

7. Беломестных В. Н. Физико-химическая акустика кристаллов. Томск: Изд. ТРОЦа, 1998. 183 с.
8. Сокольский Ю. М. Скорость звука в простых веществах // Ж. физ. химии. 1979. Т. 53, №9. С. 2209 – 2213. Скорость звука в неорганических солях // Ж. физ. химии. 1979. Т. 53, №9. С. 2214 – 2217. Корреляция некоторых свойств неорганических солей со скоростью звука в них // Ж. физ. химии. 1982. Т. 53, №10. С. 2469 – 2472.
9. Май Л. А. О возможности оценки эффективного заряда при помощи обобщенного цикла Габера - Борна и обобщенных уравнений энергии кристаллической решетки // Изв. АН Латв. ССР. Серия хим. 1972. №5. С. 552 – 557.
10. Кравцов В. М. О величине дисперсии звука вблизи точек фазового перехода второго рода // Акуст. ж. 1963. Т. 9, №2. С. 239 – 241.
11. Асадов Ю. Г., Насиров В. И. Исследование кинетики полиморфного $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения в монокристаллическом нитрате калия // Кристаллография. 1972. Т. 17, №5. С. 991 – 994.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ХИНОНОВ

О.Х. Полещук, д.х.н, проф., А.Г. Яркова, к.х.н., доцент, Е.В. Полицинский, к.п.н., доцент

Национальный исследовательский

Томский политехнический университет

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, тел. (3822)-12-34-56

E-mail: olegpoleshchuk@mail.ru

В последние годы хиноидные соединения находят все новые области практического использования: медицинские препараты, аналитические реагенты, компоненты для жидкокристаллических композиций, люминофоры, флуоресцентные метки для биохимических объектов, химикаты для сельского хозяйства [1-3]. Параллельно проводят работы, связанные с выделением, идентификацией, определением роли хинонов в живых системах [4]. Безусловно, кроме практической значимости хиноны вызывают интерес еще и потому, что их физические и химические свойства зачастую оригинальны, а иногда не имеют аналогии в других классах органических веществ.

Особый интерес в настоящее время вызывают хиноны и их производные, обладающие лекарственными свойствами. Среди хиноидных соединений известны противоопухолевые, противовирусные, противовоспалительные препараты, витамины [5, 6]. Нередко биологическая активность хинонов усиливается, если в их молекулах присутствуют гетероциклические фрагменты, поэтому актуальным является поиск путей синтеза хинонов, в молекулах которых имеется конденсированный гетероцикл.

В ряде работ показано, что хиноидные соединения, содержащие в своем составе триазольный, триазолоксидный фрагменты обладают различными видами биологической активности [7].

Целью представленной работы явилось применение метода функционала плотности с использованием различных функционалов и базисных состояний в программных пакетах GAUSSIAN и ADF к анализу электронного строения и спектральных параметров некоторых хиноидных соединений с различным числом ароматических колец.

Полная оптимизация геометрии была осуществлена методом функционала плотности B3LYP [8] по программе GAUSSIAN'98W [9]. Нами использован стандартный полноэлектронный базисный набор 6-31G(d) для всех атомов. Полученные структуры являются минимумами на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Это следует из проведенных нами расчетов частот колебаний во всех комплексах, показывающих отсутствие мнимых значений.

Достаточно хорошо известно, что качество любых квантово-химических расчетов определяется соответствием между экспериментальными и рассчитанными геометрическими параметрами молекул. Рассчитанные нами длины связей и валентные углы исследованных молекул вместе с доступными экспериментальными данными представлены в таблице 1.

Сравнение вычисленных нами геометрических параметров с экспериментальными данными показывает, что рассчитанные длины связей в основном занижены, а валентные углы завышены. Однако проведенный анализ приводит к хорошему качеству корреляционным соотношениям между рассчитанными и экспериментальными длинами связей и валентными углами [10-13] для некоторых изученных молекул (Рис.1, 2):

$$R^{\text{эсп.}} = -0.04 + 1.03 R^{\text{расч.}} \quad (r = 0.996; s = 0.02; n = 22) \quad (1)$$

Таблица 1

Экспериментальные и рассчитанные геометрические параметры
молекул юглона и нафтазарина

Молекула	Связь	R (эксп.), Å	R (расч.), Å	Валентный угол	ω (эксп), град.	ω (расч), град.
Юглон	C-C	1,35±0,02	1,34	O-C-C	120±1	119,4
	C-C	1,51±0,03	1,49	C-C-C	123±2	121,8
	C-C	1,44±0,02	1,48	C-C-C	120±2	122
	C-O	1,2±0,02	1,23	C-C-O	121±2	120,3
	O-H	1,51±0,02	1,49	C-C-C	119±1	117,5
	C-C	1,37±0,02	1,42	C-C-C	118±1	120
	C-C	1,51±0,02	1,47	C-C-C	122±1	120,7
	C-O	1,33±0,02	1,34	C-C-C	118±1	118,2
	C-C	1,44±0,02	1,41	C-C-C	122±1	120,1
	C-C	1,38±0,02	1,39	O-C-C	115±2	118,2
	C-C	1,42±0,03	1,41	C-C-C	122±1	119,4
	C-C	1,36±0,02	1,39	C-C-C	119±2	120,2
	C-C	1,4±0,02	1,42	C-C-C	120±2	121
				C-C-C	119±2	119,5
				C-C-C	118±1	120,6
			C-C-C	116±1	119,3	
			C-C-C	117±1	119,4	
Нафтазарин	C-C	1,431±0,006	1,47612	C-C-H	120±2	122,4
	C-C	1,342±0,007	1,34598	C-C-O	118,5±0,4	119,8
	C-C	1,413±0,007	1,42717	C-C-H	120±2	115,8
	C-C	1,427±0,005	1,4062	C-C-O	122,2±0,4	122,4
	C-C	1,436±0,006	1,41946	C-O-H	104±2	106,5
	C-C	1,342±0,007	1,37442	O-H-O	152±4	147,3
	C-O	1,301±0,004	1,24774	H-O-C	99±2	101,1
	C-O	1,288±0,004	1,33758	O-C-C	121,4±0,4	122,4
	C-H	0,96±0,005	1,08626	C-C-C	119,7±0,4	119,7
	C-H	0,98±0,005	1,08533	C-C-H	117±3	117,9
	O-H	1,06±0,05	0,99638	C-C-H	122±3	121,3
	H-O	1,59±0,05	1,7001	C-C-C	120,6±0,4	121,8
				C-C-C	119,2±0,3	117,8
				C-C-C	120±0,4	120,3
				C-C-C	119,5±0,4	119,9
			C-C-C	121,9±0,4	120,8	
			C-C-C	119±0,4	119,3	

$$L_{\text{эксп.}} = -17,9 + 1,14 L_{\text{расч.}} \quad (r = 0,982; s = 1,5; n = 32) \quad (2)$$

В этих и следующих корреляционных уравнениях r – это коэффициент корреляции, s – стандартное отклонение, и n – число соединений, входящих в корреляцию.

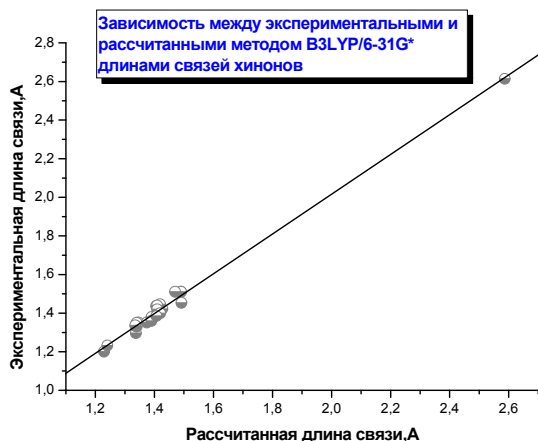


Рис. 1.

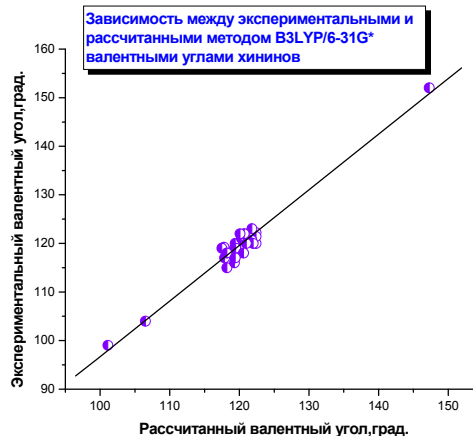


Рис. 2.

Экспериментальные [14-17] и рассчитанные нами значения длин волн УФ-спектров (λ), ИК-спектров (ω) и спектров ЯМР ^1H и ^{13}C некоторых известных хиноидных соединений позволили получить корреляционные соотношения между экспериментальными и рассчитанными параметрами Рис. 3-6.

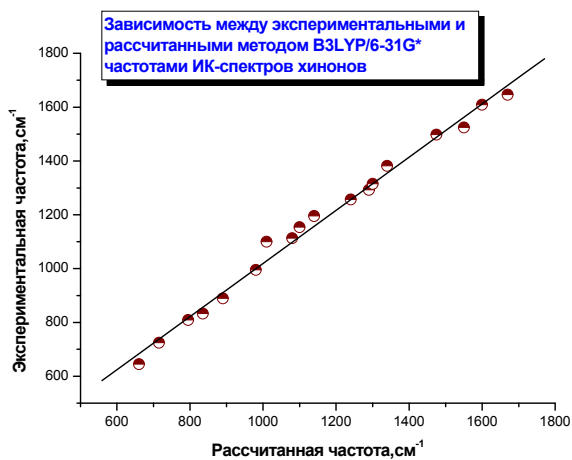


Рис. 3.

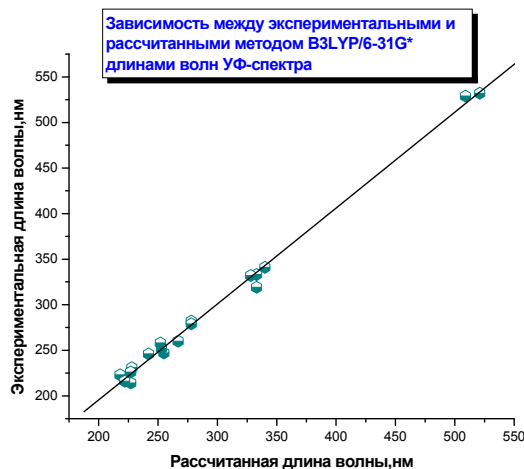


Рис. 4.

$$\omega_{\text{эксп.}} = 32 + 0,99 \omega_{\text{расч.}} \quad (r = 0,995; s = 30; n = 18) \quad (3)$$

$$\lambda_{\text{эксп.}} = -16 + 1,06 \lambda_{\text{расч.}} \quad (r=0,998; s=7; n=22) \quad (4)$$

$$\delta_{\text{эксп.}}^1\text{H} = 0,16 + 1,01 \delta_{\text{расч.}}^1\text{H} \quad (r = 0,983; s = 0,5; n = 50) \quad (5)$$

$$\delta_{\text{эксп.}}^{13}\text{C} = -1,8 + 1,05 \delta_{\text{расч.}}^{13}\text{C} \quad (r = 0,985; s = 4; n = 50) \quad (6)$$

Полученные нами корреляционные соотношения геометрических и спектральных параметров позволяют предполагать, что рассчитанные структуры молекул, по-видимому, достаточно близки к реально существующим.

Полученные результаты можно применить к объяснению образования такого интересного соединения, как хингидрон. Это интенсивно окрашенное, практически черное молекулярное соединение хинона и гидрохинона (состав 1:1). Хингидрон имеет структуру сэндвичего типа (Рис. 5). Это комплекс с переносом заряда, в котором имеется общая связывающая молекулярная орбиталь с дву-

мя электронами. При образовании хингидрона полного переноса электрона не происходит, и молекула хингидрона не обладает радикальными свойствами. В хингидроне оба фрагмента связаны водородными связями. Из вида связывающей молекулярной орбитали видно, что имеется электронная плотность между атомами кислорода и протона (Рис. 6). На разрыхляющей орбитали такой смешанной электронной плотности нет. Также в результате расчета выяснилось, что расстояние между атомами кислорода карбонильной группы и протоном гидроксо-группы равно 1.68 Å, что указывает на достаточно прочную водородную связь (Рис. 5). Рассчитанная энергия водородной связи в хингидроне равна 36 кДж/моль, что близко к энергии водородной связи в молекулах димеров карбоновых кислот (28 кДж/моль) [18]. Рассчитанный ИК-спектр показывает интенсивные полосы 2930 и 2980 см⁻¹, которые оказались валентными симметричными и анти-симметричными колебаниями O...H связей.

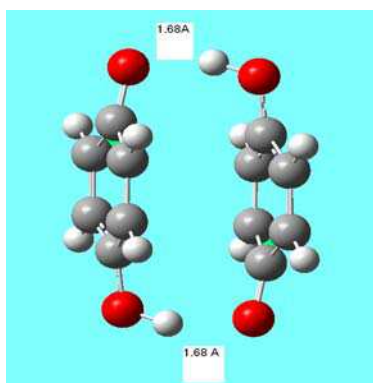


Рис. 5. Оптимизированная структура хингидрона

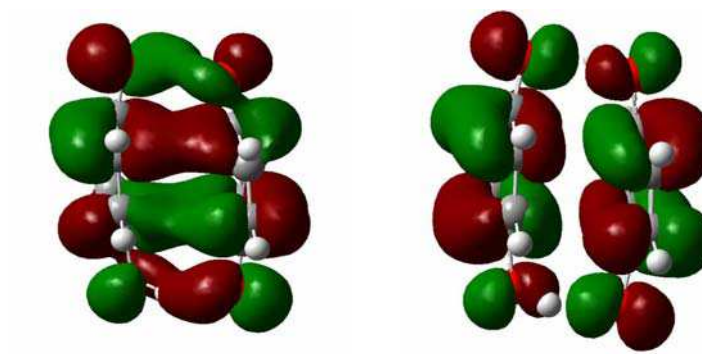


Рис. 6. Связывающая и разрыхляющая молекулярные орбитали хингидрона

Литература.

1. Krapcho P., Maresch J., Miles P. et al. // J. Med. Chem. – 1995. - Vol. 2 – P. – 803 – 824.
2. Stefanska B., Dzieduszycka M., Martelli S., et al. // J. Med. Chem. – 1993. - № 36. – P. 38-41.
3. Krapcho P., Menta E., Oliva A. // J. Med. Chem. – 1993. – Vol. 41. - №27. – P.5429-5444.
4. Музычкина Р. А. Природные антрахиноны. Биологические свойства и физико – химические характеристики. М.:ФАЗИС, 1998. – 864 с.
5. Машковский М. Д. Лекарственные средства. В двух частях. Ч. 1. М.: Медицина, 1993. – 736 с.
6. Машковский М. Д. Лекарственные средства. В двух частях. Ч. 2. М.: Медицина, 1993. – 668 с.
7. Oliva A., Ellis M., Fiochi L., Menta E., Krapcho A. P. // J. Heterocyclic Chem. – 2000. – 37. – P. 47-55.
8. [Becke A. D. // J. Chem. Phys. 1993, 98, 5648.
9. Lee C.; Yang W.; Parr R. G. // Phys. Rev. 1988, 37, 785.
10. [Rubio P., Florencio F., Garcia-Blanco S., Rodriguez J.G.. // Acta Crystallographica, Section C. 1985. Vol.41. P.1797.
11. [Cradwick P.D., Hall D.. // Acta Crystallographica. Section B. 1971, 27, 1990.
12. [Cradwick P.D., Hall D. // Acta Crystallographica. Section B. 1971, 27,1468.
13. [Shiau W., Duesler E.N., Paul I.C., Curtin D.Y., Blann W.G., Fufe C.A. // JACS, 1980, 102, 4546.
14. [Andersen K.B. Acta Chemica Scandinavica, 1999, 53, 222.
15. NIST Chemical Database. Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.4.2 Data Version 2009.01.
16. [http://webbook.nist.gov/chemistry.
17. [Yamaji T., Saito T., Hayamizu K., Yanagisawa M.and Yamamoto O., Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. NMR. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). Japan.
18. [Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Мир. 1964. 462 с.