

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.145'623:547.814

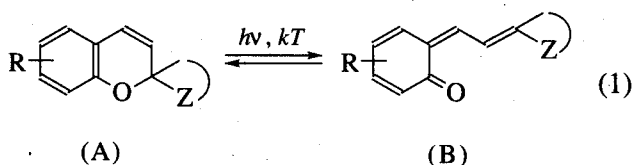
ЭЛЕКТРОННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ В МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
РЕАКЦИЯХ. ТРИПЛЕТНЫЙ МЕХАНИЗМ РАСКРЫТИЯ
И ЗАМЫКАНИЯ ПИРАНОВОГО ЦИКЛА

© 2000 г. К. К. Калниньш

Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

С целью изучения механизма мономолекулярных химических реакций выполнены расчеты пространственной и электронной структуры и спектров поглощения некоторых представителей спиропиранов (СП). Показано, что расчетные энергии триплетных состояний СП близки к экспериментальным энергиям активации термораскрытия пиранового цикла. Соответствующие низколежащие электронные переходы локализованы на пирановом цикле, о чем свидетельствует распределение спиновой плотности в триплетном состоянии. Сделан вывод о том, что термораскрытие спиропиранов протекает через низшее триплетное состояние. Для окрашенных открытых форм СП, имеющих плоское строение, квантово-химическим расчетом предсказан переход между цвиттер-ионным и хиноидным состояниями в зависимости от характера межмолекулярных взаимодействий, причем такой переход сопровождается значительным изменением спектра поглощения.

Известно большое число спиропиранов (СП), проявляющих фотохромизм [1–5]. Их специфические свойства определяются наличием в молекуле двух фрагментов, взаимно ортогональных по отношению к центральному углеродному спироатому. Под действием фотооблучения СП, как правило, бесцветные в закрытой форме (А), претерпевают раскрытие пиранового цикла с образованием окрашенной открытой (мероцианиновой) формы (В):

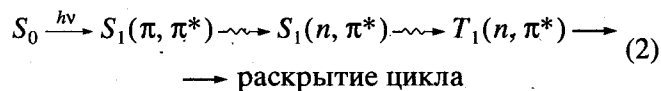


Реакция (1) строго обратима, и в неполярной среде форма В нестабильна, но скорость обратной термо- или фотохимической реакции замыкания цикла зависит от химического строения молекулы СП и природы заместителей R и Z. Для некоторых СП наблюдается и термохимическая реакция раскрытия цикла [6, 7], энергия активации которой составляет 19–22 ккал/моль [7].

Теоретические расчеты спиропиранов с помощью полуэмпирических методов оказались весьма эффективными при интерпретации спектров поглощения фотоокрашенных форм спиропиранов [8–12]. С помощью рентгеноструктурных данных [13] установлена связь между структурными факторами спиропиранов и их фотохимической активностью. Показано, в частности, что фотохимические свойства СП во многом обус-

ловлены удлинением разрываемой связи C_{спиро}–O уже в основном состоянии.

Структура и электронные характеристики спиропиранов широко исследовались квантово-химическими методами [5, 6, 9–12]. В [11, 12, 14] рассмотрен вопрос об устойчивости и, следовательно, возможности экспериментального наблюдения различных поворотных изомеров открытых форм. Особый интерес представляют исследования механизма фото- и термохромизма СП. Фотораскрытие пиранового цикла рассматривается по традиционной схеме



с участием триплетного возбужденного состояния формы А [8, 15]. Расчетные данные предсказывают низкие энергии (<0.5 эВ) триплетных состояний открытых форм [12, 14], однако, фосфоресценция этих форм не зарегистрирована.

Термораскрытие СП и обратный процесс термоциклизации мероцианинов, в соответствии с господствующим взглядом на механизм химических реакций, считаются протекающими в основном электронном состоянии, несмотря на очевидное сходство фото- и термопроцессов. При исследовании этого вопроса (см., например, [10, 16, 17]) представлена лишь данная точка зрения, в подтверждение которой привлекаются квантово-химические расчеты на основе метода переходного состояния [17].

В [18, 19] предложен принципиально другой подход к механизму термохимических реакций,

согласно которому, реакция протекает через низколежащее электронно-возбужденное состояние молекулы или комплекса молекул. В рамках такого подхода может быть проведено рассматриваемые фото- и термореакции с единой точки зрения, как это сделано, например, в случае мономолекулярных реакций анионных σ -комплексов [20].

Спиропираны представляют собой удобные модели для исследования механизма мономолекулярных химических реакций. Во-первых, преимущественным (а в большинстве случаев и единственным) химическим процессом является раскрытие/замыкание шестичленного пиранового цикла, и, во-вторых, реакции СП протекают под действием как фото-, так и термовозбуждения. В настоящей работе приведены результаты расчета основного и низших возбужденных состояний некоторых СП, проявляющих термохромизм. Расчетные энергии триплетных состояний СП сопоставлены с экспериментальными энергиями активации термораскрытия СП, и на этой основе предложен новый механизм термохимических реакций СП.

Согласно [18, 19], термохимическая реакция протекает через низколежащее электронно-возбужденное состояние комплекса реагентов (бимолекулярные реакции) или изолированной молекулы (мономолекулярные реакции). В последнем случае приходится учитывать влияние среды, и реакция не является строго мономолекулярной, поскольку испытывает каталитическое влияние молекул растворителя. Если отвлечься от эффектов среды (инертные и малополярные растворители), то центральным вопросом становится выяснение природы электронного состояния, в котором происходит разрыв химической связи. Таким состоянием не может быть основное состояние молекулы как имеющее замкнутую электронную оболочку и, следовательно, не обладающее химической активностью. Низшим электронно-возбужденным состоянием молекулы является триплетное, и именно это состояние, которое может быть термически заселено в процессе столкновения молекул, во многих случаях следует рассматривать как реакционное. Задача, таким образом, состоит в том, чтобы корректно рассчитать энергию и свойства низших триплетов молекул СП.

В табл. 1 приведены расчетные и экспериментальные данные для некоторых СП, проявляющих фото- и термохромизм. Молекулы I–XI в закрытой форме состоят из двух взаимно перпендикулярных фрагментов, каждый из которых имеет плоское строение, за исключением небольшого искривления вблизи центрального углеродного спироатома. Соединения I и II (табл. 1) близки по строению и отличаются местом присоединения ароматических колец. Подобны также соединения VIII и IX, X и XI, отличающиеся положением заместителей. В каждой из этих трех пар можно

ожидать близкие значения структурных и электронных характеристик, например, дипольных моментов, что действительно подтверждается расчетом (табл. 1).

Расчет энергий триплетных состояний проведен двумя полуэмпирическими методами (PM3 и CNDO/S) с включением конфигурационного взаимодействия. Метод CNDO/S уже давно используется для расчета спектров поглощения и во многих случаях дает хорошие результаты, в том числе и при расчете энергий триплетов; PM3 является наилучшим из полуэмпирических методов при оптимизации геометрии молекул, но он лишь недавно стал применяться для расчета электронных спектров. Для более корректного расчета энергий равновесных триплетных состояний была использована оптимизированная геометрия, что позволило учесть имеющую место в реальной системе внутримолекулярную колебательную релаксацию в возбужденном триплетном состоянии. В этом случае мы получаем энергии не вертикальных переходов синглет–триплет, а так называемых непрямых переходов, которые реализуются в термическом процессе.

Экспериментальные энергии активации реакции раскрытия пиранового цикла в табл. 1 сопоставлены с расчетными энергиями триплетных состояний спиропиранов в закрытой форме. Для первых шести соединений низшие триплеты относятся к возбуждению в пирановом цикле (табл. 1), что подтверждается распределением спиновой плотности в триплетном состоянии (рис. 1). Нижнее триплетное состояние СП, которое генерируется путем термической активации в темновых условиях, характеризуется локализацией электронной плотности на углеродных атомах пиранового кольца.

Результатом такого возбуждения являются разрывление связи C–O и ее последующий разрыв. Фотораскрытие цикла также считается протекающим через триплетное состояние СП [8, 15], характер которого, по-видимому, близок к рассматриваемому термически активированному триплету.

Соединения I–VI являются типичными термохромами, которые претерпевают реакцию раскрытия цикла в ряде растворителей, в том числе и малополярных [7, 17]. Интересно сравнить соединения I и II, которые близки по химическому строению (табл. 1), но отличаются по скорости реакции термораскрытия пиранового цикла: соединение I раскрывается заметно легче. Эти соединения действительно имеют почти совпадающие расчетные характеристики электронного строения, однако, энергия триплета для I на 2–3 ккал/моль меньше, чем для II. На такую же величину различаются энергии термораскрытия [7], а для энергий активации (табл. 1) различие составляет 6.3 ккал/моль.

Остальные соединения из этой группы также демонстрируют удовлетворительное совпадение

Таблица 1. Расчетные энергии низших триплетных состояний и экспериментальные энергии активации (E_a) термораскрытия пиранового цикла (ккал/моль)

№	Соединение	$E_T(\text{PM3})$	$E_T(\text{CNDO/S})$	E_a	№	Соединение	$E_T(\text{PM3})$	$E_T(\text{CNDO/S})$
I		28.83	28.28	16.3 [7]	VII		39.24	42.29
II		32.72	30.55	23.6 [7]	VIII		39.58	42.24
III		31.58	29.38	27.1 [7]	IX		40.62	43.51
IV		34.92	32.28	9.33 [16]	X		41.10	31.16
V		27.51	26.93	21.46 [16]	XI		56.43	31.80
VI		27.97	26.30	27.17 [16]				

Примечание. Для соединений I–VI энергии относятся к π - π^* -переходам в пирановом цикле, для VII–IX – в фенантридиновом фрагменте; для соединений X и XI значения $E_T(\text{CNDO/S})$ относятся к n - π^* -переходу NO_2 -группа–кольцо, а $E_T(\text{PM3})$ – к π - π^* -переходу в фенантридиновом фрагменте (X) и фенантридиновый фрагмент–пирановый цикл (XI).

энергий низших триплетов с экспериментальными энергиями активации термической реакции, за исключением соединения IV, для которого величина $E_a = 9.33$ ккал/моль [17], по-видимому, не точна. Это видно из сравнения соединений I и IV, которые почти тождественны по химическому строению (см. табл. 1) и, следовательно, не могут

иметь столь различающиеся энергии активации термораскрытия пиранового цикла. Важно отметить, что оба расчетных метода дают близкие значения энергии низшего триплетного.

Таким образом, квантово-химический анализ электронного строения спиропиранов I–VI показал, что низшее триплетное состояние отвечает

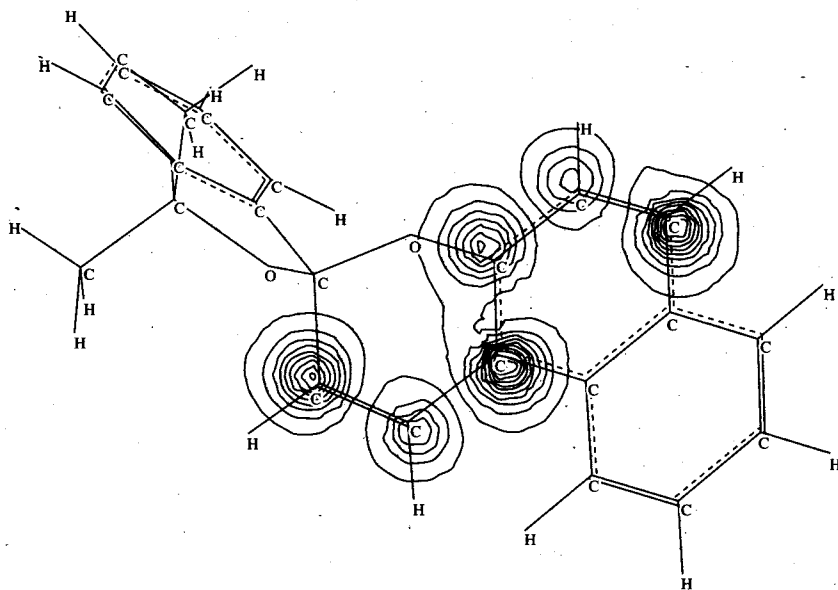


Рис. 1. Распределение спиновой плотности в триплетном состоянии спиропирана I (табл. 1).

π - π^* -возбуждению, локализованному преимущественно в пирановом цикле. Энергии триплетных состояний удовлетворительно совпадают с энергиями активации термораскрытия цикла, что свидетельствует в пользу представлений о протекании термической реакции через возбужденное триплетное состояние. При фотовозбуждении, в отличие от терморекции, раскрытие цикла может произойти как в синглетном, так и в триплетном возбужденном состояниях.

Триплетный механизм фотореакции подтверждается тем, что раскрытие цикла имеет место при триплетной сенсбилизации [15], однако, в общем случае не исключается и синглетный механизм. Распределение электронной плотности в синглетном и триплетном состояниях отличается незначительно и в обоих случаях отвечает π - π^* -возбуждению, которое локализовано преимущественно в пирановом цикле. На этом основании с уверенностью можно сделать вывод о том, что, как и в случае фотореакции, термическое заселение низшего триплета должно привести к раскрытию цикла.

Структурные характеристики спиропиранов приведены в табл. 2, причем для соединений I и IV сохранена одна и та же нумерация атомов цен-

трального фрагмента молекул (рис. 2). Видно, что расчетная длина разрываемой связи C1-O2 (C1-O7) удовлетворительно согласуется с экспериментом для соединений I и IV, но существенно занижена для СП III. В последнем случае специфическое состояние центрального спироатома C1, по-видимому, не вполне точно описывается расчетным методом PM3.

Спиропираны VII-XI на основе фенантридина [21, 22] также проявляют термохромизм и окрашиваются в протондонорных (спирт) или полярных растворителях, однако, по электронному строению они отличаются от рассмотренной группы СП I-VI. Низшее триплетное состояние отвечает π - π^* -возбуждению в фенантридиновом фрагменте или переходу фенантридин-пирановое кольцо (соединение XI), причем энергия триплетов заметно выше (табл. 1), чем для соединений I-VI. Для спиропирана X и XI метод CNDO/S предсказывает наименьшую энергию для n - π^* -перехода в нитрогруппе. Возбуждения этого типа химически неактивны в отношении раскрытия пиранового цикла (за исключением, может быть, XI), поэтому в обычных условиях терморекция не должна про-

Таблица 2. Расчетные и экспериментальные [13] (в скобках) длины связей, Å

№	C1-O2 (I, IV) C1-O7 (III)	O2-C3 (I, IV) O7-C5 (III)	C1-O15 (I, IV) C1-N12 (III)	O15-C17 (I, IV) N12-C14 (III)
I	1.423(1.444)	1.423(1.417)	1.377(1.372)	1.456(1.461)
IV	1.427(1.456)	1.420(1.407)	1.365(1.354)	1.462(1.458)
III	1.435(1.496)	1.517(1.453)	1.363(1.342)	1.436(1.398)

текать, что действительно имеет место в неполярных инертных средах.

В протонодонорных растворителях (спирт) реакция раскрытия цикла катализируется водородной связью в возбужденном состоянии [23], которая создает инверсию триплетов $n-\pi^*$ - и $\pi-\pi^*$ -типа (энергия первого из них повышается при образовании Н-связи, тогда как $\pi-\pi^*$ -триплетный уровень, напротив, снижается и может стать термически достижимым).

Открытые окрашенные формы спиропиранов (табл. 3) находятся в нескольких конформациях, причем наиболее устойчива плоская *транс-цис*-конформация (форма V_1), которая существует в кристаллическом состоянии [13]. В работе [24] сложный характер спектра МЦ связывается с наличием четырех различных стереоизомеров, однако, в [13] на основе данных рентгеноструктурного анализа эта точка зрения ставится под сомнение. После раскрытия пиранового цикла молекула СП проходит целый ряд конформационных превращений, после которых она принимает наиболее устойчивую, близкую к планарной структуру V_1 или V_2 (рис. 3). Помимо структур, приведенных на рис. 3, возможно существование неплоского изомера V_3 , которое не подтверждается экспериментальными данными, но вытекает из теоретического расчета (локальный минимум на поверхности потенциальной энергии).

Необходимость в привлечении формы V_3 возникла в связи с имеющимся заметным расхождением между расчетными и экспериментальными спектрами поглощения окрашенных открытых форм. Так, например, для спиропирана IX расчет дает интенсивный низкочастотный переход 23437 см^{-1} ($f = 1.069$), тогда как на опыте наблюдается интенсивная полоса ($\epsilon = 4.37$) при гораздо более низкой частоте 17637 см^{-1} (567 нм) [22]. По сравнению с V_1 форма V_3 поглощает в согласующейся с экспериментом спектральной области $18000\text{--}16000\text{ см}^{-1}$, но соответствующие электронные переходы относятся к внутримолекулярному переносу заряда и, в противоречии с экспериментом, имеют низкую интенсивность.

Расхождение имеет место также между расчетной и экспериментальной геометрией открытых форм. Для всех изученных спиропиранов (табл. 3) расчет дает выраженную хиноидную форму при расположении связей $C=C-C$ в центральном фрагменте, тогда как по данным рентгеноструктурного анализа [13] открытые формы имеют цвиттер-ионное строение с центральной двойной связью в фрагменте $C-C=C$. Столь большие различия нельзя связать с особенностями метода РМЗ, который во многих случаях весьма точно предсказывает геометрию молекул.

С целью выяснения причин такого расхождения выполнена оптимизация структуры СП IV

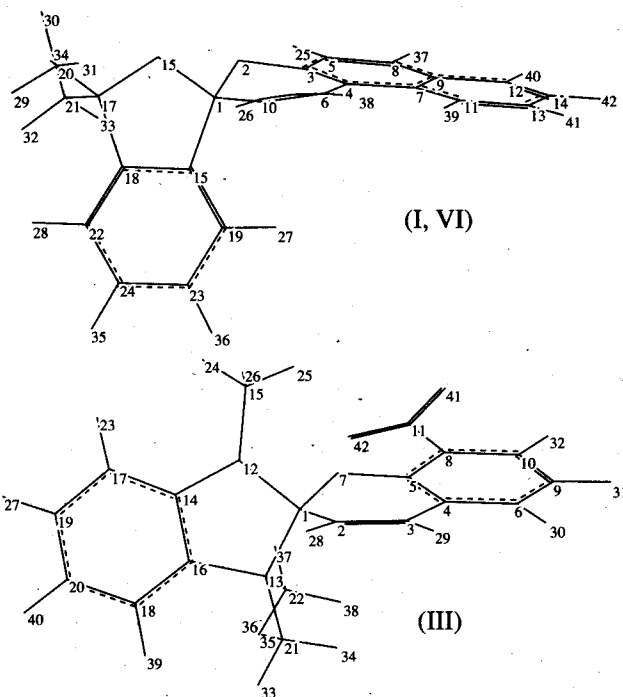


Рис. 2. Нумерация атомов в СП I, III и VI.

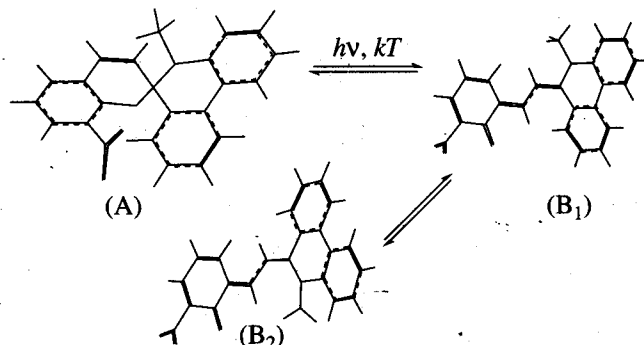


Рис. 3. Конформационные превращения СП.

при фиксации для центрального фрагмента рентгеновской геометрии. Рассчитанная при этих условиях структура IVб имеет плоское строение и лишь на 8 ккал/моль менее выгодна, чем полностью оптимизированная форма IVа, но для нее получен большой дипольный момент (10.9 D), и, самое главное, эта структура поглощает в более низкочастотной области (ср. IVа и IVб в табл. 3). Аналогичные данные получены для других представителей СП.

Расчеты методом Паризера–Парра–Поппа (ППП) [10] показали удовлетворительное согласие с экспериментальным спектром [9] для хиноидного строения открытой формы СП VI. Однако наши расчеты (табл. 3) методом CNDO/S при использовании оптимизированной геометрии, имею-

Таблица 3. Теплоты образования открытой формы B_1 (ΔH_{so}) относительно закрытой формы $A(S_0)$, энергии триплетта (E_T) (ккал/моль), дипольные моменты $\mu(D)$ и расчетные спектры поглощения формы B_1 (E , cm^{-1}); f – сила осциллятора; μ_{so} – дипольный момент формы $A(S_0)$

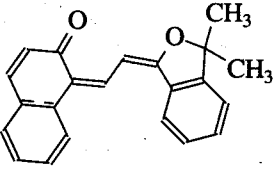
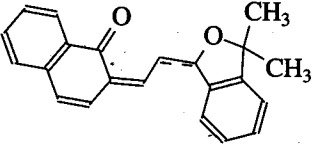
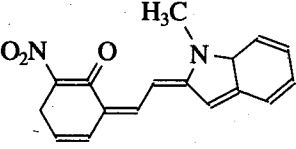
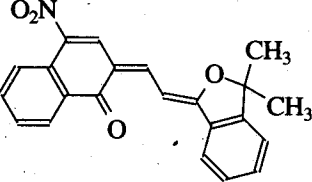
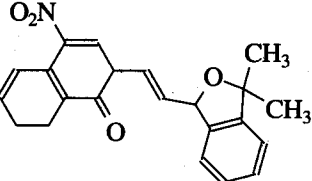
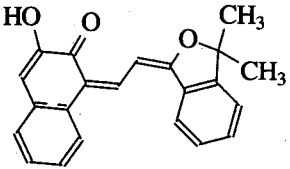
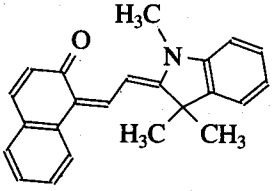
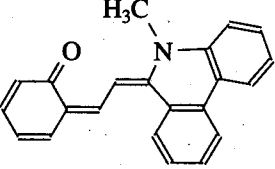
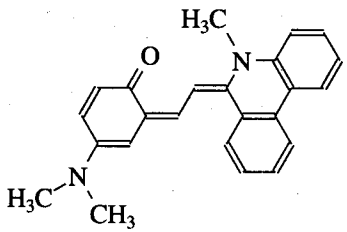
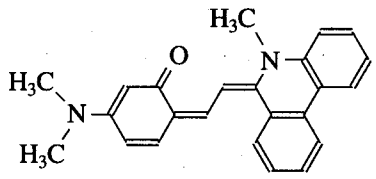
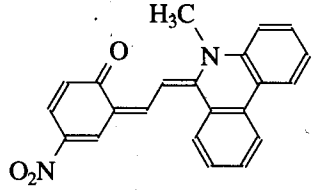
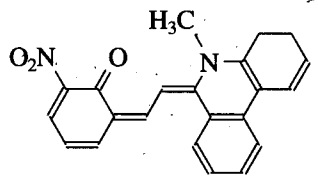
№	Соединение	ΔH_{so} (μ)	E_T (μ)	μ_{so}	E	f
I		12.43 (4.2)	30.80 (3.6)	2.2	23836 25349	0.02 0.94
II		12.72 (3.8)	27.88 (2.5)	2.2	24668 24886	0.00 1.24
III		7.26 (8.6)	25.90 (8.7)	5.4	24392 24461	0.20 0.59
IVa		11.39 (7.8)	33.63 (5.6)	6.6	23231 25786 25893	0.85 0.28 0.17
IVb		19.60 (10.9)	24.15 (5.8)	6.6	20744 23909	1.16 0.23
V		12.78 (5.7)	35.27 (3.3)	1.0	26162 26243	0.60 0.37
VI		2.66 (2.4)	31.47 (2.6)	2.9	25051 26176	0.00 0.80
VII		9.83 (4.1)	22.85 (2.8)	1.9	23561 27368	1.18 0.00

Таблица 3. Окончание

№	Соединение	ΔH_{so} (μ)	E_T (μ)	μ_{so}	E	f
VIII		11.04 (2.6)	18.27 (3.5)	2.4	22053 24730	1.05 0.00
IX		11.43 (2.5)	23.63 (1.7)	2.1	23437 25157	1.07 0.01
X		12.11 (11.05)	30.42 (10.8)	5.7	21163 25911 28532	1.18 0.01 0.09
XI		7.87 (10.8)	23.09 (9.6)	6.6	22652 27111	1.19 0.00

щей выраженную хиноидную структуру, расходятся с экспериментом [9] (низкочастотная полоса 540 нм (18500 см^{-1})), и только задание цвиттер-ионного строения (рис. 4) для центрального фрагмента открытой формы VI приводит к удовлетворительному согласию расчета с опытом.

Таким образом, открытые формы СП могут находиться в нескольких состояниях (цвиттер-ионном, хиноидном) в зависимости от характера межмолекулярных взаимодействий и фазового состояния. Для изолированных молекул в вакуумных условиях квантово-химическим расчетом установлено хиноидное строение IVa. В конденсированной фазе под действием межмолекулярных сил (H-связь, диполь-дипольные взаимодействия) происходит перераспределение электронной плотности (рис. 4), и стабилизируются более полярные формы, одновременно с этим понижается частота интенсивного электронного перехода (табл. 3), локализованного на центральном фрагменте молекулы. Как можно видеть из рис. 4, так называемая цвиттер-ионная структура отличается от хиноидной лишь некоторым перераспределением зарядов на атомах. Между этими структурами нет четкой границы, и они плавно переходят друг в

друга в зависимости от характера взаимодействий молекул.

На диаграмме энергетических состояний (рис. 5) процесс термораскрытия пиранового цикла можно представить как термическое заселение релаксированного триплетного состояния T_1^v , в котором осуществляется разрыв связи C-O. Последующая цепь конформационных превращений завершается образованием устойчивой открытой формы V_1 . Последняя энергетически менее выгодна, чем исходная форма СП, и, как показывает опыт, легко претерпевает обратную реакцию замыкания цикла. Обращает внимание близость энергий возбужденных состояний исходного СП и его открытой формы. Из данных, приведенных на рис. 5, следует, что обратная реакция должна протекать с большей скоростью, чем прямая реакция раскрытия цикла вследствие более низкой (относительно соответствующего основного состояния) энергии триплета открытой формы. Энергетические интервалы на рис. 5 получены с помощью метода CNDO/S, а теплоты образования молекул в основном состоянии рассчитаны методом РМЗ.

Триплетный канал фотораскрытия цикла полностью идентичен термораскрытию, поскольку

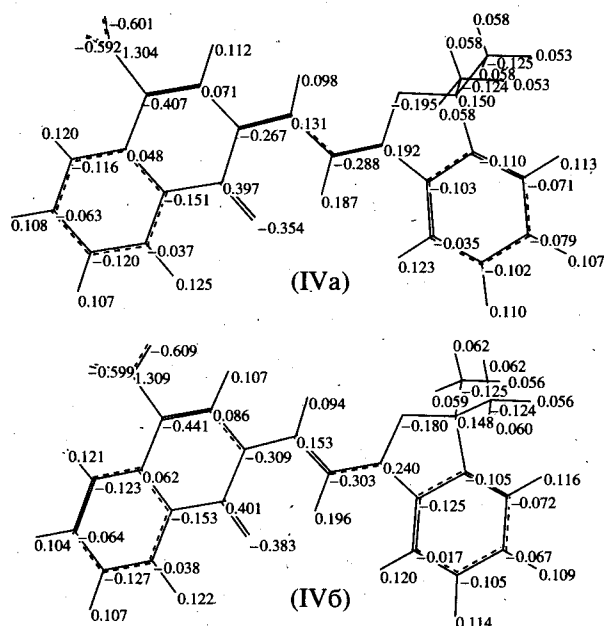


Рис. 4. Заряды на атомах в молекуле открытой формы спиропирана IVa и в той же молекуле после фиксации рентгеновской геометрии для центральной группы атомов и последующей оптимизации (структура IVb).

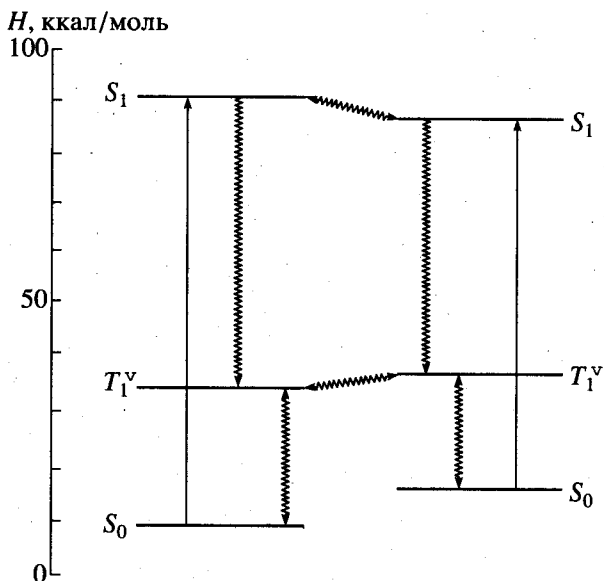


Рис. 5. Диаграмма энергетических состояний для закрытой (слева) и открытой форм спиропирана I; волнистыми стрелками показаны неоптические термически активированные переходы между энергетическими состояниями молекулы.

в первом случае могут быть вовлечены “горячие” (колебательно-возбужденные) состояния, тогда как в термореакции принимают участие только низшие по энергии, химически активные состояния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1968.
2. Органические фотохромы / Под ред. А.В. Ельцова. Л.: Химия, 1982.
3. Koszar J. Light Sensitive Systems. N.Y.: J. Wiley, 1965. Ch. II.
4. Bertelson R.C. // Photochromism / Ed. by G.H. Brown. N.Y.: J. Wiley Intersci., 1971. Ch. III.
5. Симкин Б.Я., Минкин В.И., Ниворожкин Л.Е. // Химия гетероцикл. соединений. 1978. № 9. С. 1180.
6. Минкин В.И., Ниворожкин Л.Е., Трофимов Н.С. и др. // Журн. орган. химии. 1975. Т. 11. № 4. С. 828.
7. Локишин В.А., Волошин Н.А., Трофимова Н.С. и др. // Изв. СК НИЦ ВШ. 1983. № 1. С. 68.
8. Tyer N.W., Becker R.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 5. P. 1289.
9. Tinland B., Decoret C. // Gazz. Chim. Ital. 1971. V. 101. № 10. P. 792.
10. Tyutyulkov N., Stoyanov S., Taseva M., Schuster P. // J. Signal AM. 1975. B. 3. Heft 6. S. 435.
11. Ferre Y., Vincent E.-I., Metzger J. et al. // Tetrahedron. 1974. V. 30. № 6. P. 787.
12. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Ниворожкин Л.Е., Лукьянов Б.С. // Химия гетероцикл. соединений. 1974. № 1. С. 67.
13. Алдошин С.М. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 7. С. 1144.
14. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Ниворожкин Л.Е. // Химия гетероцикл. соединений. 1974. № 1. С. 76.
15. Bercovici T., Fischer E. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 24. P. 5687.
16. Симкин Б.Я., Макаров С.П., Минкин В.И. // Химия гетероцикл. соединений. 1982. № 8. С. 1028.
17. Макаров С.П., Симкин Б.Я., Минкин В.И. // Там же. 1988. № 2. С. 172.
18. Калниньш К.К. Электронное возбуждение в химии. СПб: Изд-во СПГУТД, 1998. 324 с.
19. Kalninsh K.K. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 79. № 3. P. 427.
20. Калниньш К.К., Куценко А.Д. // Журн. структур. химии. 1991. Т. 32. № 4. С. 36.
21. Мартынов В.П., Шелепин Н.Е., Лосева Н.С. и др. // Химия гетероцикл. соединений. 1971. № 2. С. 167.
22. Захс Э.Р., Мартынов В.П., Поняев А.И. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. № 8. С. 1387–1398.
23. Калниньш К.К. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 5. С. 166.
24. Bercovici T., Heiligman-Rim R., Fisher E. // Mol. Photochem. 1969. V. 1. № 1. P. 23.