

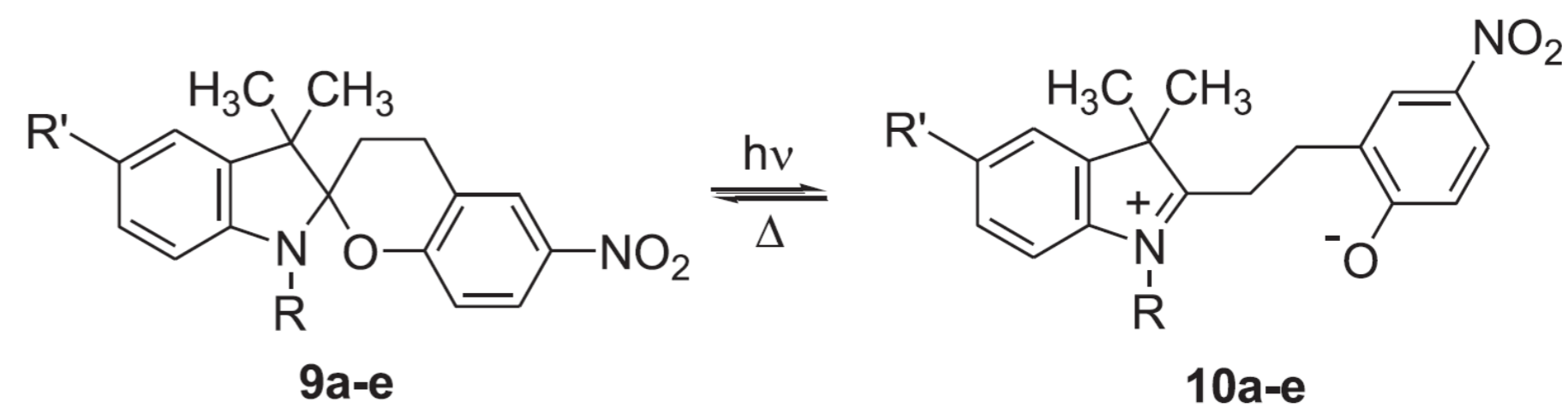
Apžvalga

Šviesa aktyvuojami **molekuliniai jungikliai** – fotochrominiai junginiai, kurių sąveika su šviesa sukelia grįžtamus struktūrinius junginių pakitimus. Itin sparčių molekulių grupė neseniai susintetinta iš 10,3,30,4-tetrahidrospiro-[chromeno-2,2'-indolo] molekulės [1]; visiems grupės junginiams stebėtas grįžtamas pirano žiedo disociacijos procesas (1 pav.).

Keturių junginių sužadavimo relaksacijos gyvavimo trukmė yra ~25 ns, tačiau junginio 9e (R=CH₂CH₃, R'=NO₂) gyvavimo trukmė siekia 484 ns. **Šio tyrimo tikslas** – paaiškinti gyvavimo trukmės skirtumus modeliuojant junginių struktūrinę ypatybę ir pagrindinę bei sužadintų elektroninių būsenų potencinę energiją paviršius. Tokio modeliavimo rezultatai paaiškino panašaus junginio ultrasparčiuosius sužadavimo vyksmus [2].

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). Naudotas B3LYP funkcionalas bei cc-pVDZ banginių funkcijų bazė. Visi skaičiavimai atlikti *Gaussian09* programų paketu [3].

Eksperimentai [1]

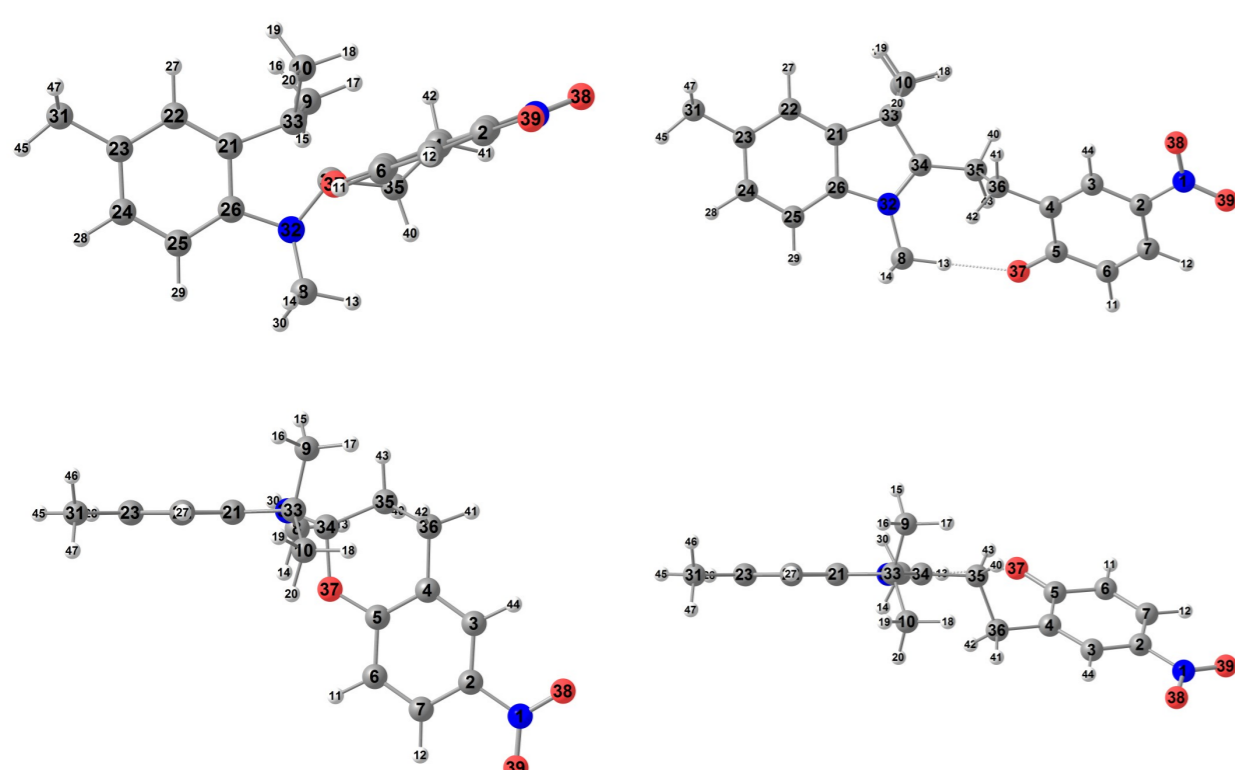


1 pav. 6-nitro-1',3'-dihidrospiro[chromeno-2,2'-indolo] grupės junginių fotochromizmo schema.

1 lentelė. Pagrindiniai nagrinėtų junginių eksperimentiniai rezultatai.

Junginys	R	R'	Uždara forma: sugertis, nm	Intensyvumas, sant. vnt.	Atvira forma: sugertis, nm	Gyvavimo trukmė, ns
9c	CH ₃	CH ₃	245 313	15,7 13,6	450	22
9e	CH ₂ CH ₃	NO ₂	~330 380	14,6 22,1	420	484

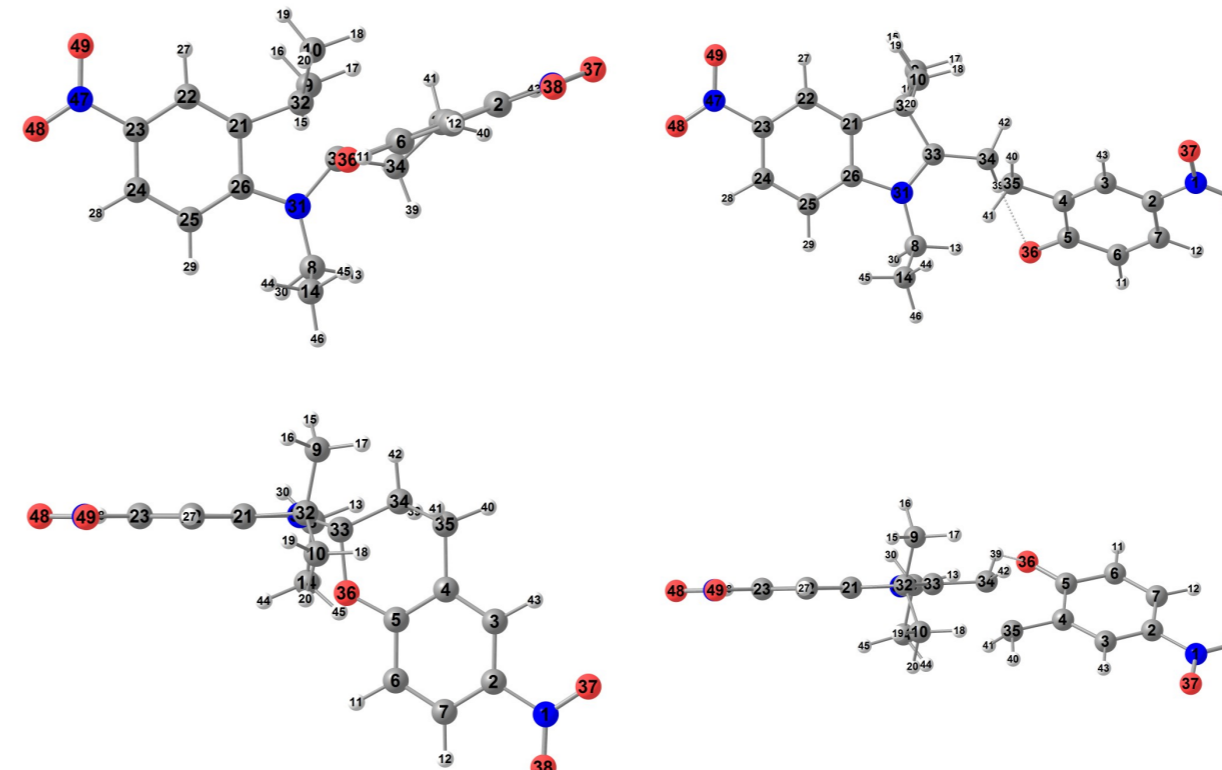
9c: metilindolas + nitroizochromenas



Konformas	E (S ₀), eV
10c	0,98
TS	1,12
9c	0,00
TS	0,22
9c'	0,14
TS	1,35
10c'	1,16

2 pav. 9c junginio molekulinė struktūra: uždara forma (*kairėje*), atvira forma (*viduryje*), santykinė konformerų potencinė energija pagrindinėje būsenoje (*dešinėje*).

9e: nitroindolas + nitroizochromenas



Konformas	E (S ₀), eV
10e	1,29
TS	1,53
9e	0,00
TS	0,31
9e'	0,13
TS	1,62
10e'	1,44

3 pav. 9e junginio molekulinė struktūra: uždara forma (*kairėje*), atvira forma (*viduryje*), santykinė konformerų potencinė energija pagrindinėje būsenoje (*dešinėje*).

4 pav. 9c junginio svarbiausius elektrinius sužadimus atitinkančios molekulinės orbitalės: žemiausias optškai leistinas šuolis (*kairėje*), uždaros formos antrasis optškai leistinas šuolis (*viduryje*), atviros formos krūvio atskyrimo būseną (*dešinėje*).

5 pav. 9e junginio svarbiausius elektrinius sužadimus atitinkančios molekulinės orbitalės: uždaros formos žemiausias optškai leistinas šuolis (*kairėje*), atviros formos žemiausias optškai leistinas šuolis (*viduryje*), atviros formos krūvio atskyrimo būseną (*dešinėje*).

Rezultatai

Nagrinėti junginiai **9c** and **9e** pasižymi itin panašia konformerų molekulinė struktūra (2, 3 pav.). R grupės pakeitimai nesukelia ryškesnių savybių pakitimų. R' grupės pakeitimas NO₂ grupe 9e junginyje sudaro **nitroindolo fotochrominę grupę**, kurios savybės lemia sugerties spektro pakitimus: be nitrofenolio grupės sugerties (313 ir 330 nm, gauta 4,2 eV), 9e junginiui stebima ir nitroindolo grupės sugertis (380 nm, gauta 3,8 eV).

Dėl sužadavimo suirus pirano žiedui, junginių nitrofenoliato grupė pasisuka indolo grupės atžvilgiu ir sudaro atviros formos konformerus. Sužadavimo metu taip pat persiskirsto krūvis tarp molekulių grupių (0,5–0,6 e); dėl to teoriniame spektre pasirodo mažos energijos sužadintos būsenos (2 lentelė, 4, 5 pav.). Šių sužadintų būsenų energijos (1,35 ir 1,12 eV) bei barjerų tarp atviros ir uždaros formos konformerų energijos skirtumai (0,14 ir 0,24 eV) rodo, jog akceptorinėmis savybėmis pasižyminčią NO₂ grupę turinčio 9e junginio atviros formos konformas yra stabilesnis.

2 lentelė. Iš skaičiavimų gauti nagrinėtų junginių sužadintų elektroninių būsenų parametrai.

Junginys	Uždara forma: sugertis, eV (nm)	Intensyvumas, sant. vnt.	Atvira forma: sugertis, eV (nm)	Intensyvumas, sant. vnt.
9c	4,16 (298)	0,35	1,35 (918)	0,13
	5,26 (236)	0,23	3,73 (332) 4,18 (296)	0,39 0,12
9e	3,83 (324)	0,32	1,12 (1106)	0,15
	4,24 (292)	0,27	3,69 (336) 4,30 (288)	0,30 0,17

Korespondencijai:

stepas.toliautas@ff.vu.lt

Literatūra

- [1] M. Dagilienė *et al.*, *Tetrahedron* **69** (2013) 9309.
[2] S. Toliautas *et al.*, *Chem. Phys.* **404** (2012) 64.
[3] *Gaussian 09*, Rev. **D.01**, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2013).