УДК 544.25

Т. Г. Волкова, Ю. В. Соболева, И. О. Стерликова

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИМЕРОВ ПЕНТИЛОВОГО ЭФИРА *n*-(N-ГЛЮКОЗИЛИДЕН)АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

SIMULATION OF THE DIMERS OF PENTYL ESTER OF *p*-(N-GLUCOSYLIDEN)AMINOBENZOIC ACID

Ивановский государственный университет, биолого-химический факультет 153025 Иваново, ул. Ермака, 39. E-mail: tgvolkova@yandex.ru

Исследована возможность образования межмолекулярных водородных связей в ассоциатах пентилового эфира n-(N-глюкозилиден)аминобензойной кислоты (на базе наиболее устойчивого конформера). При оценке энергии межмолекулярных взаимодействий между двумя молекулами пентилового эфира n-(N-глюкозилиден)аминобензойной кислоты и ее декомпозиции по методу Морокумы установлено наличие сильных взаимодействий между гидроксогруппами глюкозных фрагментов молекул. Показано, что образование димеров приводит к увеличению «жесткой» части молекулы и большей вероятности проявления мезоморфных свойств.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, водородные связи, моделирование.

The possibility of the formation of intermolecular hydrogen bonds in associates of pentyl ester of p-(N-glyukosyliden) aminobenzoic acid (based on the most stable conformer) has been studied. The presence of strong interactions between hydroxide groups of glucose molecule fragments has been established under estimation of the intermolecular interaction energy between two molecules of pentyl ester of p-(N-glyukosyliden) aminobenzoic acid and its decomposition by Morokum's method. It was shown that the formation of dimers increases the «rigid» part of the molecule and the probability of the mesomorphic properties becomes greater.

Key words: liquid crystals, hydrogen bonds, simulation.

Введение

Исследования мезоморфных соединений, содержащих в своей структуре углевод, имеют достаточно богатую историю. Впервые необычное поведение некоторых моносахаридов с длинной алкильной цепочкой было отмечено Фишером [1, 2] в начале 20 века. Позднее им была опубликована работа [3], в которой он характеризует их как жидкие кристаллы (ЖК) с водородными связями. Современные исследования ЖК [4], содержащих в структуре углеводы, показывают, что они могут проявлять себя и как термотропные, и как лиотропные ЖК, и зависит это от соотношения гидрофильной и гидрофобной частей молекулы.

Нековалентные межмолекулярные взаимодействия, в том числе и водородные связи (Н-связи), оказывают существенное влияние на самоорганизацию и на упорядочение молекул в мезофазе. Между молекулами соединений, проявляющих жидкокристаллические свойства, может образовываться как одна Н-связь [5—12], так и несколько [6, 7, 13—15]. Возможно образование Н-связей и между молекулами мезогена и немезогена [16—18].

[©] Волкова Т. Г., Соболева Ю. В., Стерликова И. О., 2013

Объектом исследования настоящей работы является пентиловый эфир *n*-(Nглюкозилиден)аминобензойной кислоты, содержащий в своей структуре короткий жесткий центральный фрагмент и гибкие (подвижные) терминальные группы (рис. 1) и не совсем соответствующий традиционному строению мезогенных молекул каламитиков (стержнеобразных жидких кристаллов). Однако методы поляризационной микроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии показали наличие у него мезофазы [19].



Рис. 1. Структура молекулы пентилового эфира *n*-(N-глюкозилиден)аминобензойной кислоты

Целью работы стало моделирование димеров пентилового эфира *n*-(Nглюкозилиден)аминобензойной кислоты с разным взаимным расположением молекул, а также оценка энергии взаимодействия и ее составляющих.

Экспериментальная часть

Оптимизация геометрии димеров выполнялась методом DFT/6-31G (PC GA-MESS) [20] без наложения ограничений по типу симметрии. Отсутствие мнимых частот в спектрах нормальных колебаний молекул свидетельствует о достижении истинного минимума на поверхности потенциальной энергии.

Расчеты энергии взаимодействия в исследуемых молекулярных системах и ее декомпозиция были проведены по методу Морокумы [21, 22] (HF/6-31G (PC GA-MESS) [20]).

Обсуждение результатов

Содержание таких активных функциональных компонентов, как ОН-группы, способных к образованию нескольких водородных связей, приводит к тому, что в молекуле исследуемого пентилового эфира *n*-(N-глюкозилиден)аминобензойной кислоты во фрагменте глюкозы существуют четыре внутримолекулярные водородные связи. Наличие этих Н-связей является выгодным, т. к. приводит к образованию достаточно устойчивых шестичленных циклов (рис. 2).



Рис. 2. Водородные связи в молекуле пентилового эфира *n*-(N-глюкозилиден)аминобензойной кислоты

Следует отметить, что водородная связь, замыкающая цикл N_2 - C_1 - C_{33} - C_{34} - O_{40} - H_{41} (рис. 2), является очень сильной и присутствует в структуре молекул во всех моделях димеров (рис. 3).

Для изучения межмолекулярных взаимодействий было построено восемь моделей, отличающихся взаимной ориентацией молекул пентилового эфира *n*-(Nглюкозилиден)аминобензойной кислоты. Однако только в шести моделях димеров были обнаружены межмолекулярные водородные связи. По данным расчетов можно сказать, что между молекулами в димерах образуется одна, две или три H-связи (табл.).

Анализируя данные табл. можно отметить, что наибольшие вклады в энергию взаимодействия двух молекул дают электростатическая энергия притяжения и обменная энергия. E_{es} и E_{ex} имеют близкие значения, но разную направленность. В связи с этим можно сделать вывод о том, что вклад других компонентов ΔE (энергии переноса заряда, поляризационной энергии и энергии смешивания) является существенным. И прежде всего это относится к энергии переноса заряда.

Величина энергии взаимодействия зависит не только от числа образующихся водородных связей, но и от взаимного расположения молекул. Так, например, для моделей димеров (рис. 3, e и e) ΔE имеет близкие значения (табл.), но в димере e H-связей три, а в модели e – только две. Однако эти две водородные связи являются более короткими и, следовательно, более сильными.



Рис. 3. Модели димеров пентилового эфира *n*-(N-глюкозилиден)аминобензойной кислоты

N⁰	Модели	Энергия взаимодействия (ΔЕ) и её компоненты, ккал/моль					Число межмолекуляр-
п/п	димеров	E _{es}	E _{ex}	E _{pl}	E _{ct}	E _{mix}	и их длина
		$\Delta E = -20,03 \ (-14,49)^*$					Молекулы связаны
1	а	-51,98	56,25	-6,28	-17,46	-0,57	3 водородными связями 1,68 Å 1,55 Å 1.74 Å
		$\Delta E = -16,06 (-11,48)$					Молекулы связаны
2	б	-34,22	33,40	-3,48	-10,52	-1,25	2 водородными связями 1,67 Å 1,75 Å
		$\Delta E = -26,40 (-21,11)$					Молекулы связаны
3	в	-52,19	47,01	-5,69	-13,97	-1,57	3 водородными связями 1,72 Å 1,70 Å 1,74 Å
		$\Delta E = -24,23 (-21,04)$					Молекулы связаны
4	г	-43,65	37,98	-6,28	-11,03	-1.24	2 водородными связями 1,62 Å 1,62 Å
	9	$\Delta E = -12,98 (-7,97)$					Молекулы связаны
5		-23,64	22,49	-2,69	-8,05	-1,09	1 водороднои связью 1,79 Å
		$\Delta E = -16,43 \ (-10,91)$					Молекулы связаны
6	е	-35,77	35,73	-3,38	-11,62	-1,40	2 водородными связями 1,66 Å 1 78 Å

Величина энергии взаимодействия, ее составляющих, число образующихся водородных связей и их длина

*в скобках приведено значение энергии взаимодействия с учетом BSSE

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

Сравнивая модели с одинаковым числом H-связей, можно отметить, что ориентация молекул друг относительно друга влияет на ΔE , на длину водородных связей. Так, в более симметричной модели димера (рис. 3, *в*) энергия взаимодействия молекул больше при более длинных H-связях (ср. с моделью рис. 3, *а*).

Практически одинаковая ΔE характерна для двух моделей димеров (рис. 3, *б*, *е*, см. табл.) с двумя Н-связями. Значения длины водородных связей в этих моделях тоже очень близки.

Величина энергии образованных Н-связей находится в интервале 7÷ 10,5 ккал/моль, т. е. молекулы в димере связаны сильными водородными связями.

Таким образом, можно констатировать, что молекулы пентилового эфира *n*-(N-глюкозилиден)аминобензойной кислоты могут образовывать димеры различной устойчивости, с разным числом водородных связей. Так как максимальное количество H-связей, образующееся между двумя молекулами, не более трех, то вполне вероятно существование более сложных ассоциатов. Работа выполнена в рамках Проекта Министерства образования и науки «Синтез и исследование свойств практически значимых аминов и их функциональных производных с использованием катализаторов на основе углеродных наноматериалов» в УНК «Химическая физика».

Список использованной литературы

- 1. Fischer E., Helaerich B. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1911. Vol. 383. P. 68.
- 2. Salway A. H. // J.Chem.Soc. 1913. P. 1022.
- 3. Noller C. R., Rockwell W. C. // J. Am. Chem. Soc. 1938. Vol. 60. P. 2076.
- 4. Singh M. K., Xu R., Moebs S., Kumar A., et al. // Chem. Eur. J. 2013. (DOI: 10.1002/chem. 201202933).
- 5. Takezoe H., Takanishi Y. // Jpn. J. Apl. Phys. 2006. Vol. 45(2A). P. 597.
- 6. *Kato T.* // Handbook of Liquid Crystals / ed. : D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill. Wiley-VCH: Weinheim. 1998. Vol. 2B, chapter XVII.
- 7. Paleos C. M., Tsiourvas D. // Liq. Cryst. 2001. Vol. 28 (8). P. 1127.
- 8. Kato T., Fukumasa M., Fréchet J. M. J. // Chem. Mater. 1995. Vol. 7. P. 368.
- 9. Price D. J., Adams H., Bruce D. W. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1996. Vol. 289. P. 127.
- 10. Lin H. C., Lin Y. S. // Liq. Cryst. 1998. Vol. 24. P. 315.
- 11. Tian Y., Xu X., Ahao Y., Tang X., Li T. // Liq. Cryst. 1997. Vol. 22. P. 87.
- 12. Lin H. C., Ko C. W., Guo K., Cheng T. W. // Liq. Cryst. 1999. Vol. 26. P. 613.
- 13. Beginn U., Lattermann G. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. Vol. 241. P. 215.
- 14. Suarez M., Lehn J. M., Zimmerman S. C., Skoulios A., Heinrich B. // J. Am. Chem. Soc. 1998. Vol. 120. P. 9526.
- 15. Kato T., Kubota Y., Nakano M., Uryu T. // Chem. Lett. 1995. P. 1127.
- 16. Kato T., Fréchet J. M. J. // J. Am. Chem. Soc. 1989. Vol. 111. P. 8533.
- 17. Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И. // ЖФХ. 1988. Т. 62, № 4. С. 967—971.
- Бурмистров В. А., Александрийский В. В., Койфман О. И. // ЖФХ. 1991. Т. 65, № 3. С. 694—698.
- 19. Яшкова Е. В., Насибулин А. А., Волкова Т. Г., Киселев М. Р. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2013. Вып. 1. С. 20—27.
- 20. Granovsky A. A. // PCGAMESS version 7.1.
- 21. Morokuma K. A. // Intern. Journal of Quantum Chem. 1976. Vol. X. P. 325-327.
- 22. Morokuma K. A. // J.Chem.Phus. 1971. Vol. 55. P.1236-1244.

Поступила в редакцию 22.05.2013 г.