

Л. В. Чепелева¹, А. Д. Рошаль¹, Б. С. Лукьянов^{2*},
А. О. Дорошенко¹, Р. В. Тюрин³, М. Б. Лукьянова²

ФОТО- И ТЕРМОХРОМНЫЕ СПИРАНЫ

41*. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ 1,3,3-ТРИМЕТИЛ-1',2'-ДИФЕНИЛ- СПИРО[ИНДОЛИН-2,7'-ФУРО[3,2-*f*]ХРОМЕНА] В ОСНОВНОМ И ВОЗБУЖДЁННОМ СОСТОЯНИЯХ

Проведено квантово-химическое моделирование геометрии и электронной структуры основного и нижних возбуждённых состояний различной мультиплетности фотохромного соединения, относящегося к классу спиропиранов, – 1,3,3-триметил-1',2'-дифенилспиро[индолин-2,7'-фуоро[3,2-*f*]хромена]. На основе анализа локализации электронного возбуждения в молекуле сделано предположение, что фотоиндуцированная трансформация бесцветной спироформы в окрашенный мероцианиновый фотопродукт с большой вероятностью происходит в её нижнем синглетном, а не в триплетном возбуждённом состоянии.

Ключевые слова: индолиноспиропираны, бензофурановый фрагмент, 2*H*-хромен, фотохромные производные спиропирана, ESS-анализ электронных возбуждений, квантово-химические расчёты, теория Бейдера AIM, фотоиндуцированное раскрытие спироцикла.

Фотохромные материалы привлекают значительное внимание исследователей, поскольку они находят широкое применение при изготовлении защитных фильтров, индикаторов, материалов для записи информации и голографии, оптических переключателей [2]. Фотохромизм характерен для большого числа органических и неорганических веществ, однако одним из наиболее важных классов соединений, исследуемых с начала XX в., являются спиропираны [3]. После обнаружения фотохромизма спиропиранов [4] интерес к этим соединениям непрерывно возрастает, что отражено в большом количестве оригинальных публикаций и обзорных работ, например [2, 5, 6].

Фотохромизм спиропиранов вызван фотоиндуцированным раскрытием цикла исходной спироформы, сопровождающимся образованием изомера с более протяжённой π -системой. В результате этого при облучении спиропиранов УФ светом наблюдается появление в их спектрах поглощения длинноволновой полосы в видимом диапазоне. Обратная изомеризация может происходить под влиянием длинноволнового облучения либо спонтанно как темновой процесс в условиях термической активации [7].

Одним из наиболее интересных классов спиропиранов являются их индолениновые производные. Достаточно хорошо изучены индолинобензопираны, в 2*H*-хроменовой части молекулы которых введены π -акцепторные заместители [6]. 1',3',3'-Триметил-6-гидроксиспиро[бензопиран-2,2'-индолин] [8], а также аналогичные соединения с электронодонорными заместителями изучены мало, однако представляют большой интерес для исследования, поскольку индолиноспиропираны, содержащие метоксигруппу в 2*H*-хроменном фрагменте [9], проявляют фотохромные свойства в твёрдой фазе.

* Сообщение 40 см. [1].

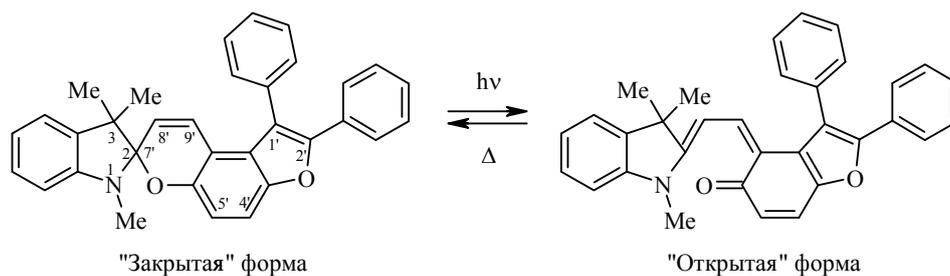


Рис. 1. Структура изомерных форм соединения **1**

Значительный интерес также вызывают индолиноспиропираны, у которых π -донорная метоксигруппа в положении 6 хроменого цикла заменена конденсированным фурановым фрагментом. Структуры одного из таких соединений, 1,3,3-триметил-1',2'-дифенилспиро[индолин-2,7'-фуоро[3,2-*f*]хромена] (**1**), в "закрытой" спироформе и соответствующего "открытого" изомера приведены на рис. 1. Отличительной особенностью данных спиропиранов является возможное наличие у них флуоресценции, поэтому проявление фотохромных эффектов может сопровождаться изменением не только поглощения, но и эмиссии света.

В данной работе проведено теоретическое исследование геометрии и электронной структуры соединения **1**, а также проанализирована природа хромофорного фрагмента его спироформы. Структура молекулы соединения **1**, полученная оптимизацией геометрии методом теории функционала плотности (DFT), представлена на рис. 2.

Как следует из результатов проведённых расчётов, хромофорная система соединения **1**, включающая пирановый цикл с последовательно аннелированными бензольным, а затем фурановым циклом и двумя фенильными заместителями в положениях 1' и 2', является в значительной степени непланарной. Бензольное кольцо в положении 1' практически перпендикулярно плоскости бензофуранового бицикла. В рассчитанной геометрии расстояния от атома углерода бензольного кольца в положении 2' фуорохроменого трицикла до *орто*-атома водорода в бензольном кольце 1'-Ph и до атома водорода в положении 9' (2.51 и 2.65 Å соответственно) оказываются близкими к сумме вандерваальсовых радиусов водорода и углерода (1.2 + 1.4 Å), а если учесть, что "эффективная толщина бензольного кольца" оценивается примерно в 1.7 Å, то даже меньше вышеупомянутой суммы. В результате единственным возможным способом минимизации имеющихся стерических затруднений является

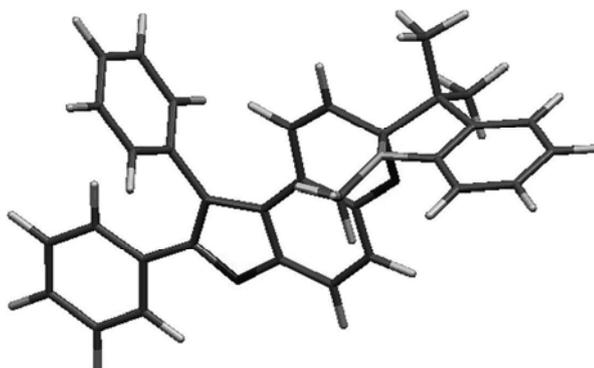


Рис. 2. Молекулярная геометрия спиропирана **1**, рассчитанная методом DFT

разворот бензольного кольца в положении 1' на угол приблизительно 90° относительно плоскости бензофуранового цикла. Таким образом, это кольцо не сопряжено с π -системой основного хромофора и не должно влиять на спектральные и фотохимические свойства молекулы в целом. В отличие от бензофуранового, бензольное кольцо в положении 2' бензохроменового цикла лежит в плоскости гетероцикла и поэтому входит в состав общей сопряжённой и, соответственно, хромофорной системы молекулы.

Индолиновый фрагмент, связанный с основной частью молекулы через спироцентр, является непланарным и заметно изогнутым по оси, проходящей через его атом азота и положение 3 пиррольного цикла. Это, с одной стороны, является следствием пирамидальной конфигурации третичного атома азота, а с другой стороны – может быть результатом, вытекающим из конформации "конверт" пятичленного цикла. Индолиновый фрагмент связан с хромофорной системой молекулы через насыщенный четвертичный атом углерода, более того, он практически ортогонален последней. Таким образом, в состав основного хромофора он не входит.

Следует также отметить не совсем обычные геометрические параметры связей С–О пиранового цикла (рис. 3а). Длина связи между атомом кислорода и спироатомом углерода соответствует длине одинарных связей С–О. В то же время связь между атомом кислорода и атомом углерода бензольного кольца характеризуется высокой степенью двусвязности и близка к длине связи С=О. Дальнейшее уменьшение длины связи С–О в процессе перегруппировки и образования открытого мероцианинового таутомера обуславливает превращение её в хиноидную карбонильную группу с длиной связи С=О 1.24 Å.

Для уточнения особенностей образования пространственной конфигурации соединения **1** нами был проведён анализ волновой функции при помощи теории Р. Бейдера "Атомы в молекулах" (AIM) [10–13] и рассчитаны параметры "критических точек" химических связей в молекуле.

В индолиновой части молекулы, а также вблизи спироатома углерода никакие дополнительные внутримолекулярные взаимодействия обнаружены не были. Однако в дифенилбензофурановом фрагменте по данным анализа AIM наблюдаются дополнительные взаимодействия бензольного кольца в положении 1' с атомом водорода Н-9 в пирановом цикле и *орто*-атомами водорода 2'-фенильного заместителя. На рис. 4 эти взаимодействия изображены пунктирными линиями, отмеченными буквой *a*.

Данные взаимодействия можно трактовать как слабые неклассические водородные связи, которые связывают электрофильные атомы водорода с нуклеофильным атомом углерода в *орто*-положении 1'-фенильного заместителя. Энергию водородных связей можно приблизительно оценить по методу Эспинозы [14].

Для значений функции поля вириала в критических точках (3, -1) в пределах ~0.005 их энергии могут быть оценены в пределах до 1 ккал/моль. Эти небольшие значения, по-видимому, достаточны, чтобы быть дополнительным



Рис. 3. Геометрические параметры пиранового цикла соединения **1** в (а) основном и в нижнем синглетном возбуждённом (b) состояниях

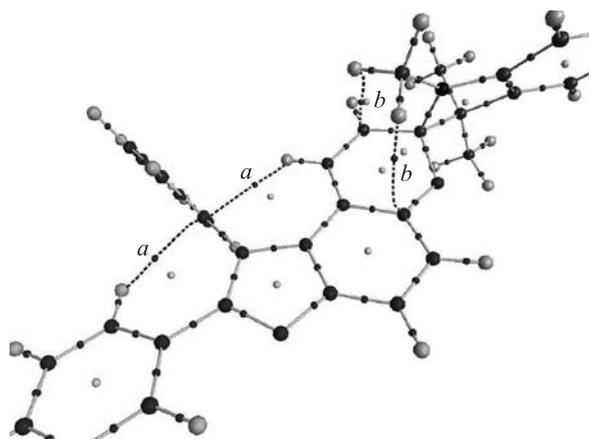


Рис. 4. Рассчитанные критические точки (3, -1) и "пути" химических связей (в рамках теории AIM Бейдера) для молекулы соединения **1** в основном и синглетном возбуждённом состояниях (фрагмент молекулы)

фактором, который способствует стабилизации бензольного кольца в положении 1' в плоскости, перпендикулярной основному хромофорному фрагменту молекулы, а бензольного кольца в положении 2' – в плоскости бензофуранового фрагмента.

Моделирование процессов возбуждения и расчёт электронных спектров поглощения проводили с помощью пакета программ NWChem, в котором реализован метода анализа природы возбуждения ESSA. Результаты расчётов для низших возбуждённых синглетного (S_1) и триплетного (T_1) состояний, а также параметры электронных переходов приведены в таблице.

Как видно по таблице, электронные переходы на нижнее синглетное и триплетное состояния локализованы преимущественно на фухроменовом фрагменте с небольшим вкладом бензольного кольца в положении 2' фуранового цикла. При этом вклад атомов химической связи O–(C-2), разрывающейся при изомеризации молекулы соединения **1**, принципиально различается: в синглетном состоянии локализация электронного возбуждения на атоме

Характеристики потенциально фотоактивных электронно-возбуждённых состояний S_1 и T_1 соединения **1**

| Состояние | Параметры электронного перехода* | | | Локализация электронного возбуждения | Перераспределение электронной плотности при возбуждении |
|-----------|----------------------------------|----------------|-------|--------------------------------------|---|
| | ν , cm^{-1} | λ , nm | f | | |
| S_1 | 29020 | 345 | 0.102 | | |
| T_1 | 19410 | 515 | – | | |

* ν – волновое число, λ – длина волны и f – сила осциллятора.

кислорода этой связи является заметно большей. Также в нижнем возбуждённом синглетном состоянии происходят значительно более существенные изменения в перераспределении электронной плотности: она смещается с пиранового цикла на боковое бензольное кольцо в положении 2'. В результате векторная разность дипольных моментов состояний S_1 и S_0 , являющаяся количественной мерой переноса заряда в молекуле при возбуждении, для перехода $S_0 \rightarrow S_1$ составляет 14.8 D. В то же время перераспределение электронной плотности при возбуждении в триплетное состояние является небольшим – разность дипольных моментов составляет всего 1.7 D. Как видно из соответствующей молекулярной диаграммы, приведенной в таблице, при переходе $S_0 \rightarrow T_1$ перераспределение электронной плотности не затрагивает фотохимически активной группы атомов.

Таким образом, полученные результаты позволяют с большой долей вероятности допустить, что фотохимически активным состоянием соединения **1** является нижнее синглетное возбуждённое состояние. Возможно, данное допущение может быть справедливым и для некоторых других представителей фотохромных спиропиранов.

В связи с этим, мы провели моделирование молекулярной геометрии соединения **1** в состоянии S_1 . Для моделирования нами был использован функционал электронной плотности M06-2X, который, в отличие от функционала B3LYP, даёт адекватные значения энергий именно при расчётах возбуждённых состояний с существенным межфрагментным переносом заряда. Оптимизация синглетного электронно-возбуждённого состояния позволяет также сделать теоретическую оценку энергии электронного перехода $S_1 \rightarrow S_0$, т. е. предсказать положение полосы испускания в спектрах флуоресценции.

В состоянии S_1 , по результатам наших расчётов, наблюдается существенное нарушение планарности пиранового цикла. Расстояние от спироатома углерода (C-2) до плоскости, образованной пятью оставшимися атомами цикла, составляет 0.418 Å (в отличие от 0.206 Å в основном состоянии). Угол отклонения спироцентра от плоскости пиранового цикла – 32–33°. В результате этого индолиновый фрагмент пространственно сближается с главным хромофорным фрагментом молекулы.

Длины связей в пирановом цикле выравниваются и приближаются к длине связей в ароматическом (рис. 3b), что кажется странным, принимая во внимание существенную непланарность цикла и наличие в нём насыщенного четвертичного атома углерода. Вероятно, в возбуждённом состоянии формируется гомоароматическая шестиелектронная пятицентровая система, в которой не принимает участия sp^3 -гибридизованный спироцентр. Поскольку в оптимизированной геометрии возбуждённого состояния не зарегистрировано увеличения длины связи O–C-2, можно предположить, что для фотохимического раскрытия пиранового цикла большее значение имеет не разрыхление последней, а изменения валентных и торсионных углов, образованных при участии этой связи. Бензольное кольцо в положении 1' фуранового кольца, которое в основном состоянии было практически перпендикулярно плоскости бензофуранового фрагмента, в возбуждённом состоянии поворачивается на угол 72°. Причиной изменения угла также является конформация пиранового цикла, существенно отличающаяся от таковой в основном состоянии.

Для возбуждённой молекулы также был проведён анализ электронного строения в рамках теории AIM. Оказалось, что, кроме двух неклассических водородных связей типа C–H...π (связи *a* на рис. 4), при возбуждении возникают ещё две подобные связи (связи *b*). Они образуются между атомами

водорода *N*-метильной группы индоленинового фрагмента и атомами углерода пиранового цикла. По энергии (в приближении Эспинозы [14]) они должны быть в полтора раза более устойчивы, чем водородные связи *a*. Скорее всего, эти связи обуславливают существенную непланарность пиранового цикла в возбуждённом состоянии и, возможно, они оказывают вспомогательный эффект при раскрытии цикла, приводящего к образованию фотопродукта.

Любопытно, что степень пирамидализации индоленинового атома азота заметно уменьшается при переходе из основного в возбуждённое состояние молекулы: так, расстояние от данного атома до плоскости, проведённой через три ближайших атома цикла, уменьшается от 0.269 до 0.079 Å. Этот эффект может объясняться как частичным участием азота в формировании электронно-возбуждённого состояния (что подтверждает ESSA-анализ, таблица), так и эффектом образования неклассических водородных связей с участием метильной группы, присоединённой к данному атому.

Все упомянутые выше изменения строения молекулы 1,3,3-триметил-1',2'-дифенилспиро[индолин-2,7'-фуро[3,2-*f*]хромена] (**1**) при возбуждении приводят к уменьшению энергии электронного перехода, которая для формы с оптимизированной геометрией состояния S_1 составляет приблизительно 436 нм. Экспериментальная полоса флуоресценции (385 нм, этанол, длина волны возбуждения 330 нм) находится в спектральном диапазоне, хорошо соответствующем результатам квантово-химических расчётов (345 нм, оцененный на этом основании Стоксов сдвиг составил около 3000 см^{-1}).

Таким образом, на основании результатов проведённого квантово-химического моделирования можно предположить более высокую вероятность реализации синглетного механизма фотоиндуцированного раскрытия пиранового цикла исследованного 1,3,3-триметил-1',2'-дифенилспиро[индолин-2,7'-фуро[3,2-*f*]хромена].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Моделирование оптимальной геометрии соединения **1** проведено методом DFT с базисом *cc-pVDZ* [15, 16], встроенным в программный пакет Gaussian 09 [17]. Для расчётов основного состояния использован функционал B3LYP, для расчётов возбуждённого состояния применён функционал M06-2X [18]. Расчёт электронных спектров проведён с помощью пакета программ NWChem [19] путём анализа природы электронных возбуждений ESSA (B3LYP/*cc-pVDZ*) [20] для неэмпирических квантово-химических расчётных схем. Влияние окружения на строение и спектральные свойства соединения **1** не анализировали: все расчёты выполнены для газовой фазы. Расчёты были проведены с использованием вычислительных ресурсов объединённого вычислительного кластера НТК "Институт монокристаллов" и Института сцинтилляционных материалов НАН Украины в составе Украинского национального грида.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-90437), Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант Ф53/92-2013) и Совета по грантам Президента РФ (грант НШ-274.2014.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н. А. Волошин, А. В. Чернышев, Е. В. Соловьева, К. Е. Шепеленко, А. В. Метелица, В. И. Минкин, *XTC*, 1959 (2013). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **49**, 1815 (2014).]
2. В. А. Барачевский, Г. И. Лашков, В. А. Цехомский, *Фотохромизм и его применение*, Химия, Москва, 1977.

3. H. Decker, T. von Fellenberg, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **364**, 1 (1909).
4. E. Fischer, Y. Hirshberg, *J. Chem. Soc.*, 4522 (1952).
5. *Photochromism. Molecules and Systems*, H. Düerr, H. Bouas-Laurent (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1990.
6. S. M. Aldoshin, in *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, J. C. Carno, R. J. Gugliemetti (Eds.), Kluwer Academic Publishers, New York, 2002, vol. 2, p. 297.
7. Б. С. Лукьянов, М. Б. Лукьянова, *ХГС*, 323 (2005). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **41**, 281 (2005).]
8. Y. Takashi, A. T. Morinaka, N. Funakoshi, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 437 (1986).
9. P. L. Foris, US Pat. Appl. 3346385
10. R. F. W. Bader, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 9 (1985).
11. R. F. W. Bader, *Chem. Rev.*, **91**, 893 (1991).
12. R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 7314 (1998).
13. R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10391 (2009).
14. E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.*, **285**, 170 (1998).
15. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
16. D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1358 (1993).
17. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision B.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, 2010.
18. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, **120**, 215 (2008).
19. E. J. Bylaska, W. A. de Jong, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, M. Valiev, D. Wang, E. Apra, T. L. Windus, J. Hammond, P. Nichols, S. Hirata, M. T. Hackler, Y. Zhao, P.-D. Fan, R. J. Harrison, M. Dupuis, D. M. A. Smith, J. Nieplocha, V. Tipparaju, M. Krishnan, Q. Wu, T. Van Voorhis, A. A. Auer, M. Nooijen, E. Brown, G. Cisneros, G. I. Fann, H. Fruchtl, J. Garza, K. Hirao, R. Kendall, J. A. Nichols, K. Tsemekhman, K. Wolinski, J. Anchell, D. Bernholdt, P. Borowski, T. Clark, D. Clerc, H. Dachsel, M. Deegan, K. Dyall, D. Elwood, E. Glendening, M. Gutowski, A. Hess, J. Jaffe, B. Johnson, J. Ju, R. Kobayashi, R. Kutteh, Z. Lin, R. Littlefield, X. Long, B. Meng, T. Nakajima, S. Niu, L. Pollack, M. Rosing, G. Sandrone, M. Stave, H. Taylor, G. Thomas, J. van Lenthe, A. Wong, Z. Zhang, *NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Ver. 5.1*, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, 2007.
20. A. V. Luzanov, O. A. Zhikol, *Int. J. Quant. Chem.*, **110**, 902 (2010).

¹ НИИ химии Харьковского национального университета им. В. Н. Каразина,
пл. Свободы, 4, Харьков 61022, Украина
e-mail: aod@univer.kharkov.ua
e-mail: alexandre.d.rochal@univer.kharkov.ua

Поступило 15.01.2014

² НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,
пр. Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: bluk@ipoc.sfedu.ru
e-mail: lab811@ipoc.sfedu.ru

³ Южный научный центр РАН,
пр. Чехова, 41, Ростов-на-Дону 344006, Россия
e-mail: lab708@ipoc.sfedu.ru