

## Механизми на O-H фотодисоциация на хидрокси формата на барбитурова киселина в газова фаза и разтворител етанол

Иван Щерев, Николай Николов, Васил Делчев

**Mechanisms of O-H photodissociation of the hydroxy form of barbituric acid in the gas phase and in ethanol solution:** The mechanism of the O-H photodissociation in the hydroxy form of barbituric acid was investigated comparatively in the gas phase and in ethanol solution. The investigations were carried out with the tools of the computational chemistry: at the TD BLYP theoretical level using aug-cc-pVDZ basis functions. The excited-state reaction paths of the O-H photodissociations, as obtained by the relaxed-scan approach, were compared. The excited state leading to a  $S_0/S_1$  conical intersection was found and the energetic barriers of the reaction paths in the gas phase and in ethanol solution were calculated.

**Key words:** barbituric acid, photodissociations, BLYP (TD) theoretical level, conical intersection, excited-state

### ВЪВЕДЕНИЕ

Барбитуровата киселина няма пряко фармакологично значение, но нейните производни действат като депресанти на централната нервна система от леки успокоителни до анестезия [1-3]. Теоретично това съединение образува няколко тавтомерни форми, дължащи се на наличието на протон-донорни и протон-акцепторни центрове в пиримидиновия скелет. Обаче, анализът на кристалната структура показва преимуществено наличие на трикето формата, известна като оксо тавтомер на барбитуровата киселина. Налични са още минимални количества от аморфни структури като примеси [4,5].

Образуването на хидрокси тавтомера е резултат от миграция на протона от протон-донорен към протон-акцепторен център. Процесът на тавтомеризация може да протича както в основно състояние така и във възбудено състояние. Установено е, че в основно състояние тавтомерният процес в газова фаза протича през висока енергетична бариера [2,4,6,7]. За съжаление процесите във възбудено състояние са слабо изучени, особено в разтворители с различна полярност, въпреки че са налични са някои теоретични изследвания на фототавтомерни процеси, които протичат само в газова фаза [8].

Целта на настоящото изследване е да се изучат сравнително механизмите на O-H дисоциация на хидрокси формата на барбитуровата киселина в газова фаза и разтворител със средна полярност, какъвто е етанолът.

### ИЗЛОЖЕНИЕ

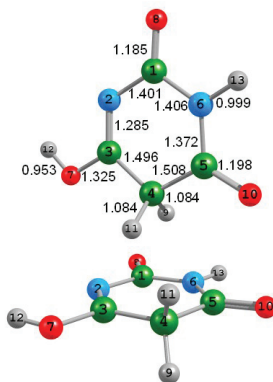
#### Методи на изследване

Изследванията са проведени с помощта на теорията на функционала на плътността (TD BLYP) и базисни функции aug-cc-pVDZ. Първоначално е оптимизирана хидрокси формата на съединението. След това са изчислени вертикалните енергии на възбуждане на възбудените синглетни състояния в газова фаза и етанол (IPCM), които са идентифицирани чрез анализ на МО. Изследванията на реакционните пътища на възбудените състояния са извършени чрез релаксационно сканиране (т. нар. rigid scan) на O-H връзката на съединението: удължаване на връзката със стъпка от  $\epsilon = 0.1$  и изчисляване на вертикалните енергии на възбуждане на възбудените състояния. Всички изчисления са извършени с програмния пакет GAUSSIAN 03 [9].

### РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

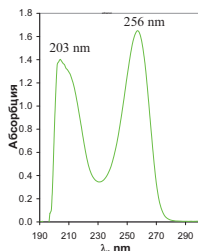
Оптимизираната структура на хидрокси формата на барбитуровата киселина в основното състояние е представена на Фиг. 1. Както се вижда, тя има равнинна геометрия (без да се вземат предвид метиленовите протони), което показва, че

атомите от хетеропръстена, двата карбонилни кислородни атоми и ОН групата участват в  $\pi$ -спрежение. Двете С=О връзки са с различна дължина (1.185 Å и 1.198 Å) вероятно поради различното обкръжение около тях. Метиленовите протони са разположени симетрично от двата края на молекулната равнина.



Фигура 1. Оптимизирана структура на барбитурова киселина

На Фиг. 2 е представен УВ-спектърът на барбитуровата киселина, снет в разтворител етанол. Той показва два интензивни максимума при 256 nm и 203 nm.



Фигура 2. UV абсорбционен спектър на барбитурова киселина в етанол

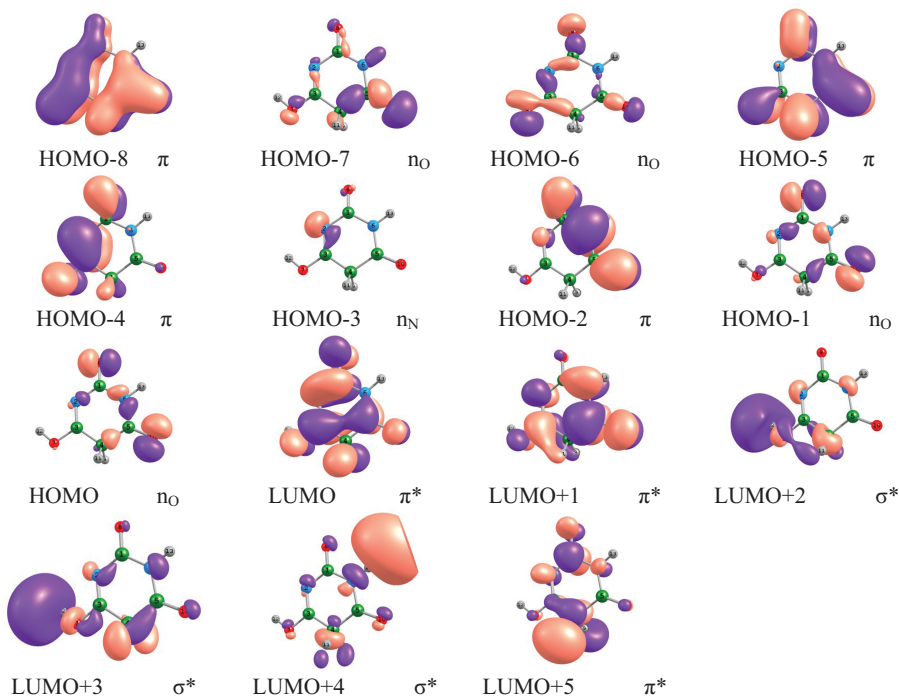
Изчислените вертикални енергии на възбуждане в газова фаза и в разтворител етанол са дадени в Таблица 1. Би следвало да се очаква максимумите от Фиг. 2 да се отнасят за светли възбудени състояния, а именно тези при 240 nm и 200 nm: за  $^1\text{тп}^*$ . Както се вижда, първата вертикална енергия на възбуждане е занижена с 1 nm, а втората е завишена с 5 nm, в сравнение с експерименталните. Първите три електронни състояния ( $^1\text{тп}^*$ ) за барбитуровата киселина в газова фаза и разтворител етанол са „тъмни”. Следва „светло”  $^1\text{тп}^*$ , „тъмно”  $^1\text{тп}^*$  и двете „светли”  $^1\text{п}\sigma^*$  и  $^1\text{тп}^*$  електронни състояния. Последователността на десетте електронни състояния за барбитуровата киселина в газова фаза и разтворител етанол се различават след петото електронно състояние, където в присъствие на разтворител етанол се наблюдава следната последователност: „тъмното”  $^1\text{тп}^*$ , „светли”  $^1\text{п}\sigma^*$ ,  $^1\text{тп}^*$ ,  $^1\text{тп}^*$  и  $^1\text{п}\sigma^*$ . Наличието на ниско лежащи  $^1\text{тп}^*$  възбудени състояния е предпоставка за О-Н дисоциация на молекулата. Енергията на  $^1\text{тп}^*$  възбуденото електронно състояние е по-ниска от енергиите на второто „светло”  $^1\text{тп}^*$  възбудено състояние, което показва, че е възможно населване на  $^1\text{тп}^*$  електронното състояние през конично сечение  $^1\text{тп}^*/^1\text{тп}^*$ .

Всички стойности на възбудените състояния в газова фаза са „синьо” отместени спрямо същите, намерени за барбитурова киселина в разтворител етанол. Това предполага по-трудна дисоциация на връзката O-H в газова фаза, отколкото в присъствие на полярен разтворител от типа на етанола.

Таблица 1. Вертикални енергии на възбуждане на барбитурова киселина в газова фаза и разтворител етанол

газова фаза			етанол			експ. eV
възбудено състояние	eV	nm	възбудено състояние	eV	nm	
$^1\pi\pi^*$	3.827	324	$^1\pi\pi^*$	3.235	383	
$^1\pi\pi^*$	4.548	273	$^1\pi\pi^*$	4.482	277	
$^1\pi\pi^*$	4.860	255	$^1\pi\pi^*$	4.770	260	
$^1\pi\pi^*$	4.927	252	$^1n\sigma^*$	4.866	255	4.847
$^1\pi\pi^*$	5.069	245	$^1\pi\pi^*$	5.064	245	
$^1n\sigma^*$	5.288	234	$^1\pi\pi^*$	5.077	244	
$^1\pi\pi^*$	5.742	216	$^1n\sigma^*$	5.568	223	
$^1\pi\pi^*$	5.783	214	$^1\pi\sigma^*$	5.870	211	
$^1n\sigma^*$	5.886	211	$^1\pi\pi^*$	5.932	209	
$^1n\sigma^*$	6.009	206	$^1n\sigma^*$	5.969	208	6.113

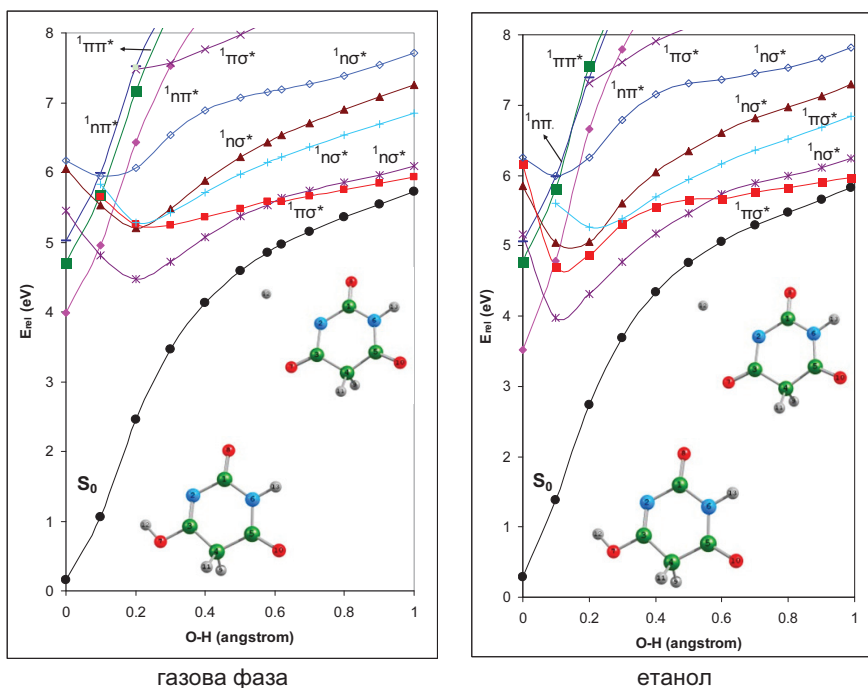
На Фигура 3 са представени МО участващи в електронните преходи.



Фигура 3. Оптимизирани молекулни орбитали на хидроксил формата на барбитуровата киселина в газова фаза и в разтворител етанол, които участват в електронните преходи

Реакционните пътища на десет възбудени състояния на барбитурова киселина в газова фаза и в разтворител етанол са представени на Фиг. 4. Вижда се, че в двата случая реакционният път на  $1\pi\sigma^*$  възбудено състояние води до конично сечение от типа  $S_0/S_1$ . Реакционният път на  $1\pi\sigma^*$  възбуденото състояние пресича реакционния път на  $1\pi\sigma^*$  възбуденото състояние, което показва възможност за населване през това конично сечение. Реакционните пътища на  $1\pi\sigma^*$  и  $1\pi\sigma^*$  възбудените състояния преминават през минимума както в газова фаза, така и в разтворител етанол за разлика от реакционните пътища в оксо формата на барбитуровата киселина, където в разтворител етанол е намерена енергетична бариера от 0.362 eV [10] на реакционния път на  $1\pi\sigma^*$  възбудено състояние. Това показва, че фотодисоциацията на O-H връзката на хидрокси формата на барбитуровата киселина и в двата случая ще протича лесно, отколкото N-H връзката в оксо формата.

Наличието на конични сечения от типа  $1\pi\pi^*/1\pi\sigma^*$  и  $1\pi\pi^*/1\pi\sigma^*$  показва, че е възможно населване на  $1\pi\sigma^*$  електронното състояние през тези конични сечения от „тъмните“  $1\pi\pi^*$  електронни състояния и от първото „светло“  $1\pi\pi^*$  електронно състояние. Реакционните пътища на  $1\pi\pi^*$  и  $1\pi\pi^*$  електронни състояния и по-високо лежащите „светли“  $1\pi\sigma^*$  и „тъмните“  $1\pi\sigma^*$  електронни състояния показват повишаване на енергията по реакционната координата.



Фигура 4. Реакционни пътища на възбудените синглетни състояния на барбитурова киселина в газова фаза и в разтворител етанол при удължаване на O-H връзката.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследваните механизми на фотодисоциация на O-H връзката в хидроксидната форма на барбитуровата киселина показваха, че  $^1\pi\sigma^*$  електронно състояние води до конично сечение от типа  $S_0/S_1$ . За разлика от газовата фаза, в разтворител етанол реакционният път на  $^1\pi\sigma^*$  възбуденото състояние показва дълбок минимум в началото на реакционната координата, където системата може да бъде „уловена“. Това затруднява по-нататъшната дисоциация на O-H връзката и се очакват само флуоресцентни преходи до основно състояние. С други думи, O-H дисоциацията на барбитуровата киселина се благоприятства в газова фаза и се подтиква в разтворител етанол. Посочен е канал за населване  $^1\pi\sigma^*$  електронното състояние от „тъмните“  $^1\pi\pi^*$  електронни състояния и първото „светло“  $^1\pi\pi^*$  електронно състояние.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Franken, H.D., H.Rueterjans, F.Mueller, Tetrahedron, 1991, 47:7593.
- [2] Zuccarello, F., G.Buemi, C.Gandolfo, A.Contino, Barbituric and thiobarbituric acids: a conformational and spectroscopic study, Spectrochim Acta A, 2003, 59:139,
- [3] Roux, M.V., M.Temprado, R.Notario, C.Foces-Foces, V.N.Emel'yanenko, S.P.Verevkin, Structure-Energy Relationship in Barbituric Acid: A Calorimetric, Computational and Crystallographic Study, J Phys Chem A, 2008, 112:7455-7465.
- [4] Bolton, W., The crystal structure of anhydrous barbituric acid, Acta Cryst, 1963, 16:166-173.
- [5] Jeffrey, G.A., S.Ghose, J.O.Warwicher, Acta Cryst, 1961, 14, 881-887.
- [6] Delchev, V.B., DFT ab initio study of the keto-enol tautomerism of barbituric acid, Journal of Structural Chemistry, 2004, 45:4, 602-610.
- [7] Barnes, A.J., "Vibrational spectra of barbituric acid in low-temperature matrices, Part 2. Barbituric acid and 1,3-dimethyl barbituric acid, Jurnal of Molecular Structure, 1997, 56, 15-27.
- [8] Delchev, V.B., I.P.Ivanova, Theoretical study of the excited-state reaction paths of the OH and NH dissociation processes in barbituric acid, Monatsh Chem, 2012, 143, 1141-1150.
- [9] Frisch, M., et al., Gaussian03, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [10] Щерев, И.Г., Д.Димитрова, В.Б.Делчев, Сравнително DFT изследване на механизма на N-H фотодисоциация в оксо формата на барбитуровата киселина в газова фаза и разтворител етанол, Научни трудове на УХТ, 2013, Том LX, 679-683.

## Благодарност:

Един от нас (И.Щ.) изказва благодарност на НИС при УХТ-Пловдив за оказаната финансова подкрепа (проект № 5/12-Н).

## За контакти:

Гл. ас. д-р Иван Щерев, Катедра „Неорганична химия и физикохимия“, УХТ – Пловдив, тел.: 032 603-679, e-mail: shterevivan@mail.bg  
 Доц. Д.Х.Н. Васил Делчев, Катедра „Физикохимия“, ПУ „П. Хилендарски“  
 e-mail: vdelchev@uni-plovdiv.net

## Докладът е рецензиран