

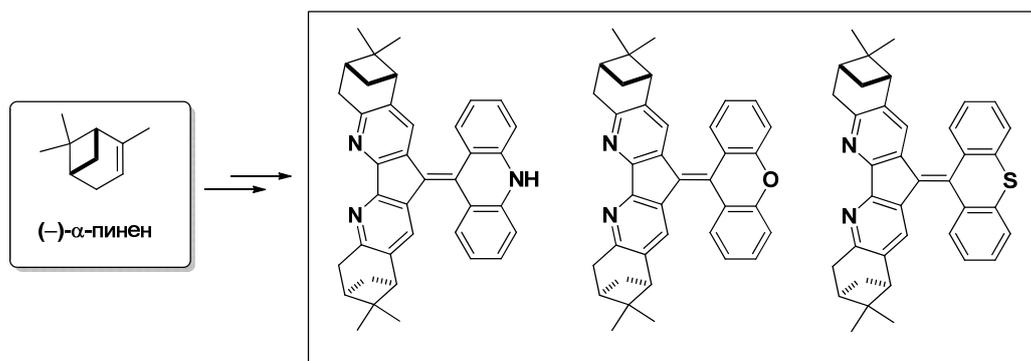
Изучение особенностей пространственного строения и спектральных свойств новой группы хиральных пространственно затруднённых ароматических олефинов с использованием квантово-химических расчётов

Состав коллектива

Ткачев Алексей Васильевич — профессор кафедры органической химии ФЕН НГУ/заведующий Лабораторией терпеновых соединений НИОХ СО РАН, доктор химических наук, профессор (atkachev@nioch.nsc.ru)

Постановка задачи

С использованием природного (–)- α -пинена в качестве исходного соединения разработаны методы синтеза соединений, формально являющимися продуктами конденсации C_2 -симметричного хирального дипинодиазафлуорена с акридоном, ксантоном и тиоксантоном. Полученные соединения представляют собой новую серию хиральных производных, принадлежащих к группе так называемых бис-трициклических ароматических олефинов (bistricyclic aromatic enes – BAE), которые широко изучаются в как молекулярные переключатели:



Синтезированные соединения демонстрируют обратимое изменение цвета: механохромизм, термохромизм, сольватохромизм и протохромизм, меняя окраску от желтоватой до зелёной, синей или тёмно-фиолетовой в зависимости от характера воздействия.

Наблюдаемые цветовые эффекты требуют объяснений, которые в настоящее время могут быть получены только с использованием расчётных методов.

Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Молекулярное моделирование и расчёты спектральных данных выполнялись квантово-химическими методами в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием программного пакета ORCA (версия 4.1.0). Гибридный обменно-корреляционный функционал PBE0 был выбран потому, что он хорошо зарекомендовал себя ранее в расчётах гетероатомных производных терпенов. Использовались валентно-расщепленные базисные наборы с поляризационными функциями def2-TZVP или def2-TZVPP и вспомогательный базис def2/J. Учёт дисперсионного взаимодействия выполнялся методом демпфирования Бекке-Джонсона (Becke-Johnson damping scheme – D3BJ). Для ускорения расчётов применялся метод аппроксимации интегралов RIJCOSX. Электронные спектры поглощения в видимой и ближней ультрафиолетовой областях оценивались на уровне теории TD-DFT (PBE0/def2-TZVPP, D3BJ, RIJCOSX, def2/J). Расчёты химических сдвигов ЯМР проводили с использованием вспомогательного базиса def2/JK (PBE0/def2-TZVPP D3BJ). Эффекты сольватации учитывали в рамках SMD-модели.

Научное содержание работы

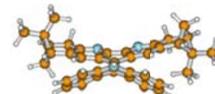
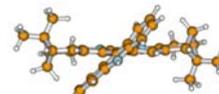
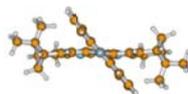
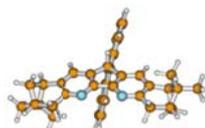
1. Конформационный анализ аминов и протонированных форм

Результаты расчётов показывают (Таблица), что все изученные производные дипинодиазафлуорена

являются конформационно неоднородными и могут существовать в виде складчатой формы (folded) и в виде пары диастереомерных скрученных форм (twist), причем заселённость конформаций должна зависеть от растворителя и кислотности среды.

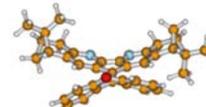
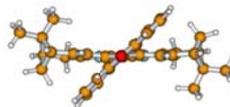
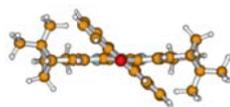
Таблица. Относительная стабильность и оценка заселённости (%)^a различных форм (конформаций) свободных аминов и монопротонированных форм.

производное акридина:



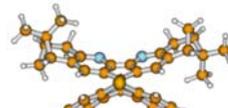
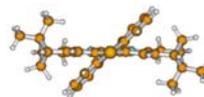
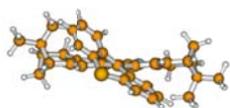
		2a	2b (twist 1)	2b (twist 2)	2b (folded)
свободный амин	$\Delta\Delta E$ (ккал/моль)	0.00	0.39	1.55	7.59
	%	63.4	32.2	4.4	0.0
протонированная форма	$\Delta\Delta E$ (ккал/моль)	7.31	0.00	1.01	5.65
	%	0	85.0	15.0	0

производное ксантена:



		twist 1	twist 2	folded
свободный амин	$\Delta\Delta E$ (ккал/моль)	0.00	0.69	2.35
	%	75.6	23.0	1.4
протонированная форма	$\Delta\Delta E$ (ккал/моль)	0.00	0.58	4.81
	%	73.0	27.0	0.0

производное тиоксантена:



		twist 1	twist 2	folded
свободный амин	$\Delta\Delta E$ (ккал/моль)	8.43	7.15	0.00
	%	0	0	100
протонированная форма	$\Delta\Delta E$ (ккал/моль)	3.97	3.69	0.00
	%	0.1	0.2	99.7

Примечание: ^a при комнатной температуре (293 К) для растворов в CHCl_3 (свободные амины) и AcOH (протонированные формы).

2. Расчёт электронных спектров поглощения

Результаты расчётов показывают (см. рисунки ниже), что для всех изученных производных электронные спектры складчатой формы (folded) не должны иметь полос поглощения в видимой части спектра ($\lambda_{max} < 400$ нм), в то время как скрученные формы (twist) должны обладать интенсивным поглощением в видимой области в диапазоне 450-750 нм.

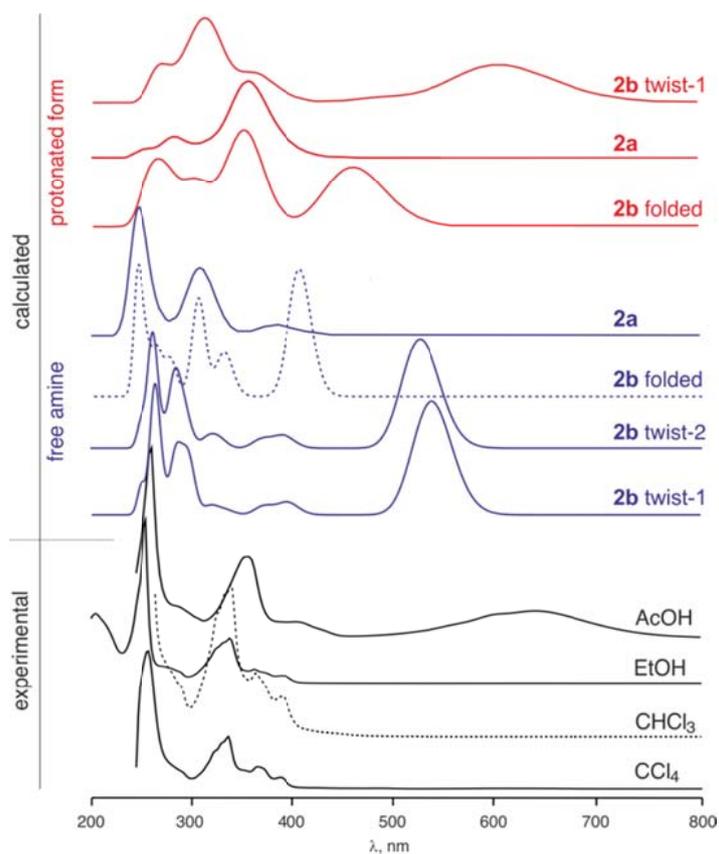


Рис. 1. Экспериментальные и расчётные (DFT PBE0/def2-TZVPP) спектры поглощения производного акридина.

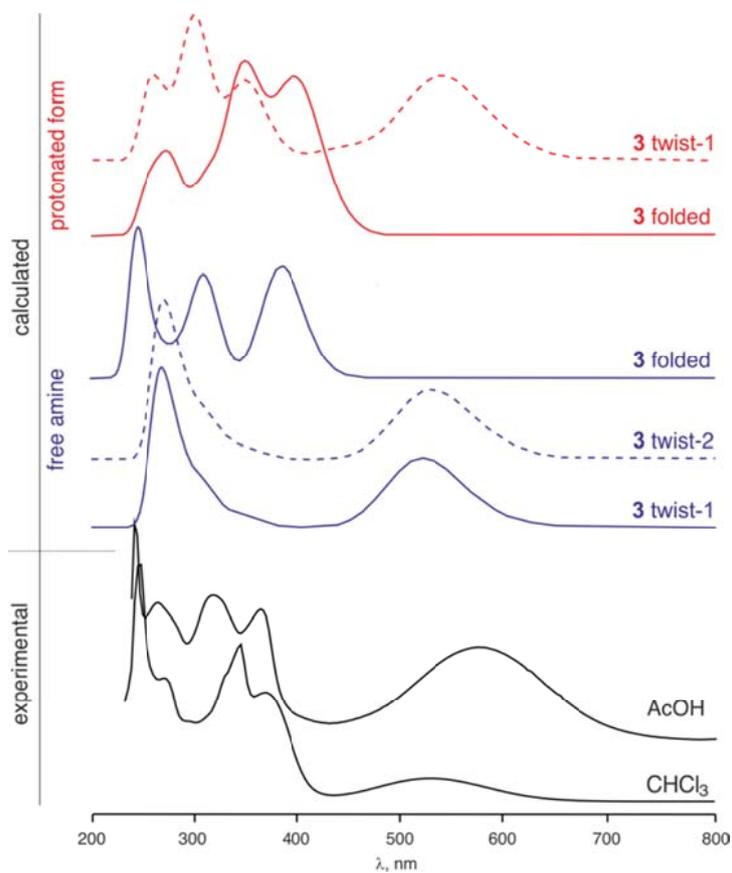


Рис. 2. Экспериментальные и расчётные (DFT PBE0/def2-TZVPP) спектры поглощения производного ксантона.

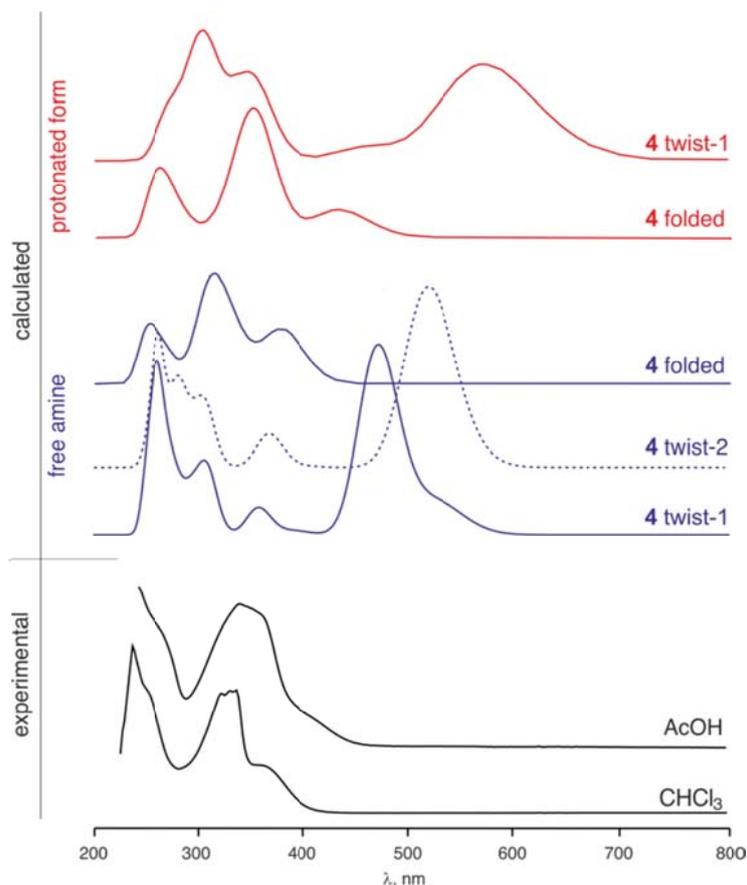


Рис. 3. Экспериментальные и расчётные (DFT PBE0/def2-TZVPP) спектры поглощения производного тиоксанта.

3. Сопоставление расчётных и экспериментальных данных: объяснения изменений цвета соединений

В кристаллическом состоянии производное акридина существует в виде таутомера 2a, не имеющего полос поглощения выше 380 нм согласно квантово-химическим расчетам (рис. 1). Таутомер 2a также является наиболее стабильной формой в растворе (CCl_4 , CHCl_3 и EtOH). В результате кристаллы производного акридина и его растворы имеют жёлтый цвет из-за того, что плечо самой длинноволновой полосы «заходит» в фиолетовую часть спектра. Протонирование приводит к изменению относительной стабильности форм, и наиболее устойчивыми становятся твист-конформации, в спектрах которых должна появиться интенсивная полоса поглощения при 620 нм. Экспериментальный спектр производного акридина в AcOH характеризуется интенсивной полосой при 640 нм, что хорошо согласуется с расчётным спектром протонированной твист-формы 2б. Нагревание жёлтого пятна этого соединения на пластинке при ТСХ увеличивает заселённости «окрашенных» скрученных форм, что приводит к синей окраске, исчезающей при охлаждении пятна до комнатной температуры.

Производное ксантона кристаллизуется в складчатой конформации. Согласно расчётам, эта форма не имеет полос поглощения выше 380 нм (рис. 2). Скрученные формы более устойчивы в растворе по сравнению со складчатой формой. Эти твист-формы имеют интенсивные полосы поглощения около 530-540 нм, что придаёт раствору фиолетовую окраску. Протонирование твист-форм приводит к батохромному сдвигу ($\Delta\lambda \sim 60$ нм), поэтому растворы производного ксантона в уксусной и трифторуксусной кислотах имеют интенсивную синюю окраску, которая превращается в светло-жёлтую при добавлении триэтиламина. Растирание жёлтых кристаллов этого соединения (сольват с CH_3CN) приводит к разрушению упаковки, улетучиванию растворителя за счёт нагревания из-за трения и трансформации складчатой конформации в более устойчивые твист-формы, ответственные за появление тёмно-фиолетового цвета. Выдерживание окрашенного измельчённого материала в парах ацетонитрила приводит к восстановлению кристаллической структуры сольвата и постепенному превращению тёмно-фиолетового порошка в жёлтый.

В отличие от производных акридина и ксантона, производное тиоксанта всегда имеет жёлтый цвет (в виде кристаллов, в растворе, в протонированной форме, при растирании в ступке). Эти наблюдения согласуются

с расчётными данными (рис. 3). Производное тиоксанта кристаллизуется в складчатой конформации, которая не должна иметь поглощения выше 400 нм. В случае производного тиоксанта «окрашенные» скрученные конформации значительно менее стабильны как для свободного амина, так и для его протонированной формы.

Несмотря на незначительные различия в молекулах, производные ксантона и тиоксанта имеют разные цветовые свойства. Разницу можно объяснить результатами расчётов, но результаты расчётов не имеет простой интерпретации. Очевидно, различие возникает из-за «простой» замены атома кислорода на атом серы. Различия в электронном строении атомов кислорода и серы определяют различия в электронном строении молекулы в целом. С точки зрения геометрии молекулы, связи C–O и C–S различаются длиной и жёсткостью, и, как следствие этого, соответствующие 6-членные гетероциклические системы различаются по геометрии (длинам связей и внутрициклическим валентным углам). В качестве иллюстрации различий в электронном строении можно привести конфигурацию высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) (рис. 4). Для скрученной конформации типа «твист 1» ВЗМО локализована в основном на центральной связи C=C в случае ксантонового производного, в тиоксантоновом же производном ВЗМО локализована в большей степени на гетероатоме (S).

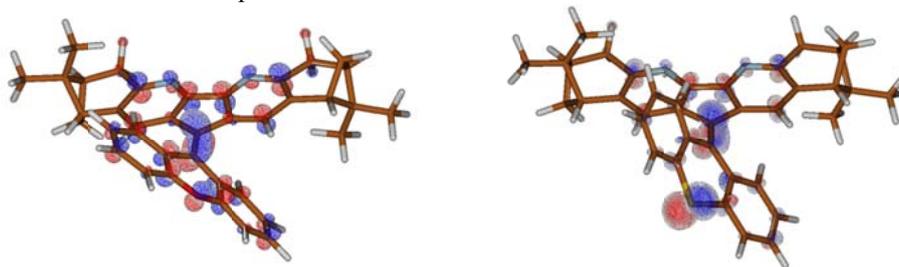


Рис. 4. Высшие занятые молекулярные орбитали (ВЗМО) для скрученной конформации типа «твист 1» для производного ксантона (слева) и производного тиоксанта (справа) по данным квантово-химических расчётов (DFT PBE0/def2-TZVPP).

Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Оптимизация геометрии и расчёт спектральных параметров исследованных молекул, многие из которых являются достаточно большими по меркам квантовой химии, даже методом функционала плотности (DFT) требует значительных вычислительных ресурсов (оперативной памяти и процессорного времени). Вычисления на кластере НГУ позволили выполнить молекулярное моделирование, которое было бы невозможно осуществить за разумное время при работе на обычных рабочих станциях.

Перечень публикаций, содержащих результаты работы

- [1] Vasilyev, Eugene S.; Bizyaev, Sergey N.; Komarov, Vladislav Yu; Tkachev, Alexey V. **Bistricyclic aromatic enes annelated with nopinane fragment** *Tetrahedron*. — 2021. — Vol. 83 — Article No. 131979. DOI: 10.1016/j.tet.2021.131979 (IF=2.388).