

УДК 544.25

Т. Г. Волкова¹, И. О. Таланова²

**ВОЗМОЖНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ
МЕЖДУ МОЛЕКУЛАМИ ПЕНТИЛОВОГО ЭФИРА
p-(N- α -D-ГЛЮКОПИРАНОЗИД)АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ**

¹Ивановский государственный университет,
ул. Ермака, д. 39, 153025 Иваново, Россия. E-mail: tgvolkova@yandex.ru

²Ивановская государственная медицинская академия,
Шереметевский пр., д. 8, 153012 Иваново, Россия. E-mail: sterlikova75@mail.ru

*Изучена возможность образования межмолекулярных водородных связей в ассоциатах пентилового эфира *p*-(N- α -D-глюкопиранозид)аминобензойной кислоты. Проведен сравнительный анализ экспериментального и теоретических ИК-спектров модельных димеров, показавший особенности системы водородных связей в рассматриваемых H-комплексах. Также проведена оценка энергии взаимодействия двух молекул и ее декомпозиции по методу Морокумы. Установлено, что максимальные вклады в энергию взаимодействия вносят электростатическая энергия и энергия обменного отталкивания. Полученные результаты свидетельствуют о меньшей вероятности образования ассоциатов, в молекулах которых глюкоза находится в циклической форме.*

Ключевые слова: жидкие кристаллы, водородные связи, моделирование.

DOI: 10.18083/LCAppl.2016.2.46

T. G. Volkova¹, I. O. Talanova²

**POSSIBILITY OF HYDROGEN BONDING BETWEEN MOLECULES OF PENTYL ESTER
OF *p*-(N- α -D-GLUCOPYRANOSIDE)AMINOBENZOIC ACID**

¹Ivanovo State University,
39 Ermak St., Ivanovo, 153025, Russia. E-mail: tgvolkova@yandex.ru

²Ivanovo State Medical Academy,
8 Sheremetevsky Ave., Ivanovo, 153012, Russia. E-mail: sterlikova75@mail.ru

*Possibility of intermolecular hydrogen bonds formation in associates of pentyl ester of *p*-(N- α -D-glucopyranoside)aminobenzoic acid was studied. In order to reveal the features of hydrogen bond system in H-complexes being studied the comparative analysis of experimental and theoretical IR spectra of dimer molecules was carried out. The assessment of interaction energy between two molecules and its decomposition by Morokum's method was also given. It was found that the predominant contributions in the interaction energy were electrostatic and exchange repulsion terms. According to the obtained data, the cyclic form of glucose residue leads to low probability of associate formation.*

Key words: liquid crystals, hydrogen bonds, simulation.

Введение

Конденсированные среды (*soft matter*), способные создавать ориентированные системы под внешними воздействиями или самостоятельно в результате взаимодействия молекул, имеют важное значение в современной науке. Свойства мягких материалов определяются, главным образом, динамикой молекул, поэтому их теоретические и экспериментальные исследования создают базис для развития представлений о молекулярном строении вещества и его надмолекулярном устройстве, создании и функционировании материалов с заранее заданными свойствами [1, 2].

Пристальный интерес исследователей к гликозилированным аминам вызван проявляемыми свойствами, в том числе мезоморфными [3–5], и биологической активностью [6]. Присутствие в структуре таких активных заместителей, как ОН-группы, предполагает возможную самоорганизацию молекул с образованием супрамолекулярных жидких кристаллов за счет специфических межмолекулярных взаимодействий.

Нековалентные межмолекулярные взаимодействия играют важную роль в формировании жидкокристаллических материалов, оказывают сильное влияние на взаимное расположение молекул

и их упаковку, а значит, и на тип образующейся мезофазы. Причем дополнительное упорядочение компонентов систем за счет водородных связей может привести к появлению новых уникальных свойств [7–9].

В работе [10] была исследована возможность образования димеров пентилового эфира *n*-(*N*-гликозилиден)аминобензойной кислоты за счет межмолекулярных водородных связей между ОН-группами глюкозных фрагментов молекул, а также показано, что образование подобных ассоциатов приводит к увеличению «жесткой» части молекулы и большей вероятности проявления мезоморфных свойств.

Однако при взаимодействии глюкозы и сложных эфиров *n*-аминобензойной кислоты возможно образование эфиров как *n*-(*N*-гликозилиден)-, так и *n*-(*N*- α -*D*-гликопиранозид) аминобензойной кислоты [11].

В связи с этим в качестве объекта исследования настоящей работы был выбран пентильный эфир *n*-(*N*- α -*D*-гликопиранозид) аминобензойной кислоты. Целью работы стало моделирование двух из возможных димерных ассоциатов его молекул (рис. 1), а также оценка энергии межмолекулярных взаимодействий и ее составляющих.

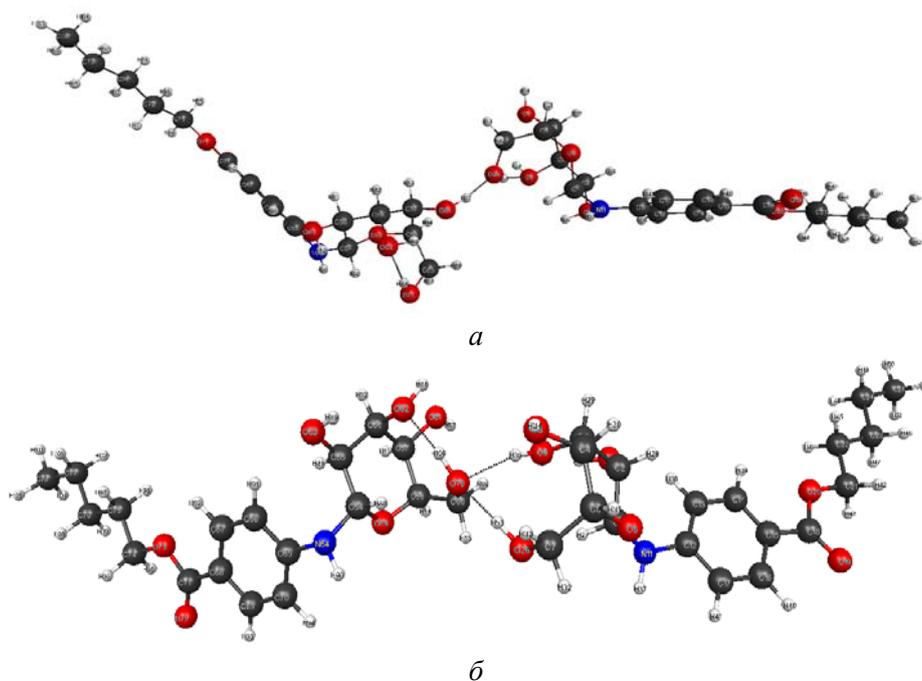


Рис. 1. Модели димеров пентилового эфира *n*-(*N*- α -*D*-гликопиранозид)аминобензойной кислоты с одной (а) и двумя (б) межмолекулярными водородными связями

Экспериментальная часть

Оптимизация геометрии димеров выполнялась методом *DFT/6-31G (p,d) (PC GAMESS)* [12] без наложения ограничений по типу симметрии. Достижение истинного минимума на поверхности потенциальной активности контролировалось по отсутствию мнимых частот в спектрах нормальных колебаний молекул.

Расчеты энергии взаимодействия в исследуемых молекулярных системах и ее декомпозиция были проведены по методу Морокумы [13, 14] (*HF/6-31G (PC GAMESS)* [12]).

Теоретические спектры (визуализация осуществлялась в программе *ChemCraft* [15]) димеров пентилового эфира *n*-(*N*- α -D-глюкопиранозид)-аминобензойной кислоты с одной и двумя межмолекулярными Н-связями были получены на основе результатов расчета силового поля в гармоническом приближении, собственных частот колебаний и интенсивностей в ИК-спектре.

ИК-спектр продукта взаимодействия глюкозы с пентиловым эфиром *n*-аминобензойной кислоты регистрировался на спектрометре *Avatar 360 FT-IR ESP* в диапазоне 4000–400 cm^{-1} .

Обсуждение результатов

Для изучения межмолекулярных взаимодействий в ассоциатах пентилового эфира *n*-(*N*- α -D-глюкопиранозид)аминобензойной кислоты было

построено два димера: с одной и двумя межмолекулярными Н-связями (рис. 1). Выбор данных димеров в качестве модельной структуры был обусловлен тем, что ИК-спектры подобных Н-комплексов в области проявления валентных колебаний связей О–Н должны быть близки к спектрам реальных молекулярных ассоциатов [16].

Вид экспериментального ИК-спектра (рис. 2) в области 3000–3600 cm^{-1} имеет широкие полосы, которые свидетельствуют о существовании водородных связей между молекулами. Подобную полосу в ИК-спектрах полисахаридов в диапазоне 3600–3200 cm^{-1} дают гидроксильные группы, участвующие в образовании Н-связи, в то время как полностью метилированный полисахарид таких полос не дает [17]. Наиболее интенсивные колебания (рис. 2) I_{IR} (25,07 и 25,28) соответствуют линиям с частотой 2947,6 и 3337,5 cm^{-1} .

Сравнительный анализ экспериментального ИК-спектра продукта реакции конденсации глюкозы с пентиловым эфиром *n*-аминобензойной кислоты (рис. 2) и теоретических для исследуемых димеров с одной и двумя межмолекулярными водородными связями (рис. 3, табл. 1) показал, что в области 3000–3600 cm^{-1} вид модельных спектров значительно отличается от экспериментального. Вероятно, это связано с перекрыванием большого числа близко расположенных полос поглощения, а также с присутствием в исследуемых ассоциатах внутримолекулярной Н-связи, колебания которой также лежат в этой области.

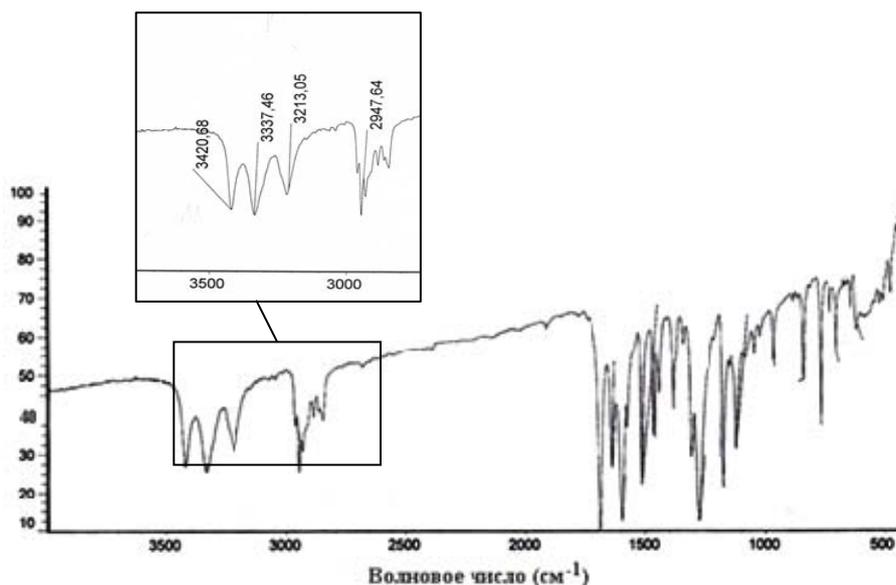
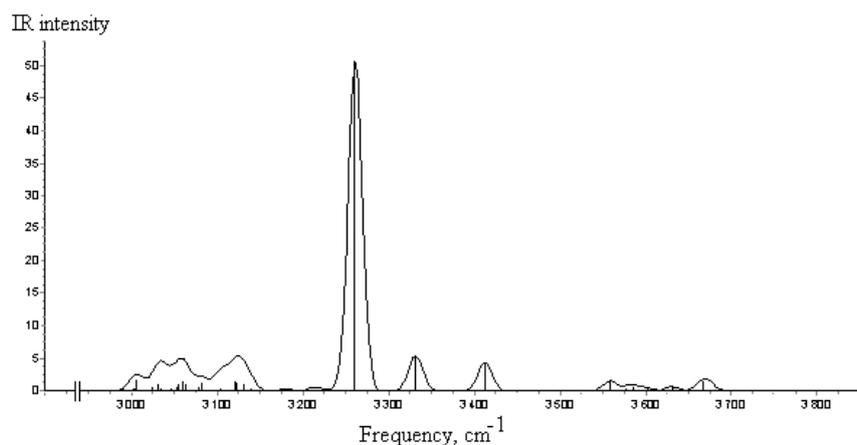
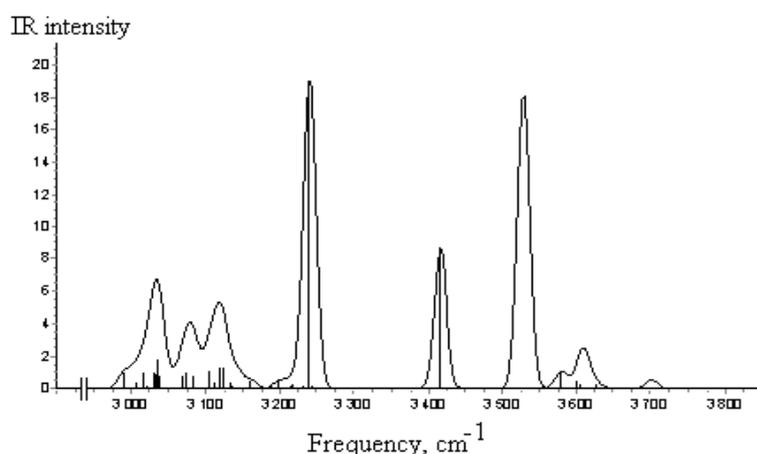


Рис. 2. Экспериментальный ИК-спектр продукта реакции конденсации глюкозы с пентиловым эфиром *n*-аминобензойной кислоты



a



б

Рис. 3. Теоретические ИК-спектры димера пентилового эфира *n*-(*N*- α -D-глюкопиранозид) аминокислоты с одной (а) и двумя (б) межмолекулярными водородными связями в области от 3000–3800 cm^{-1}

Таблица 1. Рассчитанные параметры Н-комплекса пентилового эфира *n*-(*N*- α -D-глюкопиранозид) аминокислоты с одной (а) и двумя (б) межмолекулярными Н-связями

Димер	Связь	$R_{O \cdots H}$, Å	$\angle OH \cdots O$, град	$R_{OH \cdots O}$, Å	$\nu_{\text{теор}}$, cm^{-1}	I_{IR}
<i>a</i>	$O_{26} \cdots H_{27}$	1,65	171,22	2,64	3261,3	50,7
<i>б</i>	$O_{79} \cdots H_{35}$	1,90	143,3	2,76	3528,7	18,3
	$O_{79} \cdots H_{53}$	1,79	159,1	2,74	3416,5	8,7

Интересен тот факт, что система водородных связей в исследуемых ассоциатах включает в себя как межмолекулярные, так и внутримолекулярные Н-связи. Так, например, для димера с одной водородной связью кроме колебания, соответствующего

только межмолекулярной Н-связи, наблюдается также деформационное колебание $\nu_{\text{теор}} = 3331,9 \text{ cm}^{-1}$, характерное для объединенного колебания межмолекулярной и внутримолекулярной Н-связей, а колебание $\nu_{\text{теор}} = 3423,4 \text{ cm}^{-1}$ – только внутримолекулярной.

Значительная делокализация нормальных колебаний в Н-комплексе с двумя водородными связями, по-видимому, сильно отражается на колебательной активности внутримолекулярной водородной связи, которой в модельном спектре соответствует линия с частотой $3240,9 \text{ см}^{-1}$ с интенсивностью 18,9. Наибольшие вклады в энергию взаимодействия двух молекул дают

электростатическая энергия и обменного отталкивания (табл. 2). Энергия взаимодействия, рассчитанная с учетом BSSE, для димера с одной межмолекулярной связью составляет $-12,08$ ккал/моль, с двумя $-11,87$ ккал/моль. Таким образом, в модельных системах водородные связи получились различные: в первом случае Н-связь сильная, во втором – слабая.

Таблица 2. Величина энергии взаимодействия и ее составляющих в димере пентилового эфира *n*-(N- α -D-глюкопиранозид)аминобензойной кислоты с одной (а) и двумя (б) межмолекулярными Н-связями

Димер	Энергия взаимодействия (ΔE) и ее компоненты, ккал/моль				
	E_{es}	E_{ex}	E_{pl}	E_{ct}	E_{mix}
а	$\Delta E = -13,74 (-12,08^*)$				
	-21,98	16,76	-3,06	-4,84	-0,61
б	$\Delta E = -14,67 (-11,87^*)$				
	-24,70	19,55	-3,07	-5,70	-0,76

* в скобках приведено значение энергии взаимодействия с учетом BSSE

E_{es} – электростатическая энергия, E_{ex} – энергия обменного отталкивания, E_{pl} – поляризационная энергия, E_{ct} – энергия переноса заряда, E_{mix} – энергия смешивания

Следует отметить, что в димере пентилового эфира *n*-(N- α -D-глюкопиранозид)аминобензойной кислоты с двумя межмолекулярными Н-связями эти связи длиннее, чем в аналогичных моделях димеров пентилового эфира *n*-(N-глюкозилден)аминобензойной кислоты [10], а значит, менее прочные. На основании этого можно сделать вывод о меньшей вероятности образования ассоциатов, в молекулах которых глюкоза находится в циклической форме.

Выводы

Для модельных систем, отражающих взаимодействие двух молекул пентилового эфира *n*-(N- α -D-глюкопиранозид)аминобензойной кислоты, с разным числом межмолекулярных водородных связей проведен сравнительный анализ экспериментального и теоретических ИК-спектров. Отмечена особенность системы водородных связей в рассматриваемых Н-комплексах – сочетание и взаимное влияние на колебательную активность внутри- и межмолекулярных водородных связей. Полученные величины энергии взаимодействия и ее составляющих по методу Морокумы свидетельствуют о разных по силе водородных связях в исследованных моделях.

Установлено, что максимальные вклады в энергию взаимодействия вносят электростатическая и энергия обменного отталкивания.

Список литературы / References

1. Jones R.A.L. *Soft Condensed Matter*. Oxford University Press. Oxford, 2002, 208 p.
2. Клеман М., Лаврентович О. Д. Основы физики частично упорядоченных сред: жидкие кристаллы, коллоиды, фрактальные структуры, полимеры и биологически активные объекты : пер. с англ. / под ред. С. А. Пикина, В. Е. Дмитриенко. М. : Физматлит, 2007. 680 с. [Kleman M., Lavrentovich O.D. *Soft Matter Physics. An Introduction*. Springer-Verlag New York, 2003, 637 p. DOI: 10.1007/b97416]
3. Ewing David F., Glew Mandy, Goodby J. W., Haley Julie A., Kelly Stephen M., Komanschek Bernd U., Letellier Philippe, Mackenzie Graham, Mehl Georg H. N-Acyl- β -D-glycopyranosylamines containing 1,4-disubstituted cyclohexyl and phenyl rings: mesomorphism and molecular structure relationships. *J. Mater. Chem.* 1998, **8** (4), 871–880.
4. Tian M., Zhang B.-Y., Zhang N., Yao D.-S., Cong Y.-H. Mesomorphic properties of multi-arm liquid crystals containing glucose and sorbitol as cores. *J. of Molecular Structure*. 2009, **923** (1–3), 39–44. DOI: 10.1016/j.molstruc.2009.01.049.

5. Sing M.K., Xu R., Moebs S., Kumar A., Queneau Y., Cowling S.J., Goodby J.W. Hydrophobic and hydrophilic balance and its effect on mesophase behavior in hydroxyalkyl ethers of methyl glucopyranoside. *Chem. Eur. J.* 2003, **19** (16), 5041–5049. DOI: 10.1002/chem.201202933.
6. Кулаков И. В., Нуркенов О. А., Ильин А. И., Кулманов М. Е. N-аминогликозиды: методы синтеза, строение и биологическая активность. Караганда : Гласир, 2010. 156 с. [Kulakov I.V., Nurkenov O.A., Il'in A.I., Kulmanov M.E. N-aminoglycoside: methods of synthesis, structure and biological activity. Karaganda : Glasir, 2010, 156 p. (in Russ.)].
7. Lehn J.-M. Supramolecular Chemistry: Receptors, catalysis and carriers. *Science*. 1985, **227** (4689), 849–855. DOI: 10.1126/science.227.4689.849.
8. Lehn J.-M. Perspectives in supramolecular chemistry – from molecular recognition towards molecular information processing and self-organization. *Angewandte Chemie-International Edition in English*. 1990, **29** (11), 1304–1319. DOI: 10.1002/anie.199013041.
9. Lehn J.-M., Malthete J., Levelut A.-M. Tubular mesophases: liquid crystals consisting of macrocyclic molecules. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1985, 1794–1796.
10. Волкова Т. Г., Соболева Ю. В., Стерликова И. О. Моделирование димеров пентилового эфира *n*-(N-глюкозилден)аминобензойной кислоты // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2013. Вып. 3. С. 29–34 [Volkova T.G., Soboleva Ju.V., Sterlikova I.O. Simulation of the dimers of pentyl ester of *p*-(N-glucosyliden)aminobenzoic acid. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2013, 3, 29–34 (in Russ.)].
11. Волкова Т. Г., Стерликова И. О., Соболева Ю. В. Квантовохимическое моделирование ациклической и циклической форм глюкозы в этаноле // *Журн. общ. химии*. 2014. Т. 84, № 6. С. 1035–1037 [Volkova T.G., Sterlikova I.O., Soboleva Ju.V. Quantum-Chemical Simulation of Acyclic and Cyclic Forms of Glucose in Ethanol. *Russian Journal of General Chemistry*. 2014, **84** (6), 1212–1214].
12. Granovsky A.A. PC GAMESS v. 7.1. URL : <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>. Accessed 10 January 2016.
13. Morokuma K., Kitaura K. A New energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation. *International Journal of Quantum Chemistry*. 1976, **10** (2), 325–327. DOI: 10.1002/qua.560100211.
14. Morokuma K. Molecular Orbital Studies of Hydrogen Bonds. III. C=O ··· H–O Hydrogen Bond in H₂CO ··· H₂O and H₂CO ··· 2H₂O. *J. Chem. Phys.* 1971, **55** (3), 1236–1244. DOI: 10.1063/1.1676210.
15. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft v. 1.4 beta. URL : <http://www.chemcraftprog.com>. Accessed 10 January 2016.
16. Бабков Л. М., Ивлиева И. В., Королевич М. В. Влияние водородной связи на структуру и колебательный спектр 2,3-ди-о-нитрометил-β-D-глюкопиранозида // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Сер. : Физика*. 2013. Т. 13, № 1. С. 27–39 [Babkov L.M., Ivlieva I.V., Korolevich M.V. The influence of hydrogen bonding on the structure and vibrational spectrum of 2,3-di-O-nitromethyl-β-D-glucopyranoside. *Izvestija Saratovskogo universiteta. Novaja serija. Serija: Fizika = News of Saratov University. New Series. Series: Physics*. 2013, **13** (1), 27–39 (in Russ.)].
17. Шарков В. И., Куйбина Н. И. Химия гемицеллюлоз. М., 1972. 440 с. [Sharkov V.I., Kuybina N.I. Chemistry hemicellulose. Moscow, 1972, 440 p. (in Russ.)].

Поступила в редакцию 20.01.2016 г.
Received 20 January, 2016