

Spiro[chromeno-2,2'-indolo] pagrindu kuriamų fotochrominių molekulių spektrinių savybių modeliavimas

Modeling of spectral properties of spiro[chromene-2,2'-indole]-based photochromic molecules

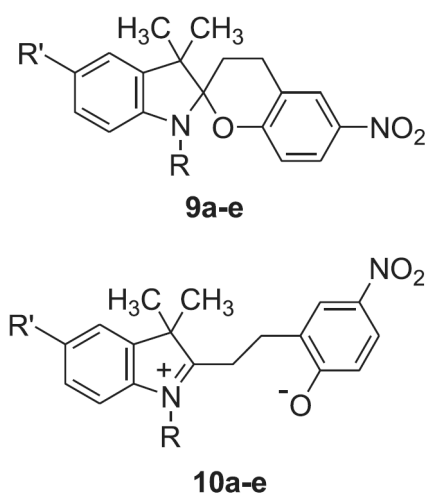
Stepas Toliautas¹, Svetlana Malickaja¹, Juozas Šulskus¹, Mikas Vengris¹, Leonas Valkūnas^{1,2}

¹Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 9-III, LT-10222 Vilnius

²Fizinių ir technologijos mokslų centras, Savanorių pr. 231, LT-02300 Vilnius

stepas.toliautas@ff.vu.lt

Šviesa aktyvuojamais **molekuliniiais jungikliais** vadinami fotochrominiai junginiai, kurių sąveika su ultravioletinio ar regimojo spektro šviesa sukelia grįžtamus struktūrinius junginių pakitimus. Į pradinę būseną grįžtama apšvietus kito bangos ilgio šviesa (dvikrypčiai jungikliai) arba dėl termalizacijos (vienakrypčiai jungikliai). Viena ultrasparčių šviesa aktyvuojamų molekulių jungiklių grupė neseniai buvo susintetinta kaip pagrindą naudojant 10,3,30,4-tetrahidrospiro[chromeno-2,2'-indolo] molekulę. Penkių šios grupės junginių spektrinės savybės buvo tiriamos atliekant nanosekundžių skyros fotoindukuotos dinamikos eksperimentus [1]. Buvo nustatyta, kad visiems grupės junginiams būdingi spartūs grįžtami šviesa indukuoti chromeno molekulinės grupės pirano žiedo disociacijos procesai (1 pav.). Keturių junginių sužadavimo relaksacijos gyvavimo trukmė yra apie 25 ns, tačiau penktojo junginio 9e (R=CH₂CH₃, R'=NO₂) gyvavimo trukmė siekia 484 ns. Čia pateikiamo tyrimo tikslas yra paaiškinti gyvavimo trukmės skirtumus modeliuojant junginių struktūrines savybes bei atitinkamus pagrindinės bei sužadintų elektroninių būsenų potencinės energijos paviršius. Tokio modeliavimo rezultatų kokybinis atitikimas anksčiau buvo pademonstruotas nagrinėjant ultrasparčiuosius sužadavimo vyksmus panašiam junginiui [2].



1 pav. Fotochrominių 6-nitro-1',3'-dihidrospiro[chromeno-2,2'-indolo] junginių cheminė struktūra

Struktūriniai parametrai ir pagrindinės būsenos potencinės energijos paviršius buvo modeliuojami naudojant tankio funkcionalo teoriją (DFT), o sužadintų elektroninių būsenų parametrams pasitelkta nestacionarioji DFT versija (TD-DFT). Skaičiavimams naudoti hibridiniai B3LYP ir CAM-B3LYP funkcionalai bei cc-pVDZ banginių funkcijų bazė. Tirpiklio įtaka taip pat įskaityta naudojant poliarizuojamo kontinuumo modelį (C-PCM). Visi skaičiavimai atlikti *Gaussian09* D.01 programų paketu [3].

Nagrinėti junginiai 9c (R=CH₃, R'=CH₃) ir 9e pasižymi itin panašia molekuline struktūra tiek pagrindinės būsenos konformero, tiek lokalių energijos minimumų bei tarpinių struktūrų atvejais. Tačiau pridėta NO₂ grupė sukuria 9e junginyje antrą chromoforą (nitroindolą) ir smarkiai pakeičia junginio sugerties spektrą. Šį efektą patvirtina teoriniai skaičiavimai. Suirus pirano žiedo C-O ryšiui, nitrofenoliato molekulinė grupė pasižymi indolo grupės atžvilgiu ir suformuoja naują pagrindinės būsenos konformerą. Šio proceso metu taip pat stebimas dalinis krūvio persiskirstymas junginyje (apie 0,5 e). Banginės funkcijos pobūdžio analizė bei skirtingi tarpinių būsenų barjerų aukščiai sufleruoja, jog eksperimentais stebimi atviro konformero gyvavimo trukmės skirtumai atsiranda dėl atskirto krūvio būsenos stabilizavimo prie indolo pridėjus akceptorinėmis savybėmis pasižyminčią NO₂ grupę.

Reikšminiai žodžiai: molekuliniai jungikliai; sužadintos elektroninės būsenos; TD-DFT.

Literatūra

[1] M. Dagilienė *et al.*, *Tetrahedron* **69**, 9309 (2013).

[2] S. Toliautas *et al.*, *Chem. Phys.* **404**, 64 (2012).

[3] *Gaussian 09*, Rev. **D.01**, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2013).