

УДК 535.34 + 539.1.047+543.42

Т.Ф. Райченко¹, И.В. Скорняков¹, Г.Б. Толсторожев¹, О.И. Шадыро², О.К. Базыль³,
В.Я. Артюхов³, Г.В. Майер³

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

¹ Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси, gbt@imaph.bas-net.by

² Белорусский государственный университет, 220030 Минск,

³ Томский государственный университет, 634050, Россия Томск

Исследования квантово-химических и спектроскопических свойств производных бензойной кислоты (БК), установление особенностей внутри- и межмолекулярных взаимодействий, выявление спектроскопических признаков фармакологической активности соединений этого класса являются актуальными. Бензойная кислота, ее гидроксильированные и метоксилированные производные привлекают особое внимание в плане изучения их биомедицинских свойств. Данные соединения широко распространены в природе, малотоксичны и перспективны для применения в медицине.

В докладе рассмотрены экспериментальные и теоретические результаты изучения строения, электронной структуры, люминесцентных и ИК спектроскопических свойств молекул БК. На основе квантово-химических расчетов, анализа спектрально-люминесцентных характеристик и ИК фурье-спектров [1] всесторонне исследованы электронные структуры биологически активных молекул бензойной кислоты и ее производных. Дана интерпретация электронных полос в спектрах поглощения, определена орбитальная природа флуоресцентного состояния, установлены основные каналы и механизмы фотофизических релаксационных процессов в молекулах исследованных соединений. Для ряда производных БК рассчитаны энергетические схемы электронно-возбужденных состояний и квантовые выходы флуоресценции молекул. Измерение спектров и коэффициентов экстинкции показало, что полосы поглощения данного класса молекул довольно близки по энергии, более заметна разница в интенсивности электронных переходов. Сравнение расчетных и экспериментальных спектров поглощения показало, что длинноволновые полосы поглощения БК и 4-гидроксиБК образованы двумя электронными переходами, при этом $S_0 \rightarrow S_1$ - переход является переходом $n\pi^*$ -типа, связанным с неподеленной парой электронов кислорода группы $C=O$, а электронный переход $S_0 \rightarrow S_2(\pi\pi^*)$ формирует интенсивность длинноволновой полосы поглощения. У молекул 3,4-дигидроксиБК и метоксилированных производных первым электронным переходом является переход $\pi\pi^*$ - типа. В зависимости от замещения флуоресцентное состояние в молекуле может быть как $n\pi^*$ (молекулы БК и 4-гидроксиБК), так и $\pi\pi^*$ - типа (молекулы 3,4-дигидроксиБК, 3-метокси-4-гидроксиБК и 3,5-диметокси-4-гидроксиБК). Анализ фотофизических процессов подтверждает этот вывод. Соединение БК флуоресцирует в гексане с квантовым выходом $\gamma=0.01$, с длительностью флуоресценции $\tau = 0.2$ нс, $\lambda_{\max} = 296$ нм. Для растворов 3-метокси-4-гидроксиБК в гексане квантовый выход флуоресценции $\gamma = 0.3$, длительность флуоресценции $\tau = 1.2$ нс, $\lambda_{\max} = 315$ нм. В молекуле 3-метокси-4-гидроксиБК флуоресцентное состояние является состоянием

$\pi\pi^*$ - типа, что приводит к увеличению почти на два порядка константы скорости радиационного распада. Спектрально-люминесцентные измерения проводились при концентрациях молекул $< 2 \cdot 10^{-4}$ М. Спектры возбуждения флуоресценции этих соединений совпадают с длинноволновой полосой поглощения и спектры флуоресценции не зависят от длины волны возбуждения.

Квантово-химические расчеты находятся в соответствии с данными эксперимента.

Известно, что биологическая активность органических соединений предполагает участие молекул в межмолекулярных взаимодействиях. Важным аспектом проявления биологической активности считаются протоноакцепторные свойства молекул. Характеристикой протоноакцепторных свойств биомолекул может быть величина молекулярного электростатического потенциала (МЭСП), являющаяся интегральной характеристикой зарядового распределения в молекуле.

Оценены протоноакцепторные свойства молекул ароматических кислот, содержащих карбоксильную группу COOH , в которой непосредственно связаны между собой карбонильная группа и гидроксил. Их взаимное влияние обуславливает разнообразие физико-химических и биологических свойств, отличных от свойств карбонильных и гидроксильных соединений. На основе расчетов по методу (МЭСП) показано, что протоноакцепторные свойства бензойной кислоты и ее производных формируются, в основном, за счет кислорода группы C=O карбоксильной группы COOH . Введение заместителей в ароматический цикл приводят к возникновению новых акцепторных центров, но более слабых, чем кислород доминирующей карбонильной группы.

Исследованы ИК спектры растворов соединений в диапазонах $3700\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ и $1780\text{--}1650\text{ см}^{-1}$. В интервале $3700\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ расположены полосы поглощения валентных колебаний свободных и ассоциированных OH -групп. Полосы в диапазоне $1780\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ обусловлены колебаниями групп C=O .

Дана интерпретация различий ИК спектров растворов бензойной кислоты и ее производных в области O-H и C=O колебаний. В молекулах бензойной кислоты за счет возникновения межмолекулярных водородных связей $\text{O-H}\cdots\text{O=C}$ образуются циклические димеры, а в молекулах 3-метокси-4-гидроксибензойной кислоты и 3,5-диметокси-4-гидроксибензойной кислоты реализуются внутримолекулярные водородные связи $\text{O-H}\cdots\text{O-CH}_3$ между гидроксильной O-H и метокси- группой O-CH_3 .

Анализ ИК спектров растворов в CCl_4 и кристаллов БК позволил выявить спектральные признаки, которые обусловлены молекулярными взаимодействиями, идентифицировать их и сопоставить с фармакологической активностью.

Представленные спектроскопические результаты расширяют представления о физико-химических свойствах ароматических кислот, важных для формирования их биологической активности и могут оказаться полезными для направленного синтеза ряда новых фармакологически эффективных препаратов.

- [1] Бельков М. В. Инфракрасные спектры и структура молекулярных комплексов ароматических кислот. / М.В. Бельков, С.Д. Бринкевич, С.Н. Самович, И.В. Скорняков, Г.Б. Толсторожев, О.И. Шадыро // ЖПС. –2011. – Т. 78. – С. 851.