

УДК 543.42:547.82

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОФОБНОСТИ И ГИДРОФИЛЬНОСТИ  
ИНДОЛА, СКАТОЛА И ЭТАНОЛА****Г.Н. Тен<sup>1</sup>, А.А. Яковлева<sup>1</sup>, В.И. Баранов<sup>2</sup>**<sup>1</sup>*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского*

E-mail: TenGN@yandex.ru

<sup>2</sup>*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва**Статья поступила 19 октября 2012 г.**С доработки — 3 декабря 2013 г.*

Выполнен расчет структуры комплексов индола, скатола и этанола с молекулами воды методом DFT. Проанализированы радиальная и угловая зависимости параметров водородного мостика от числа молекул воды. Определены две модели, которые позволяют исследовать гидрофобность индола и скатола. Проведено сравнение частот и интенсивностей полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям связи NH индола, скатола и этанола в комплексах с водой. Показано, что основной причиной доминирования гидрофобной составляющей над гидрофильной является учет взаимодействия молекул воды с ароматической системой индола и скатола, приводящего в конечном итоге к значительному ослаблению ВС.

**Ключевые слова:** индол, скатол, этанол, комплексы с водой, гидрофобность, геометрические параметры водородного мостика, частоты валентных колебаний.

**ВВЕДЕНИЕ**

Гидрофильность и гидрофобность — результат межмолекулярного взаимодействия вещества с молекулами воды, приводящий к их растворению или нерастворению в воде соответственно. Гидрофобные взаимодействия играют основную роль во многих процессах жизнедеятельности — они обеспечивают сворачиваемость белков, формирование мицелл, мембран и поверхностно-активных комплексов, оказывают сильное влияние на стабильность глобулярных белков и мембранных бислоев [ 1, 2 ].

Гидрофильность и гидрофобность веществ широко используется в промышленности, технике и научных исследованиях. Например, гидрофильность наноэмульсии применяется для сообщения специальных свойств текстильным материалам, гидрофобность производных хитозана — для создания перспективных носителей лекарственных препаратов [ 3, 4 ].

Существуют многочисленные экспериментальные и теоретические методы исследования гидрофобности и гидрофильности вещества. В частности, предлагаются различные статистические модели расчета гидрофобной и гидрофильной гидратации [ 5 ], методы молекулярной динамики для исследования структурных и энергетических характеристик гидратации вещества [ 6 ], используется методика расчета энергии сольватации малых гидрофобных частиц и вычисления потенциала их взаимодействия [ 7 ] и т.д.

Несомненно, спектральные методы являются одними из самых широко используемых традиционных методов исследования межмолекулярного взаимодействия. Как известно, сильное межмолекулярное взаимодействие вещества с водой приводит к значительному смещению частот валентных колебаний, участвующих в образовании водородных связей (ВС), и усилению интенсивности соответствующих полос поглощения. Часто из-за плохой растворимости гидро-

фобных веществ методы колебательной спектроскопии оказываются недостаточно информативными. В данном случае целесообразно обратиться к квантово-химическим расчетам, которые позволяют теоретически рассмотреть свойства молекул, экспериментальное исследование которых затруднено. Один из наиболее эффективных способов исследования гидрофобности с помощью теоретических расчетов — оценка геометрических параметров водородного мостика (ВМ) [ 8 ].

Цель работы — рассмотреть и проанализировать гидрофобность индола и скатола на основе моделирования комплексов с молекулами воды по параметрам ВМ и частотам валентных колебаний.

Для этого необходимо: (1) рассчитать оптимизированную структуру комплексов рассматриваемых соединений с молекулами воды. Определить характерные особенности изменения длины и угла ВМ индола и скатола при окружении их от одной до нескольких молекул воды. Выполнить аналогичные расчеты для молекулы этанола. (2) Сравнить проявление гидрофобности и гидрофильности по изменению частот и интенсивностей полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям  $\nu(\text{NH})$  и  $\nu(\text{OH})$  индола, скатола и этанола в комплексах с водой.

Комплексы индола, скатола и этанола были рассчитаны с помощью программы Gaussian-09 методом DFT [ 9 ].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сложность исследования гидрофобности индола и скатола заключается в одновременном присутствии гидрофобной и гидрофильной структурных составляющих — бензольное и пиррольное кольца вместе со связями СН представляют гидрофобную поверхность, гидрофильным центром является гетероатом N.

Для исследования гидрофильности индола и скатола целесообразно анализировать структурные и термодинамические характеристики комплексов рассматриваемых соединений с одной молекулой воды (1:1), структура которых для изолированного состояния ранее была рассчитана с использованием разных методов (DFT, MP2, HF) и наборов базисных функций [ 10 ]. В работе [ 11 ] параметры ВМ (длина и угол связи NH...O) были вычислены методом DFT с использованием базисного набора 6-311++G(d,p) и их значения приведены на рис. 1. Согласно результатам расчета угол ВМ в обоих комплексах близок к линейному, а длина ВМ между скатолом и молекулой воды составляет 1,99 Å, что на 0,01 Å меньше, чем для индола.

Вычисленное значение теплоты образования ВС для комплекса скатол—вода (1:1) составляет  $\Delta H^{298,15} = -17,78$  кДж /моль, что сопоставимо с вычисленной энергией образования комплекса пиридина с водой ( $-20,47$  кДж/моль) и является характеристикой его гидрофильных свойств [ 12 ]. Проявление гидрофобности скатола и индола состоит в том, что в отличие от пиридина, который, как известно, хорошо растворяется в воде, для их растворения необходимо использовать специальные добавки, например 0,08 % гексаметилтриамидофосфат, являющийся сильным акцептором [ 13 ].

Несомненно, гидрофобные свойства индола и скатола связаны со свойствами и особенностями влияния гидратной оболочки. Поэтому далее для выяснения влияния водного окружения

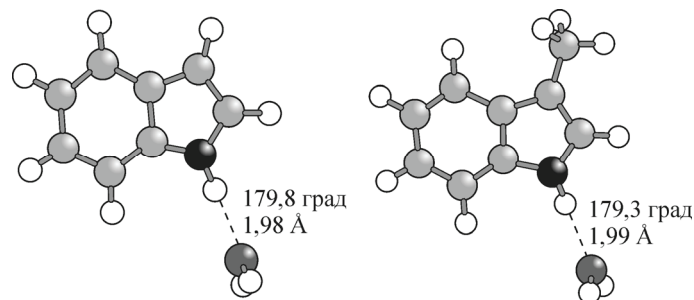


Рис. 1. Комплексы индола и скатола с водой (1:1)

на гидрофобные свойства индола и скатола нами были построены комплексы индола и скатола с несколькими молекулами воды. Сложность моделирования таких комплексов связана как с построением пространственной сетки жидкой воды, так и с относительным расположением молекул воды и исследуемой молекулы.

Структура жидкой воды была предметом многочисленных исследований, и, как справедливо отмечено в работе [14], ей посвящены тысячи научных публикаций (например, обзор [15]). Ранее параметры ВМ для жидкой воды были рассчитаны с помощью теории, основанной на непрерывной модели, которая позволила количественно описать форму экспериментальных колебательных (ИК и КР) спектров от 0 до 200 °С, объяснить причину их резко различного поведения и рассчитать вклад водородных связей в основные термодинамические функции [16—18].

Вопрос о виде структурной сетки воды при внедрении в нее различных молекулярных соединений (система "гость—хозяин") также неоднократно обсуждался в литературе. Так, в работе [6] было отмечено, что внедрение в жидкую воду молекул, имеющих гидрофильную и гидрофобную структурные составляющие, может привести к образованию пентагональных колец в структуре кластеров воды. Согласно результатам другой работы, добавление низких концентраций этилового спирта в водную систему влияет на процессы трансформации структуры воды, которые заключаются в одновременном образовании и распаде кластерных и клатратных структур [19].

Принимая во внимание результаты теоретических и экспериментальных исследований [20], при построении комплексов индола и скатола с молекулами воды учитывали два фактора — водородное связывание и взаимодействие молекул воды с ароматическими системами рассматриваемых соединений. Были построены две модели, принципиально различающиеся между собой расположением изучаемой молекулы и молекул воды, позволяющие ответить на вопрос о том, какая из двух составляющих — гидрофильная или гидрофобная — будет доминировать.

В первой модели присоединение молекул воды к исходному комплексу 1:1 проводили таким образом, чтобы можно было определить изменение параметров ВМ только в результате водородного связывания (рис. 2, модель 1). Вторая модель позволяет учесть взаимодействие  $\pi$ -электронов атома кислорода воды и рассматриваемой молекулы — молекула скатола расположена в полости, образованной восемью молекулами воды, т.е. помимо водородного связывания во второй модели учитывается взаимодействие воды с ароматической системой скатола (см. рис. 2, модель 2). Аналогичные модели были построены для индола. Принцип структурного построения обеих моделей заключался в последовательном присоединении к исходному комплексу 1:1 молекул воды, связанных с молекулой № 1 и между собой ВС с условием оптимизации каждого комплекса.

Результаты расчета параметров ВМ для исходной молекулы воды в комплексах со скатолом и индолом аналогичны, поэтому в табл. 1 приведены только данные для модели 1 индола и модели 2 скатола. Расчет был выполнен с использованием набора базисных функций 6-31G(d,p), обеспечивающих точность вычислений для длин связей и углов 0,01 Å и 0,1 град. соответственно.

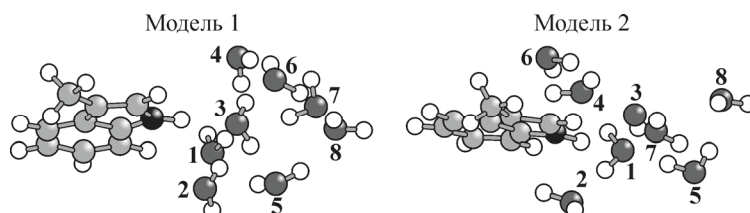


Рис. 2. Две модели относительного расположения скатола с молекулами воды № 1—8 (нумерация молекул воды соответствует последовательности их присоединения)

Т а б л и ц а 1

*Зависимость геометрических параметров ВМ (длина  $l$ , Å; угол  $\varphi$ , град.) в комплексах между индолом, скатолом и молекулой воды при разных количествах молекул воды*

Число молекул воды	Индол			Скатол		
	Модель 1			Модель 2		
	$l(\text{H}\dots\text{O})$	$l(\text{NH}\dots\text{O})$	$\varphi(\text{NH}\dots\text{O})$	$l(\text{H}\dots\text{O})$	$l(\text{NH}\dots\text{O})$	$\varphi(\text{NH}\dots\text{O})$
1	1,97	2,99	179,8	1,95	2,94	179,2
2	1,84	2,86	170,3	1,84	2,86	173,0
3	1,80	2,81	167,8	1,79	2,79	162,5
4	1,98	2,98	167,8	1,96	2,94	160,7
5	1,92	2,93	169,9	2,35	3,28	154,0
6	1,93	2,94	168,1	2,34	3,32	145,3
7	1,94	2,94	166,6	2,33	3,32	145,3
8	1,94	2,94	166,6	2,33	3,32	145,3

В модели 1 при увеличении числа молекул воды сначала наблюдается уменьшение радиальной составляющей ВМ, затем (при окружении четырьмя молекулами воды) происходит увеличение длины (причем значительное, на  $\sim 0,2$  Å) и, наконец, наступает стабилизация этих величин при более низком значении (начиная с шести молекул воды). Отметим, что изменения длины  $l(\text{NH}\dots\text{O})$  происходит за счет изменения длины  $l(\text{H}\dots\text{O})$ . Угловая составляющая ведет себя аналогично, некоторое постоянное значение достигается, начиная с седьмой молекулы воды. Такой характер изменения параметров ВМ можно объяснить тем, что присоединение третьей молекулы воды приводит к вытеснению молекулы № 1 с частичным переключением водородной связи на нее (см. рис. 2). Это подтверждают результаты расчета изменения параметров ВМ индола с молекулой воды № 3: длина радиальной составляющей  $l(\text{NH}\dots\text{O})$  равна 3,19, 3,00, 2,85 Å, а угловой  $\varphi(\text{NH}\dots\text{O})$  — 123,2, 130,6, 124,2° для четырех, пяти и восьми молекул соответственно. После стабилизации параметров ВМ (начиная с седьмой молекулы воды) уменьшение длины водородной связи  $l(\text{NH}\dots\text{O})$  по сравнению с исходным комплексом (1:1) незначительно и составляет 0,04 Å, а угла 13,2°.

Таким образом, в модели 1 проявление гидрофобных свойств обусловлено наличием молекулы воды № 3, конкурирующей по образованию ВС с индолом, ослабление которой вызвано главным образом уменьшением радиальной составляющей ВМ. В свою очередь одновременное присутствие двух конкурирующих молекул воды, образующих водородную связь с индолом (скатолом), обусловлено наличием протяженной ароматической системы, не позволяющей полностью вытеснить одну молекулу воды другой.

Надо отметить, что при моделировании гидратации часто используют большое число молекул в гидратном слое: так, в работе [21] используют нанокластер, состоящий из 36 молекул воды симметрии  $D_3$ , а в [22] — модельный бокс, окруженный 7075 молекулами воды. В то же время, как показано при исследовании комплементарной пары гуанин—цитозин, достаточно всего шести молекул воды для стабилизации этой уотсон-криковской пары [23]. Основное отличие модели 2 от моделей, используемых в работах [21, 22], состоит в том, что она построена на основе модели капли, а не полости, в которых молекула исследуемого вещества уже окружена со всех сторон молекулами воды и отделена от других молекул вещества.

Для второй модели имеет место аналогичный характер влияния нового участника в образовании ВС на параметры ВМ исходного комплекса, но это влияние уже более выражено по сравнению с моделью 1 (рис. 3). При окружении исходного комплекса скатола с водой, начиная с шестой молекулы, параметры ВМ, так же как и в модели 1, практически не меняются, но изменение длины водородной связи  $l(\text{NH}\dots\text{O})$  и угла  $\varphi(\text{NH}\dots\text{O})$  по сравнению с исходным ком-

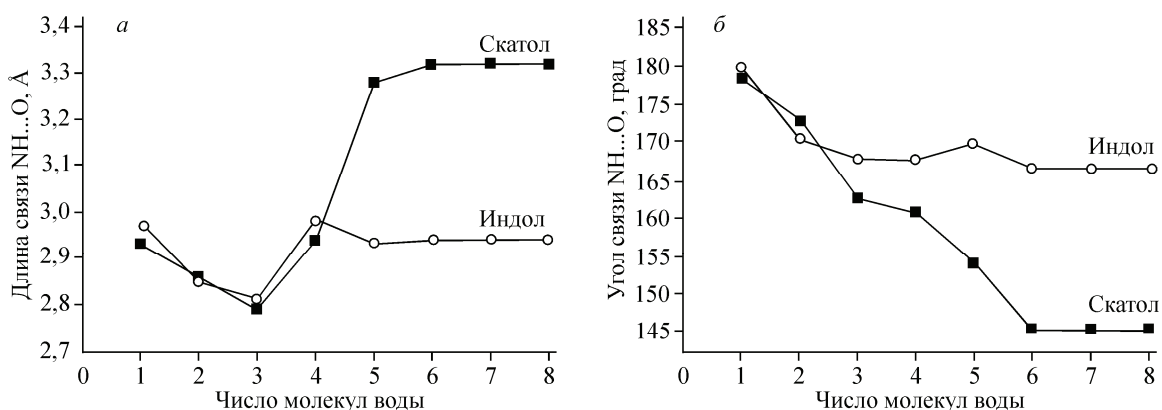


Рис. 3. Зависимость радиального (а) и углового (б) параметра ВМ для молекулы воды № 1 в комплексах индола (модель 1) и скато́ла (модель 2) от числа молекул воды

плексом 1:1 является значительным и составляет  $0,41 \text{ \AA}$  и  $34^\circ$  соответственно. В данном случае также две молекулы воды (№ 1 и № 3) конкурируют за право образования водородной связи со скато́лом (см. рис. 2). Вычисленные значения длин водородных связей  $l(\text{NH}\dots\text{O})$ , равные  $\sim 3,3 \text{ \AA}$  для молекулы воды № 1 и  $\sim 3,6 \text{ \AA}$  для молекулы воды № 3 (углы ВМ отличаются на  $\sim 15^\circ$ ), свидетельствуют о том, что существуют две близкие по параметрам ВМ водородные связи. Учитывая данные работы [14], в которых статистическими расчетами параметров ВМ жидкой воды показано, что сохранить верность прежнему партнеру при удалении от него больше чем на  $3,5 \text{ \AA}$  в воде практически нереально, можно предположить, что образовавшиеся две водородные связи являются очень слабыми, что объясняет гидрофобность индола и скато́ла.

Таким образом, в модели 2 так же, как и в модели 1, присутствуют две конкурирующие молекулы воды. Взаимодействие молекул воды с ароматической системой скато́ла приводит к ослаблению ВС с молекулой воды № 1, создавая тем самым для обеих конкурирующих молекул воды более "равноценные" условия образования двух очень слабых ВС.

Для более полного выяснения влияния ароматической системы на гидрофобность гетероциклических азотсодержащих систем далее были выполнены расчеты комплексов пиридина и пиррола, имеющих разную растворимость в воде, но близкие значения дипольных моментов: для пиридина  $\mu = 2,18$ , для пиррола —  $1,90 \text{ Д}$ .

На рис. 4 приведены молекулярные диаграммы комплексов пиридина с одной, тремя, пятью и семью молекулами воды. Как и в случае индола (скато́ла) сначала анализировались структурные характеристики ВМ для комплексов, образованных только в результате водородного связывания, в частности с одной, тремя и пятью молекулами воды. Согласно выполненному расчету, если для комплекса пиридина с одной молекулой воды (см. рис. 4, а) длина связи  $l(\text{N}\dots\text{H})$  равна  $1,94 \text{ \AA}$ , а угол  $\varphi(\text{N}\dots\text{HO})$   $179,2^\circ$ , то, судя по изменению этих геометрических параметров для комплекса пиридина с тремя и пятью молекулами воды, ВС становится сильнее,

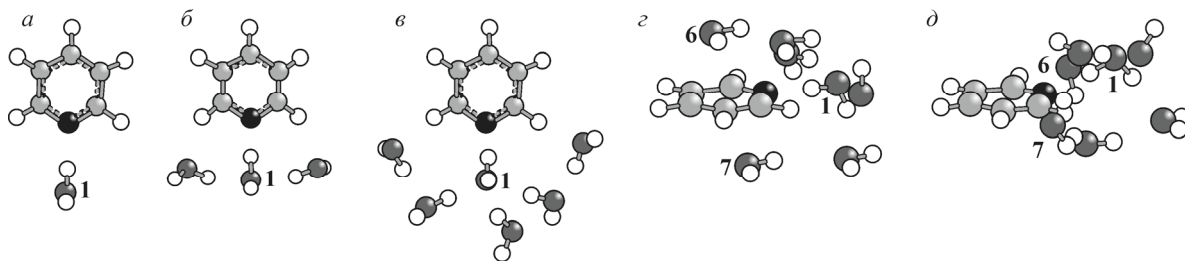


Рис. 4. Молекулярные диаграммы комплексов пиридина с одной (а), тремя (б), пятью (в) и семью (г, д) молекулами воды

так как длина ВС уменьшается от 1,70 до 1,61 Å, а угол, напротив, увеличивается от 177,9 до 178,4° (см. рис. 4, б и в), что согласуется с общеизвестным фактом высокой растворимости пиридина с водой.

Для учета взаимодействия воды с ароматической системой к комплексу пиридина с пятью молекулами воды были добавлены еще две молекулы воды (№ 6 и № 7), расположенные над и под ароматическим кольцом пиридина (см. рис. 4, з), которые после оптимизации геометрии сместились от ароматической системы в сторону атома азота (см. рис. 4, д). Это привело к некоторому уменьшению параметров ВС: длина связи  $l(N...H)$  стала равной 1,84 Å, а угол  $\varphi(N...HO)$  — 171,9°. Аналогичные результаты были получены при повторном дополнительном расположении двух молекул воды (№ 8 и № 9) над и под пиридиновым кольцом. Надо отметить, что и в этом случае уменьшение параметров ВМ было небольшим и в основном было связано с уменьшением угла  $\varphi(N...HO)$ , но не более чем на 10°.

Таким образом, хотя взаимодействие с ароматической системой и приводит к некоторому уменьшению ВС пиридина с молекулой воды № 1, характер смещения молекул воды, окружающих ароматическое кольцо пиридина, способствует "затаскиванию" пиридина в водный раствор, определяя тем самым его высокую растворимость.

Совершенно иная картина наблюдается для пиррола. Как и во всех предыдущих случаях, сначала был рассчитан комплекс пиррола с одной молекулой воды. Согласно полученным результатам, длина  $l(NH...O)$  и угол  $\varphi(NH...O)$  составляют 1,98 Å и 179,9° соответственно (рис. 5, а). Далее к молекуле воды № 1 была присоединена вторая молекула воды (см. рис. 5, б), которая в результате оптимизации геометрии частично заместила первую молекулу и образовала с пирролом ВС, для которой радиальная и угловая составляющие ВМ равны 2,07 Å и 149,7° (см. рис. 5, в). Дальнейшее присоединение молекул воды (см. рис. 5, г, е, з) и результаты оптимизации (см. рис. 5, д, ж, и) показывают, что каждая последующая присоединенная молекула воды вытесняет предыдущую в область над ароматическим кольцом, образуя при этом ВС с пирролом со следующими значениями  $l(NH...O)$  и  $\varphi(NH...O)$ : 1,81, 163,8 (для третьей молекулы воды, см. рис. 5, з); 1,99, 162,3 (для четвертой молекулы воды, см. рис. 5, ж); 1,81, 174,0 (для пятой молекулы воды см. рис. 5, и). Одновременное присоединение двух молекул (см. рис. 5, е, з) не меняет общего характера перемещений.

Следовательно, сильное взаимодействие молекул воды с ароматической системой пиррола приводит не только к ослаблению ВС, но и к возможности быстрого разрыва ВС между пирролом и водой.

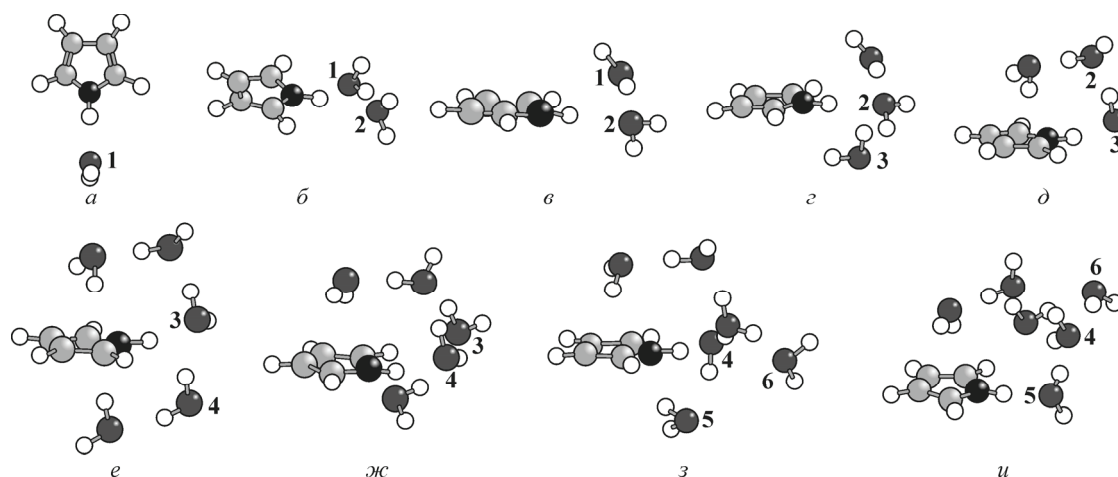


Рис. 5. Молекулярные диаграммы комплексов пиррола с одной (а), двумя (б), тремя (г, д), пятью ((е, ж)) и шестью (з, и) молекулами воды

Таким образом, взаимодействие молекул воды с ароматическим кольцом гетероциклических азотсодержащих соединений приводит к ослаблению (слабому или сильному) ВС, но механизм этого ослабления разный.

1. Для пиридина происходит незначительное ослабление ВС, которое не меняет способности пиридина к образованию сильной ВС с молекулой воды. Более того, характер перемещения молекул воды, взаимодействующих с ароматическим кольцом пиридина, способствует высокой подвижности пиридина в воде, обеспечивая ему растворимость и, тем самым, гидрофильность.

2. Для пиррола характерно сильное взаимодействие молекул воды с ароматическим кольцом, которое приводит к неустойчивости и разрыву ВС между водой и пирролом. Образование ВС возможно, но этот процесс маловероятен, поэтому пиррол слабо растворим.

3. Для индола и скатола при анализе гидрофобности первостепенное значение имеет присутствие двух конкурирующих между собой молекул воды, способных к образованию ВС, что является следствием наличия объемного гидрофобного хвоста. Взаимодействие с ароматической системой позволяет создать равноценные (по сравнению с молекулой № 1) условия для второй конкурирующей за образование ВС молекулой, в результате чего обе ВС становятся настолько слабыми, что индол и скатол становятся практически нерастворимыми.

Далее нами были выполнены аналогичные расчеты комплексов этанола с водой, который, как известно, растворяется в воде в любых пропорциях (является гидрофильной молекулой), не имеет ароматической системы, но имеет гидрофобный хвост. Кроме того, основное отличие этанола от индола и скатола, являющихся донорами протона, при моделировании комплексов этанола с водой нужно учитывать, что он может быть как донором, так и акцептором протонов. Принимая во внимание эти два факта, построение комплексов этанола с водой происходило в следующей последовательности:

1) сначала были построены и отдельно рассчитаны комплексы этанола, выступающего акцептором (рис. 6, *a*) и донором (см. рис. 6, *б*) протона;

2) далее был рассчитан комплекс, включающий две молекулы воды, где этанол выступает и как донор, и как акцептор протонов (см. рис. 6, *в*) (расчет термодинамических параметров кластеров этанола с двумя молекулами воды ранее был выполнен методом DFT [ 24 ]);

3) учитывая особенности и возможности парного межмолекулярного взаимодействия между молекулами воды 1а и 1d, далее были присоединены 5 и 7 молекул воды (см. рис. 6, *г*). Дальнейшее присоединение молекул воды практически не меняет значения параметров ВМ.

Результаты расчета параметров ВМ в зависимости от числа молекул воды для комплексов с этанолом представлены в табл. 2.

Изменение параметров ВМ для комплекса этанола—вода имеет следующие характерные особенности: 1) при увеличении числа молекул воды для радиальной зависимости ВМ наблюдается уменьшение длины ВС, а для угловой — сначала уменьшение, а затем увеличение угла (отличие в комплексе с семью молекулами воды от исходного —  $\sim 0,10 \text{ \AA}$  и  $\sim 7^\circ$  соответственно); 2) значения параметров ВМ для обеих молекул 1а и 1d мало отличаются в комплексах с одинаковым количеством молекул воды (см. табл. 2).

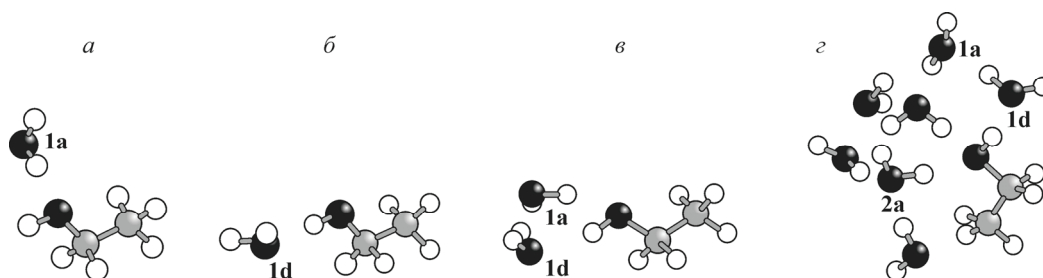


Рис. 6. Комплексы этанола с молекулами воды 1:1 (*a*), 1:1 (*б*), 1: 2 (*в*), 1:7 (*г*).

1а, 2а, 1d — молекулы воды, для которых этанол является акцептором и донором протона соответственно

В отличие от индола и скатола при окружении этанола молекулами воды отсутствует вторая молекула воды типа 1d, стремящаяся также образовать ВС с этанолом как донором протона. В то же время появляется молекула воды 2a, которая наравне с молекулой 1a участвует в образовании ВС, в которой этанол выступает акцептором протона (см. рис. 6, z), конкуренция между которыми может привести к усилению ВС между этанолом и молекулой воды 1d. Такое расположение молекул воды можно объяснить особенностью структуры молекулы этанола и гидрофильного центра.

Характерной чертой и этанола, и молекул воды является наличие у них гидрофильных центров, способных одновременно быть и донором, и акцептором протонов. У этанола гидрофильный центр пространственно расположен так, что при образовании ВС молекулы воды, для которых этанол играет роль донора и акцептора протонов, не соперничают между собой. Поскольку образование ВС в водном растворе является основным механизмом, который распределяет молекулы органического вещества в водном растворе, образование двух не конкурирующих ВС создает благоприятные условия для перемещения этанола в водном растворе, определяя тем самым его высокую растворимость.

Представляет интерес проанализировать полученные результаты с точки зрения смещения частот и изменения интенсивностей полос поглощения, характеризующих валентные колебания связей ОН и НН, причем не только принимающих непосредственное участие в образовании ВС, но и валентных колебаний  $\nu(\text{OH})$  всех молекул воды, участвующих в образовании комплексов рассматриваемых соединений.

Такие данные для этанола и его комплексов с водой в порядке возрастания частот приведены в табл. 3. Значение частоты валентного колебания этанола при окружении его семью молекулами воды понижается на  $\sim 460 \text{ см}^{-1}$  (от 3822 до  $3363 \text{ см}^{-1}$ ), а интенсивность полосы погло-

Т а б л и ц а 2

*Зависимость геометрических параметров ВС (длина  $l$ , Å; угол  $\varphi$ , град.) при окружении этанола молекулами воды*

Число молекул воды	$l(\text{H}\dots\text{O})$	$\varphi(\text{OH}\dots\text{O})$
1d	1,95	175,8
1a	1,90	173,6
2   1d	1,83	153,8
1a	1,86	151,6
5   1d	1,82	148,3
1a	1,87	147,4
7   1d	1,81	168,7
1a	1,87	169,4

Т а б л и ц а 3

*Вычисленные значения частот ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и интенсивностей ( $I_{\text{ИК}}$ , км/моль, в скобках) полос поглощения колебаний  $\nu(\text{OH})$  этанола и воды в комплексах этанола с водой*

Этанол / комплексы*	Этанол	1:1a	1:1d	1:2	1:5	1:7		
Вода **		3702(329)		3442(51)	3343(441) 3437(1003)	3284(490) 3363(1134)		
Этанол **	3822(12)	3870(26)	3756(382)	3537(826)	3452(443)	3414(868)		
Вода **		3922(53)	3837(5) 3955(50)	3551(607) 3862(21) 3865(38)	3561(218) 3641(187) 3665(280) 3693(336)	3716(375) 3782(144) 3872(39) 3874(54)	3462(201) 3482(589) 3524(385) 3557(204) 3594(1307) 3659(189)	3693(326) 3854(72) 3855(46) 3868(37) 3869(45) 3879(60)

\* Для комплексов этанола с одной молекулой воды приведены значения частот и интенсивностей, в которых этанол выступает акцептором (1:1a) и донором (1:1d) протона.

\*\* Частоты расположены в порядке их возрастания.



Вычисленные значения частот ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и интенсивностей ( $I_{\text{ИК}}$ ,  $\text{км/моль}$ , в скобках) полос поглощения колебаний  $\nu(\text{NH})$  скатола и индола (модели 1, 2) и колебаний  $\nu(\text{OH})$  воды в комплексах скатола и индола с водой

Индол, скатол /комплексы	Индол, скатол	1:1	1:3	1:5	1:8		
Индол, модель 1							
Вода*				3299(560)	3241(998)		
				3418(963)	3447(489)		
Индол*	3674(72)	3515(489)	3276(853)	3440(553)	3467(691)		
Вода*		3731(12)	3593(272)	3481(455)	3808(73)	3584(189)	
		3848(49)	3719(47)	3652(156)	3809(42)	3637(189)	
			3731(8)	3703(116)	3817(50)	3661(347)	3814(45)
			3773(65)	3802(53)	3819(64)	3666(345)	3813(59)
			3812(31)			3694(189)	3820(96)
			3846(56)			3770(90)	3827(19)
						3786(52)	3983(85)
Скатол, модель 2							
Вода*				3198(626)	3445(531)		
				3439(662)	3553(451)		
Скатол*	3670(64)	3513(547)	3250(871)	3501(773)	3581(624)		
Вода*		3755(12)	3253(101)	3618(230)	3867(60)	3626(134)	3834(93)
		3865(49)	3617(112)	3673(191)	3871(63)	3711(97)	3843(9)
			3770(50)	3687(520)	3882(70)	3714(121)	3853(62)
			3771(108)	3715(182)	3883(54)	3770(51)	3892(68)
			3883(84)			3796(7)	3921(34)
			3884(98)			3805(113)	4004(35)
						3812(47)	

\* Частоты расположены в порядке их возрастания.

шения возрастает в  $\sim 100$  раз, что характеризует образование сильной ВС. Отметим, что, согласно исследованию ИК спектров этанола, образованного реконденсацией из криоматрицы азота, максимум широкой полосы поглощения, соответствующей различным кластерным образованиям этанола в матрице азота, имеет значение  $3280 \text{ см}^{-1}$  и полуширину  $340 \text{ см}^{-1}$  [25]. Полученный результат подтверждается выводом работы [14] об отсутствии конкурирующей молекулы воды в гидратном окружении спирта.

В этой же таблице приведены данные для валентных колебаний  $\nu(\text{OH})$  молекул воды, которые условно можно разделить на колебания, участвующие (связанные) и не участвующие (свободные) в образовании ВС. Их исследование проводилось ранее (см., например, работу [26]). Расчет показал, что интенсивности полос поглощения, отвечающие связанным колебаниям  $\nu(\text{OH})$  воды, могут быть выше интенсивности полос поглощения, отвечающих валентному колебанию  $\nu(\text{OH})$  этанола в комплексах 1:5 и 1:7 (аналогичный результат наблюдается и для комплексов индола и скатола с водой, табл. 4). Это вызвано тем, что каждое колебание гидратной оболочки является сложным и представляет совокупность одновременных колебаний нескольких молекул воды. Поскольку интенсивности полос поглощения, отвечающие связанным

колебаниям ОН, выше интенсивностей, отвечающих свободным колебаниям ОН, то огибающая полосы поглощения в низкочастотной области спектра является более "крутой", что согласуется с результатами расчета ИК спектров водных кластеров и экспериментальными данными [27]. В области валентных колебаний образуется небольшой "провал", как в спектре комплекса 1:7, что также соответствует виду экспериментальной кривой спектра поглощения этанола.

Результаты расчета валентных колебаний  $\nu(\text{NH})$  индола, скатола и колебаний  $\nu(\text{OH})$  молекул воды приведены в табл. 4. И для индола (модель 1), и для скатола (модель 2) присоединение третьей молекулы воды приводит к значительному понижению частоты валентного колебания (на  $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ ) и увеличению интенсивности соответствующей полосы поглощения (в  $\sim 12$  раз). Это результат одновременного влияния двух ВС (одна из которых очень слабая) между индолом и конкурирующими молекулами воды № 1 и 3 (см. рис. 1).

Далее (в комплексах 1:5 и 1:8) значение частоты валентного колебания  $\nu(\text{NH})$  и интенсивности соответствующих полос поглощения для моделей 1 и 2 существенно отличаются. В модели 1 происходит понижение частоты на  $\sim 200 \text{ см}^{-1}$  и увеличение интенсивности полосы поглощения в  $\sim 10$  раз, а в модели 2 аналогичные изменения значительно меньше и составляют  $\sim 60 \text{ см}^{-1}$  и  $\sim 7$  раз соответственно.

Дело в том, что хотя в обеих моделях происходят образования двух ВС между индолом (скатолом) с молекулами № 1 и 3, но в первой модели для этих конкурирующих молекул воды наблюдается значительное отличие в параметрах ВМ (см. выше) и поэтому ВС в основном образовывается с молекулой № 1. Во второй модели взаимодействие с ароматической системой индола (скатола) приводит к тому, что обе молекулы воды имеют очень близкие параметры ВМ, в результате чего ВС практически не образуется ни с одной молекулой воды.

Таким образом, теоретический расчет, анализ и сравнение частот и интенсивностей полос поглощения валентных колебаний связей NH, принимающих непосредственное участие в образовании водородных связей между индолом, скатолом и молекулами воды, показал, что проявление гидрофобности, результатом которого является образование слабых водородных связей, подтверждается незначительным смещением частот валентных колебаний  $\nu(\text{NH})$  по сравнению с изолированным состоянием в случае применения модели 2.

## ВЫВОДЫ

Рассчитаны комплексы индола, скатола и этанола с молекулами воды (от одной до восьми), позволяющие по параметрам ВМ и валентным колебаниям теоретически изучить гидрофобность и гидрофильность исследованных соединений. С этой целью для индола и скатола были рассмотрены две модели окружения комплексов индола и скатола с молекулами воды — только с учетом водородного связывания и, дополнительно, с учетом взаимодействия молекул воды с ароматической системой рассматриваемых соединений.

Обе модели показывают существование двух молекул воды, конкурирующих за право образовать ВС с индолом и скатолом, но основной причиной доминирования гидрофобной составляющей над гидрофильной является учет взаимодействия молекул воды с ароматической системой индола и скатола, приводящего в конечном итоге к значительному ослаблению ВС.

Как показал расчет аналогичных моделей для пиридина и пиррола, взаимодействие воды с ароматической системой может привести не только к ослаблению ВС, но и к высокой подвижности молекул воды, которая в случае пиридина обеспечивает высокую, а в случае пиррола, напротив, слабую растворимость.

Влияние ароматической системы на гидрофобность индола и скатола подтверждается результатами расчетов частот и интенсивностей полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям связей NH: в модели 1 происходит понижение частоты валентного колебания  $\nu(\text{NH})$  индола на  $\sim 200 \text{ см}^{-1}$  и увеличение интенсивности полосы поглощения в  $\sim 10$  раз, а в модели 2 аналогичные изменения для скатола значительно меньше и составляют  $\sim 60 \text{ см}^{-1}$  и  $\sim 7$  раз соответственно.

Гидрофильность этанола определяется особенностью его гидрофильного центра, способного одновременно быть и донором, и акцептором протонов. По этой причине молекулы воды располагаются вокруг этанола таким образом, что они не составляют конкуренцию друг другу, что приводит к образованию сильных ВС (происходит понижение частоты валентного колебания  $\nu(\text{OH})$  этанола на  $\sim 460 \text{ см}^{-1}$  и увеличение интенсивности полосы поглощения в  $\sim 100$  раз) и создает благоприятные условия для растворимости этанола в воде.

Гидрофильность этанола определяется особенностью его гидрофильного центра, способного одновременно быть и донором, и акцептором протонов, а также наличием гидрофобного хвоста. При этом конкуренция между молекулами воды, для которых этанол является акцептором протонов, может лишь усилить ВС ( $\text{OH}_{\text{этанол}} \dots \text{O}_{\text{вода}}$ ), что создает благоприятные условия для растворимости этанола в воде.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Волькенштейн М.В.* Биофизика. – М.: Наука, 1988.
2. *Аксёнов С.И.* Вода и ее роль в регуляции биологических процессов. – М.: Наука, 1990.
3. *Дянкова Т.Ю., Громов В.Ф.* // Вестник СПГУТД. – 1999. – № 3. – С. 110 – 115.
4. *Korchagina E.V., Philippova O.E.* Nanogels of chitosan and of its hydrophobic derivatives in dilute aqueous solutions. Abstr. of V Internat. Symp. Supramolecular Systems in Chemistry and Biology. – Kyiv, Ukraine, May 12–16, 2009, p. 127.
5. *Чуев Г.Н., Соколов В.Ф.* // Биофизика. – 2006. – **51**, № 3. – С. 402 – 408.
6. *Пронькин А.М., Киселёв М.Г., Калинин Ю.А.* Гидратация антрахинона по данным метода молекулярной динамики. [www.textilclub.ru/index.php?option...32...](http://www.textilclub.ru/index.php?option...32...)
7. *Лукашенко А.Т., Князева О.С., Коваленко И.Б., Абатурова А.М., Грачёв Е.А.* Моделирование гидрофобных взаимодействий в биологических системах. Сб. Тез. 16 междунар. конф. Математика. Компьютеры. Образование, 2009.
8. *Ефимов Ю.Я.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**. – С. 736 – 745.
9. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09. – Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
10. *Jensen G.M., Goodin D.B., Bunte S.W.* // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**. – Р. 954 – 959.
11. *Тен Г.Н., Яковлева А.А., Бурова Т.Г., Березин В.И., Баранов В.И.* // Журн. прикл. спектр. – 2010. – **77**. – С. 542 – 549.
12. *Березин К.В., Березин В.И., Курносков Н.А., Березин М.К.* Проблемы оптической физики и биофотоники. – Саратов: изд-во "Новый ветер", 2009. – С. 181 – 188.
13. *Matsuno M., Takeuchi H.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1998. – **71**. – Р. 851 – 859.
14. *Ефимов Ю.Я.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**. – С. 265 – 273.
15. *Маленков Г.Г.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. 5 – 35.
16. *Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I.* // Mol. Phys. – 2003. – **101**. – Р. 459 – 468.
17. *Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I.* // Mol. Phys. – 2004. – **102**. – Р. 1407 – 1414.
18. *Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I.* // Spectrochim. Acta A. – 2005. – **61/8**. – Р. 1789 – 1794.
19. *Бордина Г.Е., Зубарева Г.М., Рощина И.А., Шматов Г.П.* Изучение влияния сверхмалых количеств этанола на водные системы методом ИК-спектроскопии. [irika.narod.ru/articles/refer-book/a14.htm](http://irika.narod.ru/articles/refer-book/a14.htm)
20. *Hontama N., Inokuchi Y., Ebata T., Dedonder-Lardeux C., Jouvet C., Xantheas S.S.* // J. Phys. Chem. – 2010. – **114A**. – Р. 2967 – 2972.
21. *Рудяк В.Ю., Авакян В.Г., Назаров В.Б., Алфимов М.В.* // Рос. нанотехн. – 2009. – **4**. – С. 81 – 91.
22. *Ким А.В., Медведев Н.Н., Гайгер А.* // Электр. журн. "Структура и динамика молекулярных систем". – 2011. – № 10А. – С. 36 – 42.
23. *Sivanesan D., Sumathi L., Welsh W.J.* // Chem. Phys. Lett. – 2003. – **367**. – Р. 351 – 360.
24. *Katrib Y., Mirabel Ph., Le Calvé S., Weck G., Kochanski E.* // J. Phys. Chem. – 2002. – **106B**. – Р. 7237 – 7245.
25. *Дробышев А., Алдияров А.* // Физика низких температур. – 2011. – **37**. – С. 903 – 911.
26. *Карговский А.В.* // Изв. вузов. Прикл. нелинейная динамика. – 2006. – **14**. – № 5. – С. 122 – 131.
27. *Колесник И.В., Саполетова Н.А.* Инфракрасная спектроскопия. – М.: МГУ, 2011.