

Химия

УДК 541

А. Л. ЗАТЯКЯН

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИЭТИЛСУЛЬФОКСИД-ВОДА

Проведены *ab initio* квантово-химические теоретические исследования молекулярных комплексов ДЭСО-Н<sub>2</sub>O. Полный анализ расчетов подтвердил существование двух видов комплексов, что сопоставимо с экспериментальными результатами колебательных спектров водных растворов диэтилсульфоксида. С помощью компьютерной программы Gaussian 98 рассчитаны структурные, энергетические характеристики и теоретические колебательные частоты молекулярных комплексов ДЭСО-Н<sub>2</sub>O.

Структура водных растворов неэлектролитов довольно сложна и требует разносторонних исследований с применением различных экспериментальных и теоретических методов. Основой современных исследований таких систем является изучение и установление характера взаимодействий растворенного вещества и растворителя на молекулярном уровне.

Известно, что диметилсульфоксид (ДМСО) и диэтилсульфоксид (ДЭСО) обладают комплексом уникальных физико-химических свойств [1–3], благодаря чему они находят широкое применение в медико-биологических исследованиях. Экспериментально показано, что при глубоком замораживании (–196°С) мембранный потенциал *Escherichia coli* резко уменьшается, а присутствие ДМСО и ДЭСО в качестве криопротекторов приводит к уменьшению значений потенциала [4].

В ряде опытов было установлено, что действие ДЭСО на рост, выживаемость и ионный транспорт бактерий сопоставимо с поведением его гомолога – ДМСО. Кроме того, подобные эффекты были более заметны при низкой концентрации ДЭСО [5].

Недавно было установлено также, что система ДЭСО-Н<sub>2</sub>O может обеспечить аморфное, стеклообразное состояние, избегая образования кристаллов льда, в широкой концентрационной области и при глубоком замораживании. Кроме того, результаты исследований выявили, что молекулы ДЭСО больше, чем молекулы ДМСО способны проникнуть в живую ткань, не повреждая ее [6], а также взаимодействовать со спиралью и с денатурированной формой ДНК. В этом случае ДЭСО взаимодействует с ДНК через гидрофобную часть, что приводит к уменьшению денатурации [7].

**Методы исследования.** Расчеты были выполнены с помощью пакета прикладных программ Gaussian 98 [8]. Для предварительных исследований использовалась программа HyperChem 6.0. Эти результаты были исходными моделями для более сложных неэмпирических расчетов комплексов ДЭСО–Н<sub>2</sub>O. Визуализация данных расчетов осуществлялась с помощью программы GaussView 3.0.

Расчеты проводились неэмпирическим методом Хартри–Фока (RHF) с использованием следующих базисных наборов: 6-31+G\* и 6-311++G\*\*.

**Результаты расчетов и их обсуждения.** На основании экспериментальных результатов (ИК, КР) показано, что в системе ДЭСО–Н<sub>2</sub>O одновременно могут сосуществовать ассоциаты, обусловленные диполь-дипольными, гидрофильными и гидрофобными взаимодействиями [9].

Таблица 1

Основные геометрические и энергетические параметры комплексов ДЭСО–Н<sub>2</sub>O

Параметры	ДЭСО–Н <sub>2</sub> O (I)		ДЭСО–Н <sub>2</sub> O (II)	
	RHF/6-31+G*	RHF/6-311++G**	RHF/6-31+G*	RHF/6-311++G**
R(S <sub>2</sub> =O <sub>10</sub> ), Å	1,50437	1,50035	1,49582	1,49173
R(O <sub>10</sub> ...H <sub>17</sub> ), Å	1,90694	1,89841	–	–
R(O <sub>18</sub> ...H <sub>6</sub> ), Å	–	–	2,78137	2,77225
R(O <sub>18</sub> ...H <sub>7</sub> ), Å	–	–	2,78638	2,77333
q(H <sub>5</sub> ), Кл	0,277	0,243	0,235	0,197
q(H <sub>6</sub> ), Кл	0,217	0,146	0,247	0,197
q(H <sub>7</sub> ), Кл	0,217	0,146	0,247	0,197
q(H <sub>8</sub> ), Кл	0,276	0,243	0,235	0,197
q(H <sub>17</sub> ), Кл	0,606	0,338	0,506	0,265
q(H <sub>19</sub> ), Кл	0,500	0,263	0,516	0,308
q(O <sub>10</sub> ), Кл	–0,912	–0,505	–0,849	–0,516
q(O <sub>18</sub> ), Кл	–1,103	–0,588	–0,999	–0,528
Дипольный момент, Д	3,0810	3,2543	5,7672	5,7375
Полная энергия, Хартри	–705,64963094	–705,76592507	–705,64021422	–705,75701733
Энергия взаимодействия, ккал/моль	–8,982384336	–8,93013162	–3,073303077	–3,340440147

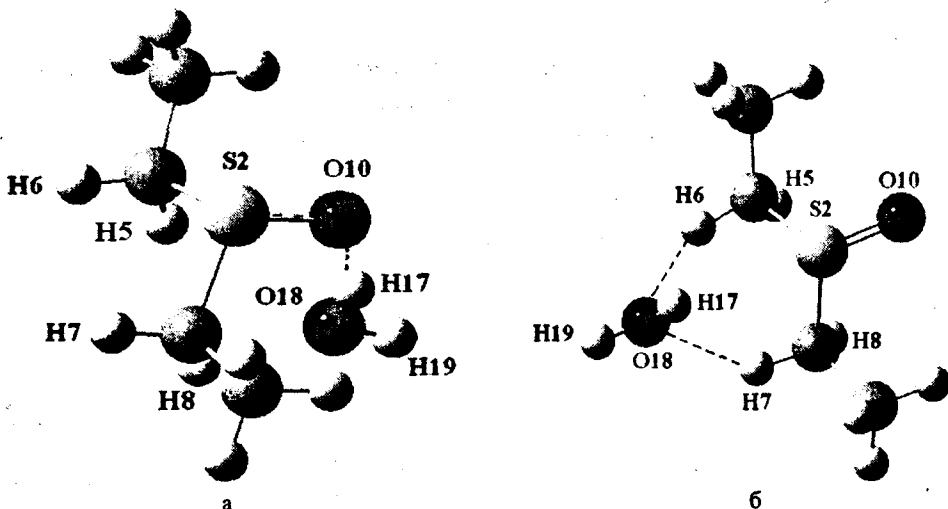
С помощью компьютерной программы Gaussian 98 рассчитаны структурные, энергетические характеристики (табл. 1) и теоретические колебательные частоты (табл. 2) молекулярных комплексов ДЭСО–Н<sub>2</sub>O (I) и ДЭСО–Н<sub>2</sub>O (II), представленных на рисунке.

Таблица 2

Рассчитанные колебательные частоты (см<sup>–1</sup>) чистого ДЭСО и его комплексов

Соединение	6-31+G*		6-311++G**	
	$\bar{\nu}_{S=0}$	$\bar{\nu}_{OH}$	$\bar{\nu}_{S=0}$	$\bar{\nu}_{OH}$
ДЭСО	1107,43 1060,25	–	1091,85 1049,05	–
ДЭСО–Н <sub>2</sub> O (I)	1094,39 1054,42	4153,96 3908,68	1081,34 1043,12	4215,49 3947,13
ДЭСО–Н <sub>2</sub> O (II)	1106,06 1060,81	4179,80 4062,57	1091,87 1050,19	4235,27 4134,08

В результате расчетов было выявлено, что образование комплекса ДЭСО–H<sub>2</sub>O (I) происходит через гидрофильную часть молекулы ДЭСО, как это представлено в работе [10], а ДЭСО–H<sub>2</sub>O (II) – через гидрофобную, т.е. посредством водородов, находящихся при α-углероде.



Пространственные структуры комплексов: а) ДЭСО–H<sub>2</sub>O (I), б) ДЭСО–H<sub>2</sub>O (II).

Подобного типа комплексы образуются и при взаимодействии молекулы ДЭСО с электролитами, в частности с LiCl [11].

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 11.07.2006

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Markarian S.A, Galstian A.S., Stockhausen M. – Z. Naturforsch. 2001, v. 56a, p. 785.
2. Markarian S.A, Stockhausen M. – Z. Naturforsch, 2000, v. 55a, p. 667.
3. Markarian S.A, Grigorian K.R., Simonian L.K. – J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1987, v. 83, p. 1189.
4. Маркарян Ш.А., Баграмян К.А., Аракелян В.Б. – Биофизика, 2002, т. 47, вып. 2, с. 315–317.
5. Markarian S.A., Poladyan A.A., Kirakosyan G.R., Trchounian A.A., Bagramyan K.A. – Letters in Applied Microbiology, 2002, v. 34, p. 417–421.
6. Markarian S.A., Bonora S., Bagramyan K.A., Arakelyan V.B. – Cryobiology, 2004, v. 49, p. 1–9.
7. Markarian S.A., Asatryan A.M., Grigoryan K.R., Sargsyan H.R. – Biopolymers, 2006, v. 81, p. 1–5.
8. Frisch M.J. et al. Gaussian 98. Revision A.9, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
9. Markarian S.A., Zatikyan A.L., Bonora S., Fagnano J. – J. Mol. Struct., 2003, v. 655, p. 285–292.
10. Markarian S.A., Zatikyan A.L. *Ab initio* study of structure of DESO–H<sub>2</sub>O complex; WATOC 2005, Modelling Structure and Reactivity, 16–21 January, 2005, Cape Town, South Africa.
11. Markarian S.A., Gabriellian L.S., Zatikyan A.L., Bonora S., Trincherо A. – Vibrational Spectroscopy, 2005, v. 39, p. 220–228.

ԴԻԵԹԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴ-ՉՈՒՐ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ  
ՏԵՍԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՄԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ամփոփում

Աշխատանքում ներկայացված են ԴԵՍՕ- $\text{H}_2\text{O}$  մոլեկուլային կոմպլեքսների *ab initio* քվանտաքիմիական տեսական հետազոտությունների արդյունքները, որոնք համադրելի են ԴԵՍՕ-ի ջրային լուծույթների տատանողական սպեկտրների փորձարարական ուսումնասիրությունների արդյունքների հետ: Հաշվարկների շնորհիվ հաստատվել է ԴԵՍՕ- $\text{H}_2\text{O}$  (I) և ԴԵՍՕ- $\text{H}_2\text{O}$  (II) տիպի կոմպլեքսների առկայությունը, ինչպես նաև նրանց կառուցվածքը և էներգետիկ բնութագրերը, որոնց հիման վրա տեսականորեն որոշվել են վերոհիշյալ կոմպլեքսների տատանողական հաճախությունները:

A. L. ZATIKYAN

THEORETICAL STUDY OF THE DIETHYLSULFOXIDE -WATER  
MOLECULAR COMPLEXES

Summary

In this article theoretical studies of DESO- $\text{H}_2\text{O}$  molecular complexes by *ab initio* quantum-chemical calculation is presented. From the vibrational spectroscopic studies of diethylsulfoxide water solutions the possibility of formation of DESO- $\text{H}_2\text{O}$  (I) and DESO- $\text{H}_2\text{O}$  (II) complexes is developed. By *ab inintio* quantum-chemical calculations the existence of these complexes is confirmed. By means of Gaussian 98 computer program the structure, energetical features and theoretical vibrational frequencies of the complexes is calculated.