
НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544

ПРЕДИКТИВНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ФОТОХРОМИЗМА ДИФИЛЬНЫХ СПИРОНАФТОКСАЗИНОВ
В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2025 г. Ю. М. Селивантьев^{a, b}, Н. Ю. Спицын^a, А. Н. Морозов^a, В. С. Митянов^a,
А. В. Кутасевич^a, В. В. А. Новикова^a, О. А. Райтман^{a, b, *}

^a РХТУ им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

^b ИФХЭ РАН, Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

* e-mail: raitman.o.a@muctr.ru

Поступила в редакцию 27.11.2024 г.

После доработки 16.12.2024 г.

Принята к публикации 19.03.2025 г.

В настоящей работе представлены результаты квантово-химического моделирования и экспериментального изучения оптических свойств дифильных спиронафтоксазинов в органических растворителях. Впервые разработана предиктивная модель для расчета спектральных характеристик фотохромов данного класса. Показано, что учет многоконфигурационного взаимодействия методом CASSCF позволяет получать информацию о комплексной природе фотоиндуктированных электронных переходов в спиронафтоксазинах.

Ключевые слова: спиронафтоксазины, фотохромизм, метод TD-DFT, метод CASSCF, электронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044185625020054, EDN: KRATXH

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время фотохромные гетероциклические соединения используются в различных областях науки, промышленности, медицины, оздоровления и т.д. [1, 2]. Одним из важнейших классов таких соединений являются спиронафтоксазины (СНО), обладающие набором особых свойств, включающим способность к обратимым термо- и фотоиндуктированным структурным переходам, координационную активность, люминесценцию и т.п. [3–5]. Такие особенности обуславливают применение СНО в устройствах передачи и хранения информации [6–8], металлосенсорах [9], светочувствительных элементах [10]. Технологическая пригодность таких соединений основана на возможности их интегрирования в полимерные матрицы [11], мицеллы

[12] и наночастицы [13], липосомы [14, 15], жидкокристаллические системы [16], самоорганизованные монослои [17, 18] и т.п. Однако в свете тенденции последних десятилетий к миниатюризации устройств особо перспективным представляется формирование ультратонких пленок из спиронафтоксазинов методом Ленгмюра–Блоджетт, обеспечивающим организацию молекул в упорядоченные структуры без потери их функциональных характеристик. Для этого спироединения необходимо модифицировать протяженными алифатическими заместителями, что позволяет получать стабильные ленгмюровские монослои на поверхности водных субфаз, предорганизовывать их и переносить на твердую поверхность в заданном состоянии [19]. Однако такой синтез является трудоемким процессом, а получаемые в результате дифильные продукты могут терять

свои функциональные качества. В связи с этим в настоящее время актуальной задачей является прогнозирование физико-химических, фото-физических и оптических свойств СНО с учетом их структуры, сравнение модельных характеристик с экспериментальными данными и построение химико-информационных моделей, позволяющих предсказывать фотохромное поведение целого класса соединений.

Анализ литературы показал, что для моделирования оптических свойств сложных органических красителей различных классов в основном применяют два подхода: одноконфигурационный, использующий TD-DFT, и многоконфигурационный – на основе CASSCF [20–23]. Каждый из этих методов имеет как свои преимущества, так и недостатки. Например, предсказание спектрального положения основных полос поглощения органических красителей на основе TD-DFT не всегда является достаточно точным. Одним из способов решения данной проблемы является разработка новых линейных регрессий, устанавливающих взаимосвязь между расчетными и экспериментальными данными либо модификация уже существующих регрессий такого типа путем построения оптимальных комбинаций базисов, функционалов, а также моделей растворителей [24–26]. В силу того, что сопряженная π-система СНО сильно делокализована, большие ошибки в вычислениях связаны с недостаточным учетом статической электронной корреляции. Известно, что многоконфигурационные методы могут успешно решать эту проблему. Расчетные схемы, основанные на CASSCF, успешно применяются для изучения спироединений, например, так был определен механизм разрыва пиранового кольца при фотоиндуцированном переходе спиропира из бесцветного состояния в окрашенное [27, 28]. Тем не менее многоконфигурационный подход в моделировании оптических свойств спироединений не нашел широкого применения из-за высоких требований к вычислительным мощностям, а для спиронафтоказиновых производных такие работы вообще не проводились. В связи с этим настоящая работа посвящена разработке комбинированных методик расчета спектральных характеристик дифильных спирооксазинов, сравнению результатов теоретических расчетов с экспериментальными данными, а также построению новых предсказательных моделей для прогнозирования свойств фотохромов этого класса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифильные 3,3-диметил-1-гексадецил-1,3-дигидроспиро[индолин-2,3'-нафто[2,1-b][1,4]оксазин]-9'-ол (I), 1-гексадецил-3,3-диметилспиро[индолин-2,3'-нафто[2,1-b][1,4]оксазин] (II) 3,3,5-триметил-1-гексадецил-1,3-дигидроспиро[индолин-2,3'-нафто[2,1-b][1,4]оксазин]-9'-ол (III) и 5-(гексадецилокси)-1,3,3-триметилспиро[индолин-2,3'-нафто[2,1-b][1,4]оксазин]-9'-ол (IV) синтезировали по известным методикам [29, 30]. 1,3,3-триметилспиро[индолин-2,3'-нафто[2,1-b][1,4]оксазин] (V), (*Sigma-Aldrich M_r = 328 г/моль, чистота >99.9%*), использовали без дополнительной очистки. Электронные спектры поглощения растворов регистрировали с помощью оптоволоконного спектрофотометра “Avantes AvaSpec-2048-2” (Нидерланды) в интервале 200–900 нм при разрешающей способности 0.1 нм и двухканального спектрофотометра JASCO V-730 (Япония) в интервале 200–800 нм при разрешающей способности 0.3 нм.

Исследования фотохромных свойств проводили в растворах ацетонитрила (“осч”), метанола (“осч”), хлороформа (“осч”) и ацетона (“осч”) с концентрацией оптически активных соединений $1 \cdot 10^{-4}$ М в стандартных кварцевых кюветах (длина оптического пути — 1 см). Облучение ультрафиолетом с длиной волны 365 нм осуществляли с помощью УФ-светофиода, обеспечивающего сфокусированный поток света (выходная мощность — 1.7 мВт), в непосредственной близости от исследуемого раствора.

Оптимизацию геометрии всех структур проводили методом DFT с гибридным функционалом PBE0. В качестве базисного набора использовали “трипл-ξ” базис def2-TZVP [31], с приближением RIJCOSX [32] и дополнительным базисным набором def2/J [33]. Для учета дисперсионного взаимодействия использовали поправка на попарную дисперсию атомов D3BJ [34, 35]. Для всех полученных структур были выполнены расчеты матрицы Гессе для подтверждения равновесности полученных конформаций с аналогичным функционалом, базисным набором и остальными используемыми приближениями. Для учета влияния растворителя на энергию, структуру и электронное распределение использовали модель CPCM [36]. Учет конфигурационного взаимодействия осуществляли методом TD-DFT без аппроксимации TDA, с использованием гибридного функционала B3LYP на базисном наборе def2-TZVP.

Расчеты мультиконфигурационного взаимодействия проводили с использованием метода CASSCF/NEVPT2 на аналогичном базисном наборе. Все квантово-химические расчеты проведены с помощью программного пакета Orca 5.0.4 [37, 38].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спиронафтоксазины могут обратимо переходить из бесцветного закрытого состояния в окрашенную мероцианиновую форму (см. рис. 1). Особенностью такого перехода является его обратимость, обуславливающая фотохромизм соединений данного класса. Другой отличительной чертой спиронафтоксазинов являются высокие значения скоростей темновой релаксации – СНО переходят из окрашенной формы в бесцветную заметно быстрее других классов спиросоединений.

Спирооксазины, так же как и спиропираны [39], могут существовать как минимум в 10 различных конформациях: в 2 закрытых и 8 открытых формах (см. рис. 2). Конформации

закрытых спироформ различаются между собой по ориентации кислорода относительно неподеленной электронной пары (НЭП) азота индолиновой части молекулы (рис. 2а). В этом случае их можно разделить на цис- и транс-конформеры. В открытой форме две части молекулы могут менять свое расположение относительно друг друга путем вращения вокруг трех потенциальных двойных связей, образуя наборы транс-/цис-/форм. При обозначении конформаций отсчет цис-транс-конфигураций принято начинать от спироуглерода. На рис. 2б в качестве примера представлен переход между TTC- и CTC-конформациями спиронафтоксазина.

В работе [39] с помощью метода TD-DFT и использования шкалирующих коэффициентов показана возможность расчета оптических характеристик мероцианиновых форм дифильных спиропиранов. В органических растворителях для этих соединений наиболее энергетически устойчивыми являются конформации TTC и CTC, отвечающие за окраску мероцианинов. Отличие спиронафтоксазинов от пирановых аналогов заключается в наличии атома

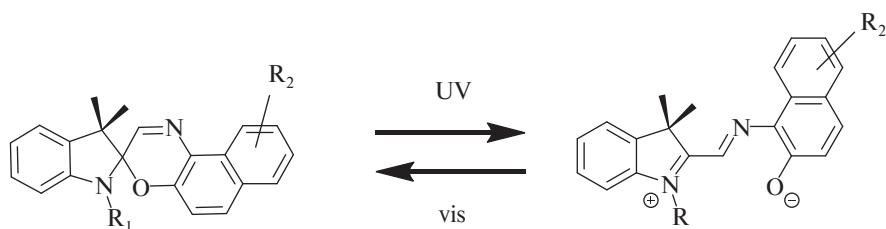


Рис. 1. Схема фотохромизма спиронафтоксазинов.

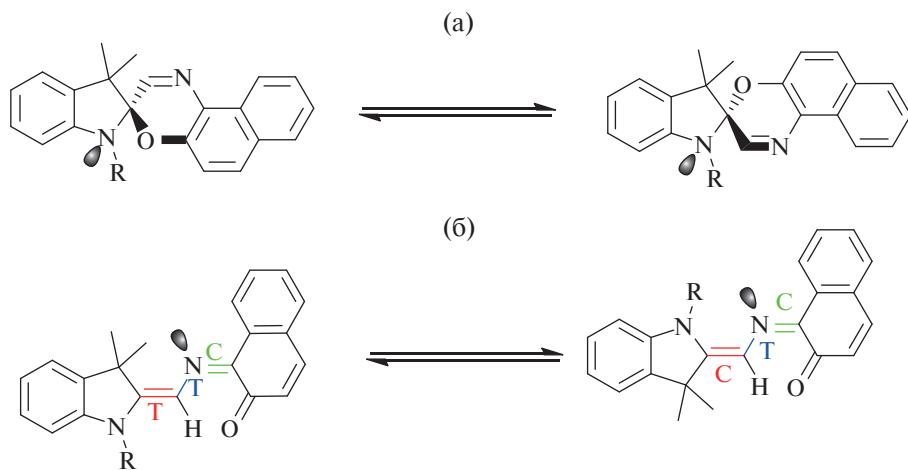


Рис. 2. Различные типы закрытых и открытых конформаций спиронафтоксазинов: а- закрытые цис- и транс-формы; б- переход между TTC- и CTC-конформациями мероцианиновой формы.

азота в хроменовой части молекулы, в связи с чем природа полосы поглощения, отвечающей за окраску, может сильно отличаться за счет наличия потенциальных $\pi-\pi$ -переходов. Таким образом, для построения предсказательных моделей, описывающих свойства этого класса фотохромов, необходима разработка новых корреляционных регрессий. Для моделирования энергий электронных переходов был выбран ряд дифильных спиронафтоксазинов, отличающихся наличием и положением заместителей в индолиновой и хроменовой частях молекулы, структуры которых представлены на рис. 3 (I–IV). Фотохром V на рис. 3 не является дифильным спиронафтоксазином и включен в выборку для контроля изменения оптических свойств при переходе от незамещенных соединений к длинноцепочечным.

Моделирование структурных параметров и относительной энергетической устойчивости проводили в газовой фазе, а также в средах 4 растворителей (ацетон, ацетонитрил, хлороформ и метанол) с использованием сольватационной модели CPCM. Для всех полученных структур проведены расчеты матриц Гессе, подтверждающие их равновесность. Рассчитанные относительные энергии Гиббса образования данных соединений в вакууме

и различных растворителях, а также расчетные полосы поглощения устойчивых конформаций мероцианинов сведены в табл. 1. В качестве точки отсчета для каждого набора данных принято значение энергии наиболее устойчивой конформации закрытой формы в транс-положении – Спиро_{trans}.

Рассчитанные значения энергий показывают, что все мероцианиновые формы в цис-конфигурации по второй двойной связи в мостиковой части молекулы являются крайне нестабильными, несмотря на то, что эти состояния находятся в локальном минимуме поверхности потенциальной энергии. Учитывая последовательность перехода одних форм в другие путем вращений вокруг двойных связей, структуры TCC и CCC, образующиеся в результате фотохимического разрыва связи Спиро–O, должны быть связующими формами между закрытыми и стабильными открытыми конформациями согласно схеме 1.

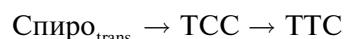
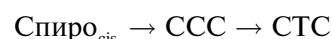


Схема 1. Переход спиронафтоксана из закрытой в открытую форму через связующие формы.

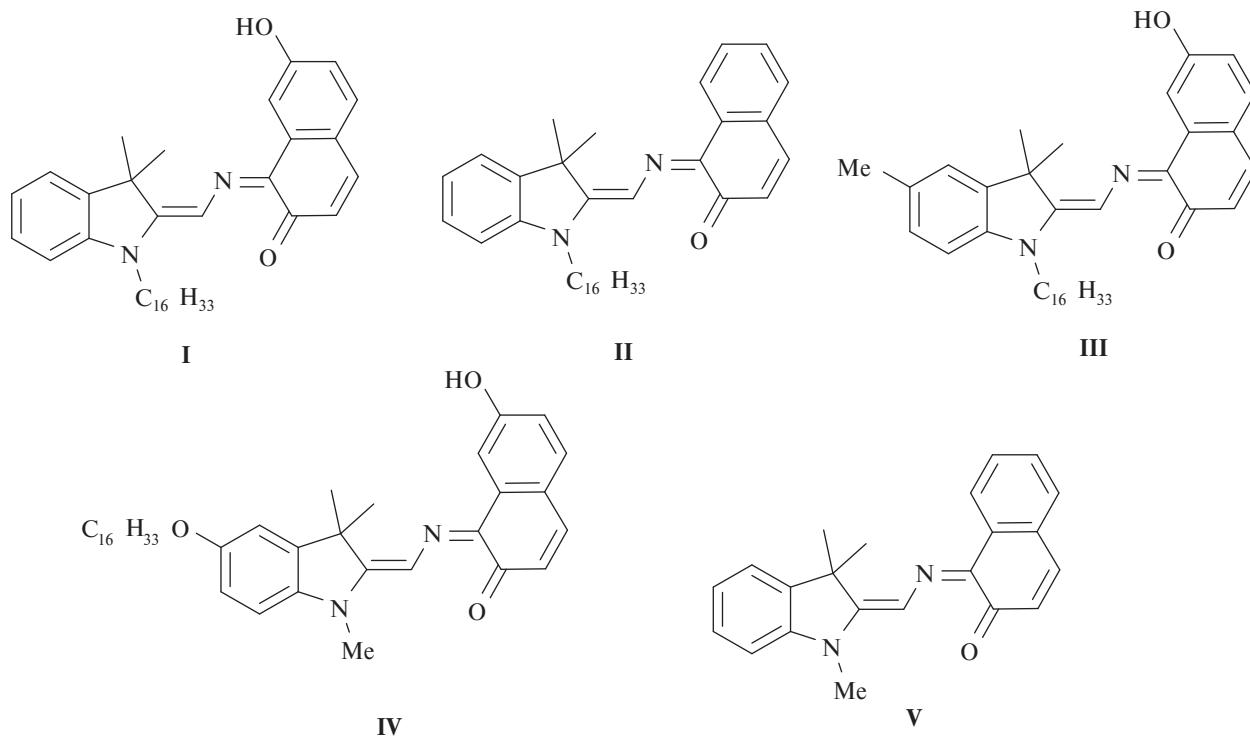


Рис. 3. Структуры дифильных спиронафтоксазинов.

Таблица 1. Энергетические параметры спиро- и мероцианиновых форм исследованных соединений, кДж/моль.
Длины волн расчетных электронных переходов для стабильных мероцианиновых форм, нм

| Форма | Соединение I | | | | | | | | | | |
|------------------------|--------------|------------|-----------|-------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|---------|--|
| | Вакуум | | | Ацетонитрил | | Ацетон | | Хлороформ | | Метанол | |
| | ΔE | ΔE | λ | ΔE | λ | ΔE | λ | ΔE | λ | | |
| CTC | 27.9 | 16.1 | 527/507 | 16.6 | 528/508 | 19.5 | 533/512 | 16.2 | 526/506 | | |
| CTT | 54.4 | 37.3 | 530/437 | 37.6 | 531/436 | 42.3 | 534/436 | 41.4 | 529/436 | | |
| TTC | 25.6 | 10.9 | 526/500 | 11.4 | 527/501 | 15.1 | 532/505 | 10.9 | 526/500 | | |
| TTT | 58.4 | 34 | 517/432 | 34.9 | 517/432 | 40.6 | 518/432 | 34.2 | 516/432 | | |
| Спиро _{cis} | 7.9 | 7.7 | — | 7.7 | — | 7.6 | — | 8.2 | — | | |
| Спиро _{trans} | 0 | 0 | — | 0 | — | 0 | — | 0 | — | | |
| CCC | 77.4 | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| CCT | 109.2 | 81.3 | — | 82.3 | — | 89.1 | — | 81.9 | — | | |
| TCC | 97.6 | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| TCT | 125.6 | 95 | — | 96.3 | — | 103.1 | — | 95.8 | — | | |
| Соединение II | | | | | | | | | | | |
| Форма | Вакуум | | | Ацетонитрил | | Ацетон | | Хлороформ | | Метанол | |
| | ΔE | ΔE | λ | ΔE | λ | ΔE | λ | ΔE | λ | | |
| CTC | 31.1 | 17 | 536/512 | 17.6 | 536/512 | 21 | 541/517 | 17.1 | 535/511 | | |
| CTT | 56.3 | 39.3 | 541/420 | 40.3 | 542/421 | 43.8 | 544/427 | 39.5 | 540/420 | | |
| TTC | 26.9 | 11.4 | 527/512 | 11.9 | 527/513 | 15.7 | 532/517 | 11.5 | 526/512 | | |
| TTT | 60.6 | 34.9 | 529/419 | 35.9 | 529/420 | 42.3 | 531/427 | 35.1 | 528/419 | | |
| Спиро _{cis} | 8 | 7.8 | — | 7.8 | — | 7.8 | — | 7.8 | — | | |
| Спиро _{trans} | 0 | 0 | — | 0 | — | 0 | — | 0 | — | | |
| CCC | 78.1 | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| CCT | 111.8 | 84.8 | — | 85.8 | — | 92.3 | — | 85 | — | | |
| TCC | 98.7 | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| TCT | 124 | 96.7 | — | 97.9 | — | 105.3 | — | 96.8 | — | | |
| Соединение III | | | | | | | | | | | |
| Форма | Вакуум | | | Ацетонитрил | | Ацетон | | Хлороформ | | Метанол | |
| | ΔE | ΔE | λ | ΔE | λ | ΔE | λ | ΔE | λ | | |
| CTC | 26.1 | 12.9 | 529/509 | 13.4 | 530/510 | 16.8 | 534/515 | 13 | 528/509 | | |
| CTT | 52.8 | 38.8 | 536/435 | 35.3 | 537/435 | 40 | 539/435 | 39 | 535/435 | | |
| TTC | 24.1 | 7.9 | 528/502 | 8.5 | 529/503 | 12.4 | 533/507 | 7.9 | 528/502 | | |

Таблица 1. Окончание

| | | | | | | | | | |
|------------------------|-------|------|---------|------|---------|-------|---------|------|---------|
| TTT | 56.9 | 31.8 | 522/431 | 32.7 | 523/431 | 38.6 | 524/431 | 31.9 | 521/431 |
| Спиро _{cis} | 8 | 8.3 | — | 8.3 | — | 8.1 | — | 8.2 | — |
| Спиро _{trans} | 0 | 0 | — | 0 | — | 0 | — | 0 | — |
| CCC | 75.5 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| CCT | 108 | 78.9 | — | 80.1 | — | 87.3 | — | 79.2 | — |
| TCC | 95.6 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| TCT | 125.3 | 92.6 | — | 94.1 | — | 102.1 | — | 92.9 | — |

Соединение IV

| Форма | Вакуум | | | Ацетонитрил | | Ацетон | | Хлороформ | | Метанол | |
|------------------------|--------|------|---------|-------------|---------|--------|---------|-----------|---------|---------|---|
| | ΔE | ΔE | λ | ΔE | λ | ΔE | λ | ΔE | λ | ΔE | λ |
| CTC | 31.1 | 13.1 | 540/506 | 13.8 | 540/507 | 18.3 | 543/513 | 13.1 | 539/506 | | |
| CTT | 59 | 36 | 551/439 | 37 | 551/439 | 43 | 552/441 | 36.2 | 550/439 | | |
| TTC | 23.1 | 6.1 | 533/510 | 6.7 | 533/511 | 10.9 | 534/518 | 6.2 | 532/510 | | |
| TTT | 59 | 32.4 | 542/435 | 33.6 | 542/435 | 40.5 | 541/437 | 32.6 | 541/435 | | |
| Спиро _{cis} | -0.8 | 7.5 | — | 7.4 | — | 6.8 | — | 7.5 | — | | |
| Спиро _{trans} | 0 | 0 | — | 0 | — | 0 | — | 0 | — | | |
| CCC | 67.2 | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| CCT | 102.9 | 71.2 | — | 72.4 | — | 80 | — | 71.4 | — | | |
| TCC | 92 | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| TCT | 124.1 | 91.2 | — | 92.7 | — | 100.8 | — | 91.4 | — | | |

Соединение V

| Форма | Вакуум | | | Ацетонитрил | | Ацетон | | Хлороформ | | Метанол | |
|------------------------|--------|---------|---------|-------------|---------|--------|---------|-----------|---------|---------|---|
| | ΔE | ΔE | λ | ΔE | λ | ΔE | λ | ΔE | λ | ΔE | λ |
| CTC | 36.3 | 21.6 | 532/508 | 22.2 | 533/509 | 25.7 | 538/513 | 21.7 | 531/507 | | |
| CTT | 62.9 | 45.7 | 537/424 | 46.5 | 537/425 | 48.6 | 539/431 | 45.8 | 536/424 | | |
| TTC | 28.9 | 13.4 | 523/514 | 13.9 | 524/514 | 17.7 | 530/518 | 13.4 | 523/513 | | |
| TTT | 62.1 | 37.5 | 527/420 | 38.5 | 527/421 | 44.7 | 528/428 | 37.7 | 526/421 | | |
| Спиро _{cis} | 5.5 | 5.7/532 | — | 5.7 | — | 5.6 | — | 5.7 | — | | |
| Спиро _{trans} | 0 | 0 | — | 0 | — | 0 | — | 0 | — | | |
| CCC | 71.7 | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| CCT | 107.7 | 79.1 | — | 80.2 | — | 87.1 | — | 79.3 | — | | |
| TCC | 98.2 | — | — | — | — | — | — | — | — | | |
| TCT | 122.9 | 97 | — | 98.1 | — | 104.9 | — | 97.1 | — | | |

Механизм перехода в промежуточное состояние можно описать с помощью процессов с участием возбужденных состояний. Известно, что раскрытие кольца в спиропиранах протекает через конические пересечения возбужденного и основного электронных состояний в момент растяжения $C_{\text{спиро}}-\text{O}$ -связи под действием ультрафиолетового света [27, 28]. Очевидно, природа фотохромного перехода спиронафтоксазинов из бесцветной в окрашенную форму должна быть такой же, как и у соединений спиропиранового ряда. С другой стороны, у спирооксазинов транс-конформации по третьей связи (ССТ и ТСТ) не принимают непосредственного участия в реакции раскрытия/закрытия оксазинового кольца и могут быть получены только из более стабильных мероцианиновых форм. Учитывая большую разницу в полной энергии таких конформаций по сравнению как с другими мероцианиновыми формами, так и со спироформами, можно сделать вывод, что такие структуры не существуют.

Другой отличительной чертой спиронафтоксазинов является то, что ССС- и ТСС-формы при сolvатации перестают быть равновесными — при расчете структуры, предварительно оптимизированной в вакууме и помещенной в растворитель, в матрице Гессе появляются отрицательные колебательные моды. Дальнейшая оптимизация с использованием сольватационных моделей показывает, что оксазиновое кольцо закрывается, а структура возвращается к состоянию Спиро_{cis}.

в случае оптимизации ССС-конформации либо к Спиро_{trans} в случае ТСС. Расчеты показывают, что в растворе мероцианиновая форма более стабильна, чем в газовой фазе. Более того, с увеличением полярности среды разность между энергиями открытой и закрытой форм уменьшается, поскольку дипольный момент мероцианина выше, чем у спироформы. Полярные растворители оказывают стабилизирующий эффект на окрашенное соединение. Действительно, анализ изменения спектров поглощения открытых форм спиронафтоксазинов в различных растворителях показал, что с увеличением полярности среды время темновой релаксации фотохромов увеличивается. На рис. 4 и в табл. 2 представлены экспериментальные данные о спектральных характеристиках мероцианиновых форм исследуемых соединений. Очевидно, что с увеличением полярности растворителя наблюдается незначительный гипсохромный сдвиг максимумов поглощения (см. рис. 4б), что свидетельствует о сложном характере электронных переходов в молекуле.

Ранее было показано, что при моделировании оптических параметров дифильных мероцианинов нет необходимости использовать модели с длинной алифатической цепью [39]. Действительно, расчеты, проведенные для соединений I—IV в конформации ТСС, показали, что при увеличении длины алкильного радикала больше чем на четыре атома углерода положение спектральной полосы не меняется.

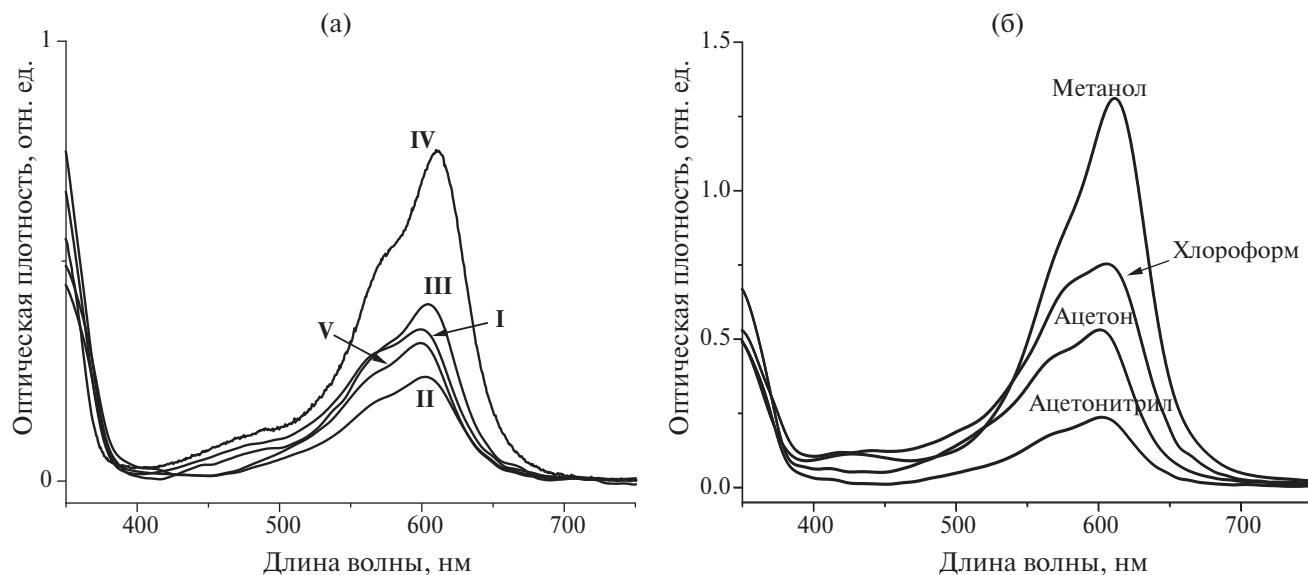


Рис. 4. Спектры соединений I–V в ацетонитриле (а), спектры дифильного незамещенного спиронафтоксазина II в различных растворителях (б).

Таблица 2. Положение полосы поглощения открытой мероцианиновой формы исследованных соединений. Соединение IV не растворимо в ацетоне и метаноле

| Соединение | Растворитель | | | |
|------------|--------------|--------|-----------|---------|
| | Ацетонитрил | Ацетон | Хлороформ | Метанол |
| I | 600 | 602 | 602 | 608 |
| II | 602 | 601 | 605 | 613 |
| III | 599 | 603 | 601 | 607 |
| IV | 611 | — | 619 | — |
| V | 599 | 597 | 603 | 608 |

Сравнение теоретических и экспериментальных данных показало, что лучшее соответствие наблюдается для более энергетически стабильных конформаций СТС и ТТС. Следует отметить, что расчеты методом TD-DFT показывают наличие двух вертикальных электронных переходов, формирующих основную полосу поглощения спиронафтоксазинов (см. рис. 5). Каждый из этих переходов состоит из двух компонент: $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$, первая из которых отвечает разрыванию двойной мостиковой связи, а вторая – переходу электрона с НЭП азота мостиковой части на разрывляющую π^* -орбиталь. Если соотношение компонент в полосах одинаково, то интенсивности линий сопоставимы. Чем больше вклад $n \rightarrow \pi^*$ -перехода в линию, тем меньше ее интенсивность, вплоть до запрета. Анализ экспериментальных данных показал наличие слабо выраженного сольватохромного эффекта (меньше 10 нм) у молекул

СНО, что не позволяет однозначно отнести электронный переход к какому-то одному типу. Данный переход имеет комплексный характер, что и подтверждается расчетами TD-DFT. Данные закономерности выполняются для всех растворителей, использованных при моделировании. Теоретические полосы, построенные путем уширения линейчатых переходов функциями Гаусса, а также экспериментальный спектр поглощения представлены на рис. 5. Орбитали, участвующие в указанных электронных переходах на примере соединения I в ацетонитриле в конформации ТТС, представлены на рис. 6.

Для корректировки положения красящей полосы была разработана шкалирующая регрессия на основе экспериментально полученных и расчетных данных. Так как для моделирования основной полосы поглощения открытого дифильного спиронафтоксазина нет необходимости детального изучения структуры и электронного строения всех возможных конформаций, вполне достаточным является моделирование только одной геометрии и подбор эмпирических параметров для нее. В силу того, что для всех соединений во всех растворителях форма ТТС является наиболее устойчивой, а энергии ее вертикальных электронных переходов, рассчитанные с помощью TD-DFT, больше всего соответствуют экспериментальным данным, регрессию рассчитывали именно для этой структуры. Полученное уравнение имеет вид

$$y = -2.13267 + 1.18213x_1 + 0.29782x_2 + 6.83305 \cdot 10^{-4}\varepsilon + 0.486n,$$

где x_1 – расчетная энергия электронного перехода с большей длиной волны (эВ), x_2 – энергия перехода с меньшей длиной волны (эВ), ε – диэлектрическая проницаемость среды, n – показатель преломления среды, y – скорректированное расчетное положение максимума полосы

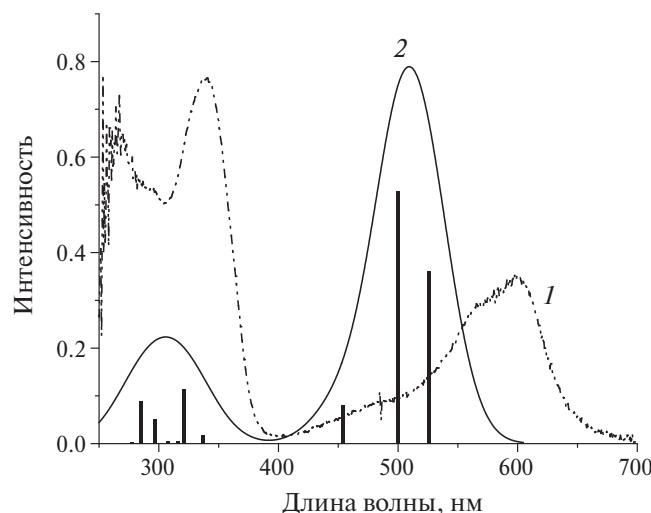


Рис. 5. Экспериментальный (1) и расчетный (2) спектр соединения I в конформации ТТС с указанием электронных переходов (вертикальные линии). Растворитель – ацетонитрил.

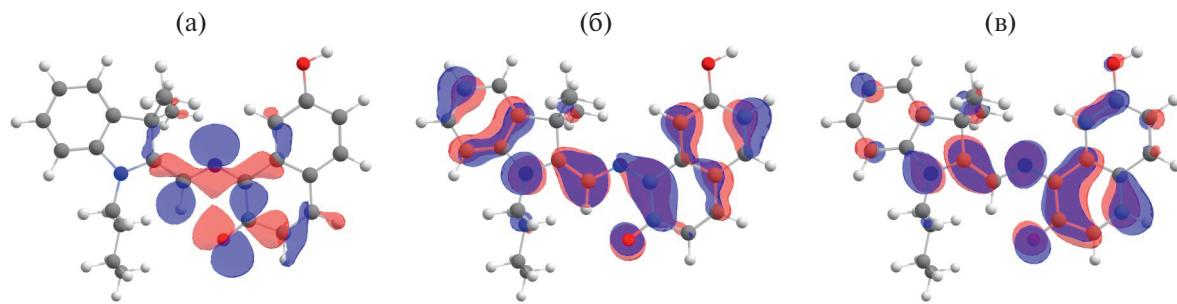


Рис. 6. Орбитали, участвующие в электронных переходах основной полосы открытых спиронафтооксазинов: а – p -орбиталь (НЭП атома азота); б – π -связывающая орбиталь; в – π^* -разрыхляющая орбиталь.

поглощения дифильного спиронафтооксазина (эВ). Полученные данные сведены в табл. 3. Наибольшее отклонение рассчитанных длин волн от экспериментально найденных составляет 9 нм, а среднее – 4 нм. Очевидно, что данный подход позволяет предсказывать оптические свойства различных производных дифильных спиронафтооксазинов с удовлетворительной точностью.

В связи с тем, что степень релевантности расчетов с помощью метода DFT недостаточна при введении заместителей, значительно различающихся по природе, было предложено использование многоконфигурационного метода CASSCF, лучше отражающего электронное распределение внутри молекулы. При построении активного пространства необходимо учитывать все электроны сопряженной π -системы, а также неподеленную электронную пару атома азота. В случае спиронафтооксазинов это означает, что пространство должно включать как минимум 11 связывающих и 10 разрыхляющих орбиталей, а расчет нужно проводить для нескольких электронных состояний. Как правило, в качестве стартовых используют орбитали, полученные методами без учета электронной корреляции, например натуральные орбитали, рассчитанные методом HF/MP2. Следует отметить, что в данной связке HF/MP2 учитывается влияние динамической электронной корреляции на энергию системы, но сами по себе

молекулярные орбитали (МО) получаются нескоррелированными. Орбитали, полученные таким способом, сильно делокализованы, а выделить из них наиболее значимые для электронных переходов пары МО не представляется возможным. Вследствие этого расчеты оптических характеристик требуют учета пространства огромного размера и использования сверхресурсных вычислительных мощностей.

В связи с этим для частичного учета динамической корреляции в качестве стартовых орбиталей были выбраны МО, полученные самосогласованием с помощью гибридных DFT-функционалов. Более того, в пространство были включены только те орбитали, которые участвуют в переходах, полученных методом TD-DFT, для чего был проведен расчет первых 10 электронных переходов с помощью TD-DFT/B3LYP/def2-TZVP. Затем была реализована стратегия последовательного увеличения количества состояний и добавления в активное пространство орбиталей, доминирующих в электронных переходах на более низком уровне теории TD-DFT. Для конформаций TTT и CTT результаты CASSCF/NEVPT2 оказались недостаточно релевантными, как и данные, полученные методом TD-DFT без применения шкалирующих регрессий. В то же время для конформаций CTC и TTC рассчитанные электронные спектры

Таблица 3. Расчетные полосы поглощения дифильных спиронафтооксазинов

| Соединение | Растворитель | | | |
|------------|--------------|--------|-----------|---------|
| | Ацетонитрил | Ацетон | Хлороформ | Метанол |
| I | 599 | 602 | 601 | 602 |
| II | 605 | 607 | 606 | 607 |
| III | 603 | 606 | 604 | 606 |
| IV | 614 | 616 | 610 | 615 |
| V | 600 | 603 | 603 | 603 |

совпали с экспериментальными. При моделировании оптических свойств необходимым является включение 4 электронных состояний: S_0 , S_1 , S_2 , и S_3 . Длины волн остальных электронных переходов лежат в ультрафиолетовой области и не вносят вклад в хромофорные свойства спиронафтоксазинов. Для оптимизации состояний

использовали первые три занятые орбитали и низшую свободную орбиталь. Результаты расчетов CASSCF показывают, что основная оптическая полоса представляет собой исключительно $\pi-\pi^*$ -переход двойной связи $N = Ar$ (рис. 7б и 7в) на длине волны 595 нм (рис. 7а). Переход $n-\pi^*$, показанный на рис. 7г, на длине волны

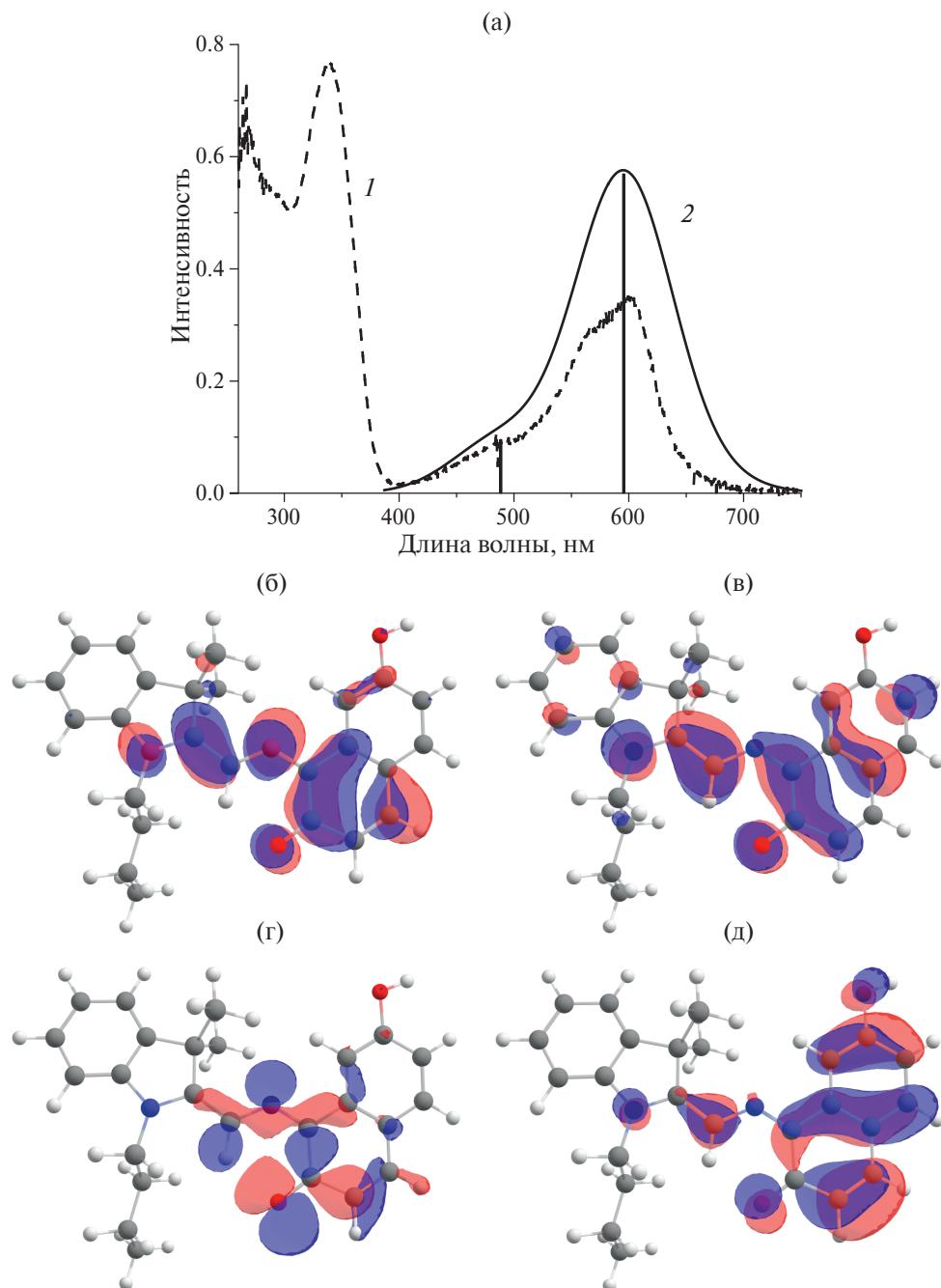


Рис. 7. а – Экспериментальный (1) и расчетный (2) спектры соединения I в конформации TTС с указанием электронных переходов (вертикальные линии); растворитель – ацетонитрил; б – π^* -орбиталь, участвующая во всех переходах; в – связывающая орбиталь основного $\pi-\pi^*$ -перехода; г – несвязывающая орбиталь $n-\pi^*$ -перехода; д – связывающая орбиталь дополнительного $\pi-\pi^*$ -перехода с переносом заряда.

676 нм, в отличие от рассчитанного с помощью TD-DFT, имеет малую интенсивность и фактически запрещен для всех соединений в любых растворителях. Кроме того, на длине волны 488 нм проявляется $\pi-\pi^*$ -переход средней интенсивности, при котором занятой орбитальной является MO нафтоказинового фрагмента, что позволяет идентифицировать такой переход как полосу переноса заряда (см. рис. 7д).

Очевидно, что метод CASSCF/NEVPT2 дает корректное представление об электронном строении спиронафтоказинов и электронных переходах в них, и, таким образом, удовлетворительно предсказывает как форму оптического спектра, так и положение полос поглощения. Разница между расчетными и экспериментальными значениями длин волн поглощения спиронафтоказинов I–V в различных растворителях показана на рис. 8.

Таким образом, предложенный подход позволяет использовать метод CASSCF/NEVPT2 для моделирования оптических спектров поглощения спиронафтоказинов, обеспечивая удовлетворительное соответствие с экспериментальными данными без использования дополнительных эмпирических параметров, и может быть реализован для любых производных спиронафтоказинов с широким набором заместителей в различных положениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые для дифильных спиронафтоказинов проведено квантово-химическое моделирование спектральных свойств с помощью методов TD-DFT и CASSCF. Обнаружено, что в органических растворителях запрещено существование форм, в которых

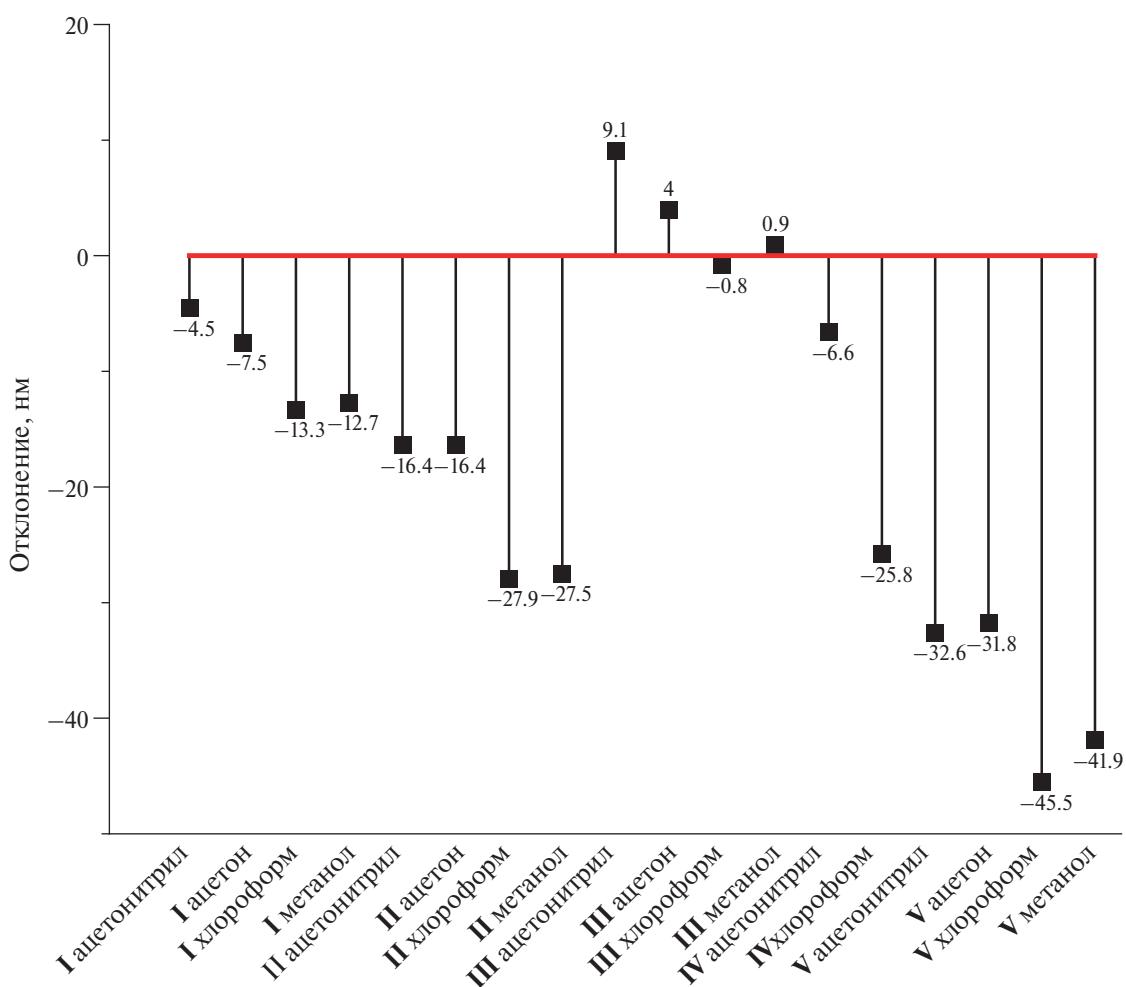


Рис. 8. Отклонение расчетных длин волн поглощения от экспериментальных для соединений I–V в различных растворителях.

неподеленная пара атома азота и метиновый водород находятся в цис-конформации. Установлен комплексный характер электронных переходов в видимой области спектра СНО. С помощью метода TD-DFT разработаны новые шкалирующие регрессии, позволяющие с высокой точностью предсказывать оптические характеристики спиронафтоксазинов, содержащих различные заместители. Показана принципиальная возможность использования многоконфигурационного метода CASSCF без учета эмпирических данных для удовлетворительного моделирования оптических спектров любых производных фотохромов этого класса. Оптимальное сочетание квантово-химических методов расчета спектральных характеристик позволяет разрабатывать новые предсказательные модели для прогнозирования свойств светочувствительных органических соединений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM-2023-0003).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cusido J., Deniz E., Raymo F.M.* // European J. Org. Chem. 2009. V. 2009. № 13. P. 2031.
2. *Zhang J., Zou Q., Tian H.* // Advanced Materials. 2013. V. 25. № 3. P. 378.
3. *Berkovic G., Krongauz V., Weiss V.* // Chem. Rev. 2000. V. 100, № 5. P. 1741–1754.
4. *Minkin V.I.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 5. P. 2751.
5. *Minkin V.I.* // Molecular Switches. V. 1 / Eds B.L. Feiringa, W.R. Browne. Wiley, 2011. P. 37.
6. *Jeong Y.J. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. № 23. P. 5398.
7. *Suzuki M.-A. et al.* // Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals. 1994. V. 246. № 1. P. 389.
8. *Frolova L.A. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 44. P. 11675.
9. *Minkovska S. et al.* // ACS Omega. 2024. V. 9. № 4. P. 4144.
10. *Xia H., Xie K., Zou G.* // Molecules. 2017. V. 22. № 12. 2236.
11. *Klajn R.* // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 1. P. 148.
12. *Min Y. et al.* // Polym. Chem. 2023. V. 14. № 7. P. 888.
13. *Klajn R., Stoddart J.F., Grzybowski B.A.* // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. № 6. P. 2203.
14. *Zhang D. et al.* // Soft. Matter. 2019. V. 15. № 18. P. 3740.
15. *Jonsson F. et al.* // Langmuir. 2013. V. 29. № 7. P. 2099.
16. *Malinčík J. et al.* // J. Mol. Liq. 2022. V. 346. 117842.
17. *Ivashchenko O. et al.* // Langmuir. 2013. V. 29. № 13. P. 4290.
18. *Garling T. et al.* // Journal of Physics Condensed Matter. Institute of Physics Publishing. 2017. V. 29. № 41. 414002.
19. *Tachibana H., Yamanaka Y., Matsumoto M.* // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. № 4. P. 938.
20. *Laurent A.D., Adamo C., Jacquemin D.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. № 28. P. 14334.
21. *Rostovtseva I.A. et al.* // J. Mol. Struct. 2017. V. 1145. P. 55.
22. *Liu X. et al.* // Struct. Chem. 2022. V. 33. № 4. P. 1355.
23. *Chernyshev A.V. et al.* // Dyes and Pigments. 2014. V. 111. P. 108.
24. *Finnelly J.J., Koch R.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 1. P. 474–480.
25. *Fabian J.* // Dyes and Pigments. 2010. V. 84. № 1. P. 36.
26. *Guillaume M., Champagne B., Zutterman F.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. № 48. P. 13007.
27. *Liu F., Morokuma K.* // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 29. P. 10693.
28. *Liu F. et al.* // J. Chem. Theory Comput. 2013. V. 9. № 10. P. 4462.
29. *Khairutdinov R.F. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 49. P. 12707.
30. *Voloshin N.A. et al.* // Russian Chemical Bulletin. 2003. V. 52. № 5. P. 1172.
31. *Weigend F., Ahlrichs R.* // Physical Chemistry Chemical Physics. 2005. V. 7. № 18. 3297.
32. *Neese F. et al.* // Chem. Phys. 2009. V. 356. № 1–3. P. 98.
33. *Grimme S. et al.* // J. Chem. Phys. 2021. V. 154. № 6. 064103.
34. *Grimme S. et al.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. № 15. 154104.
35. *Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L.* // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. № 7. P. 1456.
36. *Barone V., Cossi M.* // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 11. P. 1995.
37. *Neese F.* // WIREs Computational Molecular Science. 2012. V. 2. № 1. P. 73.
38. *Neese F.* // WIREs Computational Molecular Science. 2018. V. 8. № 1. e1327.
39. *Selivanov Yu. M. et al.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2024. V. 60. № 1. P. 110.