

УДК 547.022;544.18

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СПИРОПИРАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ КАТИОННЫЙ 3H-ИНДОЛИЕВЫЙ ЗАМЕСТИТЕЛЬ

© 2021 г. В. В. Коваль*, А. С. Козленко, В. И. Минкин, Б. С. Лукьянов

*Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета,
пр. Стачки 194/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия*

**e-mail: vitvkoval@sfedu.ru*

Поступило в Редакцию 16 апреля 2021 г.

После доработки 16 апреля 2021 г.

Принято к печати 6 мая 2021 г.

При помощи квантово-химического моделирования исследовано геометрическое строение и энергетические характеристики различных форм катионных спиропиранов в зависимости от положения заместителей в 2H-хроменовом фрагменте. Выявлены структуры, энергетически предпочтительные для стабилизации в процессе изомеризации.

Ключевые слова: катионные спиропираны, мероцианиновая форма, молекулярные переключатели

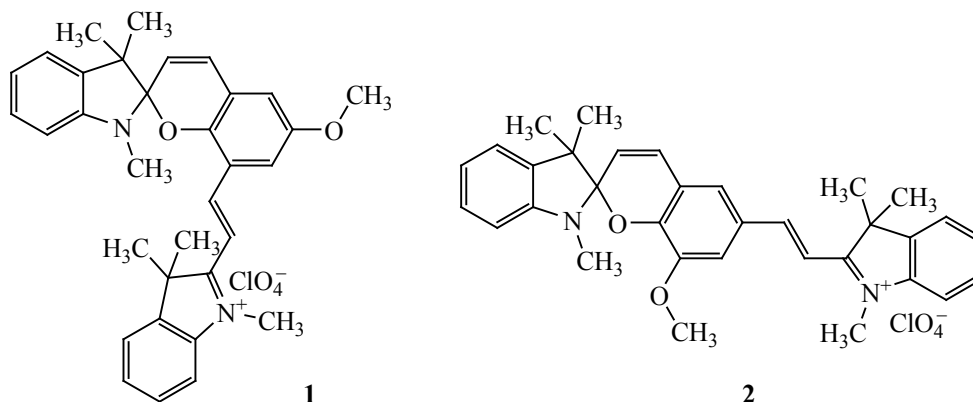
DOI: 10.31857/S0044460X21060159

Спиропираны индолинового ряда являются эффективными молекулярными переключателями, принцип действия которых базируется на обратной реакции с раскрытием пиранового цикла. При этом реакция изомеризации может инициироваться широким спектром воздействий: от электромагнитного излучения до приложения механической силы [1]. Закрытая спироциклическая и открытая мероцианиновая формы характеризуются значительно различающимися дипольными моментами, геометрическими характеристиками молекулы и оптическими свойствами, что делает их перспективными активными компонентами различных интеллектуальных материалов [2] и молекулярных машин [3]. Особый интерес вызывает возможность изменения свойств данных систем в широком диапазоне варьированием типа и положения заместителей. Ярким примером служит пара соединений **1** и **2**, содержащих сопряженный катионный 3H-ин-

долиевый заместитель в бензопирановой части (схема 1). Ранее было показано, что соединение **1** кристаллизуется в спироциклической форме, в то время как кристаллизация соединения **2** происходит исключительно в мероцианиновой форме [4]. Настоящая работа посвящена квантово-химическому исследованию строения и энергетических характеристик различных изомерных форм соединений **1** и **2** с целью установления влияния положения заместителей в 2H-хроеновой части на изменение энергии соответствующих изомеров.

Квантово-химическое моделирование соединений **1** и **2** проводили с учетом аниона и без него для спироциклической, *цис*-мероцианиновой и *транс*-мероцианиновой форм. В качестве начальных приближений и данных для верификации полученных геометрических параметров служили результаты рентгеноструктурного анализа [4]. Было установлено, что на соответствующих по-

Схема 1.



верхностях потенциальной энергии существуют стационарные точки, соответствующие как спироциклической форме, так и *цис*- и *транс*-изомерам мероцианиновой формы обоих соединений. Полученные энергетические характеристики приведены в таблице и проиллюстрированы на рисунке.

Для соединения **1** без учета аниона наименее энергетически выгодным является *цис*-изомер мероцианиновой формы, при этом энергия спироциклической формы отличается менее чем 1 ккал/моль. Аналогичная ситуация наблюдается для соединения **2**. Включение в модель аниона перхлората приводит к тому, что в обоих случаях возрастает разница в энергиях между *цис*-изомером и спироциклической формой, однако для соединения **2**

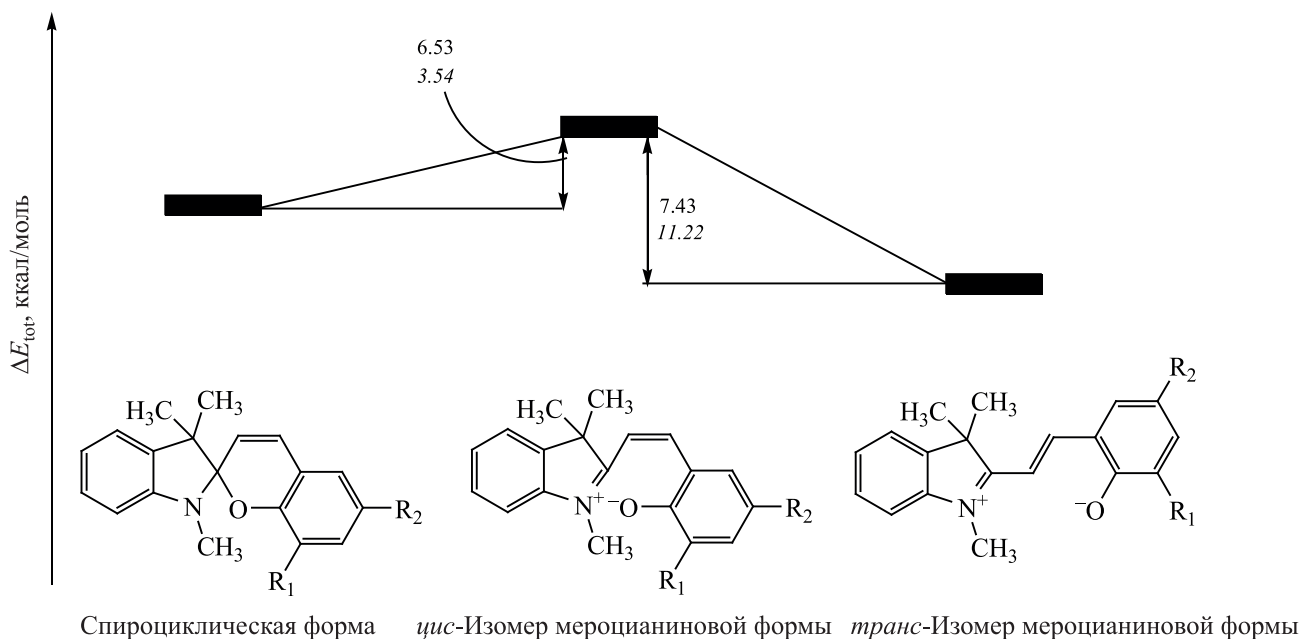
она в 1.84 раза меньше (6.53 и 3.54 ккал/моль для соединений **1** и **2** соответственно). *транс*-Изомер во всех рассмотренных случаях более энергетически предпочтителен по отношению к *цис*-изомеру. Наиболее энергетически выгоден *транс*-изомер в случае соединения **2**, когда разница в энергиях достигает 11.22 ккал/моль.

Таким образом, во всех рассматриваемых случаях различные формы исследуемых соединений обладают энергией одного порядка. Наблюдение в эксперименте равновесия между формами в растворе и кристаллизации *транс*-изомера мероцианиновой формы соединения **2** [4] может быть обусловлено менее энергетически затрудненным переходом из спироциклической в *цис*-форму на

Энергетические и термодинамические характеристики изомеров соединений **1** и **2** с учетом перхлорат-аниона и без него, рассчитанные методом B3LYP в базисе 6-311++G(d,p)^a

Структура	Изомерная форма	ΔE_{tot} , ккал/моль	ΔE_0 , ккал/моль	ΔH , ккал/моль
1 – ClO_4^-	Спироциклическая форма	0.72	0.11	0.58
	<i>цис</i> -Изомер мероцианиновой формы	0.00	0.00	0.00
	<i>транс</i> -Изомер мероцианиновой формы	7.37	7.49	7.22
	Спироциклическая форма	6.53	5.57	6.20
	<i>цис</i> -Изомер мероцианиновой формы	0.00	0.00	0.00
	<i>транс</i> -Изомер мероцианиновой формы	7.43	7.46	7.33
2 – ClO_4^-	Спироциклическая форма	0.46	–0.07	0.39
	<i>цис</i> -Изомер мероцианиновой формы	0.00	0.00	0.00
	<i>транс</i> -Изомер мероцианиновой формы	6.69	6.37	6.29
	Спироциклическая форма	3.54	2.90	3.39
	<i>цис</i> -Изомер мероцианиновой формы	0.00	0.00	0.00
	<i>транс</i> -Изомер мероцианиновой формы	11.22	10.84	10.77

^a ΔE_{tot} – относительная электронная энергия; ΔE_0 – относительная электронная энергия системы с учетом энергии нулевых гармонических колебаний; ΔH – относительная энтальпия при стандартных условиях (298.15 K, 1.0 атм).



Упрощенный схематический энергетический профиль реакций изомеризации соединений **1** (нормальный шрифт) и **2** (*курсив*).

первой стадии и большей относительной стабильностью *транс*-формы.

Квантово-химическое моделирование изомерных форм спиропиранов **1** и **2** выполняли при помощи программы Gaussian 16 [5] методом теории функционала плотности с использованием трехпараметрического корреляционного функционала Ли–Янга–Парра (B3LYP) [6] и базиса 6-311++G(d,p) [7]. Стационарные точки на поверхности потенциальной энергии идентифицировали путем расчета матрицы констант, проводившегося аналитически.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Коваль Виталий Викторович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9724-513X>

Козленко Анастасия Сергеевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2495-619X>

Минкин Владимир Исаакович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6096-503X>

Лукиянов Борис Сергеевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9965-0828>

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образова-

ния РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (№ 0852-2020-0019).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

В.И. Минкин является членом редколлегии Журнала общей химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kortekaas L., Browne W.R. // Chem. Soc. Rev. 2019. Vol. 48. P. 3406. doi 10.1039/c9cs00203k
2. Klajn R. // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P. 148. doi 10.1039/c3cs60181a
3. Feringa B.L. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. Vol. 56. P. 11060. doi 10.1002/anie.201702979
4. Лукьянова М.Б., Ткачев В.В., Лукьянов Б.С., Пугачев А.Д., Ожогин И.В., Комиссарова О.А., Алдошин С.М., Минкин В.И. // ЖСХ. 2018. Т. 59. № 3. С. 582; Lukyanova M. B, Tkachev V.V., Lukyanov B.S., Pugachev A.D., Ozhogin I.V., Komissarova O.A., Aldoshin S.M., Minkin V.I. // J. Struct. Chem. 2018. Vol. 59. N 3. P. 565. doi 10.1134/S0022476618030095
5. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T.,

Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M.,

Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. // Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

6. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 5648. doi 10.1063/1.464913

7. Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72. P. 650. doi 10.1063/1.438955

Quantum Chemical Study of Structure and Energetical Characteristics of Spiropyrans Containing Cationic 3*H*-Indolium Fragment

V. V. Koval*, A. S. Kozlenko, V. I. Minkin, and B. S. Lukyanov

Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090 Russia

**e-mail: vitvkoval@sfedu.ru*

Received April 16, 2021; revised April 16, 2021; accepted May 6, 2021

The geometrical structure and energy characteristics of various isomeric forms of cationic spiropyrans were investigated by quantum-chemical approach depending on substituents arrangement in 2*H*-chromene moiety. The energetically preferred structures for stabilization during isomerization process were identified.

Keywords: cationic spiropyrans, merocyanine, molecular switches