Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи AL.

Селивантьев Юрий Михайлович

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ДИФИЛЬНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СПИРОСОЕДИНЕНИЙ И ИМИДАЗОЛОВ

Специальность 1.4.4 Физическя химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: кандидат химических наук Райтман Олег Аркадьевич

Москва - 2025

### Оглавление

Введение	4
1 Литературный обзор	11
1.1 Фотохромные спиросоединения	11
1.1.1 Строение и свойства спиросоединений. Фотохромизм	13
1.1.2 Сольватохромные, ацидохромные, хемосенсорные и фотофизические свойства спиросоединений	18
1.1.3 Применение спиросоединений.	23
1.1.4 Дифильные спиросоединения	27
1.2 Применение расчетных методов квантовой химии для изучения свойств химических соединений	30
1.2.1 Общий обзор расчетных методов	30
1.2.2 Квантово–химические аспекты строения и свойств спиросоединений	43
1.3 Имидазолы.	49
1.3.1 Свойства и и методы синтеза имидазолов и их производных.	49
1.3.2 N-оксиды имидазолов. Получение и реакционная способност	ъ 53
1.4 ВЫВОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ	57
2. Экспериментальная часть	59
3 Обсуждение результатов	63
3.1 Дифильные спиропираны.	63
3.1.1. Моделирование структурных, энергетических и оптических свойств 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитроспиро[хромен-2,2'- индолина]	64
3.1.2 Отрицательные спиропираны	74
3.1.3 Корреляции между экспериментальными и расчетными полосами поглощения дифильных спиропиранов	81
3.2 Моделирование структурных, энергетических и оптических свойств дифильных спиронафтоксазинов	83
3.3 Квантово-химический анализ реакций n-оксидов 2-незамещенни имидазолов с электронодефицитными олефинами	ых 98

3.3.1 Реакция 1,4,5-триметил-1Н-имидазол-3-оксида с 2-(4-	
метоксибензилиден)-малононитрилом и этил-(Е)-2-циано-3-(4-	
метоксифенил)акрилатом	102
3.3.2 Механизм нуклеофильного присоединения по Михаэлю	114
ЗАКЛЮЧЕНИЯ И ВЫВОДЫ	119
Список литературы	121

### Введение

#### Актуальность темы и степень ее разработанности

В настоящее время органические гетероциклические соединения находят широкое применение в различных областях науки, промышленности, медицины, здравоохранения [1]. Одними из важнейших классов гетероциклов являются спиросоединения и производные имидазолов, повышенный интерес к которым обусловлен их широким применением в качестве рабочих элементов фотопереключателей [2], оптических логических устройств [3], систем хранения данных [4], оптоэлектронных преобразователей [5], а также [6] основных компонентов противоопухолевых препаратов И антикоррозионных агентов [7]. В то же время в свете тенденций современной индустрии к миниатюризации устройств и использованию ультратонких покрытий к новым синтезируемым соединениям предъявляются достаточно жесткие требования, такие как способность организовываться В упорядоченные структуры, сохранение функциональных характеристик отдельных молекул, проявление заданных свойств в создаваемых материалах.

Одним из способов формирования ультратонких упорядоченных молекулярных ансамблей на твердых подложках является техника Ленгмюра-Блоджетт [8–18], позволяющая получать на различных поверхностях моно- и полимолекулярные слои, обладающие заданными характеристиками, а также высокой механической и термической стабильностью. Функционализация гетероциклических молекул длинными алифатическими цепями позволяет получать на их основе стабильные монослои Ленгмюра, которые могут быть предорганизованы и перенесены на твердые подложки [19]. Однако, зачастую модификации соединений при этих различными заместителями функциональные характеристики молекул могут пассивироваться ИЛИ ухудшаться. В связи с этим актуальными задачами в настоящее время являются прогнозирование поведения гетероциклических молекул с учетом их структуры, сравнение рассчитанных характеристик с экспериментально полученными данными и построение хемоинформационных моделей, позволяющих предсказывать физико-химические, фотофизические, оптические свойства и реакционную способность синтезируемых соединений.

Наиболее перспективные способы предсказания влияния заместителей на свойства органических соединений основаны на применении методов квантовой химии. В литературе имеются сведения об использовании различных вычислительных методов для моделирования оптических свойств сложных органических красителей различных классов [20–24]. Одним из распространённых подходов является применение такого инструментария, как время-зависящая теория функционала плотности (TD-DFT) [20–24]. Известно, однако, что предсказание спектрального положения основной полосы поглощения органических красителей с помощью данного метода не всегда релевантно. Одним из способов решения данной проблемы является разработка новых регрессий линейного соответствия между расчётными и экспериментальными данными, либо модификация уже существующих регрессий такого типа путем построения оптимальных комбинаций базисов, функционалов, а также моделей растворителей [25–27]. В то же время, примеры квантово-химического моделирования спектральных и физикохимических свойств дифильных спиропиранов представлены в литературе в незначительном количестве [27-30], а для дифильных спирооксазинов такие сведения практически отсутствуют. В связи с вышесказанным, одной из целей настоящего исследования является разработка комбинированных методик расчета спектральных характеристик для дифильных спиросоединений, оценка влияния длины алифатической цепи в молекуле фотохрома на его оптические свойства, сравнение полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными, а также построение новых моделей для предсказания свойств соединений этого класса.

Другой важной проблемой, решению которой посвящена настоящая работа, является изучение реакционной способности *N*-оксидов имидазолов[31–38]. Теоретическое описание путей и механизмов реакции

5

этих гетероциклов является актуальной задачей современной органической химии[39–44] в связи с их широким применением в медицине, агрономии, ветеринарии, животноводстве, синтезе различных красителей [45,46]. Одним из методов исследования реакционной способности *N*-оксидов имидазолов моделирование механизмов их реакций, является В том числе С использованием квантово-химических расчетов [47-49]. Такой подход имеет ряд преимуществ: он позволяет детально изучить особенности структуры таких гетероциклов и роль заместителей, определяющих их химическое поведение, кроме того, он может быть использован для предсказания возможных переходных состояний и промежуточных продуктов.

В связи с этим цели диссертационного исследования заключались в разработке предсказательных моделей для прогнозирования оптических, термодинамических, структурных свойств и реакционной способности спиро и имидазольных гетероциклов, теоретическом изучении пространственного и электронного строения дифильных спироциклических фотохромов, а также путей реакции N–оксидов имидазолов с электронодифицинтыми олефинами.

Для достижения поставленных целей были решены следующие задачи:

 – сравнительное исследование влияния длинных алифатических цепей на энергетические, структурные и оптические параметры дифильных спиросоединений

 применение методов TD-DFT и CASSCF для моделирования спектральных свойств дифильных спиросоединений и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными

 построение шкалирующих регрессий для расчетных спектральных характеристик дифильных спиросоединений

 моделирование пространственного и электронного строения N-оксидов имидазолов, а также путей реакции этих гетероциклов с электронодефицитными олефинами в зависимости от природы заместителя

Научная новизна: впервые были смоделированы оптические и термодинамические свойства дифильных спиросоединений в закрытом и

открытом состояниях, рассмотрено влияние длинных алифатических цепей на их структуру и электронное строение. Рассчитаны энергетические уровни различных конформаций этих фотохромов, определена относительная устойчивость ИХ циклических И мероцианиновых форм, показана принципиальная возможность теоретического обоснования отрицательного фотохромизма у некоторых спиропиранов. Выявлены корелляции между расчетными и экспериментальными данными, на основании которых регрессии, предложены шкалирующие позволяющие предсказывать оптические свойства новых дифильных спиросоединений. Впервые дано квантово-химическое обоснование избирательной реакционной способности N-оксидов имидазолов с электронодефицитными олефинами. Методами квантовой химии полностью просчитаны возможные пути реакции с учетом различных комбинаций двух типов электроноакцепторных заместителей – нитрилов и кетонов. На основании проведенных расчетов дано объяснение избирательности механизма в зависимости от заместителей.

Теоретическая и практическая значимость работы. Одним из наиболее перспективных способов перевода растворенных фотохромных соединений в двумерное упорядоченное состояние с сохранением их функциональных характеристик является метод монослоев Ленгмюра в сочетании с техникой Ленгмюра-Блоджетт. Однако известно, что для формирования истинных монослоев на границе раздела воздух/вода необходимо введение в фоточувствительные молекулы длинноцепочечных алкильных радикалов, часто приводящее к ухудшению или потере их С оптических свойств. другой стороны, введение различных электроннодонорных или электронноакцепторных заместителей В хроменовую или индолиновую часть спиропиранов позволяет регулировать их оптические и энергетические свойства, что открывает широкие возможности практического использования этих соединений в устройствах молекулярной фотовольтаики и электроники. В то же время синтез таких сложных молекул является дорогостоящим, трудоемким и времязатратным процессом,

7

вследствие чего перспективными представляются способы предсказания спектральных свойств и электронной структуры спиросоединений. Эти методы позволяют теоретически оценить функциональные характеристики большого количества гетероциклических молекул, а сравнение рассчитанных значений с литературными и экспериментальными данными обеспечивает построение корреляционных зависимостей для квантово-химических моделей, в результате чего можно обосновать синтез фотохромов с оптимальными параметрами.

Высокая биологическая активность имидазольного кольца и его важная роль в различных биохимических процессах обуславливает беспрецедентную актуальность синтеза производных имидазола. Однако, несмотря на обширный экспериментальный опыт по получению соединений этого класса из N-оксидов, квантово–химические исследования таких реакций ранее не проводились. Установление механизмов реакции N-оксидов с олефинами позволит объяснять закономерности протекания процессов синтеза и предсказывать возможность получения тех или иных продуктов.

Методология и методы исследования. Оптимизацию структурных параметров проводили с помощью комплексных DFT методов PBE0 на базисном наборе def2–TZVP и  $R^2$ SCAN-3с на базисном наборе def2-mTZVPP. Расчёт вертикальных электронных переходов осуществляли методом TD-DFT без аппроксимации TDA, с учетом сольватационной модели СРСМ. Расчет энергии молекулярных орбиталей проводили мультиконфигурационным методом CASSCF/NEVPT2 на базисном наборе def2–TZVP с учетом всех  $\pi$ – орбиталей для конечных систем. Оптимизацию пути минимальной энергии и поиск седловых точек осуществляли с помощью метода NEB (Nudged Elastic Band). Bce квантово-химические расчеты проведены с помощью программного пакета Orca 5.0.4. Для расчета электростатического потенциала использовали программный пакет Multwfn 3.8 [50,51]. Анализ CLPO осуществляли на основе программного пакета JANPA 2.0.1 [52,53]. Запись электронных спектров поглощения растворов в диапазоне длин волн 200 – 800

8

нм осуществляли с помощью спектрофотометра JASCO V–730 (Япония) и оптоволоконного спектрофотометра «Avantes AvaSpec-2048-2» (Нидерланды).

#### Положения, выносимые на защиту.

 Особенности применения DFT, TD-DFT и CASSCF для расчета электронных переходов дифильных спиросоединений и энергетических барьеров реакций N–оксидов с олефинами.

 Закономерности влияния заместителей и окружающей среды на оптические свойства дифильных спиропиранов и спиронафтоксазинов

 Предсказательные модели для прогнозирования оптических характеристик органических фотохромов и сольватохромов при условии использования шкалирующих регрессий.

 Обоснование селективности механизма реакции синтеза производных имидазолов в зависимости от модификации олефинов различными функциональными группами.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечивалась за сертифицированного оборудования счет использования научного И применения современных квантово-химических И физико-химических методов исследования, позволяющих провести независимую И многостороннюю оценку исследуемых объектов и явлений. Полученные данные воспроизводимы и сопоставимы с литературными источниками.

Связь работы с плановыми исследованиями. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках гранта FSSM-2023-0003.

Апробация работы. Основные результаты исследования представлены на VII Международной конференции "Супрамолекулярные системы на поверхности раздела" (Туапсе, 2021), XXXV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2021), IX Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, 2022), VIII Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, 2023), XXXVII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2023), X Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, 2024), XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2024" (Санкт-Петербург, 2024).

#### Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, 3 глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 153 страницы, включая 56 рисунков и 9 таблиц. Список литературы содержит 255 наименований.

#### 1 Литературный обзор

#### 1.1 Фотохромные спиросоединения

В последние десятилетия к разработке органических молекулярных устройств приковано особое внимание в связи с тем, что они обладают высокой производительностью, малыми размерами, весом И энергопотреблением, гибкостью, экологичностью и низкой себестоимостью [54,55]. Значительное место среди материалов, используемых в молекулярной занимают органические фотохромы, имеющие электронике. большие перспективы применения в оптических системах регистрации информации, в самопроявляющейся фотографии, молекулярных переключателях, хемосенсорах, фильтрах и линзах переменной оптической плотности, в системах аккумуляции солнечной энергии, светоизлучающих устройствах и др. [56]. В таких системах циклическое изменение цвета, площади, объема, управление фазовыми переходами вязкостью, смачиваемостью, И практически проницаемостью И многими другими важными характеристиками осуществляется с помощью света [57]. Материалы на основе спиропиранов и спирооксазинов являются представителями именно таких систем. Большое разнообразие областей применения фотохромных спиропиранов, спиропираниндолинов, спирооксазинов и их производных основано на обратимом изменении цвета, а также фотофизических, фотоэлектрических и химических свойств этих соединений [56,58]. Изучение фотостимулированных превращений спиросоединений вызывает особый интерес в связи с их исключительной фотохимической устойчивостью, существенно превышающей эту характеристику у других фотохромных соединений [58–60]. До сих пор в большинстве случаев исследования таких систем проводили в растворенном состоянии [61–64]. Однако в этих условиях открытый мероцианиновый изомер является термически нестабильным уже при комнатной температуре: после фотоокрашивания исходного соединения молекулы мероцианина в результате темнового перехода возвращаются к более термодинамически стабильной закрытой форме, причем этот процесс

занимает секунды или минуты при комнатной температуре [60]. Для того, чтобы сместить равновесие в сторону термодинамически менее стабильной открытой формы используют различные подходы. В частности, изменяют полярность окружающей среды или химически модифицируют молекулы, вводя группы, пространственно затрудняющие превращения [58]. В то же время, для решения практических задач необходима иммобилизация светопреобразующих структур на твердых подложках. В настоящее время предлагается несколько путей получения таких систем с сохранением функциональных характеристик: введение фоточувствительных соединений в полимерные матрицы [65], самоорганизованные монослои [66], жидкокристаллические матрицы [67], пленки, формируемые из растворов [68], или получаемые вакуумным распылением [69], мицеллы [70], наночастицы [71], липосомы [72,73] и т.п. В ряду этих подходов особое значение имеют пленочные системы, причем для проведения фундаментальных исследований И решения практических задач необходимо, чтобы обратимое фотопереключение осуществлялось в некотором молекулярном ансамбле заданной толщины и архитектуры. К сожалению, наиболее широко распространенные толстопленочные полимерные системы не удовлетворяют этим требованиям и, что особенно важно, не могут быть использованы для создания наноразмерных устройств. Очевидно, что указанным условиям удовлетворяют ультратонкие пленки, формируемые с помощью техники Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ). Строго задаваемая структура и пониженная размерность пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ) создают особые условия для фотореакций и, кроме того, позволяют зафиксировать в структуре минимальные изменения, вызываемые фотопереключениями. Вместе с тем, следует отметить, что если некоторые аспекты поведения дифильных спиропиранов в монослоях и ПЛБ в литературе освещались [74–77], то ЛБпленкам спирооксазинов, более стабильных в отношении химической деградации, посвящено только несколько работ, в основном, описывающих изменение структуры монослоев в процессе сжатия [78].

#### 1.1.1 Строение и свойства спиросоединений. Фотохромизм

представляют собой производные 2Н-пирана Спиропираны С замещенным атомом водорода во втором положении. Замещающая группа представляет собой циклический фрагмент, соединенный с пирановой частью атомом спироуглерода. Второе кольцо, как правило, также представляет собой гетероцикл, чаще всего - производные индола. Отличие спирооксазинов от пирановых аналогов заключается в наличии атома азота в хроменовой части Таким молекулы [79]. образом, спиросоединения состоят ИЗ двух гетероциклических, почти плоских фрагментов, расположенных взаимоперпендикулярно и связанных тетраэдрическим спироуглеродом, который предотвращает конъюгацию между ДВУМЯ π-электронными системами [80,81]. Вследствие отсутствия сопряжения между двумя частями, спиросоединения практически бесцветны в закрытом состоянии, поскольку самый низкоэнергетический электронный переход молекулы происходит в ближней УФ области. Когда эти бесцветные соединения облучают ультрафиолетовым светом, обратимо могут переходить ОНИ В мероцианиновую форму (рисунок 1.1.1). Фототрансформация этих молекул обусловлена разрывом связи Сспиро-О под действием УФ-излучения и последующим вращением вокруг мостиковых С-С связей.



Рисунок 1.1.1 - Фототрансформация молекулярной структуры спиропирана при облучении светом

Мероцианин (MC) представляет собой открытую структуру, которая интенсивно поглощает в видимой области. Происходит это благодаря тому, что в мероцианинвой форме спиросоединения имеют планарную конфигурацию, а такая геометрия позволяет двум ароматическим π-системам молекулы вступать в сопряжение. В результате образуется большая сопряженная π-система, придающая окраску фотовозбужденным фотохромам.

13

Открытая и закрытая формы могут сосуществовать в равновесии, но без внешнего воздействия равновесие в большинстве случаев смещается в сторону замкнутой формы. В этом случае мероцианин возвращается к более стабильному спироизомеру самопроизвольно (темновая релаксация) или в результате поглощения видимого света. При непрерывном УФ-облучении устанавливается новое равновесие, в котором преобладают МС-изомеры, поэтому система приобретает окраску. Равновесие между спиро-формой и мероцианином, а также их спектрально-кинетические свойства, напрямую зависят от наличия заместителей как в хроменовой, так и в индолиновой частях молекулы, включенных в общую систему сопряжения.

Реакция размыкания кольца может быть представлена либо как гетеролитический разрыв связи С-О (рисунок 1.1.2, 5), либо как 6лэлектроциклическое кольца (рисунок 1.1.2, 6) [60]. размыкание Образовавшийся открытый цисоидный промежуточный продукт испытывает стерическое напряжение, так как две половины молекулы все еще ортогональны друг другу, и посредством структурных перестроек быстро превращается В плоский мероцианиновый изомер (рисунок 1.1.3), существующий в цвиттерионной (рисунок 1.1.2, 7) или хиноидной (рисунок 1.1.2, 8) резонансной форме. Все открытые изомеры отличаются друг от друга геометрическим расположением вдоль центральной цепи трех частичных двойных связей С-С. Установлено, что стабильные изомеры МС имеют трансконфигурацию центральной частичной двойной связи С-С, в то время как соответствующие цис-изомеры имеют относительно более высокую энергию из-за внутреннего стерического напряжения. Согласно теоретическим расчетам, структура наиболее стабильных изомеров МС в растворе – это TTC конформеры И CTC [30]. Присутствие электроноакцепторных заместителей в бензольном кольце пиранового фрагмента стабилизирует форму МС, усиливая делокализацию электронной плотности за счет резонансного перехода частичного отрицательного заряда на кислород. Решающее значение имеет положение электронодонорных заместителей:

только в пара- и орто-положении они способны стабилизировать форму MC благодаря своему мезомерному эффекту.



Рисунок 1.1.2 - Конкурирующие механизмы фотоизомеризации спиропиранов



Рисунок 1.1.3 - Изомеризация мероцианиновой формы спиропиранов В целом же, скорость темновой релаксации и время жизни возбужденного состояния напрямую зависят от природы заместителей в обеих частях фотохрома. Наличие электроноакцепторных заместителей в индолиновом фрагменте молекулы (рисунок 1.1.4, R' и R'') и/или электронодонорных заместителей в пирановом фрагменте (рисунок 1.1.4, R) стабилизирует мероцианиновую форму вследствие увеличения дипольного момента, приводя к снижению скорости обратной (темновой) реакции. [82]. Цветовые характеристики фоточувствительных систем (положение полос поглощения мероцианинов и их интенсивность) также сильно зависят от природы заместителей в обеих частях фотохрома [83].



Рисунок 1.1.4 - Открытая форма спиропирана с нумерацией положений и заместителей в индолиновой и пирановой частях молекулы

Введение в положение 5' индолинового фрагмента электронодонорного заместителя приводит к замедлению темновой релаксации и смещению полосы поглощения окрашенной формы в коротковолновую область. Электроноакцепторные заместители в левой части, наоборот, увеличивают устойчивость мероцианина и сдвигают полосу в красную область спектра [80]. При варьировании электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в пирановом фрагменте складывается иная ситуация: донорные заместители сдвигают полосы поглощения окрашенной формы батохромно, в то время как акцепторные – гипсохромно.

Среди функциональных единиц в пирановом фрагменте наиболее сильное влияние на свойства фотохромов оказывает нитрогруппа, и большинство спиропиранов, представляющих практический интерес, содержат ее в положениях 6 и/или 8 хроменовой части молекулы. Нитрогруппа является акцептором стабилизировать сильным электронов, что позволяет образующуюся мероцианиновую форму И облегчает процесс гетеролитической фотодиссоциации Сспиро-О [84,85].

Спиронафтоксазины отличаются от спиропиранов наличием атома азота в хроменовой части молекулы. Этот атом обладает неподеленной электронной парой, придающей спирооксазинам свойства оснований Льюиса как в закрытом, так и в открытом состояниях. Так, спиронафтоксазины могут образовывать комплексные соединения с Mg(II), Cd(II), Ca(II), Zn(II), и Pb(II) без предварительного перевода фотохрома в мероцианиновую форму [86]. Однако, следует отметить, что окрашенные комплексы образуют только открытые спиросоединения. Таким образом, спирооксазины в растворе взаимодействуют с металлом посредством неподеленной пары азота, что вызывает структурную перегруппировку СНО-МС. В открытом состоянии неподеленная пара мостикового азота не входит в общее  $\pi$  сопряжение, однако ее наличие обеспечивает участие атома N в комплексообразовании, а так же возможность существования  $n \rightarrow \pi^*$  электронных переходов в мероцианине [87].

# 1.1.2 Сольватохромные, ацидохромные, хемосенсорные и фотофизические свойства спиросоединений

Подавляющее большинство спиросоединений обладают сольватохромизмом, то есть чувствительностью равновесия между закрытой и открытой формами и их спектральных характеристик к полярности растворителя (рисунок 1.1.5) [88].



# Рисунок 1.1.5 - Влияние растворителя на электронные переходы в молекулах спиросоединений

Состояние фенолятного атома кислорода оказывает непосредственное влияние на сольватохромное поведение фотохромных соединений: если

мероцианин существует в виде хиноидной формы, то при увеличении полярности растворителя у молекул фотохрома проявляется отрицательный сольватохромизм, заключающийся в гипсохромном смещении полосы поглощения (в сторону коротких длин волн). Если мероцианин находится в цвиттер-ионной форме, то наблюдается обратный эффект, называемый положительным сольватохромизмом, заключающемся батохромном сдвиге полосы поглощения с увеличением полярности растворителя. Данный эффект можно объяснить влиянием растворителя на энергии граничных орбиталей – НОМО и LUMO. Энергия переходов  $n-\pi^*$  типа в хиноидной форме увеличивается в полярных средах, так как молекулы растворителя выстраиваются таким образом, чтобы скомпенсировать дипольный момент спиропирана. Это существенным образом понижает энергию основного состояния. В возбужденном состоянии дипольный момент спиропирана меняется как по абсолютному значению, так и по направлению, и текущее распределение молекул растворителя вокруг фотохрома уже не может оказывать такого же стабилизирующего действия, из-за чего зазор НОМО-LUMO становится больше.

В случае цвиттер–ионной формы из–за разделения зарядов больший вклад в полосу поглощения вносит  $\pi$ – $\pi$ \* переход. Как правило в возбужденном состоянии при разрыхлении тех или иных орбиталей дипольный момент молекулы увеличивается, а присутствие растворителя стабилизирует возбужденную форму, понижая ее энергию. В результате разница НОМО– LUMO уменьшается, а полоса поглощения сдвигается в красную область. Для многих спиросоединений разрыхление мостиковой двойной связи в мероцианиновой форме обуславливает данный тип электронного перехода и, как следствие, положительный сольватохромизм.

Другой характеристической особенностью спиросоединений является ацидохромизм [89,90]. Спиропираны могут подвергаться изомеризации не только при облучении ультрафиолетовым светом, но также способны раскрывать кольцо в присутствии кислот с образованием мероцианина H<sup>+</sup> (МСН<sup>+</sup>) и возвращаться в закрытое состояние при добавлении оснований [91]. Это явление, называемое ацидохромизмом, основано на том, что при добавлении в систему кислоты атомы азота или кислорода в фотохроме могут протонироваться (рисунок 1.1.6).



Рисунок 1.1.6 - Фотохромные и ацидохромные превращения

#### спиропиранов

Изомер МС значительно более основный, чем спироформа, а его протонирование приводит к образованию МСН<sup>+</sup> с характерной полосой при ~420 нм. Так, например, в соединении 1',3',3'-триметил-6-нитроспиро [хромен-2,2'-индолин]-а кислотный характер МСН<sup>+</sup> обусловлен 2-гидрокси-4-нитрофенильной частью с pKa ~2,25 [92] что намного ниже, чем у исходного 4-нитрофенола (pKa = 7,15). Низкое значение pKa обусловлено электроноакцепторным эффектом группы NO<sub>2</sub>, расположенной в параположении по отношению к фенольной ОН.

Одним из важных аспектов использования спиросоединений является их способность образовывать комплексные соединения с тяжелыми, переходными, редкоземельными и др. металлами. В открытой форме эти

органические фотохромы являются крайне эффективными хелатирующими агентами. Рассматривают два механизма взаимодействия спиросоединений с металлами [80,93,94]. Первый предполагает образование комплексного соединения с мероцианиновой формой фотохрома, которая может быть получена в результате УФ-облучения молекулы. Металл присоединяется либо только К фенолятному кислороду, либо к кислороду И другим координирующим центрам фенольной части (рисунок 1.1.7, а). Данный процесс может протекать и в темновых условиях, так как в растворах фотохромов всегда устанавливается термодинамическое равновесие между открытой и закрытой формами, а образование комплексных соединений Ме<sup>n+</sup>/мероцианин лишь сдвигает это равновесие. С другой стороны, предложен механизм, в соответствии с которым металл взаимодействует с неподеленной парой кислорода спиро-формы, тем самым инициируя разрыв С<sub>спиро</sub>–О связи (рисунок 1.1.7, b). После дальнейшего раскрытия пиранового кольца происходит образование комплексного соединения металла С Образование мероцианином. комплексного соединения приводит К перераспределению электронной плотности  $\pi$ -системы открытого фотохрома, в результате чего полоса поглощения мероцианиновой формы смещается. Данное явление позволяет использовать спиросоединения в качестве хемосенсорных индикаторов на катионы различных металлов.



Рисунок 1.1.7 - Различные механизмы образования комплексных соединений спиропиранов

Наличие дополнительных координационных центров в хроменовой части спиросоединений позволяет рассматривать такие фотохромы как

полидентатные хелаторы [93,95]. Как правило, такие дополнительные координационные центры располагают в таких положениях, где они могут составлять хелатную пару фенолятному кислороду без стерических затруднений и, в конечном итоге, совместно удерживать ион металла.

Как И многие органические красители спиросоединения могут преобразовывать полученную энергию в видимое излучение. Однако, подавляющее большинство спиропиранов в закрытой форме не обладает люминесценцией в видимом диапазоне вследствие малой сопряженности πэлектронных систем взаимоперпендикулярных частей молекулы. Известно, что переход мероцианиновой формы молекулы в спироформу может осуществляться в результате термической релаксации или под действием света видимого диапазона [96,97]. В то же время, при поглощении видимого излучения мероцианин переходит в возбужденное состояние, которое характеризуется разрыхлением двойных мостиковых связей. В результате фотохром перейти В основное состояние двумя способами: может комбинацией последовательных вращений с последующим формированием связи С-О, или путем перехода из состояния S1 в состояние S0 мероцианина посредством переизлучения энергии. Следует отметить, что на способность спиросоединения флуоресцировать значительно влияют стерические факторы, препятствующие вращению частей молекулы вокруг С-С-С мостика, а также заместители, обеспечивающие значительное разделение зарядов в различных частях фотохрома и увеличивающие стабильность планарной конформации мероцианина. Отличием спиронафтоксазинов от пирановых аналогов является отсутствие люминесценции открытых форм фотохромов. В работе [98] зафиксировали люминесценцию закрытой формы индолинзамещенного спироиндолинонафтоксазина в растворах и кристаллическом состоянии, возникающую в результате скрученного внутримолекулярного переноса заряда (twisted intramolecular charge transfer, TICT).

22

#### 1.1.3 Применение спиросоединений.

Молекулярные переключатели представляют собой молекулы, обладающие свойством бистабильности, то есть способностью существовать в двух или более термодинамически устойчивых состояниях [79]. Переход между этими состояниями как правило осуществляется под действием таких внешних стимулов как температура, pН, механические воздействия, свет, электрические или магнитные поля, химические вещества и т.д. Это позволяет использовать такие молекулы для управления различными процессами и устройствами. [93]. Молекулярные переключатели могут применяться в биомедицине, энергетике, электронике, сенсорике и др [99]. По сравнению с традиционными электронными переключателями они обладают такими преимуществами как малый размер, высокая чувствительность к внешним импульсам, возможность интеграции с биологическими системами и т.п. В зависимости от типа молекулярного переключателя, механизм его действия может включать в себя различные физические и химические процессы, такие переход В другое энергетическое состояние, фотоизомеризация, как окислительно-восстановительные реакции, структурные изменения и т. д. Фотохромные спиросоединения рассматриваются как одни из наиболее эффективных переключаемых систем, благодаря тому, что емкость систем памяти на их основе превосходит любые существующие аналоги [100]. Как спиросоединения своей правило, изомера различны два ПО термодинамической стабильности, более поэтому молекула ИЗ высокоэнергетической фотоиндуцированной формы может переходить в своё основное состояние под действием света с большей длиной волны или в результате термической релаксации.

Спиросоединения могут быть использованы в качестве переключаемых люминесцентных систем: как центры флуоресценции сами по себе [2], так и в рамках резонансного переноса энергии флуоресценции [101]. Во втором случае, спиросоединение может «включать» и «отключать» испускание другого люминофора. Главным условием такого процесса является

перекрывание полос испускания люминофора и поглощения МС, а также геометрическое расстояние между частями такой системы [102]. В качестве примера системы с таким переносом можно рассмотреть наночастицы сополимера спиропирана с перилендиимидным красителем (ПДИ) [103]. В закрытом спиропереключателя состоянии ЭТИ наночастицы фотолюминесцируют зеленым светом благодаря молекулам ПДИ. Однако при фотоизомеризации закрытого спиропирана в мероцианин, флуоресценция красителя поглощается открытой формой, в следствие чего зеленое свечение наночастиц исчезает. Вместе с тем сама молекула спиропирана начинает переизлучать полученную энергию в виде флуоресценции на длине волны 650 нм. Схема работы такого фото переключаемого люминоформа показана на рисунке 1.1.8.



Рисунок 1.1.8 - Двухцветная флуоресценция композитных наночастиц на основе спиропирана и перилендиимида [103]

Аналогичные системы разработаны на основе сополимеров спиропирана с флуореном и бензотиадиазолом [104], бордипиррометеном [105], дифенилантроценом [106] и др. Однако, для создания практических механизмов или материалов на основе спиросоединений необходимо осуществить их иммобиллизацию на поверхности рабочего элемента устройства или в матрице–носителе таким образом, чтобы сохранить их функциональные свойства. Одним из таких способов, является формирование самоорганизованных монослоев (SAM), образующихся за счет сильной хемосорбции «функциональной» группы молекулярного переключателя на субстрате [107]. SAM являются перспективными материалами и широко применяются в молекулярной электронике – от биосенсоров до оптоэлектронных устройств [108–110].

Наиболее известными часто используемыми И фотохромными адсорбатными системами для получения SAM являются тиолированные спиросоединения (или близкородственные реакционноспособные серосодержащие соединения, такие как дисульфиды или тиоацетаты) [111]. В результате хемосорбции образуются монослои тиолятного типа на основе фотохромных молекул. Основным требованием для оптимальной работы SAM такого является свободного наличие пространства вокруг функциональных блоков монослоя, обеспечивающее их беспрепятственную фотоизомеризацию. Традиционная стратегия достижения этих условий основана на включении функциональных молекул адсорбата в матрицу более коротких нефункционализированных соединений. Основная проблема такого двухкомпонентного подхода заключается в том, что на поверхности может происходить фазовое разделение компонентов.

Другой перспективной областью применения спиро-соединений являются жидкие кристаллы [67]. Основной целью разработки фотохромных жидких кристаллов является получение материалов, обратимо реагирующих как на электрическое поле, так и на свет. Благодаря такой бинарной особенности СП повышают светочувствительность жидкокристаллических систем доставки лекарственных средств на основе липидов [112] по сравнению с изотропными жидкостями, полупроводниками и полимерными системами, функционализированными спиропиранами [4,113]. В работе [114]

25

новые оптические материалы с фотопереключаемым линейным дихроизмом получали путем введения молекул спиропирана в жидкокристаллическую матрицу. Кроме того, в композитных системах на основе нематических жидких кристаллов и молекул спиросоединений была продемонстрирована способность к изотермическим фотоиндуцированным фазовым переходам. В работе [115] были изучены жидкокристаллические полимерные пленки, легированные 1',3',3'-триметил-6-нитро-1',3'-дигидроспиро[хромен2,2'-индол]-ом. Сформированные композиты продемонстрировали управляемое светом изменение ориентации полимерных цепей.

Еще одним перспективным направлением применения спиросоединений является создание мицелл с включением фотохромов. За последние несколько десятилетий работы в области доставки лекарств продвинулись в направлении контролируемого по времени и специфического для конкретного места высвобождения терапевтических агентов, что привело к повышению эффективности действия лекарственных препаратов при минимизации нежелательных побочных эффектов [116]. Самособирающиеся наноструктуры на основе липосом, дендримеров, мицелл, искусственных ДНК и др. находят применение в качестве потенциальных носителей для таргетной доставки лекарств [117]. В работе [118] изучено контролируемое высвобождение гидрофобных препаратов результате дестабилизации модельных В полимерных мицелл под действием ультрафиолета. Схема этого процесса представлена на рисунке 1.1.9. Под действием ультрафиолетового света СП переходит в мероцианиновую форму, разрушая мицеллу изнутри и высвобождая инкапсулированный кумарин. При обратном переходе из открытой формы в закрытую в темноте или под действием видимого света, наблюдается мицеллообразование, сопровождающееся спонтанным инкапсулированием модельного лекарственного вещества.



Рисунок 1.1.9 - Фотоиндуцируемое мицеллообразование сополимера полиэлиленоксида со спиропираном [118]

#### 1.1.4 Дифильные спиросоединения

Одними из наиболее интересных систем являются монослои Ленгмюра и пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе фотохромных соединений [119]. Данная техника формирования мономолекулярных пленок на поверхности раздела позволяет управлять их структурой и упорядоченностью. Более того, контролируя степень сжатия монослоя можно формировать поверхности с точно задаваемыми физико-химическими характеристиками. Известно, что отклик спиросоединений на внешние стимулы (тепло, УФ- или видимый свет) в большой степени зависит не только от взаимодействия с окружающей средой, но и от таких факторов, как их молекулярная упаковка, заряд и ориентация. Ha большинство сегодняшний подавляющее день экспериментальных исследований таких молекул было выполнено В растворах, где открытая форма термически нестабильна при комнатной температуре. Относительно мало исследований [120,121], было проведено для монослоев на основе спиропиранов, собранных на жидких подложках и твердых поверхностях [122,123]. В большинстве случаев фотопреобразования в таких пленках наблюдали и характеризовали путем изучения их окраски, смачиваемости, структуры [124] и электрохимических свойств [125]. Изучение фотохромизма в монослоях Ленгмюра представляет значительный интерес в свете перспектив управления молекулярной упаковкой материалов и формирования высокоорганизованных фотопереключаемых ультратонких пленок. Ключевым элементом в области формирования монослоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе спиросоединений стало введение В фотохромную молекулу длинного углеродного заместителя, позволяющее получать светочувствительные поверхностно активные вещества [126]. В ряде работ описаны исследования фотохромных реакций длинноцепочечных производных спиропиранов на поверхности раздела воздух/вода [122,123] и воздух/твердое [122].

Конформационный анализ [127] показал, что при формировании монослоев на границе раздела воздух/вода молекулы ориентированы под углом к границе раздела фаз, причем угол наклона углеродного хвоста значительно больше угла наклона хромофорной части молекулы. Молекулы в монослое располагаются более компактно при условии, что их гидрофобные части располагаются перпендикулярно поверхности субфазы. Изучение пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе спиропиранов в работе [128] показало, что монослои, перенесенные с поверхности водной субфазы, представляют собой большое количество образований из довольно крупных агрегатов неправильной формы. Так же известно, что некоторые длинноцепочечные спиросоединения либо не образуют истинных монослоев на поверхности воды, либо это сопряжено с большими трудностями [78]. При нанесении таких СП на границу раздела фаз и последующем сжатии, вместо упорядоченного монослоя могут образовываться мицеллы. Это происходит из-за низкой склонности таких молекул к пространственному ориентированию - их хромофорная часть плохо стабилизируется водной фазой из-за отсутствия групп, способных образовывать водородные связи (гидроксильные или карбокси-группы). Одним из перспективных способов решения этой

проблемы является использование разбавителей, таких как цетиловый спирт или фосфолипиды [78]. Использование разбавителей позволяет сформировать стабильные монослои, содержащие закрытую форму спиропирана, при этом молекулы проявляют свои фотохромные свойства (рисунок 1.1.10)



Рисунок 1.1.10 - Фотохромные переключения в смешанном монослое спиропиран- дипальмитоилфосфатидилхолин на поверхности воздух/вода

Таким образом, показано, что фотохромные материалы являются предметом интенсивных исследований в течение последних десятилетий, а системы на основе спиросоединений обладают высоким потенциалом применения в устройствах записи и хранения информации, в качестве молекулярных переключателей, в хемосенсорике и т.д. Однако для практического использования фотоактивных соединений необходимо осуществить их закрепление на поверхности с сохранением функциональных характеристик. С этой точки зрения, метод монослоев Ленгмюра и техника Ленгмюра-Блоджетт, представляются наиболее перспективными подходами. Несмотря на это, дифильные фотохромные спиропираны и спирооксазины до сих пор остаются недостаточно изученными как в растворах, так и в ультратонких пленках, прежде всего из-за сложности их синтеза, а также в связи с возможными нежелательными изменениями их физико-химических и фотофизических характеристик, происходящими в результате введения в молекулу длинной углеводородной цепи.

## 1.2 Применение расчетных методов квантовой химии для изучения свойств химических соединений

#### 1.2.1 Общий обзор расчетных методов

Основой теории функционала плотности (DFT) являются две теоремы Хоэнберга-Кона [129]. Первая устанавливает взаимно-однозначное соответствие между электронной плотностью многоэлектронной системы в ее основном состоянии электростатическим потенциалом, который И представляет собой энергию электростатического взаимодействия всех заряженных частиц (электронов и ядер) между собой, а так же их взаимодействия с внешним полем, если оно задано условиями расчета. Классический вариационный принцип, используемый в методе Хартри–Фока, определяет, что найденное значение средней энергии системы для любой вариации пробной волновой функции будет тем ближе к истинному значению, чем лучше одночастичная волновая функция аппроксимирует истинную многочастичную [130]. Вторая теорема Хоэнберга–Кона представляет собой обобщение вариационного метода, и доказывает, что электронная плотность может быть использована в методе самосогласованного поля наравне с волновой функцией.

Электронная плотность представляет собой интеграл квадрата волновой функции по всему пространству для всех переменных, кроме пространственных переменных одного электрона, и выражается формулой:

$$\rho(r_1) = N \int |\Psi|^2 d\sigma_1 dr_2 d\sigma_2 \dots dr_n d\sigma_n$$
где

Ψ – волновая функция рассматриваемой молекулярной системы;

N – количество электронов в системе;

σ – спиновая переменная электрона;

r – пространственная переменная электрона.

Так как электроны неразличимы, а интеграл берется от квадрата волновой функции, то результирующая перестановка индексов электронов всегда будет четной, в связи с чем электронную плотность можно построить как функцию электрона с индексом равным единице и не интегрировать по пространственным переменным именно этого электрона.

Функция электронной плотности задается естественным образом при построении волновой функции любым способом, например, при решении уравнений Хартри–Фока, и определяет вероятность нахождения электрона в той или иной точке пространства. Электронная плотность является интегральным выражением от волновой функции. Таким образом, зная волновую функцию, всегда можно построить распределение электронной плотности. Энергия квантовой системы, в частности молекулярной, является функционалом волновой функции E<sub>e</sub>[ $\Psi$ ]. Предполагая, что энергия также будет зависеть и от функциональных величин  $\Psi$ , её можно представить как их функционалы, например функционал электронной плотности E<sub>e</sub>[ $\rho$ ]. В теории функционала плотности под энергией понимают исключительно ee электронную часть, без учета ядерных движений И межъядерного кулоновского отталкивания.

Представить кинетическую энергию и энергию межэлектронного взаимодействия в виде собственных операторов функции электронной плотности в явном виде невозможно. Однако, так как по теореме Хоэнберга– Кона и энергия, и электростатический потенциал являются функционалами электронной плотности, все слагаемые в уравнении электронной энергии

(1)

системы можно представить в виде функционалов электронной плотности (уравнение 2).

$$E_e[\rho] = \langle \hat{T}_e \rangle + \langle \hat{V}_{ee} \rangle + \int \rho(r_1) \left( -\sum_{\alpha}^{K} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1,\alpha}} \right) dr_1 = \hat{F}[\rho(r_1)] + \int \rho(r_1) \left( -\sum_{\alpha}^{K} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1,\alpha}} \right) dr_1$$
(2)

Где слагаемое  $\hat{F}[\rho(r_1)]$  называется функционалом Хоэнберга–Кона. Слагаемое кинетической энергии  $\langle \hat{T}_e \rangle$  не сводится к функционалу плотности ни формально, ни фактически, а описывает энергию электронов как независимых частиц и полностью соответствует таковой в методе Хартри–Фока.

Такого рода формализм можно применить к многоконфигурационному детерминанту таким способом, чтобы учет энергии электронной корреляции также задавался в виде функционалов электронной плотности. Тогда, если предположить, что вид функции электронной плотности, справедливый для однодетерминантной аппроксимации многоэлектронной волновой функции, представленной в уравнении (1), справедлив и для многоконфигурационного приближения, то электронную энергию системы можно представить как функционал от разложения по детерминантам функции электронной плотности  $E_e[\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3 \dots \varphi_n]$ . Это позволяет применить вариационный принцип к полученному выражению для системы и является второй теоремой Хоэнберга–Кона . Фактически, вторая теорема является обобщением метода Хартри–Фока, рассмотренного в рамках формализма Кона–Шэма.

Теория функционала плотности является на сегодняшний день одним из распространенных самых методов расчета В квантово-химических приложениях. Она имеет как существенные достоинства, так и недостатки. Уравнение Кона-Шема является обычным операторным уравнением на собственные значения, которое аналогично уравнениям, возникающим при решении тех или иных задач методом Хартри-Фока. Однако собственные функции Кона-Шема уже не имеют столь четкой физической трактовки, как Хартри–Фока, аналогичные функции В методе являющиеся пространственными частями одноэлектронных функций, иначе называемых молекулярными орбиталями. Однако несмотря на то, что функции Кона-Шема в некоторой степени являются математическими абстракциями, их можно считать полным аналогом молекулярных орбиталей в классическом смысле этого понятия, так же как собственные значения можно отождествлять с энергиями этих орбиталей. Одним из самых привлекательных аспектов метода теории функционала плотности является его простота при сохранении достаточной точности получаемых результатов. При введении формализма Кона-Шема удается заменить многоэлектронную функцию  $\Psi$ , зависящую от 4N переменных, где N – количество электронов, на функцию распределения электронной плотности р, которая зависит только от трех переменных, что упрощает межэлектронного взаимодействия. сильно оценку Однако существенным недостатком теории функционала плотности является невозможность получения аналитических выражений ни для обменных, ни для корреляционных функционалов, что сводит этот метод к полуэмпирической расчетной схеме. Функционалы подбираются исходя из определенных физических соображений, а после этого сами подвергаются варьированию таким образом, чтобы полученные расчетные данные соответствовали экспериментальным параметрам для как можно большего числа разнородных молекул. В качестве экспериментальных данных обычно выступают термохимические параметры органических молекул, такие как энергии атомизации или ионизации молекул.

Таким образом, составление обменно-корреляционного функционала является ключевой задачей теории функционала электронной плотности. Обычно при составлении функционалов сначала задают его обменную часть, после чего к ней добавляют корреляционную. Существует большое количество различных функционалов, которые принято разделять на группы (локальные, градиентно-обобщенные, метаградиентные, гибридные и т.д.), причем точность полученных результатов напрямую зависит от сложности проведения квантово-химического расчета. Такая зависимость приведена на рисунке 1.2.1. Самые простые функционалы называются приближением локальной плотности (LDA). Все остальные функционалы построены как улучшения или уточнения LDA. В них операторное действие на функцию плотности сводится к простому ее интегрированию по пространственным переменным электронов.



Рисунок 1.2.1 - Иерархия расчетных методов теории функционала плотности Первым функционалом локальной плотности был обменный функционал Хα, созданный Слейтером и не включавший корреляционную часть [131].

Более распространенный обменный функционал S [131] практически полностью повторяет Xα с той лишь разницей, что в нем используются другие эмпиричекие параметры. К обменной части таких функционалов обычно добавляется корреляционная часть, которая определяется с помощью численных квантовых методов, например метода Монте–Карло, а затем аппроксимируется в аналитическом виде как функционал плотности. Например, таким способом были получены корреляционные функционалы семейства VWN [132] и PL [133]. Особенностью этой группы функционалов является то, что обменно–корреляционная энергия рассматривается как интегральная величина функции плотности. Иными словами, в данном приближении важно не столько распределение электронной плотности в пространстве, сколько ее результирующее воздействие на существующий в этой плотности электрон. Идеальная система для такого приближения должна быть однородной как по элементному составу, так и по пространственному строению. В результате, данное приближение сильно завышает значения энергии химического связывания, а также не способно правильно прогнозировать такие слабые взаимодействия как межмолекулярные или водородные связи. Улучшением данной модели является аппроксимация локальной спиновой плотности (LSDA) [134], которая учитывает спиновые состояния описываемых электронов. Модель LSDA повышает точность получаемых результатов, но все равно остается достаточно грубым приближением.

Более точные результаты получают с помощью обобщенно–градиентных функционалов (GGA) [135], так же иногда называемых нелокальными (non– local). В них операторное действие представляет собой достаточно сложную функцию от электронной плотности. Такое действие в обязательном порядке должно включать в том или ином виде производные функции плотности по координатам, т.е. её градиент. Обобщенно–градиентные функционалы лучше описывают молекулярные системы, так как учитывают неоднородность электронной плотности.

Следующим этапом повышения точности получаемого результата являются мета-градиентные функционалы (meta-GGA) [134]. Эти функционалы отличаются от обобщенно–градиентных тем, что включают вторые производные электронной плотности по координатам – лапласианы. Таким образом эти функционалы учитывают зависимость обменно–корреляционного взаимодействия не только от распределения электронной плотности в пространстве, но и от изменения этого распределения «при движении по пространству молекулы».

В настоящее время в расчетной практике набирают популярность метаградиентные функционалы. К ним относят семейство функционалов TPSS [136], M06L [137], B97V [138] и набирающий большую популярность R<sup>2</sup>SCAN

[139]. Последний нашел широкое применение как основа для комбинированного расчетного метода R<sup>2</sup>SCAN-3c [140,141], созданного для моделирования структурных, электронных и термохимических свойств органических молекул в основном состоянии.

Следующим на лестнице Джейкоба типом функционалов являются гиперобобщенно–градиентные функционалы (hyper-GGA) [142]. Они чаще называются гибридными и представляют собой линейную комбинацию двухэлектронных интегралов на базисных функциях и описанных выше функционалов. Слагаемое, включающее двухэлектронные интегралы, называется «точный обмен» (exact exchange).

«Точный обмен» вычисляется абсолютно так же, как в методе Хартри-Фока за тем лишь исключением, что в разложении МО–ЛКАО в качестве одноэлектронных молекулярных орбиталей выступают орбитали Кона-Шэма. В отличие от классического метода Хартри-Фока, прямой расчет ведется не для всех двухэлектронных интегралов. Так же, как это делается в полуэмпирических методах, например в INDO [143], рассчитывается лишь рассчитанные часть интегралов. Эти точно интегралы обменного взаимодействия будут включать в себя часть обменной энергии. Оставшуюся часть обменной энергии и всю корреляционную энергию должен учитывать функционал плотности. Он представляет собой сумму функционалов из описанных выше групп (LSDA, GGA или metaGGA), умноженных на определенные коэффициенты. Они входят в гибридный функционал в неизменном виде, в то время как их коэффициенты подвергаются чтобы варьированию таким образом, конечный результат точнее соответствовал эксперименту.

Существует значительное количество гибридных функционалов, так как их составляют исходя из нужд специфики тех или иных квантово–химических задач. Пример построения одного из наиболее распространенных гибридных функционалов B3LYP представлен ниже [144–147]:

 $E_{xc}^{B3LYP} = E_{x}^{LDA} + a_{HF}(E_{x}^{HF} - E_{x}^{LDA}) + a_{x}(E_{x}^{GGA} - E_{x}^{LDA}) + E_{c}^{LDA} + a_{c}(E_{c}^{GGA} - E_{c}^{LDA})$
где

 $E_{x}^{LDA}$  – обменный локальный функционал;

 $E_x^{HF}$  – Сумма двухэлектронных обменных интегралов  $K_{i,j}$  на базисных функциях;

 $E_x^{GGA}$  – обменный обобщенно–градиентный функционал Бекке 88 [146];

*E*<sup>*LDA*</sup> – третья версия корреляционного локального функционала Воско-Вилка-Насара [132];

*E*<sup>*GGA*</sup> – корреляционный обобщенно–градиентный функционал Ли-Янга-Парра [147];

*а<sub>НF</sub>* – коэффициент точной обменной части;

*a<sub>x</sub>*- коэффициент функциональной обменной части;

*а*<sub>*c*</sub>-коэффициент корреляционной части;

Этот обменно-корреляционный функционал состоит из 4 разных функционалов и слагаемого «точного обмена». Следует отметить, что разные гибридные функционалы могут включать в себя различное количество составных частей, шкалированных на некоторые величины. В случае B3LYP это параметры  $a_{HF}$ ,  $a_x$  и  $a_c$ , предложенные Акселем Дитером Бекке. На вершине лестницы Джейкоба располагаются функционалы приближения случайной фазы (RPA), которые наряду с перечисленными элементами гибридного функционала, включают частичный учет корреляционной энергии в явном виде, например с помощью конфигурационного взаимодействия или теории возмущений. Наиболее распространенная реализация данного подхода основана на использовании метода MP2, и такие функционалы называют дважды гибридными (double-hybrid-GGA) [148–150].

Известным недостатком обобщенно–градиентных функционалов является ошибка самодействия, так же называемая проблемой делокализации[151–155]. Данная проблема не возникает в методе Хартри– Фока, но присутствует в обменно-корреляционных функционалах при расчете энергии межэлектронного взаимодействия на больших расстояниях. В случае использования гибридных функционалов эта проблема тем менее выражена, чем выше доля «точного обмена». Одним из способов устранения ошибки самодействия является использование функционалов «с разделением по диапазонам» (Range-Separated Hybrid Functionals) [156–161]. Основная идея данного подхода проиллюстрирована на рисунке 1.2.2.



Рисунок 1.2.2 - Графическое представление принципа действия функционалов «с разделением по диапазонам»

В классических гибридных функционалах доля «точного обмена» и функциональной части задана неизменными параметрами. В случае же подхода «с разделением по диапазонам» доля «точного обмена» постепенно увеличивается при увеличении меэжлектронного расстояния (r<sub>12</sub>). Это позволяет снизить ошибку самодействия, вызываемую на больших расстояниях именно обобщенно–градиентной частью. Наиболее точные функционалы строят с учетом точной корреляционной части и подхода «с разделением по диапазонам». Такие функционалы получили название «дважды гибридных с разделением по диапазонам» (Range-Separated Double-Hybrid functionals) [162–164] и используются в основном для моделирования энергии электронных переходов в реализации нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT).

Нестационарная теория функционала плотности является расширением классической теории функционала плотности [134]. Ключевым параметром в TD-DFT является зависящая от времени электронная плотность, которая включает в себя всю информацию об электронах системы. Теория использует зависящие от времени потенциалы для описания эволюции плотности, что позволяет рассчитывать энергии возбужденных состояний и электронные спектры поглощения. Наиболее распространенная реализация данного метода заключается в использовании линейного отклика [165] плотности на внешние воздействия, рассчитанного с помощью теории возмущений. TD-DFT является одним из самых распространённых методов моделирования оптических спектров в квантовой химии, однако ему присущи все недостатки классической теории функционала плотности. Моделирование оптических характеристик сложных органических молекул с помощью TD-DFT как правило сопровождается ошибками до 0.3 эВ [166]. В видимой области спектра это может приводить к ошибке положения максимума поглощения порядка 100 нм.

Для более точного моделирования оптических свойств необходимо использовать многоконфигурационные методы, более полно учитывающие статическую корреляцию. Дальнейшее уточнение полученных результатов выполняют путем учета динамической корреляции, как правило применяя теорию возмущений. Наиболее распространенным подходом к проведению мультиконфигурационного самосогласования является метод полного активного пространства самосогласованного поля (CASSCF – Complete Active Space Self-Consistent Field) [167–169]. Идея данного подхода заключается в

39

том, что орбитали разделяются на три группы – внутренние, внешние и активные. Внутренние орбитали полностью заполнены электронами, внешние орбитали – свободны, в активном пространстве определенное количество электронов распределяется между заданным количеством орбиталей. В многофигурационных методах волновая функция представляется как линейная комбинация из детерминантов с некоторыми коэффициентами, которые необходимо варьировать для уменьшения общей энергии системы. Каждый из этих детерминантов состоит из молекулярных орбиталей, также имеющих вариационные коэффициенты. Идея мультиконфигурационного метода заключается в том, чтобы варьировать их взаимосвязано. Подход CASSCF ограничивает эту процедуру только для активного пространства. С одной стороны, это позволяет получать орбитали, согласованные для нескольких электронных состояний, например, основного и некоторых возбужденных. Такая реализация самосогласования при дальнейшем учете [170–173] динамической корреляции позволяет получать энергии электронных переходов с большой точностью. С другой стороны, CASSCF ограничен в количестве электронов и орбиталей. В идеале, при моделировании электронных спектров поглощения в активное пространство необходимо включать все сопряженные орбитали, однако, на практике, размер активного пространства выбирают так, чтобы в нем было не более 20 электронов и 20 орбиталей. В противном случае такой расчет будет практически неосуществим из-за чрезмерно больших требований к вычислительной мощности.

Все рассмотренные выше методы можно применять и для моделирования реакционной способности молекул. Основной подход к моделированию механизмов химических реакций заключается в определении потенциальных барьеров между реагентами и продуктами/интермедиатами [174]. Для моделирования пути реакции проводят сканирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реагирующей системы. Как правило, сканирование заключается в оптимизации структуры взаимодействующих молекул при условии, что в процессе расчета определенные геометрические параметры задаются неизменными. На рисунке 1.2.3 представлена ППЭ реакции метана с ОН-радикалом.



Рисунок 1.2.3 - Сканирование поверхности потенциальной энергии реакции метана с ОН-радикалом

На первом этапе проводят оптимизацию геометрии метана и ОН-радикала в непосредственной близости друг от друга. Далее, выбирают внутренняю координату, по которой будет происходить сканирование, в приведенном выше случае это длина связи между углеродом и протоном, направленным к ОН-радикалу. После этого проводят последовательную оптимизацию структуры таким образом, чтобы увеличивать длину этой связи в некотором диапазоне за некоторое количество шагов, например от 1.1 до 2 Å за 14 точек.

Максимум на ППЭ отвечает квази-переходному состоянию. На последнем этапе проводят оптимизацию геометрии вблизи максимума таким образом, чтобы уменьшить энергию системы до минимума, а градиент энергии до нуля. При условии, что первоначальное предположение о структуре переходного состояния было сделано правильно, вторая производная энергии

по этой координате будет отрицательной, а по всем остальным – положительной. Такое состояние является седловой точкой на координате реакции, иначе говоря – переходным состоянием. Разница между полными энергиями систем «реагент» и «переходное состояние» и является барьером активации элементарного акта реакции.

Помимо общего подхода к моделированию реакционной способности молекул на основе сканирования ППЭ существуют специальные методики, разработанные ДЛЯ поиска переходных состояний. Наиболее распространенными из них являются метод внутренней координаты реакции (IRC – Intrinsic Reaction Coordinate) [175] и метод «эластичной ленты» (NEB – Nudged Elastic Band) [176]. В методе IRC предварительно полученное переходное состояние сканируется вдоль внутренней координаты в обе стороны таким образом, чтобы по пути движения до ближайших стабильных конформаций все остальные координаты всегда имели положительные вторые производные. Во-первых, такой подход позволяет определить, действительно ли полученное переходное состояние является про межуточным между системами «реагент» и «продукт». При наличии дополнительных локальных минимумов – интермедиатов – IRC в процессе сканирования приведет именно к этим структурам. Во-вторых, IRC позволяет получить путь минимальной энергии, связывающий две соседние равновесные конфигурации.

Идея метода NEB заключается в том, чтобы между двумя заранее равновесными структурами («реагентом» оптимизированными И представляющий «продуктом») сгенерировать путь, собой набор ИЗ определенного числа пространственных структур. Причем ЭТОТ ПУТЬ генерируется таким образом, чтобы в процессе движения вдоль него все атомы структуры «реагента» переместились на их же места в структуре «продукта». Далее, это движение минимизируют таким образом, чтобы получить путь минимальной энергии. Метод NEB имеет множество преимуществ по сравнению с классическим сканированием ППЭ: он в значительной степени

42

автоматизирован и может самостоятельно находить переходные состояния и интермедиаты, если такие присутствуют.

Таким образом, современные методы квантовой химии включают большое количество инструментов, позволяющих исследовать разнообразные физикохимические свойства молекул. Теория функционала электронной плотности представляет собой удобный метод для проведения квантово-химических расчетов свойств широкого спектра химических соединений, однако, погрешность расчетов на ее основе имеет высокие значения. Подход на основе CASSCF характеризуется более высокой точностью расчетов, но применим к ограниченному количеству химических систем. Очевидно, что выбор оптимального метода или совокупности методов для расчетов характеристик органических соединений напрямую зависит от поставленных задач, объектов моделирования и имеющихся вычислительных мощностей. Кроме того, новейшими алгоритмами сочетание этих методов С моделирования переходных состояний позволяет изучать механизмы реакций различных классов соединений.

#### 1.2.2 Квантово-химические аспекты строения и свойств спиросоединений

Анализ литературы выявил незначительное количество публикаций, квантово-химическому дифильных посвященных изучению свойств спиросоединений. В 2022 году представлены результаты работы, в которой с помощью методов DFT и TD-DFT моделируются термодинамические и оптические свойства 1'-(3"-триметиламмонийпропил)-3',3'-диметил-6нитроспиро(2Н-1-бензопиран-2,2"-инфолин) бромида [177]. Авторы работы обнаружили у этого соединения отрицательный фотохромизм в воде, ацетонитриле и хлороформе. Для объяснения этого феномена были рассчитаны энергии стабильных открытых и закрытых конформаций в различных растворителях и показано, что стабильность открытой формы возрастает с увеличением полярности растворителя.

Теоретическое изучение методами квантовой химии фотохромных свойств классических, незамещенных спиропиранов началось в 90-ых годах

43

прошлого столетия [80]. Однако активное использование этих методов для расчетов энергетических характеристик модифицированных спиросоединений, как, впрочем, и многих других сложных органических молекул, произошло только после повсеместного распространения DFT и развития компьютерной техники. Наибольший интерес с точки зрения квантово-химического моделирования вызывают процессы открытия и циклизации пиранового кольца. Представленные в литературе работы по квантово-химическому моделированию механизмов этих реакций можно разделить на исследования, посвященные фотоиндуцированному ИЛИ термическому разрыву Сспиро-О связи. В первом случае моделирование процесса открытия пиранового кольца проводят с помощью возбужденных электронных состояний, в то время как при термическом разрыве рассматривают только основное электронное состояние.

разделение обусловлено спецификой расчетов. Такое В случае моделирования фотохимических процессов необходимо работать С многодетерминантной волновой функцией, корректно описать которую можно лишь с помощью довольно сложных время- и ресурсо-затратных методов конфигурационного взаимодействия. Таких работ выполнено немного и, в основном, они затрагивают либо модельные системы, либо самые простые по строению спиропираны.

Первые квантово-химические расчеты фототрансформаций, протекающих в спиросоединениях, были проведены для бензопирана с помощью метода CASSCF [178]. Авторы работы показали наличие конических пересечений между возбужденным и основным состоянием. Конические пересечения это определенные геометрические структуры одной молекулы, в которых поверхности потенциальной энергии двух электронных состояний «пересекаются» между собой. Разница энергий этих состояний становится равна нулю или принимает околонулевые значения. Если молекулярная приобретает пространственную соответствующую система структуру, возможен коническому пересечению, то между ДВУМЯ состояниями

безызлучательный электронный переход. При облучении закрытый бензопиран начинает движение вдоль пути поверхности потенциальной энергии. При определенной геометрии молекулы энергии возбужденного и основного состояния становятся одинаковыми. Молекула безызлучательно переходит в основное состояние и продолжает движение по поверхности либо обратно к закрытой форме, либо к ближайшей открытой стабильной конформации – ССС.

Однако оказалось, что в спиросоединениях эти процессы сложнее. В работе [179] показано, что при замене в спиросоединении индолиновой части на пиролиновый фрагмент существуют два возможных способа эффективного преобразования поглощенной энергии: первый предполагает разрыв связи С<sub>спиро</sub>-О, приводящий к образованию открытой формы, а другой – удлинение связи С<sub>спиро</sub>-N без фотореакции. Дальнейшие исследования этого коллектива авторов [180] показали, что диссоциация связи С<sub>спиро</sub>–О в СП не происходит по тому механизму конического пересечения, который был предложен для модельного бензопирана. В конического точке пересечения, оптимизированной с помощью метода CASSCF, энергии основного, S<sub>0</sub>, и возбужденного, S<sub>1</sub>, состояния молекулы различаются очень сильно, поэтому это соединение не может безызлучательно переходить из возбужденного состояния в основное. Более того, при переходе закрытой формы молекулы в первое возбужденное состояние в результате облучения, движение по поверхности потенциальной энергии приводит к двум малостабильным промежуточным конформациям - ССС и ТСС, причем переход в них происходит безбарьерно Оказалось, что существует возбужденное состояние, полученное в результате перехода *π*→σ\* типа, причем движение вдоль поверхности потенциальной энергии к минимуму этого состояния приводит к внеплоскостному выгибанию водорода при двойной связи пирана. Такая поверхность имеет минимум, пересекающийся с основным состоянием, в котором молекула релаксирует до ССС или ТСС конформации. В настоящее

время считается, что разрыв С<sub>спиро</sub>–О связи протекает именно по этому механизму, представленному на рисунке 1.2.4.



Рисунок 1.2.4 - Пути по поверхности потенциальной энергии до конформеров TTC и CCC

В литературе описано значительное количество работ, посвященных исследованию процессов разрыва С<sub>спиро</sub>–О связи с использованием DFT и TD– DFT, однако в них, как правило, рассматривают исключительно термический разрыв С<sub>спиро</sub>–О связи. Так, в работе [181] представлены результаты теоретических расчетов механизма реакции термического перехода 1'-3'-3'триметил-6-нитроспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин]а и его производных в мероцианиновую форму. Расчеты проводили для основного синглетного  $S_0$  и триплетного  $T_1$  состояний. При изучении поверхности потенциальной энергии основного состояния были обнаружены два возможных механизма реакции термического преобразования спиропирана в мероцианин, представленные на рисунке 1.2.5. Рассчитанная схема изомеризации спиропирана показывает, что пути реакции от закрытой формы до ближайших стабильных открытых форм сопоставимы по энергии и являются конкурирующими.



Рисунок 1.2.5 - Схема реакции термического открытия пиранового кольца с последующими взаимопревращениями между стабильными открытыми

#### формами

Другим важным аспектом квантово-химического моделирования спиросоединений и других сложных органических красителей является так называемая предсказательная химия. Одной из важных задач моделирования является предсказание оптических характеристик новых, еще не синтезированных соединений, в частности – интенсивности и длины волны их полос поглощения. Так же, как и в случае изучения динамики молекулярной реорганизации в спиросоединениях, существует два подхода к решению этой проблемы. Первый – прямой расчет многоконфигурационными методами, основанными на CASSCF. Данный способ не нашел широкого применения для расчета характеристик спиросоединений из-за слишком большого активного пространства CAS. Для корректного учета квантовых эффектов движения электронов в молекуле необходимо составлять пространство из всех сопряженных орбиталей. Для мероцианиновых форм это количество превышает 20 связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталей. Более того, энергии состояний согласованной волновой функции необходимо корректировать с помощью теории возмущений, например используя комбинацию CASSCF/NEVPT. Такие расчеты чрезвычайно сложны и времязатратны. Другой подход основан на использовании одноконфигурационных методов. Как правило, для частичного учета скоррелированности движения электронов применяют TD–DFT с правильно подобранными функционалами, по уровню упрощений – не ниже, чем гибридные. В литературных источниках найдено несколько обзоров, посвященных расчетам энергии основного электронного перехода сложных органических соединений с помощью метода TD–DFT [166,182–186]. Основная проблема заключается в том, что сам по себе одноконфигурационный метод без динамической корреляции не может рассчитать энергии основного электронного перехода с высокой точностью. Как правило для этого используют шкалирующие коэффициенты. Основная идея такого подхода заключается в получении массива данных по расчетным и экспериментальным полосам поглощения ряда красителей одного типа. После этого находят корреляции между эти данными, и на основе полученных корреляций строят линейные регрессии, позволяющие при заданном базисе, функционале, методе оптимизации и других фиксированных параметрах расчета предсказывать корректные длины волн полос поглощения исследуемых соединений. Такие регрессии построены для классических, незамещенных спиропиранов в растворах ацетонитрила и метанола [166]. В то же время, существенным недостатком существующих регрессий является то, что они не универсальны по отношению к растворителю. Другими словами,

для каждого растворителя необходима своя регрессия. Кроме того, необходимо отметить, что для дифильных спиросоединений таких регрессий не существует, а сведения о возможности распространения на них шкалировок, рассчитанных для незамещенных спиропиранов, отсутствуют.

## 1.3 Имидазолы

Имидазолы и их производные представляют собой важнейший класс органических гетероциклических соединений. Благодаря таким свойствам имидазолов как ароматичность, их способность к образованию водородных связей, а также высокая активность в химических реакциях, производные этих гетероциклов играют важную роль в биологических процессах, а также используются для создания лекарственных препаратов [187]. Эти соединения находят широкое применение в медицинской химии [188], материаловедении и нелинейной оптике [189], а также используются в качестве катализаторов в органическом синтезе [190,191]. Они играют важную роль в фармацевтике благодаря эффективному противогрибковому [192], антибактериальному [193], гипотензивному [192], противотуберкулезному [190], противораковому [194–196] и антиоксидантному [191] действию. На основе производных имидазола созданы такие лекарственные препараты как олмесартан (торговая марка – Беникар) и лозартан (Козаар) от гипертонии, а также ондансетрон (Зофран) в качестве противорвотного средства. В связи с этим в последние годы разрабатываются новые методы получения имидазолов И ИХ производных с использованием простых, эффективных и экологичных технологий, а также различных типов катализаторов для повышения селективности, чистоты и выхода продукта реакции [197].

## 1.3.1 Свойства и и методы синтеза имидазолов и их производных.

Все имидазолы обладают рядом общих характеристик: это плоская пятичленная гетероциклическая молекула, состоящая из 3 атомов углерода и 2 атомов азота в первом и третьем положениях, эти гетероциклы являются водорастворимыми и высокополярными соединениями благодаря большому

дипольному моменту, проявляют амфотерные свойства в кислотно-основных реакциях. Амфотерность объясняется возможностью протонирования обоих атомов азота, что делает возможной как электрофильную, так и нуклеофильную атаку. Схема обратимого протонирования имидазольного кольца представлена на рисунке 1.3.1.



Рисунок 1.3.1 - Переходы между протонированными формами имидазола Имидазольное кольцо содержится во многих природных биологически активных молекулах, например, в гистидине(1), ороидине (2), гимениалдизине (3), диспакамиде (4) и др.(рисунок 1.3.2.)



Рисунок 1.3.2 - Биологически активные производные имидазола: гистидин (1) ороидин (2), гимениалдизин (3) и диспакамид (4)

Впервые имидазол был синтезирован в 1858 г путем реакции конденсации глиоксаля с аммиаком и формальдегидом по общей схеме, изображенной на рисунке 1.3.3.



Рисунок 1.3.3 - Общая схема получения производных имидазолов

В целях решения проблемы загрязнения окружающей среды в последнее время разработано множество технологий для синтеза производных имидазола с использованием классических катализаторов, каталитических ионных жидкостей, реакций под действием микроволнового облучения, а также реакций, проводимых в отсутствие растворителя [198]. Кроме того, в литературе имеются сведения об ультразвуком синтезе имидазолов [199].

Тризамещенные и тетразамещенные производные имидазола можно получать с большими выходами путем взаимодействия ароматических альдегидов с бензилом и ацетатом аммония [200] (рисунок 1.3.4.). Синтез проводят в присутствии аспарагиновой кислоты в качестве катализатора при температуре 130 °C. Эта реакция обладает рядом таких преимуществ как использование экологически чистого гетерогенного катализатора, мягкие условия и короткое время реакции, использование нетоксичных реагентов. Сафари и соавторами был осуществлен синтез 2,4,5-тризамещенного имидазола и 1,2,4,5-тетразамещенного имидазола, в котором в качестве высокоэффективного катализатора использовали нанокристаллический алюминат магния (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [201]. Исследователями был предложен механизм которому альдегид И 1,2-дикетон реакции, согласно активируются катализатором, действующим как слабая кислота Льюиса и повышающим реакционную способность исходных карбонильных соединений.



Рисунок 1.3.4 - Синтез три- и тетразамещенного имидазола

В работе [202] быструю и эффективную реакцию конденсации бензила, ароматического альдегида и ацетата аммония проводили без растворителя при 140 °C с использованием В качестве катализатора гексагонального нанопористого кремния, модифицированного пропилсульфоновой кислотой (SBA–Pr–SO<sub>3</sub>H), что позволило получить производные имидазола. В данном случае SBA–Pr–SO<sub>3</sub>H является эффективным твердотельным экологически чистым катализатором, а предложенный метод характеризуется мягкими условиями синтеза, простотой процесса подготовки, высокими выходами продукта и очень коротком временем реакции. Еще одним перспективным направлением является экологичный синтез имидазолов с использованием в качестве катализатора магнитной ионной жидкости ([bmim]<sub>3</sub>[GdCl<sub>6</sub>]) [203]. Каталитическими характеристиками этой системы можно управлять с помощью внешнего магнитного поля, а саму ионную жидкость можно использовать повторно более пяти циклов без существенной потери активности. Оптимизация условий синтеза позволила полностью провести реакцию за 2 часа при температуре 120 °С.

Еще одним экологически чистым способом получения производных имидазолов является проведение реакции конденсации с использованием глубоких эвтектических растворителей на основе холина хлорида (ChCl) и мочевины в качестве экологически чистой реакционной среды [204] (рисунок 1.3.5.). В данной работе авторы обнаружили, что компоненты эвтектической смеси с низкой температурой плавления могут ускорить реакцию за счет

образования водородных связей, активируя таким образом как карбонильную группу, так и гуанидиновый фрагмент.



Рисунок 1.3.5 - Синтез три- и тетразамещенного имидазола в глубоких эвтектических растворителях

Широкое распространение получил метод синтеза имидазолов и их производных с помощью реакции Грёбке-Блэкберна-Бьенеме (GBB) [205]. Этот метод был разработан в 1998 году независимо тремя исследовательскими группами (Кэтрин Грёбке (Швейцария), Кристофера Блэкберна (Кембридж, США) и Хьюза Бьенеме (Франция) и заключается в проведении многокомпонентной одностадийной реакции гетероциклических амидинов с приводящей изоцианидами, К образованию Nальдегидами И 1.3.6.). конденсированных полигетероциклов (рисунок Основным преимуществом данного метода является возможность прямого синтеза биологически активных соединений, в которых имидазольное кольцо сопряжено с циклическим и ароматическим фрагментом.



Рисунок 1.3.6 - Схема реакции Грёбке-Блэкберна-Бьенеме

## 1.3.2 N-оксиды имидазолов. Получение и реакционная способность

N-оксиды имидазолов являются перспективными прекурсорами для целевого синтеза биологически активных соединений, входящих в состав лекарственных препаратов [206,207]. Основной метод получения N-оксидов имидазолов заключается в циклизации гидроксииминокетонов с альдегидами и аминами по общей схеме 1.3.1 [208–210].



Схема 1.3.1 - Схема получения N-оксидов имидазолов

При использовании формальдегида в качестве альдегидного компонента, образующиеся 2-незамещенные N-оксиды имидазола нестабильны и в результате циклизации быстро превращаются в 2-имидазолоны [210].

Другим способом получения N-оксидов является нитрозирование олефинов солями нитрозония в ацетонитриле или бензонитриле [211,212]. В результате этой реакции образуется соответствующая имидазольная соль оксида азота (рисунок 1.3.7). Еще одним распространенным методом получения производных N-оксидов имидазолов является циклизация производных N-алкоксимочевины [213].



Рисунок 1.3.7 - Реакция получения N-оксидов имидазольной соли нитрозированием олефинов

Значительная часть исследований химических превращений N-оксидов имидазола посвящена N-оксиду бензимидазола и его производным, в то время как взаимодействия с неконденсированными N-оксидами изучены в меньшей степени [214]. Как для N-оксидов имидазолов, так и для бензимидазолов характерны реакции деоксигенации (рисунок 1.3.8, а), окисления (рисунок 1.3.8, b), реорганизации в имидазолоны (рисунок 1.3.8, с), алкилирования (рисунок 1.3.8, е) и нитрирования (рисунок 1.3.8, f).



Рисунок 1.3.8 - Общие реакции N-оксидов имидазолов и бензимидазолов

Деоксигенация ароматических N-оксидов может происходить как под восстановителей [215], действием различных так В И результате взаимодействия с трихлорида, пентахлорида а также оксихлорида фосфора [216]. В последних случаях, если углерод в положении 2 имидазольного не деоксигенирование может кольца замещен, сопровождаться одновременным хлорированием по этому положению [209]. Соли щелочных 1-незамещенных **N-оксидов** 3-оксидов 1металлов имидазола И гидроксиимидазола окисляются галогенами, тетраацетатом свинца или диоксидом свинца с образованием стабильных свободных радикалов [217]. При условии, что в положении 2 имидазол или бензимидазол не имеют заместителей, эти соединения легко подвергаются перегруппировке в 2имидазолоны и 2-бензимидазолоны, соответственно [209].

Алкилирование N-оксидов имидазолов возможно как по N-оксидному атому кислорода, так и по гетероциклическому атому азота, однако в основном реакция идет с кислородом [218]. Ацетил- и бензоил-производные имидазола нестабильны, в то время как трет-бутилацилоксиимидазолы более устойчивы. В отличие от незамещенного имидазола, который нитруется в протонированной форме, N–оксид вступает в реакцию нитрования в виде нейтральной молекулы с высокой скоростью [219]. Другими распространенными типами реакций, в которые вступают N– оксиды имидазолов, являются нуклеофильное замещение с одновременной деоксигенацией [220] и 1,3 диполярное циклоприсоединение [221]. Общий вид реакции нуклеофильного замещения представлен на рисунке 1.3.9. Механизм данной реакцией до сих пор до конца не установлен. Предполагается, что нуклеофил присоединяется по Михаэлю с дальнейшим отщеплением кислорода и образованием стабильных продуктов реакции.



Рисунок 1.3.9 - Нуклеофильное замещение с одновременной деоксигенацией

Реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения обусловлены тем, что Nоксидная группа в сочетании с соседним кольцевым атомом углерода обладает свойствами 1.3-диполя [221]. Образующиеся циклические аддукты нестабильны и подвержены дальнейшим превращениям, сопровождающимся раскрытием кольца, переносом атома кислорода N-оксида и образованием В замещенных производных имидазолов. качестве диполярофилов фенилизотиоцианат, используют фенилизоцианат, сложные эфиры ацетиленкарбоновой и ацетилендикарбоновой кислот (рисунок 1.3.10, а), диоксид серы, бензонитрил, бензонитриловую кислоту, фенилизонитрил, а также замещенные алкены и алкины.

Так же, при наличии заместителя в положении 2 происходит циклоприсоединение с образованием первичного аддукта, последующим разрывом связи N–O и миграцией заместителя, несущего карбонильную группу, на атом азота имидазольного кольца (рисунок 1.3.10, b) [222]. Получающиеся продукты имеют структуру цвиттер–ионного типа.



Рисунок 1.3.10 - Реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения

Несмотря на большой накопленный экспериментальный материал и активное изучение химии N-оксидов имидазолов [223–228], примеры описания механизмов реакций с этими соединениями в литературе не встречаются. Более того, существуют реагенты, например олефины с различными электроноакцепторными группами, которые могут вступать в реакции с N-оксидами как по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения, так и по другим механизмам, приводящим к получению иных продуктов.

## 1.4 ВЫВОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Проведенный фотохромные анализ литературы показал, что спиросоединения обладают высоким потенциалом применения в различных областях науки и промышленности. В то же время, дифильные фотохромные спиропираны и спирооксазины до сих пор остаются недостаточно изученными как в растворах, так и в двумерных упорядоченных системах, прежде всего изза сложности их синтеза, а также в связи с возможными нежелательными изменениями их физико-химических и фотофизических характеристик, происходящими в результате введения в молекулу длинной углеводородной цепи. Имидазолы и их производные играют важную роль в биологических процессах, используются фармацевтике, медицинской В химии, материаловедении, нелинейной оптике, а также являются незаменимыми прекурсорами гетероциклов. Однако, эффективное В химии ИХЪ использование требует не только оптимизации методик синтеза целевых продуктов, но и детального понимания способов их получения на уровне молекулярных взаимодействий. Современные методы квантовой химии в сочетании с новейшими алгоритмами моделирования переходных состояний позволяют исследовать разнообразные физико-химические и фотофизические свойства молекул, изучать механизмы и пути реакций различных классов соединений, однако, выбор совокупности методов для квантово-химических расчетов напрямую зависит от поставленных задач, объектов моделирования и имеющихся вычислительных мощностей.

## 2. Экспериментальная часть

Дифильные спиропираны 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6нитроспиро[хромен-2,2'-индолин] (СП1), хлорид 1-((3',3'-диметил-6-нитро-1'октадецилспиро-[хромен-2,2'-индолин]-8-ил]метил)-1-пиридиния (СП2) и 1'гексадецил-3',3'-диметилспиро[бензо-[*f*]-хромен-3,2'-индолин]-5карбоксикислота (СП3) синтезировали по известным методикам [229–231].

Запись электронных спектров поглощения растворов в диапазоне длин волн 200 – 800 нм осуществляли с помощью спектрофотометра JASCO V–730 (Япония). Погрешность измерений составляет ± 0.3 нм.

Исследования фотохромных свойств проводили в растворах ацетонитрила (осч), тетрахлорметана (осч), хлороформа (осч) и ацетона (осч) с концентрацией оптически активных соединений 1\*10<sup>-4</sup> М в стандартных Облучение кварцевых кюветах (длина оптического пути 1 см). ультрафиолетовым светом с длиной волны 365 нм осуществляли с помощью УФ-лампы (Wilber-Lourmat, Франция, мощность 600 мкВт/см2 на расстоянии 15 см) и УФ-светодиода с той же длиной волны, обеспечивающего поток сфокусированный света (выходная мощность 1,7 мВт), В непосредственной близости от исследуемого раствора.

Оптимизацию структур дифильных спиропиранов СП1, СП2 и СП3 проводили методом DFT; в качестве гибридного функционала использовали B3LYP [232] на базисном наборе def2–SVP [233] с дополнительным базисным набором def2/J [234]. Подтверждение равновесности геометрических параметров для каждой структуры выполняли на основании расчётов электронных колебательных мод. Расчёт вертикальных переходов осуществляли методом TD-DFT без аппроксимации TDA, с использованием гибридного функционала B3LYP на базисном наборе def2-TZVP[233,234] и сольватационной модели СРСМ [235]. Волновая функция модельного соединения получены с помощью метода Хартри-Фока (HF). Оптимизация многоконфигурационной волновой функции для модельного соединения была выполнена с помощью метода CASSCF/NEVPT2/TZVP/14,14,5).

Все квантово-химические расчеты проводили с помощью программного пакета Orca 5.0.1 [236,237].

3,3-диметил-1-гексадецил-1,3-дигидроспиро[индолин-2,3`-Дифильные оксазин]-9`-ол 1-гексадецил-3,3нафто [2,1-b][1,4](CHO1), диметилспиро[индолин-2,3'-нафто[2,1-b][1,4]оксазин] 3.3.5-(CHO2) триметил-1-гексадецил-1,3-дигидроспиро[индолин-2,3`-нафто [2,1b][1,4]оксазин]-9`-ол (CHO3) 5-(гексадецилокси)-1,3,3-И триметилспиро[индолин-2,3'-нафто[2,1-b][1,4]оксазин]-9'-ол (CHO4) [238,239]. 1,3,3синтезировали по известным методикам триметилспиро[индолин-2,3'-нафто[2,1-b][1,4]оксазин] (CHO5), (Sigma-Aldrich Mr = 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\*10<sup>-4</sup> М в стандартных кварцевых кюветах (длина оптического пути 1 см). Облучение ультрафиолетом с длиной волны 365 нм осуществляли с помощью УФ-светодиода, обеспечивающего сфокусированный поток света (выходная мощность 1.7 мВт), в непосредственной близости от исследуемого раствора.

Оптимизацию структур **CHO1-5** проводили методом DFT с гибридным функционалом PBE0. В качестве базисного набора использовали «трипл–ζ» базис def2-TZVP, с приближением RIJCOSX [240] и дополнительным базисным набором def2/J . Для учета дисперсионного взаимодействия использовали поправка на попарную дисперсию атомов D3BJ [241,242]. Для всех полученных структур были выполнены расчеты матрицы Гессе для подтверждения равновесности полученных конформаций с аналогичным

функционалом, базисным набором используемыми И остальными приближениями. Для учета влияния растворителя на энергию, структуру и **CPCM** электронное распределение использовали Учет модель конфигурационного взаимодействия осуществляли методом TD-DFT без аппроксимации TDA, с использованием гибридного функционала B3LYP на def2-TZVP. мультиконфигурационного базисном наборе Расчеты взаимодействия проводили с использованием метода CASSCF/NEVPT2 на аналогичном базисном наборе. Все квантово-химические расчеты проведены с помощью программного пакета Orca 5.0.4

Оптимизация структурных параметров 1,4,5-триметил-1Н-имидазол-3оксида (Им1), 2-(4-метоксибензилиден)малононитрила (Им2), этил-(Е)-2циано-3-(4-метоксифенил)акрилата (Им3), (Е)-2-бензоил-3-(4метоксифенил)акрилонитрила (Им4) и 5-(4-метоксибензилиден)-2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-диона (Им5) проводилась с помощью комплексного DFT метода r<sup>2</sup>SCAN-3c [243]. В качестве обменного и корреляционного функционалов использовали r<sup>2</sup>SCAN [244,245] из семейства meta-GGA. В качестве базисного набора использовали модифицированный «трипл–ζ» базис def2-mTZVPP [243] с включенными дополнительными поляризационными базисными функциями для всех атомов. Для сокращения машинного времени было использовано приближение RIJCOSX [240] с дополнительным базисным набором def2/J [243]. Для учета дисперсионного взаимодействия была использована поправка на попарную дисперсию атомов D4 [246,247]. Для базисного (BSSE) устранения ошибки суперпозиции множества геометрического противовеса (geometrical использовалась коррекция Counterpoise Correction) [248]. Для всех полученных структур были выполнены расчеты матрицы Гессе для подтверждения равновесности полученных конформаций или наличия седловой точки с аналогичным функционалом, базисным набором И остальными используемыми приближениями. Оптимизацию пути минимальной энергии и поиск седловых точек осуществляли с помощью метода NEB (Nudged Elastic Band) [249].

Расчет энергии молекулярных орбиталей проводили мультиконфигурационным методом CASSCF с учетом всех π-орбиталей для конечных систем. Для метода CASSCF использовали базисный набор aug-ccpVDZ [250]. Все квантово-химические расчеты проведены с помощью программного пакета Orca 5.0.4. Для расчета электростатического потенциала использовали программный пакет Multwfn 3.8 [50,51]. Анализ CLPO осуществляли на основе программного пакета JANPA 2.0.1. [52,53]

# 3 Обсуждение результатов

## 3.1 Дифильные спиропираны.

При облучении ультрафиолетом спиропираны могут переходить из закрытой бесцветной формы в окрашенную мероцианиновую [31,32]. Схема внутренней перегруппировки, а также структурные формулы исследованных соединений приведены на рисунке 3.1.1.



Рисунок 3.1.1 - Схема раскрытия пиранового цикла и структуры исследованных соединений

Известно, что в открытой мероцианиновой форме предполагается возможность существования как минимум восьми конформаций, образованных путем вращения индолинового и хроменового структурных элементов вокруг каждой из связей: С1 – С2; С2 – С3; С3 – С4. В растворах наиболее стабильными являются формы TTC и TTT, где «Т» означает трансконфигурацию, а «С» – *цис*-конфигурацию; направление вращения отсчитывается от атома спиро-углерода С<sub>1</sub>. При этом наименее устойчивыми являются конформации, в которых индолиновый И бензопирановый фрагменты занимают иис-положения относительно двойной связи, а конформации ССС и ТСС являются интермедиатами в реакции раскрытия пиранового цикла [29,30].

# 3.1.1. Моделирование структурных, энергетических и оптических свойств 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитроспиро[хромен-2,2'-индолина]

Оптимизация геометрии мероцианиновой формы дифильного соединения СП1 оказалась результативной лишь для семи конформеров: СП1с – СП1і (рисунок 3.1.2), в то время как форма *TCC* не была обнаружена ни в виде локального минимума, ни в виде переходного состояния. Это свидетельствует о том, что введение в индолиновую часть молекулы протяжённого алифатического заместителя существенно дестабилизирует форму *TCC* соединения СП1 вследствие стерических затруднений, т.к. известно, что для незамещенного аналога она вполне устойчива [30].

Таблица 3.1.1 - Значения относительной энергии спиропирановой и мероцианиновых форм 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитроспиро[хромен-2,2'-индолина] (I) (кДж/моль) в вакууме и в органических растворителях

		Относительная энергетическая устойчивость, кДж/моль								
Конфор мер	Тип									
	конфор	Среда (растворитель)								
	мации	Вакуум	CH <sub>3</sub> CN	$(CH_3)_2C$ $CHCl_3$		Вакуу	CHCl <sub>3</sub>			
				0		$\mathcal{M}$				
СП1а	LC	0.0	0.0	0.0	0.0		l			
СП1b	RC	11.7	13.8	13.8	13.4					
СП1с	TTC	18.9	-27.8	-27.0	-20.8	11.80	-9.89			
CП1d	TTT	26.3	-26.0	-25.0	-17.9	18.49	-5.11			
СП1е	CTT	29.4	-13.8	-12.9	-7.0	11.83	-9.86			
CП1f	CTC	30.2	-18.9	-18.0	-11.4	20.49	-2.52			
СП1g	CCC	51.8	12.8	13.5	18.4	39.74	21.30			
-	TCC			-						
CП1h	CCT	77.8	34.1	35.0	41.1		_			
СП1і	ТСТ	92.6	48.7	49.6	55.8					



Рисунок 3.1.2 - Теоретически возможные конформационные изомеры 1'- гексадецил-3',3'-диметил-6-нитроспиро[хромен-2,2'-индолина] СП1

Данные об энергии конформеров (относительно наиболее стабильной закрытой формы СП1а *LC*) представлены в таблице 3.1.1. Для спироформы недифильного аналога соединения СП1 устойчивыми оказались две его конформации, аналогичные формам СП1а и СП1b (рисунок 3.1.2) и отличающиеся способом расположения пиранового кислорода относительно неподеленной электронной пары атома азота индолиновой части (обозначены *CL* и *CR*, где *L* – означает левостороннее расположение, в *R*– правостороннее). Такой результат вполне согласуется с литературными данными [28].

Полученные данные свидетельствуют о том, что относительная стабильность форм, содержащих длинноцепочечный алифатический радикал, несколько выше, чем для не содержащих такого радикала аналогов. Как следует из рентгеноструктурных данных, опубликованных для спиропиранов, не обладающих выраженным дифильным характером [56], атом азота, связанный со спироуглеродным атомом, находится в sp<sup>3</sup>-гибридном состоянии и выходит из плоскости, образованной тремя соседними атомами углерода, на 0.24 – 0.34 Å. Тот же параметр для дифильного соединения **СП1** составляет лишь 0.15 Å, что в большей степени соответствует уже его sp<sup>2</sup>–гибридному состоянию, при котором соблюдаются условия сопряжения неподеленной электронной пары (НЭП) с  $\pi$ -системой ароматического кольца и некоторой общей делокализации электронной плотности в закрытой спиро-форме.

Кроме того, следует отметить пониженную стабильность формы *CTT* и повышенную – для *TTT*, что может быть обусловлено разной ориентацией атома водорода при двойной связи в мероцианиновом мостике по отношению к алифатическому радикалу, однако природа такого эффекта требует отдельного изучения.

Известно, что растворители влияют на физико-химические и фотофизические характеристики соединений, в частности, на интенсивность флуоресценции. Оптическое поглощение спиропирана СП1 в закрытой и открытой формах исследовали в хлороформе, ацетоне и ацетонитриле (рисунок 3.1.3). Очевидно, что при увеличении полярности растворителя полоса поглощения открытой формы фотохрома претерпевает гипсохромный сдвиг, что свидетельствует об отрицательном сольватохромизме. Предполагается, что в основном состоянии молекула находится в цвиттерионной мероцианинофой форме с полным разделением зарядов, которая при возбуждении трансформируется в нейтральную за счёт внутримолекулярного зарядового переноса. Гипсохромный сдвиг обусловлен стабилизацией основного состояния соединения СП1 за счёт сильного ион-дипольного взаимодействия между молекулами спиропирана И высокополярного растворителя, сольватирующего зарядонесущие центры цвиттер-иона.



Рисунок 3.1.3 - Экспериментальные спектры поглощения 1'-гексадецил-3',3'диметил-6-нитроспиро[хромен-2,2'-индолина] (СП1) в органических

## растворителях

наблюдаемые Расчётные И значения максимумов поглощения области таблице 3.1.2; мероцианина видимой представлены В В скорректированные длины волн (λ<sub>corr</sub>) получены с помощью линейной регрессии [27].

Полученные данные (таблица 3.1.2) свидетельствуют, что спектральные свойства, определяющие окраску мероцианиновой формы спиропирана СП1,

существенно зависят от её конформации. Предполагается, что в растворах 1'гексадецил-3',3'-диметил-6-нитроспиро[хромен-2,2'-индолина] (СП1) существует динамическое равновесие между его различными открытыми конформациями. Сравнение данных, представленных в таблицах 3.1.2 и 3.1.3, позволяет сделать вывод о том, что все формы, имеющие *цис*-конформацию в срединной мостиковой связи (*ССС, ССТ, ТСТ*) не только обладают наименьшей устойчивостью, но и не дают удовлетворительного соответствия между экспериментальными и расчётными спектральными параметрами. Из всех форм наибольшее соответствие эксперименту наблюдается для форм *TTC* и *СТС*, первая из которых имеет наименьшую энергию в любом из рассмотренных растворителей.

Таблица 3.1.2 - Расчётные и экспериментально найденные длины волн полос поглощения мероцианиновой формы 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6нитроспиро[хромен-2,2'-индолина] (СП1)

		Среда (растворитель)							
Конформер	Тип	CH <sub>3</sub> CN		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO		CHCl <sub>3</sub>			
	конформации	560 нм		570 нм		580 нм			
		$\lambda_{reop}$	$\lambda_{corr.}$	$\lambda_{\text{reop}}$	$\lambda_{corr.}$	$\lambda_{\text{reop}}$	$\lambda_{corr.}$		
СП1с	TTC	501	561	502	562	511	572		
CП1d	TTT	527	591	528	592	534	600		
СП1е	CTT	528	593	529	594	536	602		
CП1f	CTC	503	563	504	564	512	574		
CП1g	CCC	483	540	485	542	494	553		
CП1h	CCT	559	628	560	630	567	638		
СП1і	ТСТ	549	617	550	619	557	627		

Другим важным обстоятельством является тот факт, что применение разработанной ранее регрессии [27] дает удовлетворительный результат лишь при моделировании спектра в растворителе наибольшей полярности (ацетонитрил). Ошибка составляет 1 нм, что для задач моделирования спектральных характеристик сложных органических красителей методом TD-DFT (на любых функционалах и с любым базисным набором) можно считать абсолютно несущественным. Для других растворителей (хлороформ, ацетон) модельные спектры, рассчитанные по той же методике, можно считать удовлетворительными лишь в умеренной степени.

С целью упрощения квантово-химической модели с сохранением точности конечного результата, а именно, прогнозируемости спектра открытой окрашенной формы, была проведена оценка влияния гидрофильнолипофильного баланса молекулы на ее спектральные характеристики, а также осуществлена оптимизация расчетной методики. В качестве объекта исследования был выбран наиболее энергетически стабильный конформер **СП1с** (*TTC*), для которого применяемая регрессия даёт наилучшую сходимость теории и эксперимента. При теоретическом рассмотрении длина неразветвлённой алифатической цепи (*n*<sub>CH2</sub>) при атоме азота индолинового фрагмента (N-R<sub>2</sub>) последовательно увеличивалась на одну гомологическую единицу (CH<sub>2</sub>), а в качестве стартового соединения выступил 3',3'-диметил-6нитроспиро[хромен-2,2'-индолин], не имеющий алифатического заместителя при атоме азота (n<sub>CH2</sub> = 0). Для каждой из структур была проведена оптимизация геометрии и рассчитана энергия электронного перехода с тем же уровнем теории, что и для дифильного спиропирана СП1. В качестве критерия влияния была выбрана расчётная энергия электронного перехода (таблица 3.1.3).

Таблица 3.1.3 - Зависимость длины волны полосы поглощения от длины алифатической цепи

R <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	$C_2H_5$	$C_3H_7$	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>
λ <sub>corr.</sub> HM	554	559	559	561	561	561	561	561	561	561
Лиалиа		ΠΟΠΛΙΙΑΙΙΙΙΙ ΙΧ		ήρου πατορ		TOKANI IDAAT		UTO		писония

Анализ полученных результатов показывает, что для описания оптических свойств дифильных спиропиранов в качестве модельного

соединения вполне достаточно использовать *н*-бутильное производное фотохрома.

Для проведения сравнительного анализа молекулярных орбиталей (MO), задействованных в электронных переходах, было изучено распределение электронной плотности в мероцианиновой форме модельной молекулы дифильного спиропирана СП1, в котором алицатическая цепь была заменена на н-бутильный фрагмент. Молекулярные орбитали моделировали методом **TD-DFT** многоконфигурационного И методом взаимодействия MP2/CASSCF(*N*,*O*,*R*)-/NEVPT2/cc-pVTZ/SMD, где Nколичество электронов; О – количество орбиталей; R – количество микросостояний, для которых проводилось согласование.

На этапе подготовки выбирали наиболее перспективную конформацию мероцианина (*TTC*), геометрия которой была оптимизирована методом DFT/B3LYP/def2-TZVP с использованием сольватационной модели SMD (для ацетонитрила). Для полученной равновесной структуры был проведен расчет электронной энергии RI-MP2 на базисном наборе сс-pVTZ с дополнительным базисным набором сс-pVTZ/C для приближения RI. С помощью полученной волновой функции были получены и построены модельные орбитали MP2, которые впоследствии использовались как начальное приближение в методе CASSCF.

Как следует из общих физико-химических соображений, идеализованная модель активного пространства должна включать восемь связывающих πорбиталей при двойных связях в молекуле, одну орбиталь НЭП атома азота при спироуглеродном атоме, а также орбитали нитрогруппы. Визуальный анализ формы МО показал сильную делокализацию электронной плотности мероцианиновой формы молекулы, вследствие чего отделить молекулярные орбитали индолиновой группы, NO2 группы, а также бензольного кольца от орбиталей хроменовой части не представляется возможным. Для идентификации НЭП азота использовалась утилита Orca loc. Теоретический анализ показал, что на данном атоме локализована только одна орбиталь,

соответствующая 1*s*-AO азота, из чего следует, что его НЭП участвует в общем π-сопряжении и связывает индолиновую и хроменовую части молекулы. В связи с этим для корректного расчета электронных состояний спиро-соединений необходимо учитывать орбитали индолина. Проведенный расчет дал 11 связывающих и 10 разрыхляющих МО, полностью описывающих двадцатидвухэлектронную π-делокализацию в молекуле.

Многоконфигурационное согласование с коррекцией энергии переходов в рамках теории возмущений с использованием разного количества входных орбиталей не позволило достигнуть удовлетворительной сходимости с экспериментальным спектром ни одним из применяемых способов, включая учет делокализации 14 электронов на семи связывающих и семи разрыхляющих MO с использованием пяти электронных состояний с весовым уравниванием (SA-CASSCF(14,14, 5)). Очевидно точное воспроизведение энергии электронных переходов возможно лишь после *полного* учета всех орбиталей, участвующих в делокализации.

В то же время следует отметить, что природа перехода, отвечающего за окраску, была одинаковой – это переход из основного состояния с конфигурацией [22222220000000] и нормированным весом 0,79 в первое возбужденное состояние с конфигурацией [2222211000000] и нормированным весом 0,60, что соответствует первой полосе поглощения ( $\lambda$ =570 нм), преимущественно обусловленной переходом НОМО—LUMO при ненулевом вкладе других конфигураций. Общее влияние последних оказалось довольно значительным несмотря на то, что статистический вес каждого из них по отдельности невелик. Энергия перехода составляет 26874,7 см<sup>-1</sup>, что соответствует полосе с максимумом поглощения при 402,6 нм.

Энергии полученных состояний были скорректированы с помощью SC-NEVPT2. Для применения теории возмущений для больших активных пространств использовали схему «обрезки» волновой функции, учитывающую только те конфигурации, чей статистический вес превышал 10<sup>-</sup> <sup>7</sup>. Учет динамической корреляции с помощью описанного метода позволил уточнить энергию электронного перехода, которая оказалась меньше на 3141,2 см<sup>-1</sup>, однако полученное при этом значение  $\lambda$  (460,8 нм) по-прежнему не соответствовало экспериментально найденной величине. Это может быть обусловлено рядом причин. Первая из них заключается в неполном учёте конфигурационного пространства. Несмотря на большое количество рассмотренных орбиталей и электронов, их набор не является полным и достаточным для корректного описания электронного распределения в молекуле.

Вторая причина заключается в использовании SC приближения для NEVPT, при котором учёт возмущений возможен лишь в пределах своего подпространства. Другие подпространства ортогональны используемому, и поэтому возмущения с их стороны вносят нулевой вклад в корреляционную энергию. Третьей причиной является слишком большое усечение волновой функции.

На рисунке 3.1.4 представлены МО активного пространства SA-CASCF(14,14,5)/сс-рVTZ (91 – 104) и орбитали, задействованные в первом электронном переходе, рассчитанном с помощью метода DFT/def2-TZVP (HOMO(DFT) и LUMO (DFT)). Очевидно, что молекулярные орбитали 97 и 98 имеют структуру, сходную с HOMO и LUMO орбиталями, задействованными в DFT. Это свидетельствует о том, что метод DFT может качественно предсказывать верное распределение электронной плотности в молекуле спиросоединений и природу электронного перехода, обеспечивающего окраску мероцианиновой формы.


Рисунок 3.1.4 - Орбитали активного пространства CASSCF(14,14,5)/сс-рVTZ (91-104) и граничные орбитали, рассчитанные с помощью метода DFT/def2-TZVP, для 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитроспиро[хромен-2,2'-индолина]

73

#### 3.1.2 Отрицательные спиропираны

На следующем этапе комплекс методов, использованных для изучения спиропирана (СП1), применили для исследования спиропроизводных 1-((3',3'диметил-6-нитро-1'-октадецилспиро-[хромен-2,2'-индолин]-8-ил]метил)-1пиридиния)хлорида (СП2) и 1'-гексадецил-3',3'-диметилспиро[бензо-[*f*]хромен-3,2'-индолин]-5-карбоксикислоты (СП3). При этом для регистрации электронных спектров поглощения соединения СП2и СП3 растворяли в тех же растворителях. Оптимизацию геометрии проводили как с учётом влияния среды, так и без него (в вакууме).

Результаты, полученные в первой части работы позволили заменить протяженные алифатические заместители в индолиновом кольце на *н*бутильный остаток. Все расчеты для соединения **СП2** проводили для структуры в ионной форме, т.е. присутствие перхлоратного противоиона не учитывали.

Отличительной особенностью соединений СП2 и СП3 является то, что они проявляют отрицательный фотохромизм, т.е. в основном состоянии молекула находится в мероцианиновой форме. Соединение II характеризуется наличием в его спектре полосы поглощения при 535 нм (растворитель – ацетонитрил). При облучении зеленым лазером ( $\lambda = 530$  нм) этот фотохром переходит в спироформу, в то время как на соединение СП3 ( $\lambda_{max} = 575$  нм) облучение видимым светом не влияет.Рассчитанные энергетические характеристики соединений СП2 и СП3 в вакууме и в различных растворителях представлены в таблице 3.1.4.

	Конформация										
Соединение	RC	LC	CCC	CCT	CTC	TCC	CTT	TCT	TTC	TTT	
	Om	носит	ельная	энерге	етичес	кая усі	пойчие	вость,	кДж/л	ЮЛЬ	
СП2	7.9	0.0	7.3	18.2	-28.6	_	-28.2	29.9	-37.3	-35.9	
СПЗ	-0.8	0.0	15.1	48.4	-3.4	_	-2.4	58.7	-15.9	-3.7	
СП2	11	0.0	-4.8	9.6	-39.5	_	-373	28.6	-48.6	-47.6	
(CH <sub>3</sub> CN)	1.1	0.0	4.0	2.0	57.5		57.5	20.0	40.0	77.0	
СП2	11	0.0	-4.8	94	-39.7	_	-37.5	28.2	-48.8	-47.8	
$(CH_3)_2CO$	1.1	1.1	0.0	4.0				2			.,
СП2	16	0.0	-49	82	-40.9	_	-38.9	25.8	-49 9	-49 1	
(CHCl <sub>3</sub> )	1.0	0.0	1.9	0.2	10.9		50.9	20.0	19.9	17.1	
СП3	-2.5	0.0	-167	14.8	-43.4	_	-37.0	25.2	-54 7	-45 5	
(CH <sub>3</sub> CN)	2.0	0.0	10.7	11.0	13.1		57.0	20.2	51.7	10.0	
СП3	-2.5	0.0	-163	15.2	-42.7	_	-36.5	25.6	-54 1	-44 8	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	2.0	0.0	10.5	10.2	.2.7		50.5	20.0	01.1	11.0	
СПЗ	-2.5	0.0	-13.5	18.2	-38.2	_	-33 1	28.7	-49 9	-40.3	
(CHCl <sub>3</sub> )	2.5	0.0	15.5	10.2	50.2		55.1	20.7	17.7	10.5	

Таблица 3.1.4 - Сравнительные энергетические параметры спиропирановой и мероцианиновых форм СП2 и СП3 в вакууме и органических растворителях

Результаты квантово-химических расчётов показывают гораздо большую устойчивость некоторых мероцианиновых форм по сравнению со спироформами, что хорошо согласуется с отрицательным характером фотохромизма этих соединений.

Экспериментальные и расчетные спектральные характеристики мероцианиновых форм соединений СП2 и СП3 в различных растворителях приведены в таблице 3.1.5.

		Соединение										
ви	СП2							СПЗ				
мац					F	аство]	рителі	Ь				
фор	CH	<sub>3</sub> CN	(CH <sub>3</sub>	) <sub>2</sub> CO	CH	ICl <sub>3</sub>	CH	<sub>3</sub> CN	(CH <sub>3</sub>	) <sub>2</sub> CO	CH	Cl <sub>3</sub>
KOF	λэксп	= 542	λэксп	$\lambda_{3KC\Pi} = 547$ $\lambda_{3KC\Pi} = 558$		λ <sub>эксп</sub> =	= 575	λэксп	= 580	$\lambda_{ m 3KCII} = 588$		
	$\lambda_{\text{reop}}$	$\lambda_{corr.}$	$\lambda_{\text{reop}}$	$\lambda_{corr.}$	$\lambda_{\text{reop}}$	$\lambda_{corr.}$	$\lambda_{reop}$	$\lambda_{corr.}$	$\lambda_{\text{reop}}$	$\lambda_{corr.}$	$\lambda_{reop}$	$\lambda_{corr.}$
CCC	465	519	466	520	474	529	499	559	500	559	501	561
CCT	524	587	525	589	532	597	564	635	564	635	562	633
CTC	524	587	492	550	499	559	518	581	518	581	519	582
CTT	518	580	519	581	525	589	533	598	533	598	531	596
TCT	535	601	536	602	542	609	598	676	598	675	593	669
TTC	489	546	490	547	496	555	516	579	516	579	518	580
TTT	516	579	517	580	524	588	528	592	528	592	526	590

Таблица 3.1.5 - Длины волн расчетных и экспериментальных полос поглощения СП2 и СП3 в мероцианиновой форме

Также, как и для спиропирана СП1, лучшее совпадение с экспериментом наблюдается для конформаций *СТС* и *ТТС*. Так, в ацетонитриле основной вклад в полосу поглощения вносит HOMO $\rightarrow$ LUMO переход с конфигурационным весом 0.97 и 0.98 для *ТТС* конформации СП2 и СП3, соответственно. Граничные молекулярные орбитали спиросоединений приведены на рисунке 3.1.5.



Рисунок 3.1.5 - Граничные орбитали (DFT/def2-TZVP/TTC/ацетонитрил) для соединений СП2 и СП3

Оптические свойства соединений СП2 и СП3 в значительной степени обусловлены особенностями их пространственного строения. Так, в случае отрицательного фотохрома СП2, влияние геометрии соединения на поглощение в видимой области обусловлено присутствием в молекуле метилпиридиниевой группы, выходящей из плоскости молекулы под углом 113.46° (угол:  $N_{(54)} - C_{(62)} - C_{(24)}$ , рисунок 3.1.6а) и ориентированной в сторону индолиновой части. Фрагменты молекулы могут вращаться вокруг связи  $C_{(62)} - C_{(24)}$ , а изучение данного процесса даёт возможность оценить степень взаимного влияния  $\pi$ -систем пиридина и спиропирана, а также его роль в возмущении общей делокализации в мероцианиновой форме.

На рисунке 3.1.6,а представлена структура наиболее стабильной конформации соединения **СП2** в мероцианиновой форме. Была проведена оптимизация геометрии молекулы с полным поворотом двугранного угла N<sub>(54)</sub> – C<sub>(62)</sub> – C<sub>(24)</sub> – C<sub>(22)</sub> за 36 шагов по 10°. На рисунке 3.1.6, в изображена зависимость профилей потенциальной энергии от угла поворота, на которых

77

можно наблюдать три минимума (два из которых являются глобальными, так как имеют одинаковую энергию) и три седловые точки. С целью уточнения геометрических и энергетических параметров для каждой точки минимума (кроме первой) была проведена оптимизация без каких-либо ограничений, а каждой седловой точки – оптимизация переходного лля состояния. Предположение о том, что полученные структуры действительно являются переходными состояниями, было подтверждено путем рассчета мод Для нормальных колебаний. предположения механизма возможной диссипации энергии возбуждения открытой мероцианиновой формы II для каждой из точек был проведен расчет методом TD-DFT без использования приближения TDA и каких-либо сольватационных моделей.

Форма профилей на рисунке 3.1.6, b подтверждает предположение о том, что метилпиридиниевая группа склонна к вращению при возбуждении. Кроме того, необходимо отметить сужение профилей, характерное для конических пересечений. Наличие таких пересечений свидетельствует о возможной деградации молекулы из возбужденного состояния в исходное. В условиях конкуренции с другим типом трансформации энергии – фотохромной перегруппировкой в спиро-форм – такой процесс может служить объяснением аномально низкого значения константы скорости обесцвечивания, которое составляет 0,58  $\cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup> для раствора соединения СП2 в хлороформе [121].



Рисунок 3.1.6 - а) Структура СП2 (*TTC*) в минимуме с диэдрическим углом N<sub>(54)</sub> – C<sub>(62)</sub> – C<sub>(24)</sub> – C<sub>(22)</sub> 85°; b) поверхности потенциальной энергии основного и первого возбужденного состояний при вращении вокруг связи C<sub>(62)</sub> –C<sub>(24)</sub>. Относительные энергии по оси ординат даны в кДж/моль.

В отличии от соединения СП2, устойчивость мероцианиновой формы спиропирана СП3 объясняется эффектом другой природы. В открытой форме молекулы кислород пиранового кольца О<sub>(56)</sub> и водород карбоксильной группы могут образовывать внутримолекулярную водородную связь (рисунок. 3.1.7, а). Это позволило предположить, что соединение СП3 может проявлять свойства кислотно-основного индикатора. Действительно, раствор спиропирана СП3 в ацетонитриле обладает ярко-фиолетовой окраской,

79

которая переходит в оранжевую при добавлении небольшого количества HCl. Добавление щёлочи приводит К обесцвечиванию раствора. Спектры 1'-гексадецил-3',3'-диметилспиро[бензо-[f]-хроменрастворов поглощения 3,2'-индолин]-5-карбоксикислоты В ацетонитриле В отсутствие И В присутствии H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> представлены на рисунке 3.1.7,b.



Рисунок 3.1.7 - а) Структура конформации ТТС соединения СПЗ; b) экспериментальные спектры поглощения исходного 10<sup>-4</sup> М раствора СПЗ в ацетонитриле (красный), после добавления 1 экв HCl (синий); после добавления 1 экв NaOH (зеленый); рассчитанное значение λ<sub>max</sub> (пунктирная линия)

В кислой среде сохраняется доля молекул со спектральной полосой при 575нм, однако равновесие между формами сдвинуто в сторону продуктов взаимодействия с ионами ацетонитрилония, характеризующихся максимумом поглощения в области 473нм. При подщелачивании можно наблюдать исчезновение поглощения в этой области с сохранением остаточного количества формы, поглощающей при  $\lambda = 575$ Совпадение HM. экспериментальной и расчетной полос поглощения указывает на то, что до карбоксильная изменения кислотно-основного равновесия группа В спиропиране СПЗ протонирована.

# 3.1.3 Корреляции между экспериментальными и расчетными полосами поглощения дифильных спиропиранов

На сегодняшний день в научной литературе описано достаточно большое количество регрессий для разных классов соединений, в том числе для спиропиранов [27]. Однако у существующих эмпирических функций случаев наблюдается ряд минусов. Во-первых, В большинстве при соединений моделировании С целью предсказания ИХ оптических характеристик требуется расчет конечной структуры молекулы в рамках одного метода с помощью нескольких функционалов. Во-вторых, каждая регрессия предполагает корректировку расчета только по определенному растворителю, причем количество таких растворителей ограничено. Кроме того, в настоящий момент в литературе отсутствует информация о квантовомоделировании оптических свойств дифильных химическом спиросоединений и применимости к ним существующих регрессий. Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют, что окраску растворов дифильных спиропиранов обеспечивают преимущественно *TTC* и СТС формы. Таким образом, для предсказания положения полос поглощения новых соединений достаточно ограничиться моделированием одной из этих двух форм, что и было сделано на примере конформации *TTC*.

Энергию, соответствующую длине волны основной полосы поглощения, представляют в виде функции (у) нескольких переменных: энергии

81

смоделированного электронного перехода, диэлектрический проницаемости растворителя, показателя преломления среды и ряда дополнительных параметров (магнитная восприимчивость, электропроводность, и т.п.), используемых для придания гибкости получившейся функции:

$$y = ax + \sum k_i u_i + b$$

Где

а – коэффициент при энергии смоделированного электронного перехода

x – энергия смоделированного электронного перехода, эВ

*k*<sub>*i*</sub> – коэффициенты при параметрах растворителя

*u<sub>i</sub>* – физические константы растворителя

*b* – свободный член регрессии

В качестве физических констант растворителей выбраны показатель преломления n и диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$ . На основании рассчитанных и экспериментальных значений энергий электронных переходов соединений СП1, СП2, и СП3, а также характеристик использованных растворителей (ацетонитрил, ацетон, хлороформ) была разработана следующая регрессия:

 $y = -2,89482 + 1,5057x + 0,97006n + 0,00183\varepsilon$ 

В таблице 3.1.6 представлены расчетные данные для полученной регрессии, коэффициент детерминации ( $\mathbb{R}^2$ ) составляет 0,958, что свидетельствует о её удовлетворительной релевантности. Отклонение положения полос поглощения ( $\lambda_{perp}$ ), полученных с помощью разработанной регрессии, от экспериментальных ( $\lambda_{3\kappa cn}$ ) составляет 2,7 нм для среднего значения и 5нм для максимального, в то время как для известной регрессии [27] те же значения составляют 6 и 16 нм, соответственно.

Соединение	$\lambda_{(pacчer)}$	λ(эксп.)	$\lambda_{(perp.)}$
СП1 (СН <sub>3</sub> СN)	501	560	563
СП1 (СН3)2СО	502	570	565
СП1 (СНСl <sub>3</sub> )	511	580	582
СП2 (СН <sub>3</sub> СN)	489	542	544
СП2 (СН3)2СО	490	547	546
СП2 (СНСl <sub>3</sub> )	496	558	557
СПЗ (СН <sub>3</sub> СN)	516	575	580
СПЗ (СН <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> СО	516	580	580
СПЗ (СНСl <sub>3</sub> )	518	588	583

Таблица 3.1.6 - Длины волн экспериментальных полос поглощенияи рассчитанных с помощью регрессии (2)

Одним из преимуществ мультиаргументного подхода является двойной учет сольватационного эффекта: на стадии включения влияния растворителя с помощью модели СРСМ и в самой линейной регрессии. Кроме того, полученные шкалирующие зависимости разработаны для дифильных спиросоединений и учитывают влияние алифатических цепей на оптические свойства мероцианинового ядра молекул.

#### 3.2 Моделирование структурных, энергетических и оптических свойств дифильных спиронафтоксазинов

Спиронафтоксазины могут обратимо переходить из бесцветного закрытого состояния в окрашенную мероцианиновую форму (рисунок 3.2.1.). 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.



Рисунок 3.2.1 - Схема фотохромизма спиронафтоксазинов

Спирооксазины, также как и спиропираны [254], могут существовать как минимум в 10 различных конформациях: 2 закрытых и 8 открытых формах (рисунок 3.2.2). Конформации закрытых спироформ различаются между собой по ориентации кислорода относительно неподелённой электронной пары (НЭП) азота индолиновой части молекулы (рисунок 3.2.2, а). 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 рисунке 3.2.2,b в качестве примера представлен переход между ТТС и СТС конформациями спиронафтоксазина.



Рисунок 3.2.2 - Различные типы закрытых и открытых конформаций спиронафтоксазинов: а) закрытые цис- и транс-формы; b) переход между

ТТС и СТС конформациями мероцианиновой формы

[254] В работе с помощью метода ТD-DFT и использования шкалирующих коэффициентов показана возможность расчета оптических дифильных характеристик мероцианиновых форм спиропиранов. В органических растворителях для этих соединений наиболее энергетически устойчивыми являются конформации ТТС и СТС, отвечающие за окраску мероцианинов. Отличие спиронафтоксазинов от пирановых аналогов заключается в наличии атома азота в хроменовой части молекулы, в связи с чем природа полосы поглощения, отвечающей за окраску, может сильно отличаться за счет наличия потенциальных  $n-\pi$  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 хроменовой индолиновой И частях молекулы, структуры которых представлены на рисунке 3.2.3 (СНО1-4). Фотохром СНО5 на рисунке 3.2.3 не является дифильным спиронафтоксазином, и включен в выборку для контроля изменения оптических свойств при переходе от незамещенных соединений к длинноцепочечным.



Рисунок 3.2.3 - структуры дифильных спиронафтоксазинов

Моделирование структурных параметров относительной И энергетической устойчивости проводили в газовой фазе, а также в средах 4 растворителей (ацетон, ацетонитрил, хлороформ и метанол) с использованием сольватационной модели СРСМ. 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 таблицу 3.2.1. В качестве точки отсчета для каждого набора данных принято значение энергии наиболее устойчивой конформации закрытой формы в транс положении – Спиро<sub>trans</sub>. Таблица 3.2.1 - Энергетические параметры спиро и мероцианиновых форм исследованных соединений, кДж/моль. Длины волн расчетных электронных переходов для стабильных мероцианиновых форм, нм

	Соединение СНО1									
Форуа	Вакуум	Аце	Ацетонитрил		Ацетон		Хлороформ		Метанол	
Ψθρικα	ΔΕ	ΔΕ	λ	ΔΕ	λ	ΔΕ	λ	ΔΕ	λ	
СТС	27.9	16.1	527/507	16.6	528/508	19.5	533/512	16.2	526/506	
СТТ	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 <sub>сіs</sub>	7.9	7.7	-	7.7	-	7.6	-	8.2	-	
Спиро <sub>trans</sub>	0	0	-	0	-	0	-	0	-	
CCC	77.4	-	-	-	-	-	-	-	-	
ССТ	109.2	81.3	-	82.3	-	89.1	-	81.9	-	
TCC	97.6	-	-	-	-	-	-	-	-	
TCT	125.6	95	-	96.3	-	103.1	-	95.8	-	

Соединение СНО2									
Форма	Вакуум	Аце	тонитрил	А	цетон	Хло	роформ	М	етанол
Форма	ΔΕ	ΔΕ	λ	ΔΕ	λ	ΔΕ	λ	ΔΕ	λ
СТС	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 <sub>сіs</sub>	8	7.8	-	7.8	-	7.8	-	7.8	-
Спиро <sub>trans</sub>	0	0	-	0	-	0	-	0	-
CCC	78.1	-	-	-	-	-	-	-	-
ССТ	111.8	84.8	-	85.8	-	92.3	-	85	-
TCC	98.7	-	-	-	-	-	-	-	-
TCT	124	96.7	-	97.9	-	105.3	-	96.8	-
			(	Соедине	ние СНОЗ				
Форма	Вакуум	Аце	тонитрил	Ацетон		Хло	роформ	М	етанол
Ψθρικα	ΔΕ	ΔΕ	λ	ΔΕ	λ	ΔΕ	λ	ΔΕ	λ
СТС	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
TTT	56.9	31.8	522/431	32.7	523/431	38.6	524/431	31.9	521/431
Спиро <sub>сіs</sub>	8	8.3	-	8.3	-	8.1	-	8.2	-
Спиро <sub>trans</sub>	0	0	-	0	-	0	-	0	-
CCC	75.5	-	-	-	-	-	-	-	-
ССТ	108	78.9	-	80.1	-	87.3	-	79.2	-
тоо	1	1		1			1	1	1
ICC	95.6	-	-	-	-	-	-	-	-

### Продолжение таблицы 3.2.1

Соединение СНО4									
Форма	Вакуум	Аце	тонитрил	А	цетон	Хлороформ		М	етанол
Форма	ΔΕ	ΔΕ	λ	ΔΕ	λ	ΔΕ	λ	ΔΕ	λ
СТС	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 <sub>сіs</sub>	-0.8	7.5	-	7.4	-	6.8	-	7.5	-
Спиро <sub>trans</sub>	0	0	-	0	-	0	-	0	-
CCC	67.2	-	-	-	-	-	-	-	-
ССТ	102.9	71.2	-	72.4	-	80	-	71.4	-
TCC	92	-	-	-	-	-	-	-	-
ТСТ	124.1	91.2	-	92.7	-	100.8	-	91.4	-
			(	Соедине	ние CHO5	1			
Форма	Вакуум	Аце	тонитрил	Ацетон		Хлс	роформ	М	етанол
Форма	ΔΕ	ΔΕ	λ	ΔΕ	λ	ΔΕ	λ	ΔΕ	λ
СТС	36.3	21.6	532/508	22.2	533/509	25.7	538/513	21.7	531/507
СТТ	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 <sub>сіs</sub>	5.5	5.7	-	5.7	-	5.6	-	5.7	-
Спиро <sub>trans</sub>	0	0	-	0	-	0	-	0	-
CCC	71.7	-	-	-	-	-	-	-	-
ССТ	107.7	79.1	-	80.2	-	87.1	-	79.3	-
TCC	98.2	-	-	-	-	-	-	-	-
ТСТ	122.9	97	-	98.1	-	104.9	-	97.1	-

#### Продолжение таблицы 3.2.1

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 ТСС и ССС, образующиеся в результате фотохимического разрыва связи С<sub>спиро</sub>–О, должны быть связующими формами

между закрытыми и стабильными открытыми конформациями согласно схеме 3.2.1:

Спиро<sub>cis</sub> 
$$\rightarrow$$
 ССС  $\rightarrow$  *СТС*  
Спиро<sub>trans</sub>  $\rightarrow$  *ТСС*  $\rightarrow$  *ТТС*

Схема 3.2.1. Переход спиронафтоксана из закрытой в открытую форму через связующие формы.

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 С<sub>спиро</sub>-О связи под действием ультрафиолетового света [180,255]. 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 трансконформации 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 сольватации 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<sub>сіз</sub> в случае оптимизации ССС конформации, либо к Спиро<sub>trans</sub> 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 формы уменьшается,

поскольку дипольный момент мероцианина выше, чем у спироформы. и полярные растворители оказывают стабилизирующий эффект на окрашенное Действительно, соединение. анализ изменения спектров поглощения открытых форм спиронафтоксазинов в различных растворителях показал, что с увеличением полярности среды время темновой релаксации фотохромов рисунке 3.2.4 3.2.2 увеличивается. Ha И В таблице представлены экспериментальные данные спектральных характеристиках 0 соединений. мероцианиновых форм исследуемых Очевидно, что С увеличением полярности растворителя наблюдается незначительный гипсохромный сдвиг максимумов поглощения (рисунок 3.2.4, b), 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 [254]. Действительно, расчеты, проведенные для соединений **СНО1-4** в конформации ТТС, показали, что при увеличении длины алкильного радикала больше чем на четыре атома углерода положение спектральной полосы не меняется.

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 вертикальных электронных показывают наличие двух переходов, формирующих основную полосу поглощения спиронафтоксазинов (рисунок 3.2.5). Каждый из этих переходов состоит из двух компонент:  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$ , первая из которых отвечает разрыхлению двойной мостиковой связи, а вторая – переходу электрона с НЭП азота мостиковой части на разрыхляющую  $\pi^*$ орбиталь. Если соотношение компонент В полосах одинаково, то интенсивности линий сопоставимы.



Рисунок 3.2.4 - спектры соединений СНО1-5 в ацетонитриле (а), спектры дифильного незамещенного спиронафтоксазина СНО2 в различных растворителях (b)

Таблица 3.2.2 - Положение полосы поглощения открытой мероцианиновой формы исследованных соединений. Соединение **СНО4** не растворимо в ацетоне и метаноле

Соелицение	Растворитель							
Соединение	Ацетонитрил	Ацетон	Хлороформ	Метанол				
CHO1	600	602	602	608				
CHO2	602	601	605	613				
CHO3	599	603	601	607				
CHO4	611	-	619	-				
CHO5	599	597	603	608				

Чем больше вклад  $n \rightarrow \pi^*$  перехода в линию, тем меньше ее интенсивность, вплоть до запрета. Анализ экспериментальных данных показал наличие слабовыраженного 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 рисунке 3.2.5. Орбитали, участвующие в указанных электронных переходах на соединения СНО1 в ацетонитриле конформации TTC, примере В представлены на рисунке 3.2.6.



Рисунок 3.2.5 - Экспериментальный (1) и расчетный (2) спектр соединения СНО1 в конформации ТТС с указанием электронных переходов (вертикальные линии). Растворитель – ацетонитрил



Рисунок 3.2.6 - Орбитали, участвующие в электронных переходах основной полосы открытых спиронафтоксазинов: a) n-орбиталь (НЭП атома азота); b) π-связывающая орбиталь; c) π\*-разрыхляющая орбиталь

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 TTC 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:

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

где  $x_1$  – расчетная энергия электронного перехода с большей длиной волны (эВ),  $x_2$  – энергия перехода с меньшей длиной волны (эВ),  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды, n – показатель преломления среды, y– скорректированное расчетное положение максимума полосы поглощения дифильного спиронафтоксазина (эВ). Полученные данные сведены в таблицу 3.2.3. 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 спиронафтоксазинов с удовлетворительной точностью.

Таблица 3.2.3 - Расчетные полосы поглощения дифильных спиронафтоксазинов.

Соелинение	Растворитель							
Соединение	Ацетонитрил	Ацетон	Хлороформ	Метанол				
CHO1	599	602	601	602				
CHO2	605	607	606	607				
CHO3	603	606	604	606				
CHO4	614	616	610	615				
CHO5	600	603	603	603				

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  $\pi$  системы, а также неподеленную электронную пару атома азота. В случае спиронафтоксазинов это означает, что пространство должно включать как минимум 11 связывающих и 10 разрыхляющих орбиталей, а также самосогласовываться для нескольких электронных состояний. Как правило, в качестве стартовых используют орбитали, полученные самосогласованием 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 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 орбиталей были выбраны MO, качестве стартовых 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 CTT результаты CASSCF/NEVPT2 И оказались недостаточно релевантными, как и данные, полученными методом TD-DFT без применения шкалирующих регрессий. В то же время, для конформаций CTC TTC И рассчитанные электронные спектры совпали С

экспериментальными. При моделировании оптических свойств необходимым является включение 4 электронных состояний: S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, и S<sub>3</sub>. 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 (рисунок 3.2.7, b и 3.2.7, c) на длине волны 595 нм (рисунок 3.2.7, a). Переход п- $\pi$ \* типа (рисунок 3.2.7, d) на длине волны 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 орбиталью является МО нафтоксазинового фрагмента, что позволяет идентифицировать такой переход как полосу переноса заряда (рисунок 3.2.7, е).

Очевидно, что метод CASSCF/NEVPT2 дает корректное представление об электронном строении спиронафтоксазинов 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 спиронафтоксазинов **CHO1-5** в различных растворителях показана на рисунке 3.2.8.

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



Рисунок 3.2.7 - (а) Экспериментальный (1) и расчетный (2) спектр соединения **СНО1** в конформации ТТС с указанием электронных переходов (вертикальные линии). Растворитель – ацетонитрил. (b) *π*\*-орбиталь, участвующая во всех переходах, (c) связывающая орбиталь основного *π*–*π*\* перехода, (d) несвязывающая орбиталь *n*–*π*\* перехода, (e) связывающая орбиталь дополнительного *π*–*π*\* перехода с переносом заряда



Рисунок 3.2.8 - Отклонение расчетных длин волн поглощения от экспериментальных для соединений СНО1-5 в различных растворителях 3.3 Квантово-химический анализ реакций п-оксидов 2-незамещенных имидазолов с электронодефицитными олефинами

Оптимизированные структуры 1,4,5-триметил-1Н-имидазол-3-оксида (**Им1**), 2-(4-метоксибензилиден)малононитрила (**Им2**), этил-(Е)-2-циано-3-(4-метоксифенил)акрилата (**Им3**), 2-бензоил-3-(4-метоксифенил)-акрилонитрила (**Им4**) и и 5-(4-метоксибензилиден)-2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-диона (**Им5**) представлены на рисунке 3.3.1. Для соединения **Им3** были обнаружены две формы: *цис*- и *транс*-изомеры. Вторая является более стабильной, ее относительная энергия на 11 кДж/моль меньше, чем энергия цис-изомера. Энергии *π*-орбиталей выраженные в электронвольтах, заряды некоторых атомов и коэффициенты атомных орбиталей в НОМО и LUMO реагирующих

центров представлены в таблице 3.3.1. Нумерация углеродов при двойной связи представлена на рисунке 3.3.1.



Рисунок 3.3.1 - Оптимизированные структуры модельных соединений Им1, Им2, Им3, Им4 и Им 5

Имидазол		Мало	ононитрил	Акрилонитрил		
Орбиталь	Энергия	Орбиталь	Энергия	Орбиталь	Энергия	
НОМО	-7.70	НОМО	-8.37	НОМО	-8.08	
LUMO	4.11	LUMO	0.67	LUMO	0.89	
	I			L		
Атом	Заряд	Атом	Заряд	Атом	Заряд	
O(7)	-0.32	C(1)	-0.15	C(1)	-0.14	
C(2)	-0.12	C(2)	0.06	C(2)	0.06	
	L			L		
	Сумма		Сумма		Сумма	
МО	коэффициентов	МО	коэффициентов	МО	коэффициентов	
	Р <sub>х</sub> в МО		Р <sub>х</sub> в МО		Р <sub>х</sub> в МО	
O(7)		C(1)		C(1)		
(HOMO)	-0.631	(HOMO)	-0.520	(HOMO)	0.528	
O(7)		C(1)		C(1)		
(LUMO)	-0.460	(LUMO)	-0.367	(LUMO)	0.326	
C(2)		C(2)		C(2)		
(HOMO)	0.603	(HOMO)	-0.194	(HOMO)	0.178	
C(2)		C(2)		C(2)		
(LUMO)	-0.795	(LUMO)	0.499	(LUMO)	-0.476	

Этилакрилат		Диметилдиоксан				
Орбиталь	Энергия	Орбиталь	Энергия			
НОМО	-8.70	НОМО	-8.18			
LUMO	0.92	LUMO	0.96			
Атом	Заряд	Атом	Заряд			
C(1)	-0.13	C(1)	-0.16			
C(2)	0.06	C(2)	0.06			
C(1)(HOMO)	0.513	C(1)(HOMO)	-0.487			
C(1) (LUMO)	0.338	C(1) (LUMO)	0.323			
C(2) (HOMO)	0.236	C(2) (HOMO)	-0.057			
C(2) (LUMO)	-0.509	C(2) (LUMO)	-0.477			

Продолжение таблицы 3.3.1

Из приведенных данных видно, что атомы C(2) во всех олефинах имеют повышенную электронную плотность в LUMO орбиталях. В соответствии с трактовкой правила Вудворда–Хоффмана для граничных орбиталей, атака атома кислорода 1,3 диполя должна проходить именно по углероду C(2). Таким образом, предсказать механизм реакции, основываясь только на данных об электронном строении таких соединений, невозможно. ВЗМО имидазола является связывающей орбиталью общего  $\pi$ -сопряжения, локализованной на атомах C(2), N(1) и N(5). ВЗМО соединений являются делокализованными, но имеют выраженный характер изолированной  $\pi$ -связи, центрированной на атомах C(1) и C(2). Они сходны как по природе, так и по энергии. Каких-либо корреляций между возможными механизмами реакции и характеристиками орбиталей разных соединений не обнаружено. Из картины зарядового распределения следует, что в обоих случаях реакция должна идти по механизму циклоприсоединения, однако для соединений **4** и **5** экспериментально обнаружен только механизм присоединения по Михаэлю. В связи с этим, для каждой из модельных реакций была изучена возможность ее протекания по предполагаемым механизмам.

## 3.3.1 Реакция 1,4,5-триметил-1Н-имидазол-3-оксида с 2-(4метоксибензилиден)-малононитрилом и этил-(Е)-2-циано-3-(4метоксифенил)акрилатом

Для первых модели взаимодействия **Им1 с Им2** и **Им3** энергетический профиль реакции был получен после оптимизации геометрии при фиксированных расстояниях от гипотетически атакующих атомов C(2) или O(7) в соединении **Им1** до атакуемого атома C(2) в соединениях **Им2** и **Им3**. В качестве отправной точки сканирования было выбрано расстояние в 2.5 Å, в качестве конечной точки взято расстояние 1.2 Å, шаг сканирования – 0.1 Å. Профили поверхности потенциальной энергии (ППЭ) представлены на рисунке 3.3.2.

Как видно из рисунка. 3.3.2, поверхность потенциальной энергии не имеет перегибов и монотонно увеличивается при сближении молекул. Это свидетельствует о том, что ни атака C(2), ни атака O(7) не вызывает их взаимодействия, что соответствует экспериментальным данным. В связи с этим были проведены оптимизация структуры бициклических аддуктов и моделирование их ступенчатого распада до исходных реагентов через разрыв C–C связи, однако такой процесс оказался невозможным вследствие возврата неравновесной формы интермедиатов к исходной структуре.



Рисунок 3.3.2 - Профиль поверхности потенциальной энергии несинхронного присоединения модельных соединений **Им1** и **Им2**: *а*) при атаке диполярофила атомом кислорода 1,3-диполя, *b*) при атаке диполярофила атомом углерода 1,3-диполя, соединений **Им1** и **Им3** *c*) при атаке диполярофила атомом кислорода 1,3-диполя, *d*) при атаке диполярофила атомом углерода 1,3-диполя, *d*) при атаке диполярофила

С другой стороны, ступенчатый распад аддукта через разрыв связи О–С вызывает деструкцию той же связи С–С, из чего следует, что данная реакция может протекать только по механизму синхронного присоединения. Структуры реагентов **Им1 Им2**, и **Им3** предорганизованных для начала реакции, первого переходного состояния, аддукта, профиль ППЭ присоединения и величина энергетического барьера представлены на рисунке 3.3.3. Профиль получен методом NEB за 16 шагов при исключении краевых точек.





Аддукт в переходном состоянии (рисунок 3.3.3, TS1) характеризуется образованием связи С–С при наличии уже образовавшейся связи О–С. Значение энергии данного состояния лишь на несколько кДж/моль выше значения энергии интермедиата, представленного на рисунке 3.3.3 (Int1), что обусловливает высокую тенденцию его превращения обратно в реагенты. Дальнейший ход реакции предполагает разложение получившегося аддукта через разрыв связи N–O. Как показано на схеме 3.3.1, такой разрыв может происходить как синхронно с деструкцией связи С–С, так и последовательно. Однако, как и в предыдущем случае, моделирование показывает, что разрыв

104

связи N–O не приводит к образованию устойчивых структур, а вызывает разрыв связи C–C в рамках одного элементарного акта.



Схема 3.3.1. Разложение аддукта через синхронный (*a*) и последовательный (*b*) разрыв связей N–O и C–C.

Профили потенциальной энергии, структуры второго переходного состояния и второго интермедиата представлены на рисунке 3.3.4. Анализ данных, полученных на основе расчета траектории минимальной энергии, показывает, что в случае соединения Им 2 данный процесс должен иметь два переходных состояния. Однако первое состояние представляет собой лишь выпадение метильной группы из плоскости имидазольного фрагмента Данная структура является переходной, аддукта. что подтверждается наличием нормального колебания с отрицательной частотой (-86 см<sup>-1</sup>). Энергетический барьер, соответствующий переходу в это состояние, незначителен, а его роль заключается в переориентации структурных компонентов молекулы, облегчающей последующий разрыв связи N–O. Таким образом, становится очевидным, что такое переходное состояние не должно влиять на ход реального химического процесса, и его можно не учитывать при описании механизма данной реакции.

Возникновение истинного переходного состояния обусловлено разрывом наименее прочной связи N–O. Энергетический барьер данных процессов невелик и составляет 10.6 кДж/моль для соединения **Им2** и 6,1 кДж/моль для соединения **Им3**. Последующее отщепление одного из продуктов реакции в

виде альдегида приводит к образованию второго интермедиата (рисунок 3.3.4, Int2). Малое значение активационного барьера для этого элементарного акта реакции в случае соединения Им2 означает, что суммирование первых двух барьеров (83.4 кДж/моль) дает значение эффективного барьера активации для запуска реакции в целом. Для соединения ИмЗ второе переходное состояние лежит ниже первого по энергии – эффективный барьер лимитируется первым переходным состоянием (81,8 кДж/моль). Более того, поскольку величина барьера составляет 115.5 кДж/моль и 121.7 кДж/моль обратного ДЛЯ соединений Им2 и Им3 соответственно, можно сказать, что процесс образования и последующего распада первого интермедиата является необратимым. В то же время, из оптимизированных структур, показанных на рисунке 3.3.4, только альдегид является продуктом реакции. Эти модельные производные имидазола сами по себе не могут быть стабильными, так как атом углерода нитрильной группы в них является трёхвалентным.

Для изучения электронного строения этих структур был выполнен анализ CLPO на примере имидазольного производного соединения Им 2. Из данных CLPO следует, что на атомах водорода и C(15) структуры (рисунок 3.3.5а) локализован заряд величиной около +0.3ē. Атом C(1) находится в sp<sup>2</sup>гибридном состоянии и имеет наибольший частичный отрицательный заряд (-0.46*ē*). Анализ электронной плотности показывает наличие трёх связывающих d) орбиталей (рисунок 3.3.5b, одной электронодефицитной C, И несвязывающей (рисунок 3.3.5е). Более того, атом N(10) заряжен отрицательно (-0.25ē), несмотря на то что он имеет четыре натуральные связывающие орбитали, дающие вклад электронной пары в общую делокализацию имидазольного кольца.



Рисунок 3.3.4 - Профиль ППЭ второго элементарного акта реакции, 2-е переходное состояние, 2-й интермедиат

С учетом такого распределения частичных зарядов и отсутствия частичного положительного заряда на атоме N(10), данная структура не является цвиттер-ионом, хотя разделение зарядов в имидазольном фрагменте довольно значительно. Альдегидный фрагмент модельной системы на рисунке 3.3.5 не показан, но присутствует в расчетах в явном виде как часть системы.



Рисунок 3.3.5 - Структура имидазольного производного (a), связывающие натуральные орбитали (b, c, d) и несвязывающая орбиталь (e) атома C(1)

Таким образом, атом C(1) в имидазольном производном должен проявлять сильные нуклеофильные свойства, являясь по сути аналогом карбаниона, несмотря на то что в целом это электронейтральная частица. Для проверки данного предположения был проведен анализ электростатического потенциала второго интермедиата.

На рисунке 3.3.6а представлены точки минимума усредненной локальной энергии ионизации. Карта потенциала ионизации для наглядности дана в нескольких ракурсах (рисунок 3.3.6*b*, *c* и *d*). Анализ усредненной локальной энергии ионизации показывает наличие 22 минимумов. Каждый минимум соответствует точке, где связь электрона с ядром слабее. Иными словами, каждый минимум характеризует точку для потенциальной атаки нуклеофильного реагента. Энергии локальных и глобального минимума ионизации представлены в таблице 3.3.2. Глобальный минимум помечен символом \*.

108


Рисунок 3.3.6 - Точки минимума энергии ионизации (*a*) и поверхности энергии ионизации (*b*,*c*,*d*). Цветовой градиент от синего к красному

соответствует росту энергии

Таблица 3.3.2 - Энергии минимумов ионизации структуры второго интермедиата

Номер минимума	Энергия	Номер	Энергия
	ионизации (эВ)	минимума	ионизации (эВ)
1	11.77	12	7.79
2	11.26	13	7.57
3	11.92	14	7.74
4	11.88	15	8.32
5	9.94	16	7.22
6	11.78	17	7.99
7	9.38	18	7.88
8	8.40	19	7.96
9	8.97	20	9.70
10	9.49	21	9.78
11*	7.11	22	10.88

109

Минимумы 12, 13, 14 и 16 соответствуют неподеленным электронным парам атомов азота в нитрильных группах. Перечисленные локальные минимумы наиболее близки к глобальному, который соответствует неподеленной электронной паре атома C(1). Наличие глобального минимума энергии ионизации именно на имидазольном производном доказывает, что данное соединение действительно является сильным нуклеофилом. Более того, в реакциях нуклеофильного присоединения атака должна идти именно по атому C(1), в связи с чем такие реакции могут протекать только в апротонных растворителях, например в толуоле.

Дальнейший ход реакции связан с передачей протона от атома C(1) к атому азота имидазольной части (рисунок 3.3.5, а). С одной стороны, вследствие стерических затруднений, данный процесс не может осуществляться за счет внутримолекулярной реорганизации в соединении Им2. В противовес этому, в соединении ИмЗ внутримолекулярная реорганизация возможна из-за доступности кислорода CO<sub>2</sub>Et-группы, которая может участвовать в трансфере протона. Этот процесс рассмотрен далее. С другой стороны, участие апротонного растворителя в трансфере Н маловероятно, и, таким образом, передача протонов должна осуществляется либо путем взаимодействия двух имидазольных производных между собой, либо при участии бензальдегида. Моделирование взаимодействия двух имидазольных фрагментов показало отсутствие стабильных конформаций, в силу чего было выдвинуто предположение, что в следующей стадии реакции переносчиком протона является молекула бензальдегида.

На следующем этапе реакции образуется связь C(1)-C(2) с одновременной передачей протона H(24) на кислород бензальдегидного фрагмента образующегося аддукта. Участок пути реакции, соответствующий данному процессу, а также структура аддукта и переходного состояния представлены на рисунке 3.3.7.



Рисунок 3.3.7 - Профиль ППЭ третьего элементарного акта реакции, третье переходное состояние, третий интермедиат

Третий элементарный акт приводит к существенной стабилизации системы: -168.2 кДж/моль и -176.3 кДж/моль для Им2 и Им3 соединения соответственно, а образовавшийся аддукт уже подготовлен для завершающего этапа реакции – в его структуре присутствует водородная связь между протоном H(24) и азотом имидазольной части. Дальнейший путь реакции (четвертая элементарная стадия) тривиален и заключается в переносе протона на имидазольный фрагмент с одновременным разрывом связи C(1)-C(2), в чего образуются конечные продукты реакции. Профиль результате потенциальной энергии этой стадии, переходное состояние и конечные продукты реакции представлены на рисунке 3.3.8.



R=CN, CO<sub>2</sub>Et

R=CN, CO<sub>2</sub>Et

Рисунок 3.3.8 - Профиль ППЭ четвертого элементарного акта реакции, 4-е переходное состояние, продукты реакции

Как Им3 было упомянуто ранее, соединения доступен для внутримолекулярный перенос протона через кислород ацетатной группы. Переходное Данный процесс протекает в одну стадию. состояние представляет собой промежуточную структуру, в которой наблюдается разрыв связи Н–С и образование связи Н–О. Однако связь не образовывается до конца - такой процесс заканчивается переносом протона на азот имидазольного фрагмента молекулы. Не удалось обнаружить никаких устойчивых структур, в которых бы связь кислорода с водородом существовала. По всей видимости, кислород выступает инициатором растяжения связи Н–С и прокручивания молекулы, которое и приводит к продуктам реакции. В сущности, такая перегруппировка мало отлична от описанного выше механизма с участием

112

альдегида, кроме того, что идет в одну стадию и является мономолекулярной. Следует отметить, что подобная реорганизация невозможна для соединения **Им2** в силу того, что в нем нет факторов, вызывающих растяжение H-C связи. Профиль потенциальной энергии этой стадии, интермедиат, переходное состояние и конечные продукты реакции представлены на рисунке 3.3.9.



Рисунок 3.3.9 Профиль ППЭ элементарного акта реакции, интермедиат, переходное состояние, продукты реакции

Суммирование рассмотренных процессов дает представление об общем механизме реакции (схема 3.3.2). Предложенный механизм объясняет особенности протекания данного процесса в различных растворителях, а величины прямого (~80 кДж/моль) и обратного (~270 кДж/моль) суммарных барьеров реакции объясняют ее необратимость.





## 3.3.2 Механизм нуклеофильного присоединения по Михаэлю

Соединения Им4 Им5 1,3-диполярное И предполагают как циклоприсоединение, так и присоединение по Михаэлю. В первом случае реакция идет абсолютно так же, как описано в предыдущем разделе. Поверхность потенциальной энергии процесса циклоприсоединения представлена на рисунке 3.3.10. Был исследован кажущийся дополнительный максимум в пути реакции соединения Им5, однако стабильных структур, отвечающих этой геометрии, не обнаружено. Оптимизация переходного состояния приводит к геометрии, соответствующей основному максимуму.



Рисунок 3.3.10 - Профиль ППЭ первого элементарного акта реакции циклоприсоединения

Однако, в отличие от соединений Им2 и Им3, присоединение также может происходить по Михаэлю. Структуры интермедиатов и переходных профиль поверхности состояний, а также потенциальной энергии представлены на рисунке 3.3.11. Данный процесс приводит к образованию стабильного аддукта, в котором возможно вращение вокруг образовавшейся связи, способствующее передаче протона с атома С(1) на атом кислорода кетонового фрагмента. Такой механизм характеризуется гораздо более низкой энергией активации (54.1 кДж/моль и 41.1 кДж/моль для соединения Им4 и Им5 соответственно), что делает его более предпочтительным по сравнению с циклоприсоединением. Более того, значение энергетического барьера для второго элементарного акта меньше, чем для первого, что делает последующие стадии реакции фактически безбарьерными. Данный процесс возможен лишь при выполнении условия доступности акцептора протона, которое может быть обеспечено введением между углеродом С(1) и протонным акцептором цепочки из 5-6 атомов углерода. Так же, сравнивая поведение этих соединений с соединением Им3, необходимым условием является вхождение этого акцептора в π-сопряжение для делокализации

115

заряда и повышения устойчивости протонированной формы. Дальнейший ход реакции приводит к образованию аддукта с внутримолекулярной водородной связью, которая обеспечивает его высокую устойчивость. При этом образование стабильного аддукта происходит в результате внутреннего вращения арильного фрагмента молекулы относительно остальной ее части. Структура полученного продукта представлена на рисунке 3.3.11. Расчеты показали, что переходное состояние в этом процессе отсутствует. Энергия полученной структуры на 85.2 и 38,4 кДж/моль меньше энергии исходного состояния, представленного на рисунке 3.3.11,b. Барьер активации обратного перехода в реагенты составляет 142.8 и 71.2 кДж/моль, что делает образование аддукта практически необратимым процессом.

На схеме 3.3.3 представлены пути 1,3-диполярного циклоприсоединения и присоединения по Михаэлю для соединения **Им4** и **Им5**. Очевидно, что барьер активации для 1,3-диполярного циклоприсоединения значительно больше, чем для присоединения по Михаэлю, что делает второй механизм более предпочтительным.

Таким образом, на основании квантово-химических расчетов впервые дана детализация механизмов взаимодействия N-оксидов имидазолов с электронодефицитными олефинами. Показано, что модификация олефинов специфическими функциональными группами, обеспечивающими внутримолекулярный перенос протона с имидазольного фрагмента на акцептор, приводит к смене механизма 1,3-диполярного циклоприсоединения на присоединение по Михаэлю.



Рисунок 3.3.11 - Профиль ППЭ первого и второго элементарного акта реакции, 1-е переходное состояние, 1-й интермедиат, 2-е переходное состояние, 2-й интермедиат, продукт реакции



Схема 3.3.3. Предполагаемые механизмы реакции. TS – переходное состояние, Int – интермедиат. Индекс «\*» относится к циклоприсоединению. Числа в скобках соответствуют соединению **Им5**, без скобок – **4** 

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы сделаны следующие заключения и выводы:

Впервые 1. расчета электронных переходов дифильных ДЛЯ спиросоединений применены методы TD-DFT и CASSCF. Показано, что прямые расчеты многоконфигурационными методами, основанными на CASSCF, дают оптимальное соответствие с экспериментальными данными электронной спектроскопии поглощения, однако такие расчеты чрезвычайно сложны и время-затратны. Установлено, что DFT дает принципиально верное распределение электронной плотности, соответствующее результатам, полученным с помощью метода CASSCF, и позволяет предсказать природу электронного перехода мероцианиновой формы.

2. Показана принципиальная возможность использования TD-DFT для предсказания оптических характеристик длинноцепочечных спиропиранов при условии использования шкалирующих регрессий. Впервые разработаны линейные регрессии для таких соединений, учитывающие набор физических параметров растворителя в явном виде. Это позволяет унифицировать эмпирическую корректировку, учитывающую сольватохромный эффект. Более того, с помощью этого метода разработаны новые шкалирующие регрессии, позволяющие с высокой точностью предсказывать оптические характеристики спиронафтоксазинов, содержащих различные заместители.

3. Для отрицательных спиропиранов обнаружена возможность существования конических пересечений поверхностей потенциальной энергии основного и возбужденного электронных состояний, что может являться причиной замедленного фотохромизма данных соединений.

4. Впервые на основании квантово-химических расчетов дана детализация механизмов взаимодействия N-оксидов имидазолов с электронодефицитными олефинами. Показано, что вне зависимости от природы заместителей реакция может протекать по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения. В то же время модификация олефинов специфическими функциональными группами, обеспечивающими внутримолекулярный перенос протона с имидазольного фрагмента на акцептор, приводит к смене механизма на присоединение по Михаэлю. На основании данных об энергетических барьерах прямых и обратных реакций дано объяснение необратимому характеру этих превращений.

Таким образом, полученные результаты являются основой для разработки базового концепта, учитывающего влияние растворителя на спектральные свойства спиросоединений, и построения единой регрессионной модели, охватывающей различные проявления сольвато- и фотохромизма. Показана принципиальная возможность использования многоконфигурационного метода CASSCF без учёта эмпирических данных для 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 и реакционной способности гетероциклов.

## Список литературы

1. Eicher, T. The Chemistry of Heterocycles. / T. Eicher, S. Hauptmann, A. Speicher. Wiley, - 2003 DOI: 10.1002/352760183X

2. Minkin, V.I. Photoswitchable Molecular Systems Based on Spiropyrans and Spirooxazines. / V.I. Minkin // Molecular Switches. Wiley, - 2011. P. 37–80. DOI: 10.1002/9783527634408.ch2

3. Keyvan Rad, J. Spiropyran-based advanced photoswitchable materials: A fascinating pathway to the future stimuli-responsive devices. / J. Keyvan Rad, Z. Balzade, A.R. Mahdavian // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. - 2022. - V. 51. P. 100487. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2022.100487

Berkovic, G. Spiropyrans and Spirooxazines for Memories and Switches. / G.
Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss // Chemical Reviews. - 2000. - V. 100. - Is. 5. P.
1741–1754. DOI: 10.1021/cr9800715

 Alonso, M. Spiropyran Derivative of an Elastin-like Bioelastic Polymer: Photoresponsive Molecular Machine to Convert Sunlight into Mechanical Work. / M. Alonso, V. Reboto, L. Guiscardo, et al. // Macromolecules.
 2000. - V. 33. - Is. 26. P. 9480–9482. DOI: 10.1021/ma001348h

Kumar, N. Recent development of imidazole derivatives as potential anticancer agents. / N. Kumar, N. Goel // Physical Sciences Reviews. - 2023. - V.
 8. - Is. 10. P. 2903–2941. DOI: 10.1515/psr-2021-0041

 Ouakki, M. Imidazole derivatives as efficient and potential class of corrosion inhibitors for metals and alloys in aqueous electrolytes: A review. / M. Ouakki, M. Galai, M. Cherkaoui // Journal of Molecular Liquids. - 2022. - V. 345. P. 117815. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.117815

Dhanabalan, A. Langmuir films from tailor-made semi-amphiphilic alternating (AB) heterocyclic copolymers. / A. Dhanabalan, H.M. Janssen, A.M. Barros, et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.
 2002. - V. 198–200. P. 331–338. DOI: 10.1016/S0927-7757(01)00941-4

9. Ulmann, A. An introduction to ultrathin organic films. / A. Ulmann – Academic Press. - 1991. – ISBN: 78-0127082301

 Sánchez-Obrero, G. Surface Protection of Quaternary Gold Alloys by Thiol Self-Assembled Monolayers. / G. Sánchez-Obrero, I. Humanes, R. Madueño, et al. // International Journal of Molecular Sciences. - 2022. - V. 23. - Is. 22. P. 14132. DOI: 10.3390/ijms232214132

 K. Korrapati, V. Self-assembled layers for the temporary corrosion protection of magnesium-AZ31 alloy. / V. K. Korrapati, N. Scharnagl, D. Letzig, et al. // Corrosion Science. - 2020. - V. 169. P. 108619. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108619
 Taneja, P. Heavy Metal Ion Sensing Using Ultrathin Langmuir–Schaefer Film of Tetraphenylporphyrin Molecule. / P. Taneja, S.B. Khandagale, V. Manjuladevi, et al. // IEEE Sensors Journal. - 2020. - V. 20. - Is. 7. P. 3442–3451. DOI: 10.1109/JSEN.2019.2959488

Mannini, M. Molecular Magnetic Materials on Solid Surfaces. / M. Mannini.
Firenze: Firenze University Press, - 2009. - V. 4DOI: 10.36253/978-88-8453-901-

Bodik, M. Langmuir films of low-dimensional nanomaterials. / M. Bodik, M. Jergel, E. Majkova, et al. // Advances in Colloid and Interface Science. - 2020. - V. 283. P. 102239. DOI: 10.1016/j.cis.2020.102239

15. Mohanty, S.K. An atom probe analysis of self-assembled monolayers: A novel approach to investigate mixed and unmixed self-assembled monolayers (SAMs) on gold. / S.K. Mohanty, O. Tolochko // Applied Surface Science. - 2019.
- V. 494. P. 152–161. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.07.011

 Resch, R. Surfaces and Films. / R. Resch, B.E. Koel // AIP Physics Desk Reference. New York, NY: Springer New York, - 2003. P. 756–790. DOI: 10.1007/978-1-4757-3805-6\_25

17. Gan, W. Super Bright Luminescent Metallic Nanoparticles. / W. Gan, B. Xu,
H.-L. Dai // The Journal of Physical Chemistry Letters. - 2018. - V. 9. - Is. 15. P.
4155–4159. DOI: 10.1021/acs.jpclett.8b01608

Gankin, A. Molecular and Ionic Dipole Effects on the Electronic Properties of Si-/SiO<sub>2</sub> -Grafted Alkylamine Monolayers. / A. Gankin, R. Sfez, E. Mervinetsky, et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. - 2017. - V. 9. - Is. 51. P. 44873–44879. DOI: 10.1021/acsami.7b12218

 Tachibana, H. Surface and photochemical properties of Langmuir monolayer and Langmuir–Blodgett films of a spiropyran derivative. / H. Tachibana, Y. Yamanaka, M. Matsumoto // Journal of Materials Chemistry. - 2002. - V. 12. - Is.
 P. 938–942. DOI: 10.1039/b108646b

20. Laurent, A.D. Dye chemistry with time-dependent density functional theory.
/ A.D. Laurent, C. Adamo, D. Jacquemin // Physical Chemistry Chemical Physics.
- 2014. - V. 16. - Is. 28. P. 14334–14356. DOI: 10.1039/C3CP55336A

21. Rostovtseva, I.A. Experimental and theoretical insight into the complexation behavior of spironaphthopyrans bearing o- positioning benzazole moiety. / I.A. Rostovtseva, A.V. Chernyshev, V.V. Tkachev, et al. // Journal of Molecular Structure. - 2017. - V. 1145. P. 55–64. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.05.089

22. Liu, X. Theoretical investigation and reconsideration of intramolecular proton-transfer-induced the twisted charge-transfer for the fluorescent sensor to detect the aluminum ion. / X. Liu, H. Zhang, S. Liu, et al. // Structural Chemistry. - 2022. - V. 33. - Is. 4. P. 1355–1364. DOI: 10.1007/s11224-022-01941-z

23. Chernyshev, A. V. Spectroscopic, photochromic and kinetic properties of 5'benzothiazolyl derivatives of spiroindolinenaphthopyrans: An experimental and theoretical study. / A. V. Chernyshev, I. V. Dorogan, N.A. Voloshin, et al. // Dyes and Pigments. - 2014. - V. 111. P. 108–115. DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.05.032

24. Wen, G. Photomodulation of the electrode potential of a photochromic spiropyran-modified Au electrode in the presence of Zn2+: a new molecular switch based on the electronic transduction of the optical signals. / G. Wen, J. Yan, Y. Zhou, et al. // Chemical Communications. - 2006. Is. 28. P. 3016. DOI: 10.1039/b606141a

25. Finnerty, J.J. Accurate Calculated Optical Properties of Substituted Quaterphenylene Nanofibers. / J.J. Finnerty, R. Koch // The Journal of Physical Chemistry A. - 2010. - V. 114. - Is. 1. P. 474–480. DOI: 10.1021/jp906233d

26. Fabian, J. TDDFT-calculations of Vis/NIR absorbing compounds. / J. Fabian
// Dyes and Pigments. - 2010. - V. 84. - Is. 1. P. 36–53. DOI: 10.1016/j.dyepig.2009.06.008

27. Guillaume, M. Investigation of the UV/Visible Absorption Spectra of Merocyanine Dyes Using Time-Dependent Density Functional Theory. / M. Guillaume, B. Champagne, F. Zutterman // The Journal of Physical Chemistry A. - 2006. - V. 110. - Is. 48. P. 13007–13013. DOI: 10.1021/jp064059p

28. Lenoble, C. Photophysics, photochemistry, kinetics, and mechanism of the photochromism of 6'-nitroindolinospiropyran. / C. Lenoble, R.S. Becker // The Journal of Physical Chemistry. - 1986. - V. 90. - Is. 1. P. 62–65. DOI: 10.1021/j100273a015

29. Cottone, G. Theoretical study of spiropyran-merocyanine thermal isomerization. / G. Cottone, R. Noto, G. La Manna // Chemical Physics Letters. - 2004. - V. 388. - Is. 1–3. P. 218–222. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.03.016

30. Balasubramanian, G. Structural and thermochemical properties of a photoresponsive spiropyran and merocyanine pair: Basis set and solvent dependence in density functional predictions. / G. Balasubramanian, J. Schulte, F. Müller-Plathe, et al. // Chemical Physics Letters. - 2012. - V. 554. P. 60–66. DOI: 10.1016/j.cplett.2012.10.014

31. Жеребцов М.А. Ди-трет-алкилзамещенные пирокатехины с имидазольным заместителем: синтез, строение и свойства. / Жеребцов М.А., Арсеньев М.В, Хамалетдинова Н.М. [и д.р.] // Известия Академии Наук. Серия химическая. 2023. Т. 72. № 9. С. 2102-2118.

32. Федюшин П.А. Синтез и окислительно-восстановительные свойства имидазол-2-илзамещенных нитронилнитроксилов / Федюшин П.А., Заякин И.А., Толстиков С.Е. [и д.р.] // Известия Академии Наук. Серия химическая. 2022. Т. 71. № 4. С. 722-734.

33. Павлов Д.И. Синтез и кристаллическая структура люминесцентного металл-органического каркаса на основе 4,7-(4-карбоксифенил)-2,1,3бензоксадиазола / Павлов Д.И., Поклонова В.В., Рядун А.А. [и д.р.] // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. Т. 71 № 5. С. 974-979.

34. Акулов А.А. Фосфониевые соли на основе 2Н-имидазола: синтез путем прямой С-Н-функционализации имидазол-N-оксидов / Акулов А.А., Першин А.А., Делёва А.А. [и д.р.] // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72. № 11. Р. 2693-2697.

35. Baranov V.V. Synthesis of 1-aryl-4,5-diphenyl-1H-imidazol-2(3H)-ones. / Baranov V.V., Rusak V.V., Kravchenko A. N. // Russian Chemical Bulletin. 2022. Vol. 71. P. 2016–2020.

36. Оськина И.А. Синтез и исследование 2,6-бис(4,5-диэтил-1Н-имидазол-2-ил)пиридина и комплекса железа(II) на его основе. / Оськина И.А., Коротаев Е.В., Трубина С.В. [и д.р.] // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72. № 9. С. 2041-2047.37.

37 Мамардашвили Г.М. Дизайн и комплексообразующая способность металлоорганических Zn-порфириновых пленок по отношению к производным имидазола / Мамардашвили Г.М., Мамардашвили Н.Ж. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72. № 6. Р. 1322-1333.

38. Султанова Р.М. Синтез и антиагрегантная активность 2-замещенных имидазолинов. / Султанова Р.М., Хуснутдинова Н.С., Ю. Г. Борисова Ю.Г. [и д.р.]. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. № 7. С. 1711.

39. Mlostoń, G. 2-Unsubstituted Imidazole N-Oxides as Novel Precursors of Chiral 3-Alkoxyimidazol-2-ylidenes Derived from trans-1,2-Diaminocyclohexane and Other Chiral Amino Compounds. / G. Mlostoń, M. Celeda, M. Jasiński, et al. // Molecules. - 2019. - V. 24. - Is. 23. P. 4398. DOI: 10.3390/molecules24234398
40. Mlostoń, G. Synthesis and selected transformations of 2-unsubstituted 1-(adamantyloxy)imidazole 3-oxides: straightforward access to non-symmetric 1,3-

dialkoxyimidazolium salts. / G. Mlostoń, M. Celeda, K. Urbaniak, et al. // Beilstein

Journal of Organic Chemistry. - 2019. - V. 15. P. 497–505. DOI: 10.3762/bjoc.15.43

41. Perevalov, V.P. Synthesis of highly functional imidazole derivatives via assembly of 2-unsubstituted imidazole N-oxides with CH-acids and arylglyoxals. / V.P. Perevalov, V.S. Mityanov, B. V. Lichitsky, et al. // Tetrahedron. - 2020. - V. 76. - Is. 8. P. 130947. DOI: 10.1016/j.tet.2020.130947

42. Kutasevich, A. V. Unexpected Aldehyde-Catalyzed Reaction of Imidazole N-Oxides with Ethyl Cyanoacetate. / A. V. Kutasevich, A.S. Efimova, M.N. Sizonenko, et al. // Synlett. - 2020. - V. 31. - Is. 02. P. 179–182. DOI: 10.1055/s-0039-1691527

43. Li, D. The Diversity of Heterocyclic N-oxide Molecules: Highlights on their Potential in Organic Synthesis, Catalysis and Drug Applications. / D. Li, P. Wu, N. Sun, et al. // Current Organic Chemistry. - 2019. - V. 23. - Is. 5. P. 616–627. DOI: 10.2174/1385272823666190408095257

44. Singha, K. Functionalization of imidazole *N* -oxide: a recent discovery in organic transformations. / K. Singha, I. Habib, M. Hossain // Beilstein Journal of Organic Chemistry. - 2022. - V. 18. P. 1575–1588. DOI: 10.3762/bjoc.18.168

45. Valladares-Diestra, K.K. The potential of imidazole as a new solvent in the pretreatment of agro-industrial lignocellulosic biomass. / K.K. Valladares-Diestra, L. Porto de Souza Vandenberghe, V.S. Nishida, et al. // Bioresource Technology. - 2023. - V. 372. P. 128666. DOI: 10.1016/j.biortech.2023.128666

46. Bathula, C. Microwave assisted synthesis of imidazolyl fluorescent dyes as antimicrobial agents. / C. Bathula, R. MK, A.K. K, et al. // Journal of Materials Research and Technology. - 2020. - V. 9. - Is. 3. P. 6900–6908. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.01.011

47. Sancak, K. The synthesis of some new imidazole and triazole derivatives: crystal Structure and DFT-TDDFT investigation on electronic structure. / K. Sancak, Y. Ünver, H. Tanak, et al. // Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. - 2010. - V. 67. - Is. 3–4. P. 325–334. DOI: 10.1007/s10847-009-9714-7

48. Ünver, Y. 3-(5-(1 *H* -imidazol-1-yl) pent-1-en-1-yl)-9-ethyl-9 *H* -carbazole: synthesis, characterization (IR, NMR), DFT, antimicrobial-antioxidant activities and docking study. / Y. Ünver, N. Süleymanoğlu, R. Ustabaş, et al. // Journal of Biomolecular Structure and Dynamics. - 2022. - V. 40. - Is. 23. P. 12990–13000. DOI: 10.1080/07391102.2021.1977708

49. Ustabaş, R. Experimental and theoretical studies of the molecular structure of
4-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-5-p-tolyl-2H-1,2,4-triazol-3(4H)-one. / R. Ustabaş,
N. Süleymanoğlu, H. Tanak, et al. // Journal of Molecular Structure. - 2010. - V.
984. - Is. 1–3. P. 137–145. DOI: 10.1016/j.molstruc.2010.09.018

50. Lu, T. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. / T. Lu, F. Chen // Journal of Computational Chemistry. - 2012. - V. 33. - Is. 5. P. 580–592. DOI: 10.1002/jcc.22885

51. Lu, T. Quantitative analysis of molecular surface based on improved Marching Tetrahedra algorithm. / T. Lu, F. Chen // Journal of Molecular Graphics and Modelling. - 2012. - V. 38. P. 314–323. DOI: 10.1016/j.jmgm.2012.07.004

52. Nikolaienko, T.Y. JANPA: An open source cross-platform implementation of the Natural Population Analysis on the Java platform. / T.Y. Nikolaienko, L.A. Bulavin, D.M. Hovorun // Computational and Theoretical Chemistry. - 2014. - V. 1050. P. 15–22. DOI: 10.1016/j.comptc.2014.10.002

53. Nikolaienko, T.Y. Localized orbitals for optimal decomposition of molecular properties. / T.Y. Nikolaienko, L.A. Bulavin // International Journal of Quantum Chemistry. - 2019. - V. 119. - Is. 3DOI: 10.1002/qua.25798

54. Szymański, W. Reversible Photocontrol of Biological Systems by the Incorporation of Molecular Photoswitches. / W. Szymański, J.M. Beierle, H.A. V. Kistemaker, et al. // Chemical Reviews. - 2013. - V. 113. - Is. 8. P. 6114–6178. DOI: 10.1021/cr300179f

55. Shirota Y. Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices. / Shirota Y., Kageyama H. // Chemical Reviews. 2007. Vol. 107. № 4. P. 953–1010

56. Wang, L. Photochromism into nanosystems: towards lighting up the future nanoworld. / L. Wang, Q. Li // Chemical Society Reviews. - 2018. - V. 47. - Is. 3.
P. 1044–1097. DOI: 10.1039/C7CS00630F

57. Russew, M. Photoswitches: From Molecules to Materials. / M. Russew, S. Hecht // Advanced Materials. - 2010. - V. 22. - Is. 31. P. 3348–3360. DOI: 10.1002/adma.200904102

Aiken, S. Negatively photochromic organic compounds: Exploring the dark side. / S. Aiken, R.J.L. Edgar, C.D. Gabbutt, et al. // Dyes and Pigments. - 2018. - V. 149. P. 92–121. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.09.057

59. Korolev, V. V. Spironaphtoxazines produced from crown-containing dihydroisoquinolines: Synthesis and spectroscopic study of cation-dependent photochromism. / V. V. Korolev, D.Yu. Vorobyev, E.M. Glebov, et al. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. - 2007. - V. 192. - Is. 2–3. P. 75–83. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.05.006

60. Klajn, R. Spiropyran-based dynamic materials. / R. Klajn // Chemical Society Reviews. - 2014. - V. 43. - Is. 1. P. 148–184. DOI: 10.1039/C3CS60181A

61. R. C. Bertelson, G.H.B. Photochromism. / G.H.B. R. C. Bertelson. New York: Wiley, - 1971. ch. 3 p.

62. Uchida, K. Photochromism. Molecules and Systems. Edited by Heinz Dürr and Henri Bouas-Laurent. / K. Uchida // Angewandte Chemie International Edition.
2004. - V. 43. - Is. 26. P. 3362–3362. DOI: 10.1002/anie.200385129

63. Tanaka. M. Synthesis and Photochromism of Crowned Facilitated Photoisomerization Spirobenzothiapyran: by Cooperative Complexation of Crown Ether and Thiophenolate Moieties with Metal Ions. / M. Tanaka, K. Kamada, H. Ando, et al. // The Journal of Organic Chemistry. - 2000. -V. 65. - Is. 14. P. 4342–4347. DOI: 10.1021/jo000175r

64. Nakao, R. Synthesis and photochromic properties of spironaphth [1,2b]oxazine containing a reactive substituent. / R. Nakao, T. Horii, Y. Kushino, et al. // Dyes and Pigments. - 2002. - V. 52. - Is. 2. P. 95–100. DOI: 10.1016/S0143-7208(01)00093-6 65. Matsushima, R. Improvements in the fatigue resistances of photochromic compounds. / R. Matsushima, M. Nishiyama, M. Doi // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. - 2001. - V. 139. - Is. 1. P. 63–69. DOI: 10.1016/S1010-6030(00)00422-6

Galvin, J.M. Preparation and characterization of mixed thin films containing spiropyrans and long chain alkyl silanes: towards a command surface for liquid crystal realignment. / J.M. Galvin, G.B. Schuster // Supramolecular Science. - 1998.
V. 5. - Is. 1–2. P. 89–100. DOI: 10.1016/S0968-5677(97)00067-9

67. Bobrovsky, A.Yu. Photosensitive cholesteric copolymers with spiropyrancontaining side groups II. Kinetic features of the photo- and thermo-chromic processes. / A.Yu. Bobrovsky, N.I. Boiko, V.P. Shibaev // Liquid Crystals. - 2000.
- V. 27. - Is. 2. P. 219–223. DOI: 10.1080/026782900203010

68. Tomioka, H. Photochromism of spiropyrans in polyion complex cast films: formation of stable aggregates of photo-merocyanines. / H. Tomioka, F. Inagaki // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. - 1991. - V. 58. - Is. 1. P. 51–61. DOI: 10.1016/1010-6030(91)87098-G

69. Hayashida, S. Photochromic Evaporated Films of Spiropyrans with Long Alkyl Chains. / S. Hayashida, H. Sato, S. Sugawara // Japanese Journal of Applied Physics. - 1985. - V. 24. - Is. 11R. P. 1436. DOI: 10.1143/JJAP.24.1436

70. Min, Y. Spiropyran-based polymeric micelles in aqueous solution: light-regulated reversible size alterations and catalytic characteristics. / Y. Min, R. Zhang,
X. Dong, et al. // Polymer Chemistry. - 2023. - V. 14. - Is. 7. P. 888–897. DOI: 10.1039/D2PY01405J

71. Klajn, R. Nanoparticles functionalised with reversible molecular and supramolecular switches. / R. Klajn, J.F. Stoddart, B.A. Grzybowski // Chemical Society Reviews. - 2010. - V. 39. - Is. 6. P. 2203. DOI: 10.1039/b920377j

72. Zhang, D. Photo-responsive liposomes composed of spiropyran-containing triazole-phosphatidylcholine: investigation of merocyanine-stacking effects on liposome–fiber assembly-transition. / D. Zhang, P.K. Shah, H.R. Culver, et al. // Soft Matter. - 2019. - V. 15. - Is. 18. P. 3740–3750. DOI: 10.1039/C8SM02181C

73. Jonsson, F. Interactions of a Photochromic Spiropyran with Liposome Model Membranes. / F. Jonsson, T. Beke-Somfai, J. Andréasson, et al. // Langmuir. - 2013.
- V. 29. - Is. 7. P. 2099–2103. DOI: 10.1021/la304867d

74. Nakazawa, T. Brewster Angle Microscopic Observations of the Langmuir Films of Amphiphilic Spiropyran during Compression and under UV Illumination.
/ T. Nakazawa, R. Azumi, H. Sakai, et al. // Langmuir. - 2004. - V. 20. - Is. 13. P. 5439–5444. DOI: 10.1021/la049582e

75. Tachibana, H. Temperature-dependent behavior of Langmuir monolayers of an amphiphilic spiropyran. / H. Tachibana, Y. Yamanaka, M. Abe // Thin Solid Films. - 2003. - V. 440. - Is. 1–2. P. 94–99. DOI: 10.1016/S0040-6090(03)00450-4
76. Kato, K. Ordered structure and electrical properties in spiropyran Langmuir-Blodgett films. / K. Kato, K. Shinbo, M. Suzuki, et al. // Thin Solid Films. - 1994.
- V. 243. - Is. 1–2. P. 480–483. DOI: 10.1016/0040-6090(93)04084-6

77. Optov, V.A. Polymer Photochromic Composites and Their Spectral and Kinetic Properties. / V.A. Optov, M. V. Kudryavtseva, A.O. Ait, et al. // Polymer Science, Series B. - 2018. - V. 60. - Is. 4. P. 497–504. DOI: 10.1134/S1560090418040073

 Degtyareva, V.A. Photoinduced Control of Phase State of Monolayers Based on Phospholipids and Spirocompounds. / V.A. Degtyareva, A.N. Morozov, N.L. Zaichenko, et al. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. - 2023. -V. 87. - Is. S3. P. S375–S379. DOI: 10.1134/S1062873823705913

79. Minkin, V.I. Photo-, Thermo-, Solvato-, and Electrochromic Spiroheterocyclic Compounds. / V.I. Minkin // Chemical Reviews. - 2004. - V. 104.
- Is. 5. P. 2751–2776. DOI: 10.1021/cr020088u

80. Aldoshin, S.M. Spiropyrans: structural features and photochemical properties.
/ S.M. Aldoshin // Russian Chemical Reviews. - 1990. - V. 59. - Is. 7. P. 663–684.
DOI: 10.1070/RC1990v059n07ABEH003549

81. KEUM, S. -R. ChemInform Abstract: Thermo- and Photochromic Dyes: Indolino-benzospiropyrans. Part 1. UV- VIS Spectroscopic Studies of 1,3,3-Spiro(2H-1-benzopyran-2,2'- indolines) and the Open-Chain Merocyanine Forms; Solvatochromism and Medium Effects on Spiro Ring Formation. / S. -R. KEUM, M. -S. HUR, P.M. KAZMAIER, et al. // ChemInform. - 1992. - V. 23. - Is. 27DOI: 10.1002/chin.199227239

82. Kumar, S. X-ray, kinetics and DFT studies of photochromic substituted benzothiazolinic spiropyrans. / S. Kumar, K. Velasco, A. McCurdy // Journal of Molecular Structure. - 2010. - V. 968. - Is. 1–3. P. 13–18. DOI: 10.1016/j.molstruc.2010.01.012

83. Barachevsky, V.A. Photochromic properties of indoline spiropyrans of the coumarin series. / V.A. Barachevsky, R.E. Karpov, O. V. Venidiktova, et al. // Russian Chemical Bulletin. - 2005. - V. 54. - Is. 10. P. 2425–2431. DOI: 10.1007/s11172-006-0132-3

84. Marevtsev, V.S. Peculiarities of photochromic behaviour of spiropyrans and spirooxazines. / V.S. Marevtsev, N.L. Zaichenko // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. - 1997. - V. 104. - Is. 1–3. P. 197–202. DOI: 10.1016/S1010-6030(96)04566-2

85. Mardaleishvili, I.R. Reverse Photochromism of Nitrosubstituted
Bisspiropyran Based on Benzopyrroloindole. / I.R. Mardaleishvili, G. V.
Lyubimova, A. V. Lyubimov, et al. // High Energy Chemistry. - 2019. - V. 53. - Is.
1. P. 13–21. DOI: 10.1134/S0018143919010089

86. Minkovska, S. Photoswitchable Photochromic Chelating Spironaphthoxazines: Synthesis, Photophysical Properties, Quantum-Chemical Calculations, and Complexation Ability. / S. Minkovska, G.B. Hadjichristov, A. Neacsu, et al. // ACS Omega. - 2024. - V. 9. - Is. 4. P. 4144–4161. DOI: 10.1021/acsomega.3c06434

87. Perrier, A. Spectral Properties of Spirooxazine Photochromes: TD-DFT Insights. / A. Perrier, F. Maurel, E.A. Perpète, et al. // The Journal of Physical Chemistry A. - 2009. - V. 113. - Is. 46. P. 13004–13012. DOI: 10.1021/jp906936p
88. Drummond, C.J. Photochromism of a surface-active spirobenzopyran moiety in dioxane–water mixtures and self-assembled surfactant aggregates. / C.J.

Drummond, D.N. Furlong // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. - 1990. - V. 86. - Is. 21. P. 3613–3621. DOI: 10.1039/FT9908603613

89. Raymo, F.M. Signal Processing at the Molecular Level. / F.M. Raymo, S. Giordani // Journal of the American Chemical Society. - 2001. - V. 123. - Is. 19. P. 4651–4652. DOI: 10.1021/ja005699n

90. Wojtyk, J.T.C. Elucidating the Mechanisms of Acidochromic Spiropyran-Merocyanine Interconversion. / J.T.C. Wojtyk, A. Wasey, N.-N. Xiao, et al. // The Journal of Physical Chemistry A. - 2007. - V. 111. - Is. 13. P. 2511–2516. DOI: 10.1021/jp068575r

91. Wan, S. "On–off–on" Switchable Sensor: A Fluorescent Spiropyran Responds to Extreme pH Conditions and Its Bioimaging Applications. / S. Wan, Y. Zheng, J. Shen, et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. - 2014. - V. 6. - Is. 22. P. 19515–19519. DOI: 10.1021/am506641t

92. García, A.A. Photon-Controlled Phase Partitioning of Spiropyrans. / A.A. García, S. Cherian, J. Park, et al. // The Journal of Physical Chemistry A. - 2000. - V. 104. - Is. 26. P. 6103–6107. DOI: 10.1021/jp0003757

93. Natali, M. Molecular switches as photocontrollable "smart" receptors. / M. Natali, S. Giordani // Chemical Society Reviews. - 2012. - V. 41. - Is. 10. P. 4010. DOI: 10.1039/c2cs35015g

94. Paramonov, S. V. Spiropyran, chromene or spirooxazine ligands: Insights into mutual relations between complexing and photochromic properties. / S. V. Paramonov, V. Lokshin, O.A. Fedorova // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. - 2011. - V. 12. - Is. 3. P. 209–236. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.09.001

95. Atabekyan, L. Spiropyrans Complexes with Metal Ions. Kinetics of Complexation, Photophysical Properties and Photochemical Behaviour. / L. Atabekyan, A. Chibisov // Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals. - 1994. - V. 246. - Is. 1. P. 263–266. DOI: 10.1080/10587259408037824

96. Berthet, J. Studies of polyphotochromic behaviour of supermolecules by NMR spectroscopy. Part 1. A bis-spirooxazine with a (Z)-ethenic bridge between each moiety. / J. Berthet, S. Delbaere, V. Lokshin, et al. // Photochemical & Photobiological Sciences. - 2002. - V. 1. - Is. 5. P. 333–339. DOI: 10.1039/b202088b

97. Nakamura, S. Ab initio MO and proton NMR NOE studies of photochromic spironaphthoxazine. / S. Nakamura, K. Uchida, A. Murakami, et al. // The Journal of Organic Chemistry. - 1993. - V. 58. - Is. 20. P. 5543–5545. DOI: 10.1021/jo00072a047

98. di Nunzio, M.R. Role of the microenvironment on the fluorescent properties of a spirooxazine. / M.R. di Nunzio, P.L. Gentili, A. Romani, et al. // Chemical Physics Letters. - 2010. - V. 491. - Is. 1–3. P. 80–85. DOI: 10.1016/j.cplett.2010.03.069

99. Zhang, J.L. Towards single molecule switches. / J.L. Zhang, J.Q. Zhong, J.D.
Lin, et al. // Chemical Society Reviews. - 2015. - V. 44. - Is. 10. P. 2998–3022.
DOI: 10.1039/C4CS00377B

100. Dvornikov, A.S. Spectroscopy and Kinetics of a Molecular Memory with Nondestructive Readout for Use in 2D and 3D Storage Systems. / A.S. Dvornikov,
Y. Liang, C.S. Cruse, et al. // The Journal of Physical Chemistry B. - 2004. - V. 108.
- Is. 25. P. 8652–8658. DOI: 10.1021/jp031074a

101. Chen, J. Reversible fluorescence modulation through energy transfer with ABC triblock copolymer micelles as scaffolds. / J. Chen, F. Zeng, S. Wu, et al. // Chemical Communications. - 2008. Is. 43. P. 5580. DOI: 10.1039/b810677k

102. Chen, J. One-pot synthesis of amphiphilic reversible photoswitchable fluorescent nanoparticles and their fluorescence modulation properties. / J. Chen, P. Zhang, G. Fang, et al. // Polymer Chemistry. - 2012. - V. 3. - Is. 3. P. 685. DOI: 10.1039/c2py00525e

103. Zhu, L. Reversibly Photoswitchable Dual-Color Fluorescent Nanoparticles as New Tools for Live-Cell Imaging. / L. Zhu, W. Wu, M.-Q. Zhu, et al. // Journal of

the American Chemical Society. - 2007. - V. 129. - Is. 12. P. 3524–3526. DOI: 10.1021/ja068452k

104. Chan, Y.-H. Reversible Photoswitching of Spiropyran-Conjugated Semiconducting Polymer Dots. / Y.-H. Chan, M.E. Gallina, X. Zhang, et al. // Analytical Chemistry. - 2012. - V. 84. - Is. 21. P. 9431–9438. DOI: 10.1021/ac302245t

105. Tomasulo, M. Photoswitchable Fluorescent Assemblies Based on Hydrophilic BODIPY–Spiropyran Conjugates. / M. Tomasulo, E. Deniz, R.J. Alvarado, et al. // The Journal of Physical Chemistry C. - 2008. - V. 112. - Is. 21. P. 8038–8045. DOI: 10.1021/jp8009035

106. Chen, J. Fabrication of Novel Reversible Photoswitchable Fluorescent Nanoparticles. / J. Chen, P. Zhang, X. Yu, et al. // Journal of Macromolecular Science, Part A. - 2011. - V. 48. - Is. 8. P. 637–643. DOI: 10.1080/15226514.2011.586287

107. Talham, D.R. Langmuir–Blodgett films of molecular organic materials. / D.R.
Talham, T. Yamamoto, M.W. Meisel // Journal of Physics: Condensed Matter. 2008. - V. 20. - Is. 18. P. 184006. DOI: 10.1088/0953-8984/20/18/184006

108. Mrksich, M. Using Self-Assembled Monolayers to Understand the Interactions of Man-made Surfaces with Proteins and Cells. / M. Mrksich, G.M. Whitesides // Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure. - 1996. - V. 25. - Is. 1. P. 55–78. DOI: 10.1146/annurev.bb.25.060196.000415

109. Vijayamohanan, K. Applications of Self-Assembled Monolayers for Biomolecular Electronics. / K. Vijayamohanan, M. Aslam // Applied Biochemistry and Biotechnology. - 2001. - V. 96. - Is. 1–3. P. 025–040. DOI: 10.1385/ABAB:96:1-3:025

110. Willner, I. Reversible Associative and Dissociative Interactions of Glucose
Oxidase with Nitrospiropyran Monolayers Assembled onto Gold
Electrodes: Amperometric Transduction of Recorded Optical Signals. / I. Willner,
A. Doron, E. Katz, et al. // Langmuir. - 1996. - V. 12. - Is. 4. P. 946–954. DOI:
10.1021/la9507038

111. Weidner, T. Dithienylcyclopentene-functionalised subphthalocyaninatoboron complexes: Photochromism, luminescence modulation and formation of self-assembled monolayers on gold. / T. Weidner, J.E. Baio, J. Seibel, et al. // Dalton Trans. - 2012. - V. 41. - Is. 5. P. 1553–1561. DOI: 10.1039/C1DT11644D

112. Tangso, K.J. Novel Spiropyran Amphiphiles and Their Application as Light-Responsive Liquid Crystalline Components. / K.J. Tangso, W.-K. Fong, T. Darwish, et al. // The Journal of Physical Chemistry B. - 2013. - V. 117. - Is. 35. P. 10203–10210. DOI: 10.1021/jp403840m

113. Kurihara, S. Isothermal phase transition of liquid crystals induced by photoisomerization of doped spiropyrans. / S. Kurihara, T. Ikeda, S. Tazuke, et al.
// Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. - 1991. - V. 87. - Is. 19.
P. 3251. DOI: 10.1039/ft9918703251

114. Petriashvili, G. Light-controllable linear dichroism in nematics. / G.
Petriashvili, R. Hamdi, M.P. De Santo, et al. // Applied Optics. - 2015. - V. 54. - Is.
28. P. 8293. DOI: 10.1364/AO.54.008293

115. Petriashvili, G. Rewritable Optical Storage with a Spiropyran Doped Liquid Crystal Polymer Film. / G. Petriashvili, M.P. De Santo, L. Devadze, et al. // Macromolecular Rapid Communications. - 2016. - V. 37. - Is. 6. P. 500–505. DOI: 10.1002/marc.201500626

116. Phillips, M.A. Targeted nanodelivery of drugs and diagnostics. / M.A. Phillips, M.L. Gran, N.A. Peppas // Nano Today. - 2010. - V. 5. - Is. 2. P. 143–159. DOI: 10.1016/j.nantod.2010.03.003

117. Moghimi, S.M. Nanomedicine: current status and future prospects. / S.M. Moghimi, A.C. Hunter, J.C. Murray // The FASEB Journal. - 2005. - V. 19. - Is. 3.
P. 311–330. DOI: 10.1096/fj.04-2747rev

118. Lee, H. Light-Induced Reversible Formation of Polymeric Micelles. / H. Lee,
W. Wu, J.K. Oh, et al. // Angewandte Chemie International Edition. - 2007. - V. 46.
- Is. 14. P. 2453–2457. DOI: 10.1002/anie.200604278

119. Stumpe, J. Langmuir–Blodgett Films of Photochromic Polyglutamates. 9. Relation between Photochemical Modification and Thermotropic Properties. / J.

Stumpe, Th. Fischer, H. Menzel // Macromolecules. - 1996. - V. 29. - Is. 8. P. 2831– 2842. DOI: 10.1021/ma951462d

120. Ivakhnenko, D.A. Photochromic transformations of amphiphilic spiropyran in acetonitrile solutions and at the air/water interface. / D.A. Ivakhnenko, A. V. Shokurov, G. V. Lyubimova, et al. // Russian Chemical Bulletin. - 2018. - V. 67. - Is. 12. P. 2266–2270. DOI: 10.1007/s11172-018-2368-0

121. Koryako, N.E. Negative Photochromism and Luminescent Properties of Amphiphilic Spiropyran in Solutions and at the Interface. / N.E. Koryako, D.A. Ivakhnenko, A.A. Ivakhnenko, et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. - 2019. - V. 55. - Is. 6. P. 1118–1123. DOI: 10.1134/S2070205119060194

122. Morin, M. Spectral and photochromic properties of two long-chain spiropyranindoline monolayers at the air–solid interface. / M. Morin, R.M. Leblanc, I. Gruda // Canadian Journal of Chemistry. - 1980. - V. 58. - Is. 19. P. 2038–2043. DOI: 10.1139/v80-324

123. Ando, E. Photochromic behaviors of long alkyl chain spiropyrans at the airwater interface and in LB films. / E. Ando, K. Moriyama, K. Arita, et al. // Langmuir. - 1990. - V. 6. - Is. 9. P. 1451–1454. DOI: 10.1021/la00099a004

124. Dattilo, D. Wetting Properties of Flat and Porous Silicon Surfaces Coated with a Spiropyran. / D. Dattilo, L. Armelao, G. Fois, et al. // Langmuir. - 2007. - V. 23.
- Is. 26. P. 12945–12950. DOI: 10.1021/la7024878

125. Niazov, T. Photoswitchable Electrocatalysis and Catalyzed Chemiluminescence Using Photoisomerizable Monolayer-Functionalized Surfaces and Pt Nanoparticles. / T. Niazov, B. Shlyahovsky, I. Willner // Journal of the American Chemical Society. - 2007. - V. 129. - Is. 20. P. 6374–6375. DOI: 10.1021/ja0707052

126. Lednev, I.K. Langmuir monolayers and Langmuir–Blodgett multilayers containing macrocyclic ionophores. / I.K. Lednev, M.C. Petty // Advanced Materials. - 1996. - V. 8. - Is. 8. P. 615–630. DOI: 10.1002/adma.19960080803

127. Zaitsev, S.Yu. Photosensitive supramolecular systems based on amphiphilic crown ethers. / S.Yu. Zaitsev, V.P. Vereschetin, S.P. Gromov, et al. // Supramolecular Science. - 1997. - V. 4. - Is. 3–4. P. 519–524. DOI: 10.1016/S0968-5677(97)00037-0

128. Zaitsev, S.Y. Monolayers of the photosensitive benzodithia-15-crown-5 derivative. / S.Y. Zaitsev, E.A. Baryshnikova, T.A. Sergeeva, et al. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 2000. - V. 171. - Is. 1–3.
P. 283–290. DOI: 10.1016/S0927-7757(99)00565-8

129. Sharma, A.K. Density functional theory (DFT)-based molecular modeling. / A.K. Sharma, G.R. Nishad, P.K. Vishwakarma, et al. // Computational Modelling and Simulations for Designing of Corrosion Inhibitors. Elsevier, - 2023. P. 115–133. DOI: 10.1016/B978-0-323-95161-6.00001-1

130. Blinder, S.M. Introduction to the Hartree-Fock method. / S.M. Blinder // Mathematical Physics in Theoretical Chemistry. Elsevier, - 2019. P. 1–30. DOI: 10.1016/B978-0-12-813651-5.00001-2

131. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. / W. Kohn, L.J. Sham // Physical Review. - 1965. - V. 140. - Is. 4A. P. A1133–A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133

132. Vosko, S.H. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. / S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // Canadian Journal of Physics. - 1980. - V. 58. - Is. 8. P. 1200–1211. DOI: 10.1139/p80-159

133. Perdew, J.P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. / J.P. Perdew, A. Zunger // Physical Review B. - 1981.
- V. 23. - Is. 10. P. 5048–5079. DOI: 10.1103/PhysRevB.23.5048

134. Gupta, V.P. Density Functional Theory (DFT) and Time Dependent DFT (TDDFT). / V.P. Gupta // Principles and Applications of Quantum Chemistry. Elsevier, - 2016. P. 155–194. DOI: 10.1016/B978-0-12-803478-1.00005-4

135. Filippi, C. Generalized gradient approximations to density functional theory: comparison with exact results. / C. Filippi, X. Gonze, C.J. Umrigar. - 1996. P. 295–326. DOI: 10.1016/S1380-7323(96)80090-2

136. Tao, J. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta–Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. / J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, et al. // Physical Review Letters. - 2003. - V. 91. - Is.
14. P. 146401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.146401

137. Zhao, Y. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. /Y. Zhao, D.G. Truhlar // The Journal of Chemical Physics. - 2006. - V. 125. - Is.

19DOI: 10.1063/1.2370993

138. Mardirossian, N. Mapping the genome of meta-generalized gradient approximation density functionals: The search for B97M-V. / N. Mardirossian, M. Head-Gordon // The Journal of Chemical Physics. - 2015. - V. 142. - Is. 7DOI: 10.1063/1.4907719

139. Furness, J.W. Accurate and Numerically Efficient r<sup>2</sup> SCAN Meta-Generalized Gradient Approximation. / J.W. Furness, A.D. Kaplan, J. Ning, et al. // The Journal of Physical Chemistry Letters. - 2020. - V. 11. - Is. 19. P. 8208–8215. DOI: 10.1021/acs.jpclett.0c02405

140. Grimme, S. r2SCAN-3c: A "Swiss army knife" composite electronic-structure method. / S. Grimme, A. Hansen, S. Ehlert, et al. // The Journal of Chemical Physics. - 2021. - V. 154. - Is. 6DOI: 10.1063/5.0040021

141. Grimme, S. r2SCAN-3c: An Efficient "Swiss Army Knife" Composite Electronic-Structure Method. / S. Grimme, A. Hansen, S. Ehlert, et al. // The Journal of Chemical Physics. – 2020. - V. 154. – Is. 6. P. 64103. DOI: 10.26434/chemrxiv.13333520.

142. Wang, E.Z. Electron-density-based analysis and electron density functional theory (DFT) methods. / E.Z. Wang, Y.-G. Wang // Chemical Reactivity. Elsevier, - 2023. P. 177–197. DOI: 10.1016/B978-0-32-390257-1.00013-9

143. Dral, P.O. Semiempirical quantum mechanical methods. / P.O. Dral, J. Řezáč
// Quantum Chemistry in the Age of Machine Learning. Elsevier, - 2023. P. 67–92.
DOI: 10.1016/B978-0-323-90049-2.00016-0

144. Kim, K. Comparison of Density Functional and MP2 Calculations on the Water Monomer and Dimer. / K. Kim, K.D. Jordan // The Journal of Physical Chemistry. - 1994. - V. 98. - Is. 40. P. 10089–10094. DOI: 10.1021/j100091a024 145. Stephens, P.J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. / P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, et al. // The Journal of Physical Chemistry. - 1994. - V. 98. - Is. 45. P. 11623–11627. DOI: 10.1021/j100096a001

146. Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. / A.D. Becke // Physical Review A. - 1988. - V. 38. - Is. 6. P. 3098–3100. DOI: 10.1103/PhysRevA.38.3098

147. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // Physical Review B. - 1988. - V. 37. - Is. 2. P. 785–789. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785

148. Lutz, J.J. Benchmark comparison of dual-basis double-hybrid density functional theory and a neural-network-optimized method for intermolecular interactions. / J.J. Lutz, J.N. Byrd, J.A. Montgomery Jr. // Journal of Molecular Spectroscopy. - 2021. - V. 376. P. 111406. DOI: 10.1016/j.jms.2020.111406

149. Alkhatib, Q. Accurate predictions of the electronic excited states of BODIPY based dye sensitizers using spin-component-scaled double-hybrid functionals: a TD-DFT benchmark study. / Q. Alkhatib, W. Helal, A. Marashdeh // RSC Advances. - 2022. - V. 12. - Is. 3. P. 1704–1717. DOI: 10.1039/D1RA08795A

150. Sancho-García, J.-C. Non-empirical quadratic-integrand double-hybrid (QIDH) functionals. / J.-C. Sancho-García, É. Brémond, Á.-J. Pérez-Jiménez, et al. Annual Reports in Computational Chemistry. 2023. P. 87–119.- 2023. P. 87–119. DOI: 10.1016/bs.arcc.2023.10.002.

151. Polo, V. Influence of the self-interaction error on the structure of the DFT exchange hole. / V. Polo, J. Gräfenstein, E. Kraka, et al. // Chemical Physics Letters.
2002. - V. 352. - Is. 5–6. P. 469–478. DOI: 10.1016/S0009-2614(01)01478-6
152. Ciofini, I. Self-interaction error in density functional theory: a mean-field correction for molecules and large systems. / I. Ciofini, C. Adamo, H. Chermette // Chemical Physics. - 2005. - V. 309. - Is. 1. P. 67–76. DOI: 10.1016/j.chemphys.2004.05.034

153. Dutoi, A.D. Self-interaction error of local density functionals for alkali–halide dissociation. / A.D. Dutoi, M. Head-Gordon // Chemical Physics Letters. - 2006. - V. 422. - Is. 1–3. P. 230–233. DOI: 10.1016/j.cplett.2006.02.025

154. Ramakrishnan, R. Effects of the self-interaction error in Kohn–Sham calculations: A DFT+U case study on penta-aqua uranyl(VI). / R. Ramakrishnan, A. V. Matveev, N. Rösch // Computational and Theoretical Chemistry. - 2011. - V. 963. - Is. 2–3. P. 337–343. DOI: 10.1016/j.comptc.2010.10.043

155. Jana, S. On the many-electron self-interaction error of the semilocal exchange hole based meta-GGA level range-separated hybrid with the B88 hybrids. / S. Jana,
B. Patra, H. Myneni, et al. // Chemical Physics Letters. - 2018. - V. 713. P. 1–9. DOI: 10.1016/j.cplett.2018.10.007

156. Najibi, A. The Nonlocal Kernel in van der Waals Density Functionals as an Additive Correction: An Extensive Analysis with Special Emphasis on the B97M-V and  $\omega$ B97M-V Approaches. / A. Najibi, L. Goerigk // Journal of Chemical Theory and Computation. - 2018. - V. 14. - Is. 11. P. 5725–5738. DOI: 10.1021/acs.jctc.8b00842

157. Mardirossian, N.  $\omega$ B97X-V: A 10-parameter, range-separated hybrid, generalized gradient approximation density functional with nonlocal correlation, designed by a survival-of-the-fittest strategy. / N. Mardirossian, M. Head-Gordon // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2014. - V. 16. - Is. 21. P. 9904. DOI: 10.1039/c3cp54374a

158. Lin, Y.-S. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Improved Dispersion Corrections. / Y.-S. Lin, G.-D. Li, S.-P. Mao, et al. // Journal of

Chemical Theory and Computation. - 2013. - V. 9. - Is. 1. P. 263–272. DOI: 10.1021/ct300715s

159. Chai, J.-D. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. / J.-D. Chai, M. Head-Gordon // The Journal of Chemical Physics. - 2008. - V. 128. - Is. 8 DOI: 10.1063/1.2834918

160. Yanai, T. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulombattenuating method (CAM-B3LYP). / T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy // Chemical Physics Letters. - 2004. - V. 393. - Is. 1–3. P. 51–57. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.06.011

161. Iikura, H. A long-range correction scheme for generalized-gradientapproximation exchange functionals. / H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, et al. // The Journal of Chemical Physics. - 2001. - V. 115. - Is. 8. P. 3540–3544. DOI: 10.1063/1.1383587

162. Chai, J.-D. Long-range corrected double-hybrid density functionals. / J.-D.
Chai, M. Head-Gordon // The Journal of Chemical Physics. - 2009. - V. 131. - Is.
17DOI: 10.1063/1.3244209

163. Casanova-Páez, M. ωB2PLYP and ωB2GPPLYP: The First Two Double-Hybrid Density Functionals with Long-Range Correction Optimized for Excitation Energies. / M. Casanova-Páez, M.B. Dardis, L. Goerigk // Journal of Chemical Theory and Computation. - 2019. - V. 15. - Is. 9. P. 4735–4744. DOI: 10.1021/acs.jctc.9b00013

164. Casanova Paez, M. Time-Dependent Long-Range-Corrected Double-Hybrid Density Functionals with Spin-Component and Spin-Opposite Scaling: A Comprehensive Analysis of Singlet-Singlet and Singlet-Triplet Excitation Energies.
/ M. Casanova Paez, L. Goerigk. // Journal of Chemical Theory and Computation.
2021. Vol. 17. № 8. P. 5165–5186. DOI: 10.26434/chemrxiv.14706042.v1

165. Allec, S.I. Linear-Response and Real-Time, Time-Dependent Density Functional Theory for Predicting Optoelectronic Properties of Dye-Sensitized Solar Cells. / S.I. Allec, A. Kumar, B.M. Wong // Dye-Sensitized Solar Cells. Elsevier, -2019. P. 171–201. DOI: 10.1016/B978-0-12-814541-8.00005-7 166. Laurent, A.D. Dye chemistry with time-dependent density functional theory.
/ A.D. Laurent, C. Adamo, D. Jacquemin // Physical Chemistry Chemical Physics.
- 2014. - V. 16. - Is. 28. P. 14334–14356. DOI: 10.1039/C3CP55336A

167. Sun, Q. A general second order complete active space self-consistent-field solver for large-scale systems. / Q. Sun, J. Yang, G.K.-L. Chan // Chemical Physics Letters. - 2017. - V. 683. P. 291–299. DOI: 10.1016/j.cplett.2017.03.004

168. Ma, H. Density matrix renormalization group with orbital optimization. / H. Ma, U. Schollwöck, Z. Shuai // Density Matrix Renormalization Group (Dmrg) - Based Approaches in Computational Chemistry. Elsevier, - 2022. P. 149–188. DOI: 10.1016/B978-0-323-85694-2.00008-5

169. Gupta, V.P. Self-consistent Field Molecular Orbital Theory. / V.P. Gupta // Principles and Applications of Quantum Chemistry. Elsevier, - 2016. P. 63–125.
DOI: 10.1016/B978-0-12-803478-1.00003-0

170. Dyall, K.G. The choice of a zeroth-order Hamiltonian for second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent-field reference function. / K.G. Dyall // The Journal of Chemical Physics. - 1995. - V. 102. - Is. 12. P. 4909–4918. DOI: 10.1063/1.469539

171. Battaglia, S. Multiconfigurational quantum chemistry: The CASPT2 method.
/ S. Battaglia, I. Fdez. Galván, R. Lindh // Theoretical and Computational Photochemistry. Elsevier, - 2023. P. 135–162. DOI: 10.1016/B978-0-323-91738-4.00016-6

172. Angeli, C. N-electron valence state perturbation theory: a fast implementation of the strongly contracted variant. / C. Angeli, R. Cimiraglia, J.-P. Malrieu // Chemical Physics Letters. - 2001. - V. 350. - Is. 3–4. P. 297–305. DOI: 10.1016/S0009-2614(01)01303-3

173. Angeli, C. *n* -electron valence state perturbation theory: A spinless formulation and an efficient implementation of the strongly contracted and of the partially contracted variants. / C. Angeli, R. Cimiraglia, J.-P. Malrieu // The Journal of Chemical Physics. - 2002. - V. 117. - Is. 20. P. 9138–9153. DOI: 10.1063/1.1515317

174. Hratchian, H.P. Finding minima, transition states, and following reaction pathways on ab initio potential energy surfaces. / H.P. Hratchian, H.B. Schlegel // Theory and Applications of Computational Chemistry. Elsevier, - 2005. P. 195–249. DOI: 10.1016/B978-044451719-7/50053-6

175. Ishida, K. The intrinsic reaction coordinate. An abinitio calculation for HNC $\rightarrow$ HCN and H $\rightarrow$ +CH4 $\rightarrow$ CH4+H-./K. Ishida, K. Morokuma, A. Komornicki // The Journal of Chemical Physics. - 1977. - V. 66. - Is. 5. P. 2153–2156. DOI: 10.1063/1.434152

176. Ásgeirsson, V. Nudged Elastic Band Method for Molecular Reactions Using Energy-Weighted Springs Combined with Eigenvector Following. / V. Ásgeirsson,
B.O. Birgisson, R. Bjornsson, et al. // Journal of Chemical Theory and Computation.
2021. - V. 17. - Is. 8. P. 4929–4945. DOI: 10.1021/acs.jctc.1c00462

177. Savchenko, V. Spiropyran/Merocyanine Amphiphile in Various Solvents: A Joint Experimental–Theoretical Approach to Photophysical Properties and Self-Assembly. / V. Savchenko, N. Lomadze, S. Santer, et al. // International Journal of Molecular Sciences. - 2022. - V. 23. - Is. 19. P. 11535. DOI: 10.3390/ijms231911535

178. Celani, P. Conical Intersection Mechanism for Photochemical Ring Opening in Benzospiropyran Compounds. / P. Celani, F. Bernardi, M. Olivucci, et al. // Journal of the American Chemical Society. - 1997. - V. 119. - Is. 44. P. 10815– 10820. DOI: 10.1021/ja9717323

179. Sanchez-Lozano, M. Ultrafast Ring-Opening/Closing and Deactivation Channels for a Model Spiropyran–Merocyanine System. / M. Sanchez-Lozano,
C.M. Estévez, J. Hermida-Ramón, et al. // The Journal of Physical Chemistry A. 2011. - V. 115. - Is. 33. P. 9128–9138. DOI: 10.1021/jp2062095

180. Liu, F. Multiple Pathways for the Primary Step of the Spiropyran Photochromic Reaction: A CASPT2//CASSCF Study. / F. Liu, K. Morokuma // Journal of the American Chemical Society. - 2013. - V. 135. - Is. 29. P. 10693–10702. DOI: 10.1021/ja402868b

181. Sheng, Y. Comprehensive Theoretical Study of the Conversion Reactions of Spiropyrans: Substituent and Solvent Effects. / Y. Sheng, J. Leszczynski, A.A. Garcia, et al. // The Journal of Physical Chemistry B. - 2004. - V. 108. - Is. 41. P. 16233–16243. DOI: 10.1021/jp0488867

182. Kazachkova, V.I. Interrelation Between the Spiropyran-Merocyanine Isomerism and the Metal Coordination in 3d Metal Complexes of a Functionalized Spiropyran of the 2-Oxaindane Series. / V.I. Kazachkova, S.T. Nguen, A.O. Bulanov, et al. // Journal of Structural Chemistry. - 2023. - V. 64. - Is. 8. P. 1492– 1503. DOI: 10.1134/S0022476623080139

183. Baerends, E.J. A DFT/TDDFT interpretation of the ground and excited states of porphyrin and porphyrazine complexes. / E.J. Baerends, G. Ricciardi, A. Rosa, et al. // Coordination Chemistry Reviews. - 2002. - V. 230. - Is. 1–2. P. 5–27. DOI: 10.1016/S0010-8545(02)00093-0

184. Mansour, A. Experimental and theoretical spectroscopic characterization, Hirshfield surface analysis, TD-DFT calculation, and nonlinear optical properties of (E)-1-[(2,4,6tribromophenyl)diazenyl]-naphthalen-2-ol azo dye. / A. Mansour, C. Souheyla, M. Youcef, et al. // Journal of Molecular Structure. - 2022. - V. 1261.
P. 132887. DOI: 10.1016/j.molstruc.2022.132887

185. Mitsopoulou, C.A. Identifying of charge-transfer transitions and reactive centers in M(diimine)(dithiolate) complexes by DFT techniques. / C.A. Mitsopoulou // Coordination Chemistry Reviews. - 2010. - V. 254. - Is. 13–14. P. 1448–1456. DOI: 10.1016/j.ccr.2009.12.035

186. Adamo, C. Exploring excited states using Time Dependent Density Functional Theory and density-based indexes. / C. Adamo, T. Le Bahers, M. Savarese, et al. // Coordination Chemistry Reviews. - 2015. - V. 304–305. P. 166–178. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.03.027

187. Rani, N. Imidazole and Derivatives Drugs Synthesis: A Review. / N. Rani, R. Singh, P. Kumar // Current Organic Synthesis. - 2023. - V. 20. - Is. 6. P. 630–662.
DOI: 10.2174/1570179420666221118100525
188. Beutner, G.L. TCFH–NMI: Direct Access to *N* -Acyl Imidazoliums for Challenging Amide Bond Formations. / G.L. Beutner, I.S. Young, M.L. Davies, et al. // Organic Letters. - 2018. - V. 20. - Is. 14. P. 4218–4222. DOI: 10.1021/acs.orglett.8b01591

189. Wang, S. Novel nonlinearity-transparency-thermal stability trade-off of imidazole chromophores for nonlinear optical application. / S. Wang, L. Zhao, Z. Xu, et al. // Materials Letters. - 2002. - V. 56. - Is. 6. P. 1035–1038. DOI: 10.1016/S0167-577X(02)00671-7

190. Duong, H.A. N-Heterocyclic Carbenes as Highly Efficient Catalysts for the Cyclotrimerization of Isocyanates. / H.A. Duong, M.J. Cross, J. Louie // Organic Letters. - 2004. - V. 6. - Is. 25. P. 4679–4681. DOI: 10.1021/ol048211m

191. Louie, J. Efficient Nickel-Catalyzed [2 + 2 + 2] Cycloaddition of CO<sub>2</sub> and Diynes [*J. Am. Chem. Soc.* 2002, *124*, 15188–15189]. / J. Louie, J.E. Gibby, M. V. Farnworth, et al. // Journal of the American Chemical Society. - 2004. - V. 126. - Is. 27. P. 8590–8590. DOI: 10.1021/ja046854r

192. Kudelko, A. Synthesis of novel 1-[(1-ethoxymethylene)amino]imidazol-5(4H)-ones and 1,2,4-triazin-6(5H)-ones from optically active α-aminocarboxylic acid hydrazides. / A. Kudelko, W. Zieliński, K. Jasiak // Tetrahedron Letters. - 2013.
- V. 54. - Is. 35. P. 4637–4640. DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.06.052

193. Olofson, A. Synthesis of Marine Sponge Alkaloids Oroidin, Clathrodin, and Dispacamides. Preparation and Transformation of 2-Amino-4,5-dialkoxy-4,5-dihydroimidazolines from 2-Aminoimidazoles. / A. Olofson, K. Yakushijin, D.A. Horne // The Journal of Organic Chemistry. - 1998. - V. 63. - Is. 4. P. 1248–1253. DOI: 10.1021/jo9718298

194. James, D.A. Conjugated indole-imidazole derivatives displaying cytotoxicity against multidrug resistant cancer cell lines. / D.A. James, K. Koya, H. Li, et al. // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. - 2006. - V. 16. - Is. 19. P. 5164–5168. DOI: 10.1016/j.bmcl.2006.07.020

195. Özkay, Y. Synthesis of 2-substituted-N-[4-(1-methyl-4,5-diphenyl-1Himidazole-2-yl)phenyl]acetamide derivatives and evaluation of their anticancer activity. / Y. Özkay, İ. Işıkdağ, Z. İncesu, et al. // European Journal of Medicinal Chemistry. - 2010. - V. 45. - Is. 8. P. 3320–3328. DOI: 10.1016/j.ejmech.2010.04.015

196. Bellina, F. Imidazole analogues of resveratrol: synthesis and cancer cell growth evaluation. / F. Bellina, N. Guazzelli, M. Lessi, et al. // Tetrahedron. - 2015.
- V. 71. - Is. 15. P. 2298–2305. DOI: 10.1016/j.tet.2015.02.024

197. Daraji, D.G. Synthesis and Applications of 2-Substituted Imidazole and Its Derivatives: A Review. / D.G. Daraji, N.P. Prajapati, H.D. Patel // Journal of Heterocyclic Chemistry. - 2019. - V. 56. - Is. 9. P. 2299–2317. DOI: 10.1002/jhet.3641

198. Perozo-Rondón, E. Microwave enhanced synthesis of N-propargyl derivatives of imidazole. / E. Perozo-Rondón, L. Costarrosa, R.M. Martín-Aranda, et al. // Applied Surface Science. - 2006. - V. 252. - Is. 17. P. 6067–6070. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.11.005

199. Safa, K.D. Synthesis of organosilyl compounds-containing 1,2,4,5-tetraaryl imidazoles sonocatalyzed by M/SAPO-34 (M = Fe, Co, Mn, and Cu) nanostructures. / K.D. Safa, M. Allahvirdinesbat, H. Namazi, et al. // Comptes Rendus. Chimie. - 2015. - V. 18. - Is. 8. P. 883–890. DOI: 10.1016/j.crci.2015.04.008

200. Ghorbani-Choghamarani, A. Aspartic acid as a highly efficient and nontoxic organocatalyst for the one-pot synthesis of tri- and tetrasubstituted imidazoles under solvent-free conditions. / A. Ghorbani-Choghamarani, M. Hajjami, F. Gholamian, et al. // Russian Journal of Organic Chemistry. - 2015. - V. 51. - Is. 3. P. 352–356. DOI: 10.1134/S1070428015030100

201. Safari, J. Nanocrystalline MgAl 2 O 4 as an efficient catalyst for one-pot synthesis of multisubstituted imidazoles under solvent-free conditions. / J. Safari, Z. Akbari, S. Naseh // Journal of Saudi Chemical Society. - 2016. - V. 20. P. S250–S255. DOI: 10.1016/j.jscs.2012.10.012

202. Mohammadi Ziarani, G. Efficient one-pot synthesis of 2,4,5-trisubstituted and 1,2,4,5-tetrasubstituted imidazoles using SBA-Pr-SO3H as a green nano catalyst. /

G. Mohammadi Ziarani, A. Badiei, N. Lashgari, et al. // Journal of Saudi Chemical Society. - 2016. - V. 20. - Is. 4. P. 419–427. DOI: 10.1016/j.jscs.2013.01.005

203. Akbari, A. Tri(1-butyl-3-methylimidazolium) gadolinium hexachloride, ([bmim]3[GdCl6]), a magnetic ionic liquid as a green salt and reusable catalyst for the synthesis of tetrasubstituted imidazoles. / A. Akbari // Tetrahedron Letters. - 2016. - V. 57. - Is. 3. P. 431–434. DOI: 10.1016/j.tetlet.2015.12.053

204. Capua, M. An Expeditious and Greener Synthesis of 2-Aminoimidazoles in Deep Eutectic Solvents. / M. Capua, S. Perrone, F. Perna, et al. // Molecules. - 2016.
- V. 21. - Is. 7. P. 924. DOI: 10.3390/molecules21070924

205. Martini, C. The Groebke–Blackburn–Bienaymé reaction in its maturity: innovation and improvements since its 21st birthday (2019–2023). / C. Martini, M.I.D. Mardjan, A. Basso // Beilstein Journal of Organic Chemistry. - 2024. - V.
20. P. 1839–1879. DOI: 10.3762/bjoc.20.162

206. Nikitina, G. V. Imidazole and benzimidazole N-oxides (review). / G. V. Nikitina, M.S. Pevzner // Chemistry of Heterocyclic Compounds. - 1993. - V. 29. - Is. 2. P. 127–151. DOI: 10.1007/BF00531655

207. Xi, N. Imidazoles. / N. Xi, Q. Huang, L. Liu // Comprehensive Heterocyclic Chemistry III. Elsevier, - 2008. P. 143–364. DOI: 10.1016/B978-008044992-0.00402-8

208. H. Debus. Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Glyoxal // Annalen der Chemie und Pharmacie. - 1858. - Vol. 107. – Is. 2 - P. 199.

209. H. Lettau. Imidazol-N-oxide; Zur Imidazolon-(2)-Synthese aus α-Hydroximinoketonen // Zeitschrift fur Chemie. 1970. Vol. 10. № 12. P. 462.

210. Bartnik R. Isonitroso ketones. IV. Reaction of diisonitrosoacetone with formaldehyde and amines / Bartnik R.; Hahn W. E.; Orlowska B. // Roczniki Chemii. 1976. Vol. 50. № 11. P. 1875..

211. Scheinbaum, M.L. The reaction of nitrosonium fluoborate with olefins in nitrile media a two-step synthesis of imidazoles from olefins. / M.L. Scheinbaum, M.B. Dines // Tetrahedron Letters. - 1971. - V. 12. - Is. 24. P. 2205–2208. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)96820-0

212. J. Beger. Dreikomponentenreaktionen. VI. Die Reaktion von Olefinen mit Nitrosylhydrogensulfat in Gegenwart aliphatischer Nitrile 1-(β-Oximinoalkyl)imidazol-3-oxide // Journal für Praktische Chemie. 1969. Vol. 311. № 5. P. 746. 213. Bock, V. 1-Hydroxyimidazole Derivatives; I. Synthesis of 1-Hydroxy- and 1-Alkoxy-2,3-dihydroimidazole-2-ones. / V. Bock, W. Klötzer, N. Singewald, et al. // Synthesis. - 1987. - V. 1987. - Is. 12. P. 1058–1060. DOI: 10.1055/s-1987-28169 214. Singha, K. Functionalization of imidazole *N* -oxide: a recent discovery in organic transformations. / K. Singha, I. Habib, M. Hossain // Beilstein Journal of Organic Chemistry. - 2022. - V. 18. P. 1575–1588. DOI: 10.3762/bjoc.18.168 215. Wright, J.B. The Reaction between 2,3-Butanedione Monoxime and Aldehyde Oximes. The Preparation of 1-Hydroxyimidazoles 3-Oxides. / J.B. Wright // The Journal of Organic Chemistry. - 1964. - V. 29. - Is. 6. P. 1620–1621. DOI: 10.1021/j001029a501

216. S. Takahashi. Benzimidazole N-Oxides. II. The Reactivity of 1-Alkoxybenzimidazoles.// Chemical and Pharmaceutical Bulletin. 1964. Vol. 12. P. 282-291.

217. K. Volkamer. Über arylsubstituierte 1-Hydroxy-imidazole und 1-Hydroxyimidazol-N3-oxide // Chemische. Berichte. 1969. Vol. 102. № 3. P. 4177-4187.

218. Laus, G. 1-Hydroxyimidazole Derivatives IV. Quaternary Salts Derived from
1-Hydroxy-1 *H* -imidazoles. / G. Laus, J. Stadlwieser, W. Klötzer // Synthesis. 1990. - V. 1990. - Is. 09. P. 795–798. DOI: 10.1055/s-1990-27018

219. Ferguson, I.J. Studies in azole chemistry. Part 2. Nitration of 1,4,5trimethylimidazole 3-oxide and 1-methylpyrazole 2-oxide, and some reactions of the products. / I.J. Ferguson, K. Schofield, J.W. Barnett, et al. // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. - 1977. Is. 6. P. 672. DOI: 10.1039/p19770000672

220. Takahashi, S. A possible zwitterion intermediate in the reaction of 3-methoxy-1-methylbenzimidazolium iodide with various nucleophiles. / S. Takahashi, H. Kanō // Tetrahedron Letters. - 1965. - V. 6. - Is. 42. P. 3789–3793. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)99565-6 221. Takahashi, S. 1,3-Dipolar cyloaddition reaction with 1-methylbenzimidazole 3-oxide. / S. Takahashi, H. Kanō // Tetrahedron Letters. - 1963. - V. 4. - Is. 25. P. 1687–1691. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)90895-0

222. Takahashi, S. Benzimidazole N-Oxides. V. Reactions of 1,2-Dimethylbenzimidazole 3-Oxide with Acetylenecarboxylates. / S. Takahashi, H. Kanō // The Journal of Organic Chemistry. - 1965. - V. 30. - Is. 4. P. 1118–1122. DOI: 10.1021/jo01015a041

223. Melekhina, V.G. One-pot synthesis of substituted pyrrolo[3,4- *b* ]pyridine-4,5-diones based on the reaction of *N* -(1-(4-hydroxy-6-methyl-2-oxo-2 *H* -pyran-3-yl)-2-oxo-2-arylethyl)acetamide with amines. / V.G. Melekhina, A.N. Komogortsev, B. V Lichitsky, et al. // Beilstein Journal of Organic Chemistry. -2019. - V. 15. P. 2840–2846. DOI: 10.3762/bjoc.15.277

224. Podrezova, A.G. Unusual ring-opening reaction of 4-benzyl-5-methyl-2aryloxazole N-oxides with POCl3. / A.G. Podrezova, A. V. Kutasevich, V.P. Perevalov, et al. // Tetrahedron Letters. - 2021. - V. 82. P. 153384. DOI: 10.1016/j.tetlet.2021.153384

225. Kutasevich, A. V. Recent Progress in Non-Catalytic C–H Functionalization of Heterocyclic *N* -Oxides. / A. V. Kutasevich, V.P. Perevalov, V.S. Mityanov // European Journal of Organic Chemistry. - 2021. - V. 2021. - Is. 3. P. 357–373. DOI: 10.1002/ejoc.202001115

226. Barachevsky, V.A. Photochemical study of electrocyclization of 4-aryl-5hetarylimidazolones for information optical recording. / V.A. Barachevsky, T.M. Valova, O. V. Venidiktova, et al. // Mendeleev Communications. - 2020. - V. 30. -Is. 3. P. 328–331. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.05.023

227. Kutasevich, A. V. A novel approach to bis(1,3-azol-2-yl)acetonitriles and bis(1,3-azol-2-yl)methanes *via* the [3 + 2]-dipolar cycloaddition of imidazole *N* - oxides and 2-heteroaryl-3,3-dimethylacrylonitriles. / A. V. Kutasevich, A.S. Niktarov, E.S. Uvarova, et al. // Organic & Biomolecular Chemistry. - 2021. - V. 19. - Is. 41. P. 8988–8998. DOI: 10.1039/D1OB01441B

228. Uvarova, E.S. Assembly of isoxazol-5-one with 2-unsubstituted imidazole *N* -oxides and aldehydes. / E.S. Uvarova, A. V. Kutasevich, E.S. Lipatov, et al. // Organic & Biomolecular Chemistry. - 2023. - V. 21. - Is. 3. P. 651–659. DOI: 10.1039/D2OB02157A

229. Tomioka, H. Photochromic properties of water-soluble spiropyrans in reversed micelles. / H. Tomioka, S. Murata, F. Inagaki // Journal of Photopolymer Science and Technology. - 1989. - V. 2. - Is. 2. P. 143–146. DOI: 10.2494/photopolymer.2.143

230. Shimizu, I. Photoreversible Photographic Systems. VI. Reverse Photochromism of 1,3,3-Trimethylspiro[indoline-2,2'-benzopyran]-8'-carboxylic Acid. / I. Shimizu, H. Kokado, E. Inoue // Bulletin of the Chemical Society of Japan.
- 1969. - V. 42. - Is. 6. P. 1730–1734. DOI: 10.1246/bcsj.42.1730

231. Gruda, I. Synthesis of some long-chain spiropyranindolines. / I. Gruda, R.M.
Leblanc // Canadian Journal of Chemistry. - 1976. - V. 54. - Is. 4. P. 576–580. DOI: 10.1139/v76-082

232. Stephens, P.J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. / P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, et al. // The Journal of Physical Chemistry. - 1994. - V. 98. - Is. 45. P. 11623–11627. DOI: 10.1021/j100096a001

233. Weigend, F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. / F. Weigend, R. Ahlrichs // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2005. - V. 7. - Is. 18. P. 3297. DOI: 10.1039/b508541a

234. Weigend, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. / F. Weigend // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2006. - V. 8. - Is. 9. P. 1057. DOI: 10.1039/b515623h.

235. Barone, V. Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model. / V. Barone, M. Cossi // The Journal of Physical Chemistry A. - 1998. - V. 102. - Is. 11. P. 1995–2001. DOI: 10.1021/jp9716997

236. Neese, F. The ORCA program system. / F. Neese // WIREs Computational Molecular Science. - 2012. - V. 2. - Is. 1. P. 73–78. DOI: 10.1002/wcms.81

237. Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. / F. Neese
// WIREs Computational Molecular Science. - 2018. - V. 8. - Is. 1DOI: 10.1002/wcms.1327

238. Khairutdinov, R.F. Photochromism of Spirooxazines in Homogeneous Solution and Phospholipid Liposomes. / R.F. Khairutdinov, K. Giertz, J.K. Hurst, et al. // Journal of the American Chemical Society. - 1998. - V. 120. - Is. 49. P. 12707–12713. DOI: 10.1021/ja9825985

239. Voloshin, N.A. Spiropyrans and spirooxazines. 1. Synthesis and photochromic properties of 9"-hydroxy- and 9"-alkoxy-substituted spironaphthooxazines. / N.A. Voloshin, A. V. Metelitsa, J.-C. Micheau, et al. // Russian Chemical Bulletin. - 2003. - V. 52. - Is. 5. P. 1172–1181. DOI: 10.1023/A:1024773727436

240. Neese, F. Efficient, approximate and parallel Hartree–Fock and hybrid DFT calculations. A 'chain-of-spheres' algorithm for the Hartree–Fock exchange. / F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, et al. // Chemical Physics. - 2009. - V. 356. - Is. 1–3. P. 98–109. DOI: 10.1016/j.chemphys.2008.10.036

241. Grimme, S. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, et al. // The Journal of Chemical Physics. - 2010. - V. 132. - Is. 15DOI: 10.1063/1.3382344

242. Grimme, S. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. / S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk // Journal of Computational Chemistry. - 2011. - V. 32. - Is. 7. P. 1456–1465. DOI: 10.1002/jcc.21759

243. Grimme, S. r2SCAN-3c: A "Swiss army knife" composite electronic-structure method. / S. Grimme, A. Hansen, S. Ehlert, et al. // The Journal of Chemical Physics. - 2021. - V. 154. - Is. 6 DOI: 10.1063/5.0040021

244. Furness, J.W. Accurate and Numerically Efficient r<sup>2</sup> SCAN Meta-Generalized Gradient Approximation. / J.W. Furness, A.D. Kaplan, J. Ning, et al. //

The Journal of Physical Chemistry Letters. - 2020. - V. 11. - Is. 19. P. 8208–8215. DOI: 10.1021/acs.jpclett.0c02405

245. Furness, J.W. Correction to "Accurate and Numerically Efficient r<sup>2</sup> SCAN Meta-Generalized Gradient Approximation." / J.W. Furness, A.D. Kaplan, J. Ning, et al. // The Journal of Physical Chemistry Letters. - 2020. - V. 11. - Is. 21. P. 9248–9248. DOI: 10.1021/acs.jpclett.0c03077

246. Caldeweyher, E. Extension of the D3 dispersion coefficient model. / E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme // The Journal of Chemical Physics. - 2017.
- V. 147. - Is. 3 DOI: 10.1063/1.4993215

247. Caldeweyher, E. A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction. / E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, et al. // The Journal of Chemical Physics. - 2019. - V. 150. - Is. 15 DOI: 10.1063/1.5090222

248. Kruse, H. A geometrical correction for the inter- and intra-molecular basis set superposition error in Hartree-Fock and density functional theory calculations for large systems. / H. Kruse, S. Grimme // The Journal of Chemical Physics. - 2012. - V. 136. - Is. 15DOI: 10.1063/1.3700154

249. Ásgeirsson, V. Nudged Elastic Band Method for Molecular Reactions Using Energy-Weighted Springs Combined with Eigenvector Following. / V. Ásgeirsson,
B.O. Birgisson, R. Bjornsson, et al. // Journal of Chemical Theory and Computation.
2021. - V. 17. - Is. 8. P. 4929–4945. DOI: 10.1021/acs.jctc.1c00462

250. Kendall, R.A. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. / R.A. Kendall, T.H. Dunning, R.J. Harrison // The Journal of Chemical Physics. - 1992. - V. 96. - Is. 9. P. 6796–6806. DOI: 10.1063/1.462569

251. Minkin, V.I. Bistable organic, organometallic, and coordination compounds for molecular electronics and spintronics. / V.I. Minkin // Russian Chemical Bulletin. - 2008. - V. 57. - Is. 4. P. 687–717. DOI: 10.1007/s11172-008-0111-y

252. Minkin, V.I. Chemosensors with crown ether based receptors. / V.I. Minkin,
A.D. Dubonosov, V.A. Bren, et al. // Arkivoc. - 2008. - V. 2008. - Is. 4. P. 90–102.
DOI: 10.3998/ark.5550190.0009.410

253. Aldoshin, S.M. Spiropyrans: structural features and photochemical properties.
/ S.M. Aldoshin // Russian Chemical Reviews. - 1990. - V. 59. - Is. 7. P. 663–684.
DOI: 10.1070/RC1990v059n07ABEH003549

254. Selivantev, Yu.M. Quantum Chemical Modeling of Optical and Physicochemical Properties of Amphiphilic Spiropyranes. / Yu.M. Selivantev, A.N. Morozov, N.L. Zaichenko, et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. - 2024. - V. 60. - Is. 1. P. 110–123. DOI: 10.1134/S2070205124701521 255. Liu, F. Multireference Ab Initio Density Matrix Renormalization Group (DMRG)-CASSCF and DMRG-CASPT2 Study on the Photochromic Ring Opening of Spiropyran. / F. Liu, Y. Kurashige, T. Yanai, et al. // Journal of Chemical Theory and Computation. - 2013. - V. 9. - Is. 10. P. 4462–4469. DOI: 10.1021/ct400707k