式的立体结构), 给出低聚壳聚糖的热力学性质和活性基团的电子性质的工作也罕见报道. 本文分析了低聚寡聚糖的几何结构、热力学和电子性质等物理化学属性, 这些信息对低聚壳聚糖独特功能性质的研究有着重要的指导

\* 国家杰出青年科学基金 (批准号: 50925103)、浙江省教育厅科研基金 (批准号: Y201225803) 和 2014 年浙江省新苗人才计划项目资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: liang\_chen05@126.com

意义.

Schnupf等<sup>[18,19]</sup>在他们的工作中说明了研究聚合度在10及以上的寡糖才需要考虑相对能分散或长程相互作用. 本文沿用相同的密度泛函方法和基组优化计算了聚合度为2—7的gg构象低聚壳聚糖的几何结构, 并对分子内氢键作用下不同链长的低聚壳聚糖构象变化做出了说明. 同时还侧重分析了不同聚合度低聚壳聚糖活性基团的电子密度分布变化现象, 并用WB97XD方法计算了低聚壳聚糖的平均结合能, 并对能量进行了零点能校正, 同时分析了热力学性质. 总之, 低聚壳聚糖模型的建立, 以及活性基团的热力学和电子性质的研究对分析低聚壳聚糖活性基团性质和独特功能等方面有着重要意义.

## 2 研究和计算方法

本文先用密度泛函理论中B3LYP/6-31+G(d)水平对聚合度为2—7的gg构象低聚壳聚糖的结构进行几何优化、频率计算和电子性质分析, 所有结构的频率均没有出现虚频, 说明优化所得低聚壳聚糖不同链长的几何结构是稳定的, 并分析了不同链长的低聚壳聚糖几何构象变化的氢键作用.

为了获得更精确的能量信息, 本文在WB97XD/6-311+G(d, p)水平计算不同链长低聚壳聚糖的平均结合能, 并对能量进行了零点能校正, 同时分析了热力学性质. 在密度泛函理论方法中, 交换能以Becke形式<sup>[15]</sup>表示, 相关能以LYP形式<sup>[16]</sup>表示, 本文的计算和结果分析均使用Gaussian09<sup>[20]</sup>软件包.

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 几何结构和氢键作用的分析

本文最初建立的是不同聚合度的gg构象低聚壳聚糖直链结构, 经过几何结构优化后得到和实验结果<sup>[21]</sup>一致的gg构象低聚壳聚糖螺旋结构, 其螺旋结构和分子内氢键的类型和键长符合典型的低聚壳聚糖分子内氢键, 优化几何结构如图1. 这种螺旋结构的形成是由于低聚壳聚糖分子内氢键的作用, 使得低聚壳聚糖的构象发生变化.

壳聚糖C<sub>3</sub>位的—OH与相邻的糖苷基氧原子—O—之间形成的氢键, C<sub>6</sub>位的—OH与相邻C<sub>3</sub>位上的氧原子C<sub>3</sub>—O—之间形成的氢键和C<sub>2</sub>位的—NH<sub>2</sub>与相邻C<sub>6</sub>位上的氧原子C<sub>6</sub>—O—之间形成

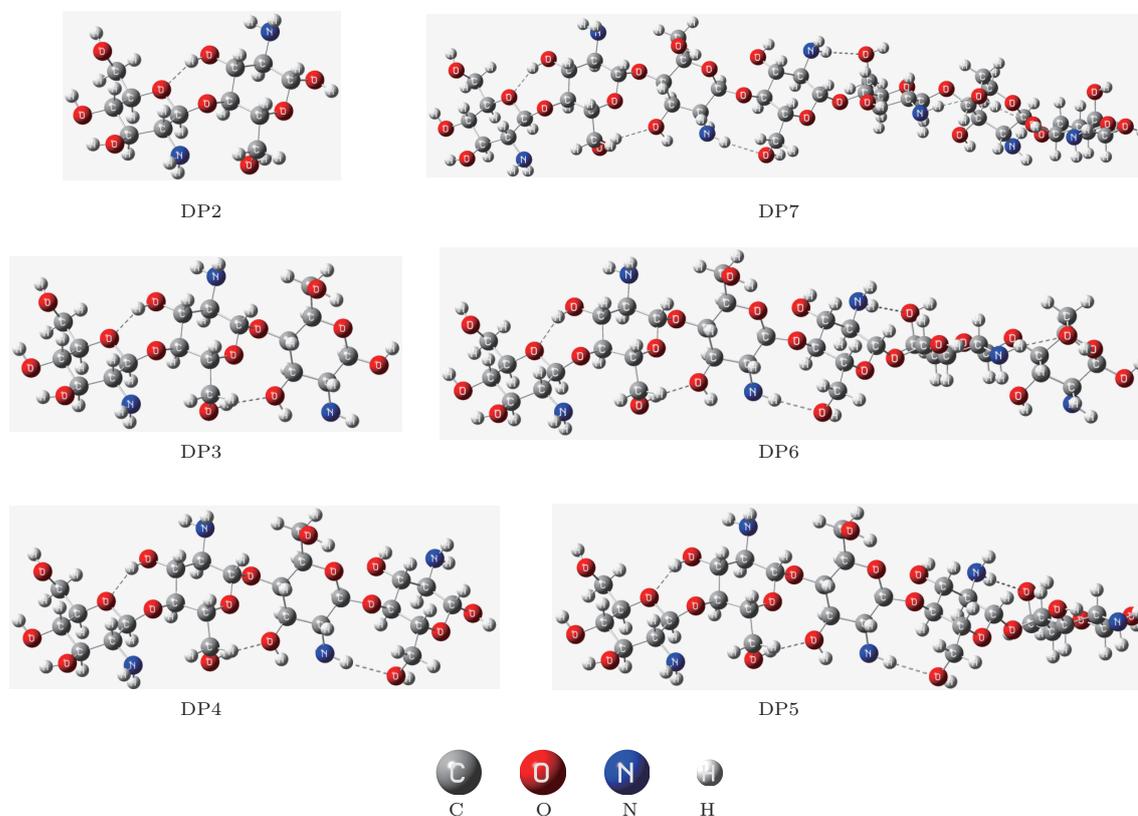


图1 (网刊彩色) 低聚壳聚糖 (DP2—DP7) 优化后的几何结构 (DP2—DP7代表聚合度2到7的低聚壳聚糖)

的氢键等都是典型的分子内氢键<sup>[21]</sup>, 这些壳聚糖分子内氢键的作用最终使优化后低聚壳聚糖不同构象的形成. 如表1所示, 不同聚合度(DP2—DP7)的低聚壳聚糖分子内氢键的键长和键角. 为了方便不同分子内氢键的表示, 我们将低聚壳聚糖从左到右的残基依次编号为a—f.

我们统计了不同聚合度的低聚壳聚糖分子内氢键上正负原子的APT (atomic polar tensor) 电荷. 统计结果表明, 所有氢键上O原子和H原子的电荷值都随着聚合度的增加而增大; 同一聚合度的低聚壳聚糖分子内—O—H...O型氢键的O原子和H原子电荷值比—N—H...O型氢键的O原子和H原子电荷值大.

表1 不同聚合度的低聚壳聚糖分子内氢键键长和键角

氢键类型	a-O...H-O-C <sub>3</sub> -b		c-C <sub>3</sub> -O...H-O-C <sub>6</sub> -b		d-C <sub>6</sub> -O...H-N-C <sub>2</sub> -c		e-C <sub>6</sub> -O...H-N-C <sub>2</sub> -d		f-C <sub>6</sub> -O...H-N-C <sub>2</sub> -e		g-C <sub>3</sub> -O...H-O-C <sub>6</sub> -f	
	键长/nm	键角/(°)	键长/nm	键角/(°)	键长/nm	键角/(°)	键长/nm	键角/(°)	键长/nm	键角/(°)	键长/nm	键角/(°)
DP2	0.285	155.33										
DP3	0.284	155.31	0.328	165.21								
DP4	0.284	154.81	0.315	166.10	0.328	164.83						
DP5	0.283	155.24	0.312	165.42	0.324	168.30	0.324	166.54				
DP6	0.284	154.32	0.315	166.07	0.323	c167.48	0.326	166.35	0.323	166.14		
DP7	0.284	155.05	0.314	165.96	0.325	c167.10	0.331	164.60	0.320	169.44	0.314	168.85

受分子链长和氢键强度变化引起的构象变化现象在纤维素寡糖和我们前期研究的寡肽链中普遍存在<sup>[22,23]</sup>, 本文研究的低聚壳聚糖的螺旋结构也存在这一现象. 由于理论计算值是以纯气相物质为依据, 而在不同溶剂环境对低聚壳聚糖分子氢键和构象都有着明显的影响. Wang等<sup>[24]</sup>的理论计算表明, 溶剂环境可以很大程度改变寡肽的二级结构倾向性. 虽然溶剂环境会影响到低聚壳聚糖的结构, 其几何结构数据与实验数据比较, 会存在微小偏差, 而数值上的微小偏差是允许的, 不会影响到其物理化学属性变化趋势的表征. 纳米级无机氧化硅、氧化镁和有机寡肽链、低聚壳聚糖的几何结构或红外光谱中普遍存在着尺寸效应<sup>[25-28]</sup>, 说明尺寸效应是纳米材料特有的共性.

### 3.2 平均结合能和热力学能的分析

平均结合能的计算能说明不同聚合度低聚壳聚糖结构的稳定性. 为了获得更精确的平均结合能, 我们在WB97XD方法下对不同聚合度低聚壳聚糖的平均结合能<sup>[29]</sup>进行了计算, 并对能量进行了零点能校正. 平均结合能计算公式如下:

$$E_b = \left( E_{\text{total}} - \frac{1}{2}n_1E_{N_2} - \frac{1}{2}n_2E_{O_2} - \frac{1}{2}n_3E_{H_2} - n_4E_C \right)$$

由表1中数据可知, 低聚壳聚糖分子内氢键强度和几何结构随着聚合度的增加而变化, 低聚壳聚糖分子内氢键上的氧氢原子的电荷值随着聚合度的增加而增大, 同一聚合度的低聚壳聚糖分子内—O—H...O型氢键的氧氢原子电荷都比—N—H...O型氢键的大, 且—O—H...O型氢键键长也比—N—H...O型氢键键长短. 这些结果说明了不同聚合度低聚壳聚糖的几何结构有着不同的分子构象; 随着低聚壳聚糖聚合度的增加, 壳聚糖分子内的氢键数增加, 氢键作用也随之增强; 低聚壳聚糖结构中—O—H...O型和—N—H...O型氢键都有着较强的氢键作用, 而—O—H...O型氢键的强度大于—N—H...O型氢键.

$$\times (n_1 + n_2 + n_3 + n_4)^{-1},$$

式中 $E_b$ 为平均结合能;  $E_{\text{total}}$ 是低聚壳聚糖的总能量;  $E_{N_2}$ ,  $E_{H_2}$ ,  $E_{O_2}$ 和 $E_C$ 分别为氮气、氢气、氧气和碳原子的能量;  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ 和 $n_4$ 分别为低聚壳聚糖中氮原子、氧原子、氢原子和碳原子个数.

平均结合能受不同的合成和分解过程影响较大, 有些平均结合能的研究是采用各元素的带电离子进行计算<sup>[30,31]</sup>. 由于不同聚合度的低聚壳聚糖的原子电荷值并不固定, 为了避开原子电荷变化的问题, 本文选择的是中性分子进行计算平均结合能, 所得结果如图2所示.

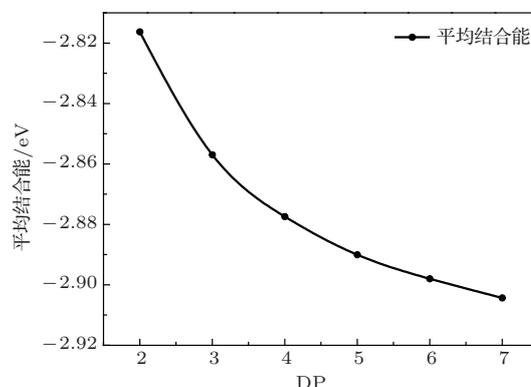


图2 平均结合能与低聚壳聚糖聚合度的关系

低聚壳聚糖的平均结合能随着聚合度的增加呈单调递减趋势. 该结果表明, 低聚壳聚糖随着聚合度的增加, 从能量上是越来越稳定的. 因此, 我们可以推测长链壳聚糖的二级结构中更多氢键的存在, 使得高聚合度壳聚糖有着更稳定的性质, 而低聚壳聚糖有着更独特的活性. 该结果很好的说明了高分子量壳聚糖能更稳定存在的事实.

将低聚壳聚糖从更稳定的结构水解至更低聚合度过程的分析是研究低聚壳聚糖物理化学属性的基础. 较高聚合度的低聚壳聚糖可以水解为更低聚合度的壳聚糖或氨基葡萄糖, 为了更好的研究低聚壳聚糖的水解过程, 我们分析了常温 (298.15 K) 下低聚壳聚糖水解过程的热力学性质变化, 结果如表 2 所示. 在 B3LYP 方法下计算了热力学能中的焓变  $\Delta H$  和吉普斯自由能变  $\Delta G$ , 计算公式<sup>[32]</sup>如下:

$$\Delta H = \sum v_B H_B, \quad \Delta G = \sum v_B G_B.$$

式中  $H_B$  为任一反应组分的焓值;  $G_B$  为任一反应组分的吉普斯自由能;  $v_B$  是其化学计量数.

表 2 低聚壳聚糖在 298.15 K 温度下水解过程的计算结果

热力学性质	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
DP5+H <sub>2</sub> O→DP4+G	9.971	1.334
DP5+H <sub>2</sub> O→DP3+DP2	10.082	-2.717
DP5+2 H <sub>2</sub> O→ 2DP2+ G	26.543	2.685
DP4+H <sub>2</sub> O→DP3+G	7.691	-3.279
DP4+H <sub>2</sub> O→2 DP2	16.572	1.350
DP3+H <sub>2</sub> O→DP2+G	16.460	5.402

注: G 表示氨基葡萄糖.

由表 2 中的数据可知, 只有聚合度为 5 的低聚壳聚糖水解为聚合度为 2 和 3 的低聚壳聚糖与聚合度为 4 的低聚壳聚糖水解为聚合度为 3 的低聚壳聚糖这两种情况下的  $\Delta G$  值为负值, 说明这两种水解过程可自发进行. 而聚合度为 3 的低聚壳聚糖水解为聚合度为 2 的低聚壳聚糖过程的  $\Delta G$  值最大, 说明在这一系列水解过程所得产物最多的应该是聚合度为 3 的低聚壳聚糖. 而低聚壳聚糖在常温下的水解过程都是放热过程, 我们推测选用降低温度的方法, 可能会使水解过程更易进行. 这种降低温度方法是实验室利用酸水解法降解壳聚糖, 而提高低聚壳聚糖产物产率常用的方法<sup>[33]</sup>.

### 3.3 低聚壳聚糖的电子性质

壳聚糖作为唯一的一种阳性离子碱性多糖, 结构中氨基、羧基有着独特的活性. 为了进一步分析不同聚合度低聚壳聚糖活性基团的电子性质. 我们计算了不同聚合度低聚壳聚糖的前线轨道能级、HOMO-LUMO 能隙 ( $E_g$ )、Fermi 能级 ( $E_F$ )、总态密度和前线轨道电子密度分布情况. 表 3 给出了低聚壳聚糖的前线轨道能级、HOMO-LUMO 能隙 ( $E_g$ )、Fermi 能级 ( $E_F$ ).  $E_g$  和  $E_F$  由下式计算得到:

$$E_g = \text{LUMO} - \text{HOMO},$$

$$E_F = \text{HOMO} + \frac{1}{2}(\text{LUMO} - \text{HOMO}),$$

其中 HOMO 是最高占据轨道, LUMO 是最低空轨道.

表 3 不同聚合度低聚壳聚糖的前线轨道能级、能隙  $E_g$  和 Fermi 能级  $E_F$

聚合度	HOMO-2/eV	HOMO-1/eV	HOMO/eV	LUMO/eV	LUMO+1/eV	LUMO+2/eV	$E_g/\text{eV}$	$E_F/\text{eV}$
DP2	-6.75	-6.56	-6.12	1.12	1.78	1.96	7.24	-2.50
DP3	-6.47	-6.36	-6.18	1.19	1.67	1.89	7.37	-2.49
DP4	-6.24	-6.21	-6.00	1.26	1.35	1.60	7.26	-2.37
DP5	-6.15	-6.05	-5.92	1.19	1.30	1.44	7.11	-2.36
DP6	-6.12	-5.98	-5.86	1.12	1.33	1.36	6.98	-2.37
DP7	-6.09	-5.94	-5.82	1.17	1.27	1.35	6.99	-2.33

我们关注的是所有结构的能隙, 因为能隙的大小反映了电子从占据轨道向空轨道发生跃迁的能力, 一定程度上代表了分子参与化学反应的能力<sup>[34]</sup>, 所以能隙决定了低聚壳聚糖的化学活性和化学稳定性. 由表 3 可知, 低聚壳聚糖随着聚合度

的增加,  $E_g$  呈单调递减变化, 并很快收敛于某一固定值, 表明低聚壳聚糖随着聚合度的增加, 其化学稳定性降低, 具有电子的不稳定性. 通过拟合计算发现, 低聚壳聚糖的  $E_g$  收敛于 6.99 eV, 该收敛值与聚合度为 7 时的  $E_g$  已基本符合. 该结果表明, 聚

合度大于7的低聚壳聚糖, 具有相同的化学稳定性, 而聚合度在2—7的低聚壳聚糖具有更强的反应活性. 这一结论与实验相符<sup>[6]</sup>, 解释了低聚壳聚糖具有独特的生理活性现象.

图3列出了不同聚合度低聚壳聚糖的总态密度, 随着聚合度的增加, 轨道的峰值都在变宽变高. 其原因是, 低聚壳聚糖聚合度每增加一个, 相同电子轨道能级增加. 而低聚壳聚糖的能隙随聚合度的增加变化很小, 且在聚合度很低的时候就收敛了, 这一现象与无机MgO和SiO<sub>2</sub>的较长纳米管<sup>[35-37]</sup>中存在尺寸效应的结果有明显不同, 与有机寡肽链的能隙变化规律基本类似, 这说明了低聚壳聚糖有

着很好稳定性, 也解释了壳聚糖高分子具有优异稳定性的原因.

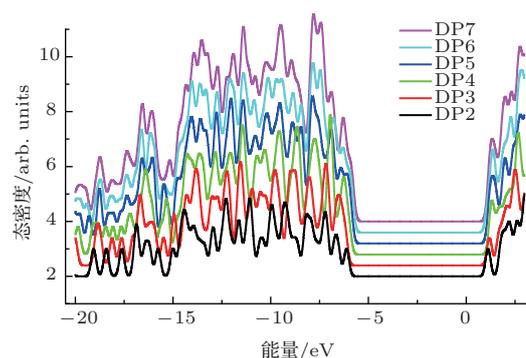


图3 (网刊彩色) 低聚壳聚糖链总态密度图

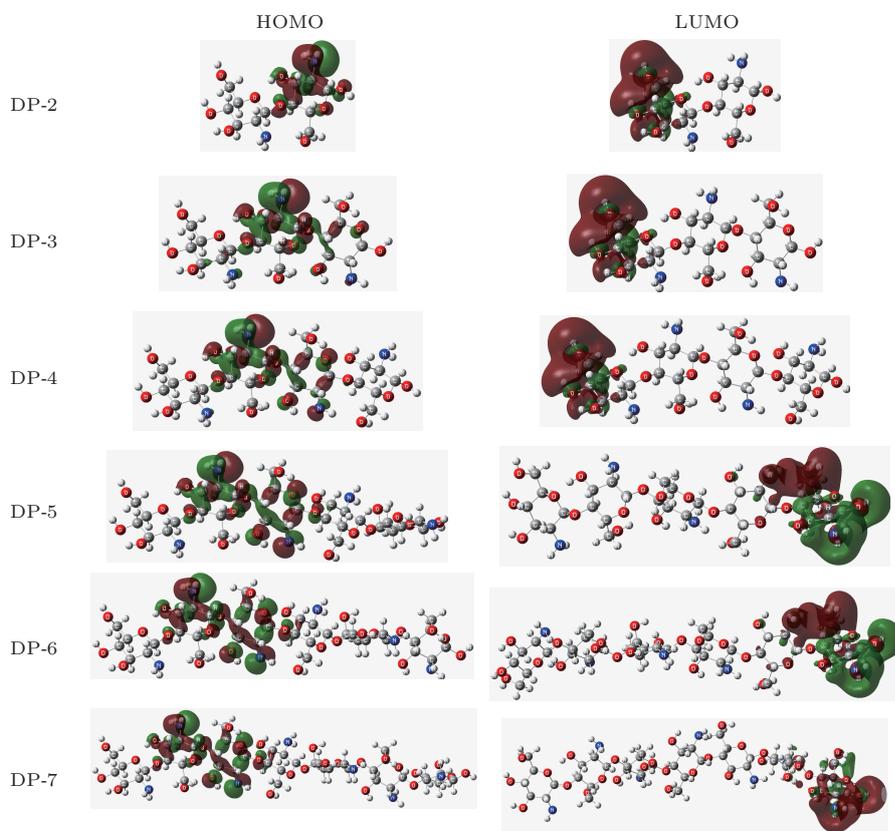


图4 (网刊彩色) 低聚壳聚糖 HOMO, LUMO 电子密度分布

图4给出了不同聚合度低聚壳聚糖的HOMO和LUMO的电子密度分布. 从图中可以看出, 对于HOMO能级, 不同聚合度低聚壳聚糖的电子密度都主要分布在b糖环残基上C<sub>2</sub>位的氨基、C<sub>3</sub>位的羟基和醚键氧原子以及1—4苷键上氧原子, 且C<sub>2</sub>位的氨基电子密度最高, 随着聚合度的增加, 还有少量电子密度会分布在c糖环残基上C<sub>2</sub>位的氨基、C<sub>3</sub>位的羟基和醚键氧原子以及1—4苷键上氧原子. 对于LUMO能级, 当低聚壳聚糖聚合度为

2—4, 其电子密度主要分布在a糖环残基上C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>和C<sub>6</sub>位的羟基以及醚键氧原子, 且C<sub>6</sub>位的羟基电子密度最高; 当低聚壳聚糖聚合度为5—7, LUMO电子密度主要分布在末端糖环残基上C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>和C<sub>6</sub>位的羟基和C<sub>2</sub>位的氨基, 且C<sub>6</sub>位的羟基电子密度最高, 还有少量电子密度分布在倒数第二个糖环残基的C<sub>2</sub>位的氨基以及1—4苷键上氧原子.

由此可知, 低聚壳聚糖的失电子活性主要集中在C<sub>2</sub>位的氨基上, 这也正是壳聚糖能成为阳性

多糖最主要的因素. 随着聚合度的增加, 低聚壳聚糖失电子活性基团向右增多, 且聚合度为6和7的低聚壳聚糖的失电子活性基团基本一致. 聚合度为2—4的低聚壳聚糖的得电子活性主要集中在首端的C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>和C<sub>6</sub>位羟基上, 聚合度为5—7的低聚壳聚糖的得电子活性主要集中在末端的C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>和C<sub>6</sub>位羟基上, 且活性都基本不随聚合度的增加而变化. 虽然前三种和后三种聚合度低聚壳聚糖的LUMO电子密度分布不太一致, 但表明了低聚壳聚糖的得电子活性随聚合度的不同, 主要集中在壳聚糖链两端的羟基上, 且C<sub>6</sub>位的羟基电子密度最高, 由此验证了C<sub>6</sub>位的羟基由于空间位阻小, 其活性比其余羟基都大<sup>[21]</sup>的特点.

## 4 结 论

采用密度泛函理论建立gg构象低聚壳聚糖的几何模型, 并研究了低聚壳聚糖的热力学和电子性质. 我们发现: 低聚壳聚糖中存在着典型的氢键, 使其表现为螺旋结构; 低聚壳聚糖的构象随着聚合度的增加而存在尺寸效应, 且平均结合能下降, 稳定性增强; 低聚壳聚糖的水降解过程, 都为放热反应, 验证了实验中降低温度的方法来提高降解产率的可行性, 且易形成三聚体壳聚糖; 低聚壳聚糖的能隙随着聚合度的增加很快收敛于6.99 eV, 很好的解释了壳聚糖的稳定性, 且聚合度为7的能隙与该收敛值一致; 低聚壳聚糖的HOMO, LUMO的电子密度分布表明C<sub>2</sub>位的氨基有很强的失电子能力, C<sub>6</sub>位的羟基有很强的得电子能力, 且聚合度为2—4的低聚壳聚糖的得电子活性主要集中在首端的C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>和C<sub>6</sub>位羟基上, 聚合度为5—7的低聚壳聚糖的得电子活性主要集中在末端的C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>和C<sub>6</sub>位羟基上, 低聚壳聚糖链的两端都有着很好的得电子能力. 本文的研究结果对低聚壳聚糖模型的建立, 独特活性和热力学性质等物理化学属性的研究有着重要的指导意义.

## 参考文献

[1] Wang A Q 2008 *Chitin Chemistry* (Beijing: Science Press) p127–128 (in Chinese) [王爱勤 2008 甲壳素化学 (北京: 科学出版社) 第127—128页]  
 [2] Lu J J, Feng M, Zhan H B 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 014204 (in Chinese) [陆晶晶, 冯苗, 詹红兵 2013 物理学报 **62** 014204]

[3] Jumma M, Muller B W 1999 *Int. J. Pharm.* **183** 175  
 [4] Kong M, Chen X G, Xing K, Park H J 2010 *Int. J. Food Microbiol.* **144** 51  
 [5] Wang S L, Wu P C, Liang T W 2009 *Carbohydr. Res.* **334** 979  
 [6] Dou J L, Ma P, Xiong C N, Tan C Y, Du Y G 2011 *Carbohydr. Polym.* **86** 19  
 [7] Xu J G, Zhao X M, Han X W, Du Y G 2007 *Pestic. Biochem. Phys.* **87** 220  
 [8] Yin X Q, Lin Q, Zhang Q 2002 *Chin. J. Appl. Chem.* **19** 4 (in Chinese) [尹学琼, 林强, 张岐 2002 应用化学 **19** 4]  
 [9] Duy N N, Phu D V, Anh N T, Hien N Q 2011 *Radiat. Phys. Chem.* **80** 848  
 [10] Du Y J, Zhao Y Q, Dai S C, Bao Y 2009 *Innov. Food Sci. Emerg.* **10** 103  
 [11] Horowitz S T, Roseman S, Blumenthal H J 1957 *J. Am. Chem. Soc.* **79** 5046  
 [12] Zhang W Q, Chai P H, Xia W, Zhang Y J 2000 *J. East China Univ. Sci. Technol.* **26** 425 (in Chinese) [张文清, 柴平海, 夏玮, 张亚军 2000 华东理工大学学报 **26** 425]  
 [13] Liu Q H, Kong Q Y, Liu H 2006 *Acta Acad. Med. Xuzhou* **26** 290 (in Chinese) [刘清华, 孔庆亮, 柳红 2006 徐州医学院学报 **26** 290]  
 [14] Schnupf U, Momany F A 2012 *Comput. Theor. Chem.* **999** 138  
 [15] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098  
 [16] Lee C, Yang W, Parr R G 1998 *Phys. Rev. B* **37** 785  
 [17] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787  
 [18] Chai J D, Head-Gordon M 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 84  
 [19] Chai J D, Head-Gordon M 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 6615  
 [20] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B 2009 Gaussian 09, Revision C. 01, Wallingford CT: Gaussian, Inc.  
 [21] Gao Z H, Di M W 2008 *Biomass and Its Applications* (Beijing: Chemical Industry Press) p103–105 (in Chinese) [高振华, 邸明伟 2008 生物质材料与应用 (北京: 化学工业出版社) 第103—105页]  
 [22] Li X, Yang M S, Ye Z P, Chen L, Xu C, Chu X X 2013 *Acta Phys. Sin.* **15** 156103 (in Chinese) [李鑫, 羊梦诗, 叶志鹏, 陈亮, 徐灿, 储修祥 2013 物理学报 **15** 156103]  
 [23] Umemura M, Yuguchi Y, Hirotsu T 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 7063  
 [24] Li W F, Qin M, Tie Z X, Wang W 2011 *Phys. Rev. E* **84** 041933  
 [25] Li X, Yu S, Yang M S, Xu C, Wang Y, Chen L 2014 *Physica E* **57** 63  
 [26] Yang M S, Li X, Ye Z P, Chen L, Xu C, Chu X X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 236101 (in Chinese) [羊梦诗, 李鑫, 叶志鹏, 陈亮, 徐灿, 储修祥 2013 物理学报 **62** 236101]  
 [27] Xu C, Cao J, Gao C Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4221 (in Chinese) [徐灿, 曹娟, 高晨阳 2006 物理学报 **55** 4221]  
 [28] Zhou G R, Teng X Y, Wang Y, Geng H R, Hur B Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 066101 (in Chinese) [周国荣, 滕新营, 王艳, 耿浩然, 徐甫宁 2012 物理学报 **61** 066101]  
 [29] Xu C, Cao J, Zhu L F, Gao C Y 2006 *Acta Phys. Chim. Sin.* **22** 451 (in Chinese) [徐灿, 曹娟, 朱莉芳, 高晨阳 2006 物理化学学报 **22** 451]  
 [30] Roberts C, Johnston R L 2001 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 5024

- [31] Puente E de la, Aguado A, Ayucla A, Lopez J M 1997 *Phys. Rev. B* **56** 7607
- [32] Liu J J, Zhou Y P, Li S L 2009 *Physical Chemistry* (Beijing: Higher Education Press) p61–63 (in Chinese) [刘俊吉, 周亚平, 李松林 2009 物理化学第五版上册 (北京: 高等教育出版社) 第61—63页]
- [33] Jia Z S, Shen D F 2002 *Carbohydr. Polym* **49** 393
- [34] Jin R, Shen X H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 093103 (in Chinese)[金蓉, 湛晓洪 2012 物理学报 **61** 093103]
- [35] Xu C, Zhang X F, Chen L, Cao J 2008 *J. Mol. Struct-Theochem.* **851** 35
- [36] Chen L, Xu C, Zhang X F, Zhou T 2009 *Physica E* **41** 852
- [37] Chen L, Xu C, Zhang X F 2008 *J. Mol. Struct-Theochem.* **863** 55

## Theoretical study on geometry and physical and chemical properties of oligochitosan\*

Li Xin<sup>1)</sup> Zhang Liang<sup>1)</sup> Yang Meng-Shi<sup>1)</sup> Chu Xiu-Xiang<sup>2)</sup> Xu Can<sup>3)</sup>  
Chen Liang<sup>2)†</sup> Wang Yue-Yue<sup>2)</sup>

1) (School of Engineering, Zhejiang A&F University, Linan 311300, China)

2) (School of Science, Zhejiang A&F University, Linan 311300, China)

3) (Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Materials, Ministry of Education Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

( Received 15 October 2013; revised manuscript received 11 December 2013 )

### Abstract

By using the density functional theory with B3LYP/6-31G+(d) we compute the optimization, vibration frequencies, electron structures of gg conformation of oligochitosans, and study the average binding energies and the zero-point energy corrections using WB97XD method. We also analyze the thermodynamic properties of oligochitosans. Results show that the hydrogen-bond makes the oligochitosan become spiral; average binding energies tend to decrease and stability tends to improve with the increasing degree of polymerization (DP); the water degradation of oligochitosan is an exothermic reaction, so it is feasible to reduce the temperature to improve the degradation yield in experiment; in addition, the energy gap of oligochitosan quickly converges to 6.99 eV with the increase of DP; furthermore, the value of DP7 oligochitosan is in accordance with the convergence value. The HOMO and LUMO of oligochitosan show that chemical activity is mainly distributed in C<sub>2</sub> amino, C<sub>6</sub> hydroxyl groups, and both ends of oligochitosan chain. These results have instructive significance on the modeling, and can provide a theoretical basis for degradation process, chemical activity position, and size-dependence in physical chemical properties of oligochitosan.

**Keywords:** oligochitosan, geometric structure, size effect, electronic property

**PACS:** 61.46.-w, 31.15.E-, 82.60.-s, 31.10.+z

**DOI:** 10.7498/aps.63.076102

\* Project supported by the National Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (Grant No 50925103), the Scientific Research Foundation of the Education Department of Zhejiang Province, China (Grant No Y201225803), and the Science and Technology Innovation Plan of University Students (Xinmiao personnel plan) item, Zhejiang Province, 2014.

† Corresponding author. E-mail: [liang\\_chen05@126.com](mailto:liang_chen05@126.com)