

УДК 543.42+535.34

Л. Л. Гладков<sup>1</sup>, Г. А. Гладкова<sup>2</sup><sup>1</sup>Белорусская государственная академия связи<sup>2</sup>Военная академия Республики Беларусь**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛЫ  
ИНДОЛИНОСПИРОНАФТООКСАЗИНА**

Методом функционала плотности выполнен расчет геометрической структуры и нормальных колебаний стереоизомеров фотохромной молекулы индолинспиронафтооксазина в закрытой форме. Установлены корреляции между особенностями строения, частотами и формой колебаний. Кроме колебаний отдельных фрагментов имеются колебания большинства атомов молекулы. При этом, ввиду ортогональности индолинового фрагмента остальной части молекулы, неплоское колебание одной структурной группы может сочетаться с плоским колебанием другой. Определена спектральная область проявления частот колебаний с наибольшим изменением связей спироатомом углерода – кислород 700–850 см<sup>-1</sup>.

**Ключевые слова:** индолинспиронафтооксазин; 1,3-дигидро-1,3,3-триметилспиро[2H-индол-2,3'-[3H]нафто[2,1-b][1,4]оксазин], расчет нормальных колебаний, метод функционала плотности.

**Для цитирования:** Гладков Л. Л., Гладкова Г. А. Молекулярная структура и колебания индолинспиронафтооксазина // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2023. № 1 (266). С. 42–45. DOI: 10.52065/2520-6141-2023-266-1-8.

L. L. Gladkov<sup>1</sup>, G. A. Gladkova<sup>2</sup><sup>1</sup>Belarusian State Academy of Communications<sup>2</sup>Belarusian Military Academy**MOLECULAR STRUCTURE AND VIBRATIONS  
OF INDOLINOSPIRONAPHTHOOXAZINE MOLECULE**

The structure and normal vibrations of stereoisomers of the closed form of photochromic molecule of indolinospironaphthooxazine were calculated by the DFT method. Correlations between the features of the structure and the frequencies and form of vibrations have been established. In addition to vibrations of individual fragments, there are vibrations of most of the atoms of the molecule. In this case due to the orthogonality of the indoline fragment and the rest of the molecule, the out-of-plane vibration of one structural group can be combined with the planar vibration of another. The spectral region of manifestation of vibration with the greatest change in the bond of carbon spiro atom-oxygen 700–850 cm<sup>-1</sup> was determined.

**Keywords:** indolinospironaphthooxazine, 1,3-dihydro-1,3,3-trimethylspiro[2H-indol-2,3'-[3H]naph[2,1-b][1,4]oxazine], normal coordinate calculations, DFT calculations.

**For citation:** Gladkov L. L., Gladkova G. A. Molecular structure and vibrations of indolinospironaphthooxazine molecule. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics*, 2023, no. 1 (266), pp. 42–45. DOI: 10.52065/2520-6141-2023-266-1-8 (In Russian).

**Введение.** Исследования фотохромных веществ являются актуальной научной задачей в связи с широкими перспективами их применения в системах регистрации и обработки оптических и электрических сигналов, в создании элементов оперативной оптической памяти, голографических устройствах высокого разрешения.

Использование квантово-механических методов позволяет получать информацию о возможных конформерах молекулярных соединений, определять характеристики их колебательных спектров и создавать надежную интерпретацию экспериментальных спектров фотохромных материалов.

Такая информация важна для понимания механизма фотохромных превращений, создания

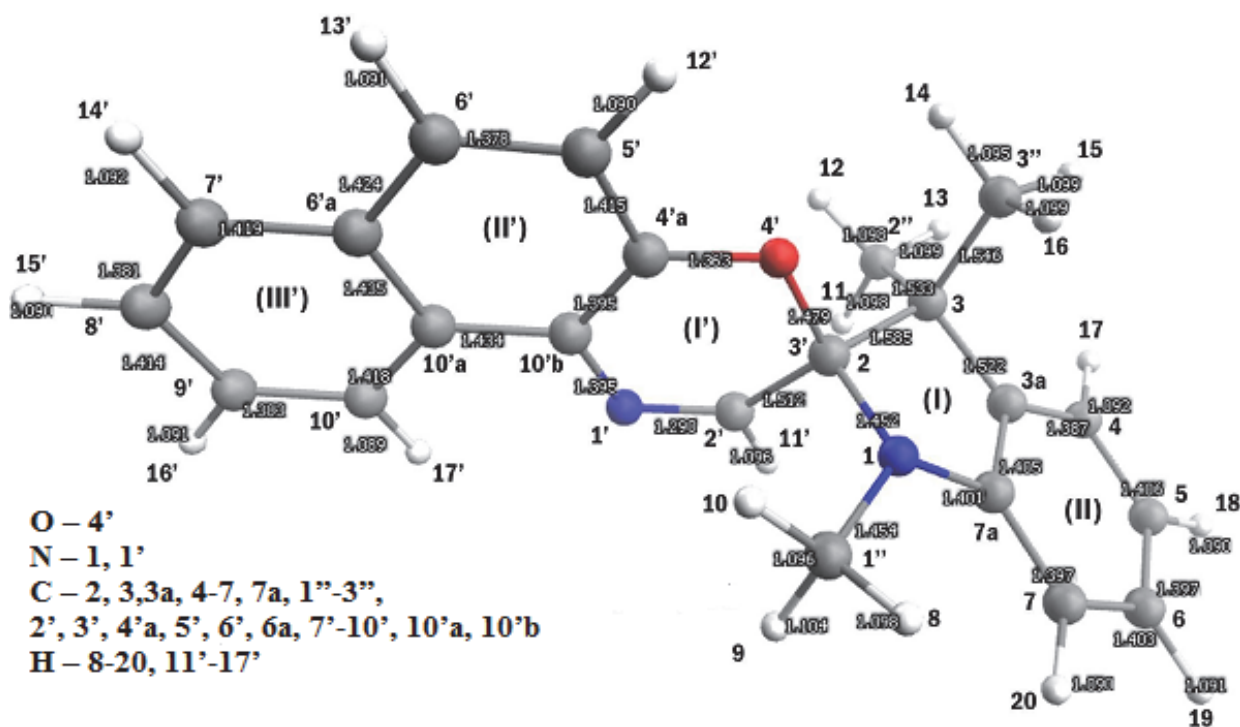
и практического применения фотохромных материалов на основе этих соединений [1, 2]. Индолиновые спиропираны являются классом фотохромных молекул, имеющих широкие перспективы использования в различных отраслях науки и техники [1]. Жидкие и твердые растворы молекул индолиновых спиропиранов в их закрытой спироформе бесцветны. Однако при поглощении этими растворами ультрафиолетового излучения происходит разрыв химической связи, образованной спироатомом углерода и атомом кислорода пиранового цикла индолиновых спиропиранов. Образовавшаяся молекулярная структура, которую называют открытой или мероцианиновой формой, поглощает уже в видимой области от 400 до 700 нм [1, 2].

В настоящей работе исследованы стереоизомеры молекулы индолиноспиронафтооксазина: 1,3-дигидро-1,3,3-триметилспиро [2Н-индол-2, 3'-[3Н] нафто [2, 1-б] [1, 4] оксазин] (ИСНО) в исходной спироформе (рисунок) и предложена новая интерпретация его ИК-спектра на основе квантово-механических расчетов методом функционала плотности.

**Основная часть.** Квантово-механические расчеты структур стереоизомеров ИСНО и их нормальных колебаний (НК) были проведены с помощью метода функционала плотности. При этом использовался обменно-корреляционный функционал BPE и трехэкспонентный базисный набор 3z по алгоритму, реализованному в квантово-химической программе [3]. Процесс оптимизации геометрии был остановлен, когда компоненты градиента энергии не превышали  $10^{-6}$ . Затем были проведены расчеты нормальных колебаний (НК) и интенсивностей в ИК-спектрах. Отсутствие мнимых значений частот свидетельствует о достижении стационарной точки при оптимизации геометрии молекул. Масштабирование вычисленных частот не производилось.

Ранее уже были проведены расчеты геометрии и НК ИСНО [4]. Однако в работах [5–7] для сходных по строению фотохромных молекул были обнаружены стереоизомеры, причем наименьшую энергию имел изомер другой формы. Поэтому мы также провели оптимизацию геометрии ИСНО из нескольких начальных точек, чтобы получить несколько стационарных точек, соответствующих различным стереоизомерам.

Были обнаружены четыре стационарные точки, соответствующие различным изомерам ИСНО. Для наиболее устойчивого изомера плоскость кольца II примерно проходит вблизи атома  $C_2'$  (штриховые обозначения номеров атомов, приведенные на рисунке, в тексте для удобства перенесены на обозначения атомов). Чуть большую энергию (в пересчете на волновые числа всего на  $0,5 \text{ см}^{-1}$ ) имеет стереоизомер (энантиомер), у которого индолиновый фрагмент (кольца I и II) повернут на  $180^\circ$  относительно пирановой группы I'. Его геометрические параметры и значения колебательных частот практически совпадают с соответствующими величинами наиболее устойчивого изомера. Конформация третьего изомера менее выгодна, его энергия примерно на  $900 \text{ см}^{-1}$  больше. Из-за большого энергетического зазора, согласно распределению Больцмана, такая структура не заселяется из-за теплового движения. Ее основной особенностью является поворот индолиновой части молекулы вокруг оси, перпендикулярной пирановому фрагменту, так, что плоскость кольца II проходит вблизи атома кислорода. Кроме того, длина связи между спиратомом  $C_5$  (на рисунке имеет обозначение 2 и 3') и атомом кислорода заметно меньше ( $1,439 \text{ \AA}$ ), чем у наиболее устойчивого изомера. Зато длина связи  $C_5N$ , наоборот, короче у основного изомера ( $1,452$  и  $1,48 \text{ \AA}$  соответственно). Вращение индолиновой части на  $180^\circ$  относительно пиранового фрагмента для получения четвертого изомера (энантиомера) не приводит к изменениям энергии и структурных параметров.



Длины связей и нумерация атомов наиболее стабильного энантиомера закрытой формы молекулы ИСНО

На рисунке приведены обозначения атомов и колец молекулы ИСНО, а также рассчитанные длины связей основного изомера. Следует отметить, что длины СО-связей оксазинового кольца различны (1,363 и 1,479 Å), причем больше длина связи, которая разрывается при перестройке в открытую форму молекулы. Также существенна разница в длинах CN-связей (1,290 и 1,395 Å). Следует отметить, что рассчитанные длины связей согласуются с рентгеноструктурными данными сходной по строению молекулы 1,3,3,5,6-пентаметилспиро(индолин-2,3'-3Н-пурин) [3, 2-ф][1, 4]бензоксазина [8].

Результаты расчетов изомеров ИСНО показывают, что в работе [4] был выбран неосновной изомер. Поэтому предложенная в этой статье в интерпретация ИК-спектра ИСНО требует корректировки. В первую очередь это касается отнесения НК с участием атомов кислорода и индолинового азота ( $N_1$ ).

Двойная связь  $C_2'N_1'$  имеет наибольший вклад в НК 1548 и 1598  $cm^{-1}$ , сопоставленные с ИК-полосами 1355  $cm^{-1}$  и 1595  $cm^{-1}$ . Ранее второе НК было отнесено к полосе 1605  $cm^{-1}$  [4]. Другая связь с участием атома азота  $C_5N$  заметно изменяется в НК 925 и 1217  $cm^{-1}$  (1189  $cm^{-1}$  в [4]). Связи  $C_5C$  участвуют в НК 1088; 1131; 1165; 1173 и 1220  $cm^{-1}$ .

Особый интерес представляют колебания с участием связей СО. В работе [8] отмечалось, что в молекулах спиропиранов связь  $C_5O$  ослаблена и это может быть причиной ее разрыва. Ранее было показано, что процесс фотоперестройки молекулы происходит в возбужденном электронном состоянии [1]. По данным наших расчетов, в триплетном состоянии эта связь становится еще слабее (ее длина увеличивается на 0,33 Å). Можно предположить, что наиболее благоприятные условия для разрыва связи  $C_5O$

будут возникать в электронно-колебательном состоянии, в котором указанная связь имеет наибольшую амплитуду изменения. В работе [4] к НК с наибольшими изменениями этой связи имели рассчитанные значения частоты 853, 1039, 1084 и 1174  $cm^{-1}$ . Однако это отнесение сделано для нестабильного изомера ИСНО. У основного изомера частоты аналогичных НК имеют более низкие значения, что согласуется с увеличением длины этой связи. Наибольшие изменения связи  $C_5O$  отмечены для НК 785 и 803  $cm^{-1}$ , которые мы сопоставляем с ИК-полосами 775 и 809  $cm^{-1}$ . В возбужденном электронном состоянии значения частот, конечно, изменятся, однако можно сделать вывод, что частоты НК, которые, возможно, участвуют в процессе перехода молекулы в мероцианиновую форму под воздействием ультрафиолетового излучения, лежат в интервале 700–850  $cm^{-1}$ . Следует отметить, что атом кислорода также заметно смещается в НК 583  $cm^{-1}$ , вызывая преимущественно изменение угла  $C_5OC$  (ИК-полоса 590  $cm^{-1}$ ). В ряде НК с частотами 147, 302, 314, 340 и 418  $cm^{-1}$  атом кислорода смещается перпендикулярно кольцу  $\Gamma$ . Другая, более короткая связь СО вносит наибольший вклад в три НК: 1077, 1243 и 1270  $cm^{-1}$ .

**Заключение.** Определена структура стереоизомеров закрытой формы молекул ИСНО, рассчитаны частоты и форма их НК. Пересмотрена интерпретация экспериментальных ИК-спектров поглощения ИСНО. Выявлены особенности нормальных колебаний ИСНО, вызванные наличием спироузла в ее структуре. Определена спектральная область проявления частот колебаний с наибольшим изменением связей спироатом углерода – кислород 700–850  $cm^{-1}$ , через которые в возбужденном состоянии, возможно, происходит фотоперестройка спироформы молекулы ИСНО в мероцианиновую форму.

### Список литературы

1. Ельцов А. В. Органические фотохромы. Л.: Химия. 1982. 678 с.
2. Локшин В., Самат А., Метелица А. В. Спирооксазины: синтез, строение, спектральные и фотохромные свойства // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 11. С. 1015–1039.
3. Laikov D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 281, no. 1. P. 151–156.
4. ИК спектр закрытой формы молекулы индолиноспиронафтооксазина / Л. Л. Гладков [и др.] // Журн. прикл. спектр. 2012. Т. 79, № 1. С. 37–44.
5. Интерпретация колебательных спектров индолиноспиропирана / Л. Л. Гладков [и др.] // Журн. прикл. спектр. 2014. Т. 81, № 1. С. 197–203.
6. Conformations of nitro-substituted spiroopyran and merocyanine studied by low-temperature matrix-isolation infrared spectroscopy and density-functional-theory calculation / Y. Futami [et al.] // Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 370, no. 3–4. P. 460–468.
7. Интерпретация ИК спектра индолиноспиробензотиопирана / Л. Л. Гладков [и др.] // Журн. прикл. спектр. 2015. Т. 82, № 4. С. 519–525.
8. Structure of a photochromic benzoxazine derivative / W. Clegg [et al.] // Acta Cryst. 1987. Vol. C43, no. 4. P. 804–806.

### References

1. El'tsov A. V. *Organicheskiye fotokhromy* [Organic Photochromes]. Leningrad, Khimiya Publ., 1982. 678 p. (In Russian).
2. Lokshin V., Samat A., Metelitsa A. V. Spirooxazines: synthesis, structure, spectral and photochromic properties. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 2002, vol. 71, no. 11, pp. 893–916 (In Russian).
3. Laikov D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, vol. 281, no. 1. pp. 151–156.
4. Gladkov L. L., Khamchukov Yu. D., Sychev I. Yu., Lyubimov A. V. Interpretation of IR spectrum of indolinospironaphthooxazine closed form. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journ. Appl. Spectr.], 2012, vol. 79, no. 1. pp. 37–44 (In Russian).
5. Gladkov L. L., Khamchukov Yu. D., Gromak V.V., Sychev I. Yu., Lyubimov A. V. The interpretation of vibrational spectra of spiropyran. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journ. Appl. Spectr.], 2014, vol. 81, no. 1, pp. 197–203 (In Russian).
6. Futami Y., Chin M. L. S., Kudoh S., Takayanagi M., Nakata M. Conformations of nitro-substituted spiropyran and merocyanine studied by low-temperature matrix-isolation infrared spectroscopy and density-functional-theory calculation. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, vol. 370, no 3–4, pp. 460–468.
7. Gladkov L. L., Khamchukov Yu. D., Sychev I. Yu., Lyubimov A. V., Gladkova G. A. Interpretation of IR spectra of indolinobenzospirothiopyran. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journ. Appl. Spectr.], 2015, vol. 82, no. 4, pp. 519–525 (In Russian).
8. Clegg W., Norman N. C., Lasch J. G., Kwak W. S. Structure of a photochromic benzoxazine derivative. *Acta Cryst.*, 1987, vol. C43, no. 4, pp. 804–806.

### Информация об авторах

**Гладков Лев Львович** – доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры физических и математических основ информатики. Белорусская государственная академия связи (220114, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 8/2, Республика Беларусь). E-mail: llglad@tut.by

**Гладкова Галина Александровна** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры высшей математики. Военная академия Республики Беларусь (220057, г. Минск, пр. Независимости, 220, Республика Беларусь).

### Information about the authors

**Gladkov Lev L'vovich** – DSc (Physics and Mathematics), Associate Professor, Professor, the Department of Physical and Mathematical Foundations of Informatics. Belarusian State Academy of Communications (8/2, F. Skorina str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: llglad@tut.by

**Gladkova Galina Aleksandrovna** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Higher Mathematics. Belarusian Military Academy (220, Nezavisimost Ave, 220057, Minsk, Republic of Belarus).

*Поступила после доработки 19.01.2023*