

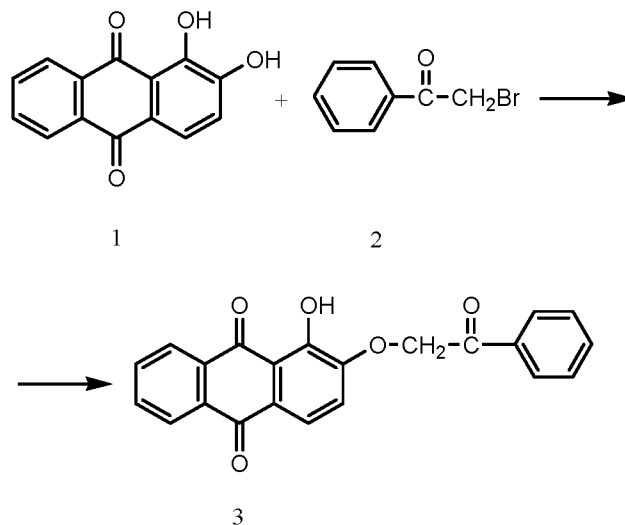
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЫ 1-ГИДРОКСИ-2-О-ФЕНАЦИЛ-9,10-АНТРАХИНОНА

С использованием квантово-химических методов проведены расчеты энергетических характеристик, порядков и длин связей, эффективных зарядов на атомах и других параметров молекулы 1-гидрокси-2-О-фенацил-9,10-антрахинона

Исследования в области модификации структур производных 9,10-антрахинона представляют большой интерес в связи с широким практическим использованием соединений данного класса [1,2].

Известно, что реакционная способность карбонильных групп в производных 9,10-антрахинона понижена за счет сопряжения с ароматическими кольцами и пространственными затруднениями со стороны атомов в пери-положениях. Однако карбонильные группы могут участвовать в реакциях с металлорганическими соединениями, аминами, гидросиламином и производными гидразина, а также в реакциях с образованием циклических производных [1]. В связи с этим, представляло интерес получение новых производных на основе доступных биологически активных антрахинонов с реакционной карбонильной группой.

Продолжением ранее начатых исследований по синтезу новых модифицированных производных гидроксиантрахинонов [3,4], явилось получение на основе 1,2-диоксиантрахинона (ализарина) (1) О-фенацильного производного (3):



Синтезированный продукт (3) содержит равноценные в химическом плане карбонильные группы, ароматические кольца, гидроксильную группу и является исходным синтоном для проведения дальнейших химических модификаций. В работе приводятся данные по квантово-химическому исследованию молекулы 1-гидрокси-2-О-фенацил-9,10-антрахинона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Квантово-химические расчеты, позволяющие предсказать геометрическое строение, энергию, заряды и другие свойства известных и неизвестных молекул являются важным методом химических исследований [5,6]. Используемые методы позволяют воспроизвести геометрию и теплоты образования органических соединений. Кроме геометрии и теплот образования, эти методы позволяют вычислить потенциалы ионизации и дипольные моменты молекул, а также геометрию переходных состояний и энергии активации.

Квантово-химическое исследование молекулы 1-гидрокси-2-О-фенацил-9,10-антрахинона (3) проводилось полуэмпирическим методом PM3, с полной оптимизацией геометрии. Были рассчитаны оптимизированные геометрические параметры молекулы, проведены расчеты электронного строения и энергетические характеристики молекулы (таблица, рисунки 1-3).

Для соединений были построены различные молекулярные модели. Была выбрана наиболее энергетически выгодная конформация, которую и использовали для оценки теплоты образования данного соединения и расчета других параметров.

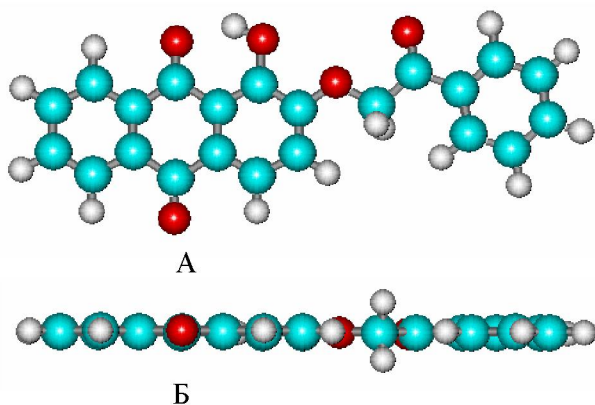


Рис. 1. Проекция оптимизированной геометрии молекулы 1-гидрокси-2-О-фенацил-9,10-антрахинона

Расчеты порядков и длин связей проведены как для 9,10-антрахинона так и для ряда его производных, которые представлены в ряде работ [1,7,8] дают хорошее совпадение с экспериментом, что позволяет на основании расчетов судить о распределении связей в тех производных антрахинона, для которых нет экспериментальных рентгеноструктурных данных. Значения порядков и длин связей полученные для молеку-

лы 1-гидрокси-2-О-фенацил-9,10-антрахинона представлены на рисунке 2.

Из литературных данных известно, что молекула 9,10-антрахинона имеет плоское строение и состоит из двух бензольных колец соединенных С=О группами, длины связей в крайних кольцах по данным РСА [7,8] составляют 1.391-1.404Е. Как видно, рассчитанные значения длин связей в соединении (3) для кольца А лежат в пределах 1.3888-1.4014 Е, а для кольца С-1.3864-1.4329Е. Сравнение полученных данных для молекулы ализарина (1) и 1-гидрокси-2-О-фенацил-9,10-антрахинона (3) показывает, что для антрахиноновой системы введение гидроксильной группы и фенацильного фрагмента отражается в большей степени на значениях длин и порядков связей кольца С, незначительно изменяя их значения. В большей степени это относится к связям между атомами в положении 1-2, 2-3 антрахиноновой системы. Значения валентных углов для кольца А составляют 119.50-120.48, для кольца В – 120.49-120.99, для кольца С -119.35-121.35.

Значения длин связей полученные для фенацильного заместителя хорошо согласуются с известными экспериментальными рентгеноструктурными данными полученными для бромистого фенацила [7,8].

Порядок р-связи связан с величиной заряда связи, то есть делокализацией электронов принадлежащим атомам. Как видно из рисунка 3, в молекуле наблюдается наличие большого отрицательного заряда на атомах кислорода в С=О группах. Такое перераспределение приводит к тому, что в молекулах хинонов порядок связи в (С=О) оказывается самым высоким в молекуле и составляет: 1.8135 (С-9), 1.8812 (С-10) и 1.9320(заместитель). Таким образом, порядок связи С=О фенацильного заместителя является наибольшим.

Для хинонов, в том числе и антрахинонов, характерно наличие достаточно большого отрицательного заряда на атомах кислорода карбонильной группы и, следовательно, положительного заряда на атомах углерода в (С=О). А для соединения (3), содержащего заместитель с С=О группой, полученные значения позволяют сделать заключение о уменьшении реакционной способности С=О групп в ряду: С=О (фенацильного заместителя), С=О (по С-10 антрахиноновой системы), С=О (по С-9 антрахиноновой системы).

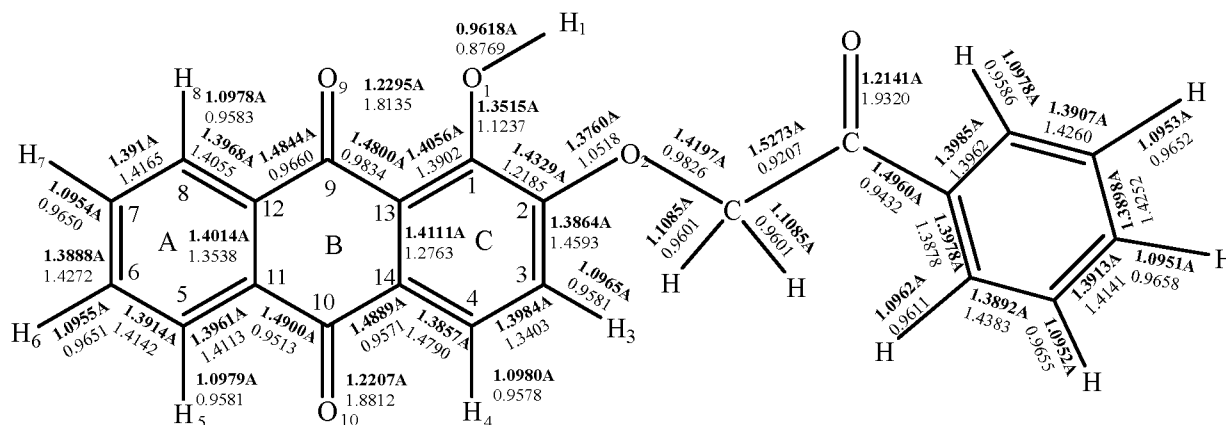


Рис. 2. Порядки и длины связей в молекуле 1-гидрокси-2-О-фенацил-9,10-антрахинона

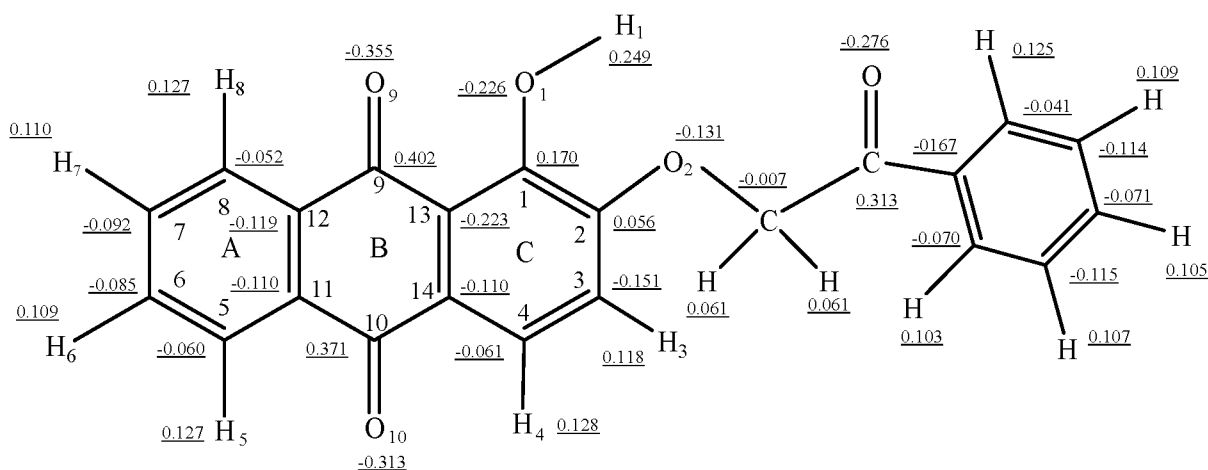


Рис. 3. Значения эффективных зарядов на атомах в молекуле 1-гидрокси-2-О-фенацил-9,10-антрахинона

Таблица. Значения теплоты образования и другие энергетические характеристики молекулы 1,2-дигидроксиантрахинона (ализарина) и 1-гидрокси-2-О-фенацил-9,10-антрахинона (3)

| Рассчитанные значения | 1,2-дигидроксиантрахинон (ализарин) | 1-гидрокси-2-О-фенацил-9,10-антрахинон (3) |
|-------------------------|-------------------------------------|--|
| dH, ккал/моль | -104.6364 | -94.4203 |
| E el, eV | -17891.1613 | -31151.9448 |
| E core, eV | 14935.2997 | 26863.4834 |
| E total, eV | -2955.8616 | -4288.4614 |
| PI, eV | 9.2291 | 9.1059 |
| HСМО, eV | -1.0579 | -1.5085 |
| Дипольный момент, Debye | 2.0567 | 3.0560 |

dH, ккал/моль -теплота образования

E el, eV- полная электронная энергия

E core, eV – энергия ядер-ядерного отталкивания

E total, eV – полная энергия

PI, eV – потенциал ионизации

HСМО-нижняя свободная молекулярная орбиталь

Корреляции между выходом конечных продуктов реакции и зарядами на атомах широко используются химиками-синтетиками для объяснения экспериментальных данных. Полученные значения зарядов на атомах позволяют провести корреляцию между вычисленными зарядами на атомах и направлением реакции и объяснить влияние заместителя на направление реакций нуклеофильного и электрофильного замещения.

Теплоты образования молекул являются фундаментальными термодимическими величинами. Однако их значение для многих органических соединений неизвестны, поэтому квантовохимические расчеты этих величин представляют большой интерес с точки зрения органической химии. По данным [9] метод РМЗ более адекватно, по сравнению с методом АМ1, описывает энтальпию образования. В таблице приведены вычисленные значения энтальпии образования и другие энергетические характеристики как для исходного соединения-1,2-дигидроксиантрахиона (1), так и для продукта (3).

Таким образом, проведенное квантово-химическое исследование 1-гидрокси-2-О-фенацил-9,10-антрахиона позволяет использовать полученные данные в качестве одного из физико-химических методов исследования при анализе экспериментальных данных, а также помочь в изучении реакционной способности молекулы и установлении структуры его химических модифицированных производных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горелик М.В. Химия антрахинонов и их производных. М.1983. 296 с.
2. Файн В.Я. 9,10-Антрахинон и его применение. М. 1999. 92с.
3. Харламова Т.В., Джиембаев Б.Ж., Габдракипов В.З. Синтез и превращения новых производных на основе природного эмолина // Труды ИХН имени А.Б.Бектурова. МОН РК. «Химия природных и синтетических биологически активных соединений (строения, свойства и превращения)». Алматы. 2001. Т.76. С.223–230.
4. Харламова Т.В., Джиембаев Б.Ж. 1,8-дигидрокси-3-метил-6-О-(бутан-1'-ил-2'-он)-9,10-антрахинон и его производные // Известия НАН РК. Серия химическая. Алматы. 2003. №6. С.57–64.
5. Кларк Т. Компьютерная химия. М. 1990, 382с.
6. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических реакций. М. 1986, 156с.
7. Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К. Строение органического вещества. Данные структурных исследований 1926-1970гг. М. 1980, 646 с.
8. Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К. Строение органического вещества. Данные структурных исследований 1971-1974гг. М. 1982, 511 с.
9. Баскин И. И., Палюлин В. А., Зефирова Н. С. Прогнозирование энтальпии образования алифатических полинитросоединений. // Вестник Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2001. Т. 42. № 6. С. 387-389.

Резюме

1-гидрокси-2-О-фенацил-9,10-антрахинон молекула-сының кванттық-химиялық зерттеулерінің нәтижелері келтірілген. Байланыстардың реттілігі мен ұзындығына, атомдағы зарядтарына есептеулер жүргізілді. Молекуланың негізгі энергетикалық сипаттамалары есептелді.

Институт химических наук им. А.Б. Бектурова

Поступила 18.02.2008 г.