

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

На правах рукописи



Селивантьев Юрий Михайлович

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

Специальность 1.4.4 Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель к.х.н., Райтман Олег Аркадьевич

Официальные оппоненты:

д.х.н., доцент Щербаков Игорь Николаевич

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

Заведующий кафедрой физической и коллоидной химии имени профессора В.А. Когана

к.х.н., доцент Богданова Юлия Геннадьевна

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

старший научный сотрудник
кафедры коллоидной химии

Ведущая организация:

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита состоится «10» сентября 2025 г., в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета РХТУ.1.4.02 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». (125047, г. Москва, Миусская пл., 9).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте (https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета РХТУ.1.4.02

д.х.н., доцент

Мурашова Наталья Михайловна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время органические гетероциклические соединения находят широкое применение в различных областях науки, промышленности, медицины, здравоохранения. Одними из важнейших классов гетероциклов являются спиросоединения и производные имидазолов, повышенный интерес к которым обусловлен их широким применением в качестве рабочих элементов фотопереключателей, оптических логических устройств, систем хранения данных, оптоэлектронных преобразователей, а также основных компонентов противоопухолевых препаратов и антикоррозионных агентов. 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, 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. Однако, зачастую при модификации этих соединений 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. Одним из распространённых подходов является применение такого инструментария, как нестационарная теория функционала плотности (TD-DFT). 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. В то же время, примеры квантово-химического моделирования спектральных и физико-химических свойств дифильных спиропиранов представлены в литературе в незначительном количестве, 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. Теоретическое описание путей и механизмов реакции этих гетероциклов является актуальной задачей современной органической химии в связи с их широким применением в медицине, агрономии, ветеринарии, животноводстве, синтезе различных красителей. Одним из методов исследования реакционной способности *N*-оксидов имидазолов является моделирование механизмов их реакций, в том числе с использованием квантово-химических расчетов. 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 переходных состояний и промежуточных продуктов.

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 электронодефицитными 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 корреляции между расчетными и экспериментальными данными, на основании которых предложены шкалирующие регрессии, 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 оптических свойств. С другой стороны, введение различных электроннодонорных или электроноакцепторных заместителей в хроменовую или индолиновую часть спиросоединений позволяет регулировать их оптические и энергетические свойства, что открывает широкие возможности практического использования этих веществ в устройствах молекулярной фотовольтаики и электроники. В то же время синтез таких сложных молекул является дорогостоящим, трудоемким и времязатратным процессом, что предопределяет перспективность разработок способов 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 осуществлять синтез фотохромов с заданными 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.

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 счет использования сертифицированного научного оборудования 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).

Личный вклад автора заключается в постановке основных целей и задач исследования, выполнении теоретических и экспериментальных исследований, анализе литературных источников, посвященных теме данной работы, выполнении всех квантово–химических расчетов, анализе и интерпретации полученных результатов в соответствии с современными научными подходами, написании и опубликовании статей, а также выступлении с докладами на

конференциях различного уровня. В диссертации представлены и обобщены результаты, полученные автором лично и совместно с соавторами публикаций.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ и индексируемых международными реферативно-библиографическими базами научного цитирования Web of Science и Scopus; 9 тезисов докладов на международных, всероссийских и региональных конференциях.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, определены цели и задачи исследования, дана оценка научной новизны, практической и теоретической значимости, приведены результаты и положения, выносимые на защиту. Так же представлена информация о достоверности полученных результатов, их апробации и публикациях в научных журналах и сборниках тезисов конференций.

Первая глава посвящена анализу литературных данных по теме диссертационной работы. Приводится общее описание структурных, физико-химических и фотофизических характеристик спиросоединений. Обсуждаются перспективы использования дифильных спирогетероциклов в качестве основы для создания фоточувствительных материалов. Проводится анализ строения и свойств, а также рассматриваются различные методы синтеза имидазолов и их производных. Дается описание существующих представлений о механизмах реакций N-оксидов имидазолов с различными соединениями. Отдельный раздел посвящен обзору расчетных методов квантово-химического моделирования свойств и реакционной способности органических соединений.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальной части исследования. Дифильные спиропираны и спиронафтоксазины синтезированы в лаборатории химии реакционноспособных олигомеров и полифункциональных светочувствительных материалов ФИЦ ХФ РАН под руководством к.х.н. Зайченко Н.Л., а также научной группой под руководством к.х.н. Митянова В.С., доцента кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей РХТУ им. Д.И. Менделеева. Структурные параметры и волновые функции основного состояния дифильных спиропиранов были получены с помощью B3LYP/def2-SVP/CPCM. Моделирование энергий вертикальных электронных переходов проводили методом TD-DFT/B3LYP/def2-TZVP/CPCM. Расчеты многоконфигурационного взаимодействия проводили методом CASSCF/NEVPT2/TZVP. В отличие от спиропиранов структурные и энергетические параметры

дифильных спиронафтоксазинов были смоделированы с помощью гибридного функционала PBE0. Оптимизацию структурных параметров 1Н-замещенного N-оксида имидазола и электронодефицитных реагентов проводили с помощью комплексного DFT метода r^2 SCAN-3c. Все квантово–химические расчеты проведены с помощью программного пакета Orca 5.0.4.

В третьей главе представлены результаты исследования и их детальное обсуждение.

Дифильные спиропираны

При облучении ультрафиолетом спиропираны могут переходить из закрытого бесцветного состояния в окрашенную мероцианиновую форму. Схема внутренней перегруппировки, а также структурные формулы исследованных соединений приведены на рисунке 1. В открытой мероцианиновой форме возможно существование как минимум восьми конформаций, образованных путем вращения индолинового и хроменового структурных элементов вокруг каждой из связей: C1 – C2; C2 – C3; C3 – C4 (рисунок 1). В растворах наиболее стабильными являются формы *TTC* и *TTT*, где «*T*» означает транс- конфигурацию, а «*C*» – цис-конфигурацию. При этом наименее устойчивыми являются конформации, в которых индолиновый и бензопирановый фрагменты занимают цис-положения относительно двойной связи.

DFT-оптимизация геометрии мероцианиновой формы 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитроспиро[хромен-2,2'-индолина] (**СП1**) оказалась результативной лишь для семи конформеров, 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.

В связи со значительным влиянием растворителей на физико-химические и фотофизические характеристики спиросоединений оптическое поглощение **СП1** в закрытой и открытой формах исследовали в хлороформе, ацетоне и ацетонитриле (рисунок 2). 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. Расчётные и наблюдаемые значения максимумов поглощения мероцианина в видимой области представлены в таблице 1; скорректированные длины волн (λ_{corr}) получены с помощью линейной регрессии недифильного спиропирана. Сравнение данных позволяет сделать вывод о том, что все формы, имеющие *цис*-конфигурацию в срединной мостиковой связи (*CCC*, *CCT*, *TCT*) 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 *CTC*, первая из которых имеет наименьшую энергию в любом из рассмотренных растворителей.

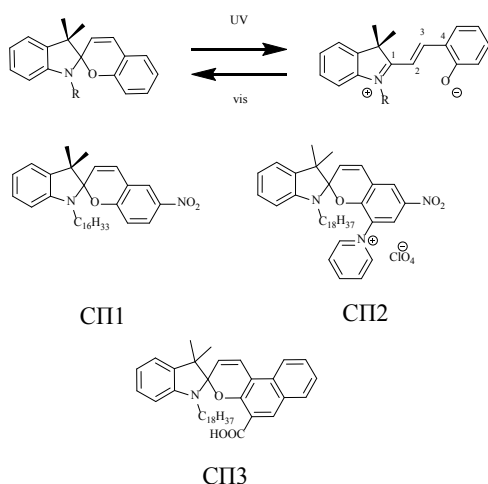


Рисунок 1 - Схема раскрытия пиранового цикла и структуры дифильных спиропиранов

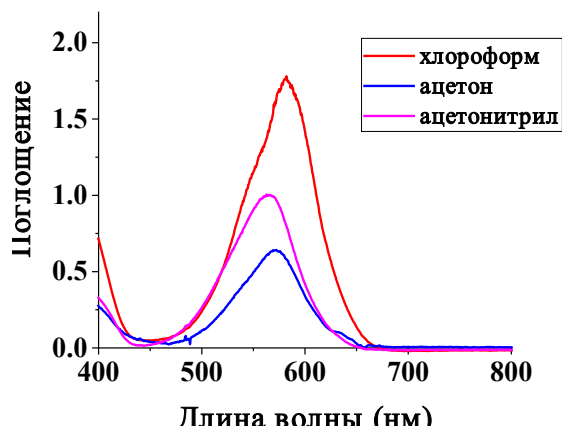


Рисунок 2 - Экспериментальные спектры поглощения **СП1** в органических растворителях

С целью упрощения квантово-химической модели с сохранением точности конечного результата, а именно, прогнозируемости спектра открытой окрашенной формы, была проведена оценка влияния гидрофильно-липофильного баланса молекулы на ее спектральные характеристики, а также осуществлена оптимизация расчетной методики.

В качестве объекта исследования был выбран наиболее энергетически стабильный конформер **СП1** (*TTC*), для которого применяемая регрессия даёт наилучшую сходимость теории и эксперимента. При теоретическом рассмотрении длину неразветвлённой алифатической цепи (n_{CH_2}) при атоме азота индолинового фрагмента ($N-R_2$) последовательно увеличивали на одну гомологическую единицу (CH_2), а в качестве стартового соединения выступил 3',3'-диметил-6-нитроспиро[хромен-2,2'-индолин], не имеющий алифатического заместителя ($n_{CH_2} = 0$).

Таблица 1 - Расчётные и экспериментально найденные длины волн полос поглощения мероцианина (**СП1**)

Тип конформации	Среда (растворитель)					
	CH_3CN		$(CH_3)_2CO$		$CHCl_3$	
	560 нм		570 нм		580 нм	
	$\lambda_{теор}$	$\lambda_{сопг.}$	$\lambda_{теор}$	$\lambda_{сопг.}$	$\lambda_{теор}$	$\lambda_{сопг.}$
<i>TTC</i>	501	561	502	562	511	572
<i>TTT</i>	527	591	528	592	534	600
<i>CTT</i>	528	593	529	594	536	602
<i>CTC</i>	503	563	504	564	512	574
<i>CCC</i>	483	540	485	542	494	553
<i>CCT</i>	559	628	560	630	567	638
<i>TCT</i>	549	617	550	619	557	627

Для каждой из структур была проведена оптимизация геометрии и рассчитана энергия электронного перехода с тем же уровнем теории, что и для дифильного спиропирана **СП1**. Рассчитанные значения полос поглощения показывают, что для описания оптических свойств дифильных спиропиранов в качестве модельного соединения вполне достаточно использовать *n*-бутильное производное фотохрома. Для проведения сравнительного анализа молекулярных орбиталей (МО), задействованных в электронных переходах, было изучено распределение электронной плотности в мероцианиновой форме модельной молекулы дифильного спиропирана **СП1** методами DFT и CASSCF/NEVPT2/def2-TZVP/SMD, которое показало эквивалентность задействованных в переходе МО.

С целью разработки универсальной шкалирующей регрессии для дифильных спиропиранов предложенное сочетание методов применили для исследования 1-((3',3'-диметил-6-нитро-1'-октадецилспиро-[хромен-2,2'-индолин]-8-ил)метил)-1-пиридиния)хлорида (**СП2**) и 1'-гексадецил-3',3'-диметилспиро[бензо-[f]-хромен-3,2'-индолин]-5-карбоксикислоты (**СП3**). Отличительной особенностью этих соединений является то, что они проявляют отрицательный фотохромизм, т.е. в основном состоянии (в темноте) молекулы находятся в мероцианиновой форме, а облучение видимым светом переводит их в спироформу. Экспериментальные и расчетные спектральные характеристики мероцианиновых форм соединений **СП2** и **СП3** в различных растворителях представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Длины волн расчетных и экспериментальных полос поглощения мероцианинов **СП2** и **СП3**

конформация	Соединение											
	СП2						СП3					
	Растворитель											
	CH ₃ CN		(CH ₃) ₂ CO		CHCl ₃		CH ₃ CN		(CH ₃) ₂ CO		CHCl ₃	
	$\lambda_{\text{эксп}} = 542$		$\lambda_{\text{эксп}} = 547$		$\lambda_{\text{эксп}} = 558$		$\lambda_{\text{эксп}} = 575$		$\lambda_{\text{эксп}} = 580$		$\lambda_{\text{эксп}} = 588$	
	$\lambda_{\text{теор}}$	$\lambda_{\text{согг.}}$	$\lambda_{\text{теор}}$	$\lambda_{\text{согг.}}$	$\lambda_{\text{теор}}$	$\lambda_{\text{согг.}}$	$\lambda_{\text{теор}}$	$\lambda_{\text{согг.}}$	$\lambda_{\text{теор}}$	$\lambda_{\text{согг.}}$	$\lambda_{\text{теор}}$	$\lambda_{\text{согг.}}$
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

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° и ориентированной в сторону индолиновой части.

Фрагменты молекулы могут вращаться вокруг связи $C_{(62)} - C_{(24)}$ (рисунок 3а), а изучение данного процесса даёт возможность оценить степень взаимного влияния π -систем пиридина и спиропирана. На рисунке 3б изображена зависимость профилей потенциальной энергии молекулы в S_0 и S_1 состояниях от угла поворота.

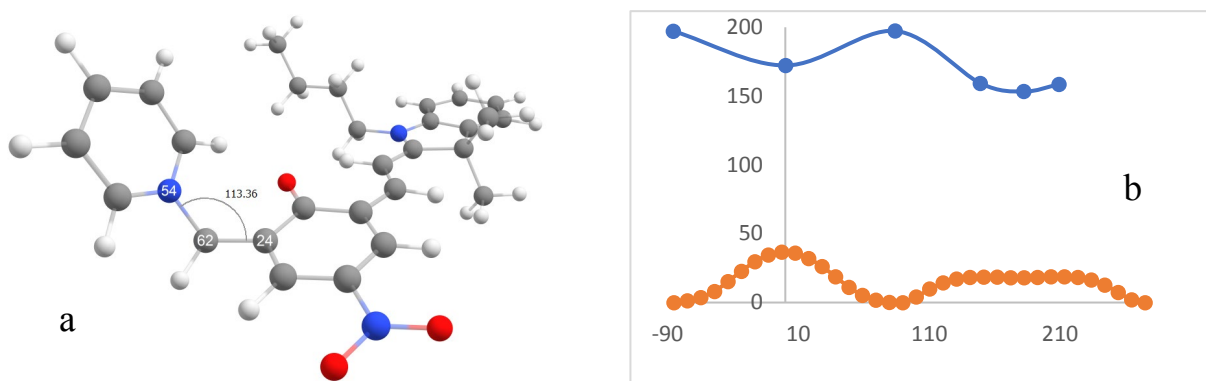


Рисунок 3 - а) Структура **СП2** (*TTC*) в минимуме с диэдрическим углом $N_{(54)} - C_{(62)} - C_{(24)} - C_{(22)}$ 85° ; б) поверхности потенциальной энергии основного и первого возбужденного состояний при вращении вокруг связи $C_{(62)} - C_{(24)}$. Относительные энергии по оси ординат даны в кДж/моль.

Форма профилей на рисунке 3б подтверждает предположение о том, что метилпиридиниевая группа склонна к вращению при возбуждении. Кроме того, необходимо отметить сужение профилей, характерное для конических пересечений, наличие которых свидетельствует о безызлучательном переходе молекулы из возбужденного состояния в исходное. Данный процесс может служить объяснением аномально низкого значения константы скорости обесцвечивания, которое составляет $0,58 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ для раствора соединения **СП2** в хлороформе.

В отличие от соединения **СП2**, устойчивость мероцианиновой формы спиропирана **СП3** объясняется тем, что в открытой форме молекулы кислород пиранового кольца и водород карбоксильной группы могут образовывать внутримолекулярную водородную связь. Наличие связанного протона обуславливает проявление у молекулы **СП3** ацидохромных свойств.

Раствор спиропирана **СП3** в ацетонитриле обладает ярко-фиолетовой окраской (рисунок 4, спектр 1, $\lambda_{\text{макс}}=575\text{nm}$), которая переходит в оранжевую (рисунок 4, спектр 2, $\lambda_{\text{макс}}=473\text{nm}$) при добавлении небольшого количества HCl и исчезает при добавлении щёлочи (рисунок 4, спектр 3). В настоящий момент в литературе отсутствует информация о квантово-химическом моделировании оптических свойств дифильных спиросоединений и применимости к ним существующих регрессий. Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют, что окраску растворов дифильных спиропиранов обеспечивают преимущественно *TTC* и *CTC*

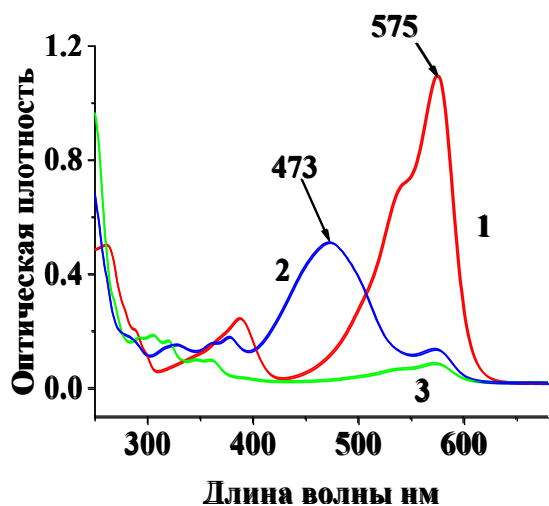


Рисунок 4 - Экспериментальные спектры поглощения 10^{-4} М раствора **СП3** в ацетонитриле (1), после добавления 1 экв HCl (2); после добавления 1 экв NaOH (3)

рассчитанных и экспериментальных значений энергий электронных переходов соединений **СП1**, **СП2**, и **СП3**, а также с учетом характеристик использованных растворителей (ацетонитрил, ацетон, хлороформ) была разработана следующая регрессия:

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

Отклонение положения полос поглощения ($\lambda_{\text{рег}}$), полученных с помощью разработанной регрессии, от экспериментальных ($\lambda_{\text{эксп}}$) составляет 2,7 нм для среднего значения и 5 нм для максимального. Одним из преимуществ мультиаргументного подхода является двойной учет сольватационного эффекта: на стадии включения влияния растворителя с помощью модели СРСМ и в самой линейной регрессии. Следует отметить, что полученные шкалирующие зависимости разработаны для дифильных спиросоединений и учитывают влияние алифатических цепей на оптические свойства мероцианинового ядра молекул.

Моделирование структурных, энергетических и оптических свойств дифильных спиронафтоксазинов

Отличие спиронафтоксазинов от пирановых аналогов заключается в наличии атома азота в хромоновой части молекулы, в связи с чем природа полосы поглощения, отвечающей за окраску, может сильно отличаться за счет наличия потенциальных $n-\pi$ переходов. В связи с этим, для построения предсказательных моделей, описывающих свойства этого класса фотохромов, необходима разработка новых корреляционных регрессий. Для моделирования энергий электронных переходов был выбран ряд дифильных спиронафтоксазинов, отличающихся наличием и положением заместителей в индолиновой и хромоновой частях молекулы, структуры которых представлены на рисунке 5 (**СНО1-4**). Фотохром **СНО5** представляет собой незамещенный спиронафтоксазин, и включен в выборку для контроля изменения оптических свойств при модификации фотохромов.

формы, а для предсказания положения полос поглощения новых соединений достаточно ограничиться моделированием одной из этих двух форм (*ТТС*). Энергию, соответствующую длине волны основной функции (y) нескольких переменных: энергии смоделированного электронного перехода (x), диэлектрический проницаемости растворителя (ε), показателя преломления среды (n) и ряда дополнительных параметров, используемых для придания гибкости получившейся функции. На основании

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. Также, как и для спиропиранов, оптимальными конформациями для моделирования оптических свойств спиронафтоксазинов являются *СТС* и *ТТС*. Следует отметить, что расчеты методом TD-DFT показывают наличие двух вертикальных электронных переходов, формирующих основную полосу поглощения спиронафтоксазинов (рисунок 6).

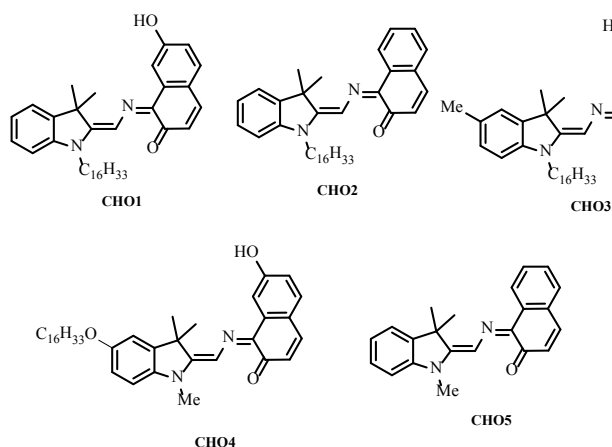


Рисунок 5 - Структуры дифильных спиронафтоксазинов

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 π^* -орбиталь. Если соотношение компонент в полосах одинаково, то интенсивности линий сопоставимы. Чем больше вклад $n \rightarrow \pi^*$ перехода в линию, тем меньше ее интенсивность, вплоть до запрета. Анализ экспериментальных данных

не позволяет однозначно отнести электронный переход к какому-то одному типу, а расчеты TD-DFT подтверждают его комплексный характер. Теоретические полосы, построенные путем уширения линейчатых переходов функциями Гаусса, а также экспериментальный спектр поглощения представлены на рисунке 6.

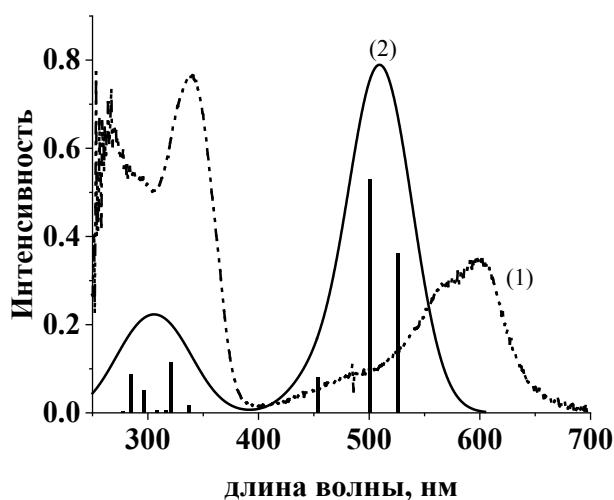


Рисунок 6 - Экспериментальный (1) и расчетный (2) спектр соединения **CHO1** в конформации *ТТС* с указанием электронных переходов (вертикальные линии). Растворитель – ацетонитрил

Для корректировки положения красящей полосы была разработана шкалирующая регрессия на основе экспериментально полученных и расчетных данных. В силу того, что для всех соединений во всех растворителях форма *ТТС* является наиболее устойчивой, а энергии ее вертикальных электронных переходов, рассчитанные с помощью TD-DFT, больше всего соответствуют экспериментальным данным, регрессию рассчитывали именно для этой структуры. Полученное уравнение имеет вид:

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

где x_1 – расчетная энергия электронного перехода с большей длиной волны (эВ), x_2 – энергия перехода с меньшей длиной волны (эВ), ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, n – показатель преломления среды, y – скорректированное расчетное положение максимума полосы поглощения дифильного спиронафтоксазина (эВ). Полученные данные сведены в таблицу 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 - Расчетные полосы поглощения дифильных спиронафтоксазинов

Соединение	Растворитель			
	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, был использован многоконфигурационный метод CASSCF, лучше отражающий электронное распределение внутри молекулы. В связи с этим, для частичного учета динамической корреляции в качестве стартовых орбиталей были выбраны МО, полученные самосогласованием с помощью гибридных DFT функционалов. Более того, в пространство были включены только те орбитали, которые участвуют в переходах, полученных методом TD-DFT, для чего был проведен расчет первых 10 электронных переходов с помощью TD-DFT/B3LYP/def2-TZVP. Затем была реализована стратегия последовательного увеличения количества состояний и добавления в активное пространство орбиталей, доминирующих в электронных переходах на более низком уровне теории TD-DFT. При моделировании оптических свойств необходимым является включение 4 электронных состояний: S_0 , S_1 , S_2 , и S_3 . Длины волн остальных электронных переходов лежат в ультрафиолетовой области и не вносят вклад в хромофорные свойства спиронафтоксазинов. Для оптимизации состояний использовали первые три занятые орбитали и низшую свободную орбиталь. Результаты расчетов CASSCF (рисунок 7а) показывают, что основная оптическая полоса представляет собой исключительно π – π^* переход двойной связи N=Ag (рисунки 7b и 7с,) на длине волны 595 нм. Переход n – π^* типа (рисунок 7d) 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 π – π^* переход средней интенсивности, при котором занятой орбиталью является МО нафтоксазинового

фрагмента, что позволяет идентифицировать такой переход как полосу переноса заряда (рисунок 7e).

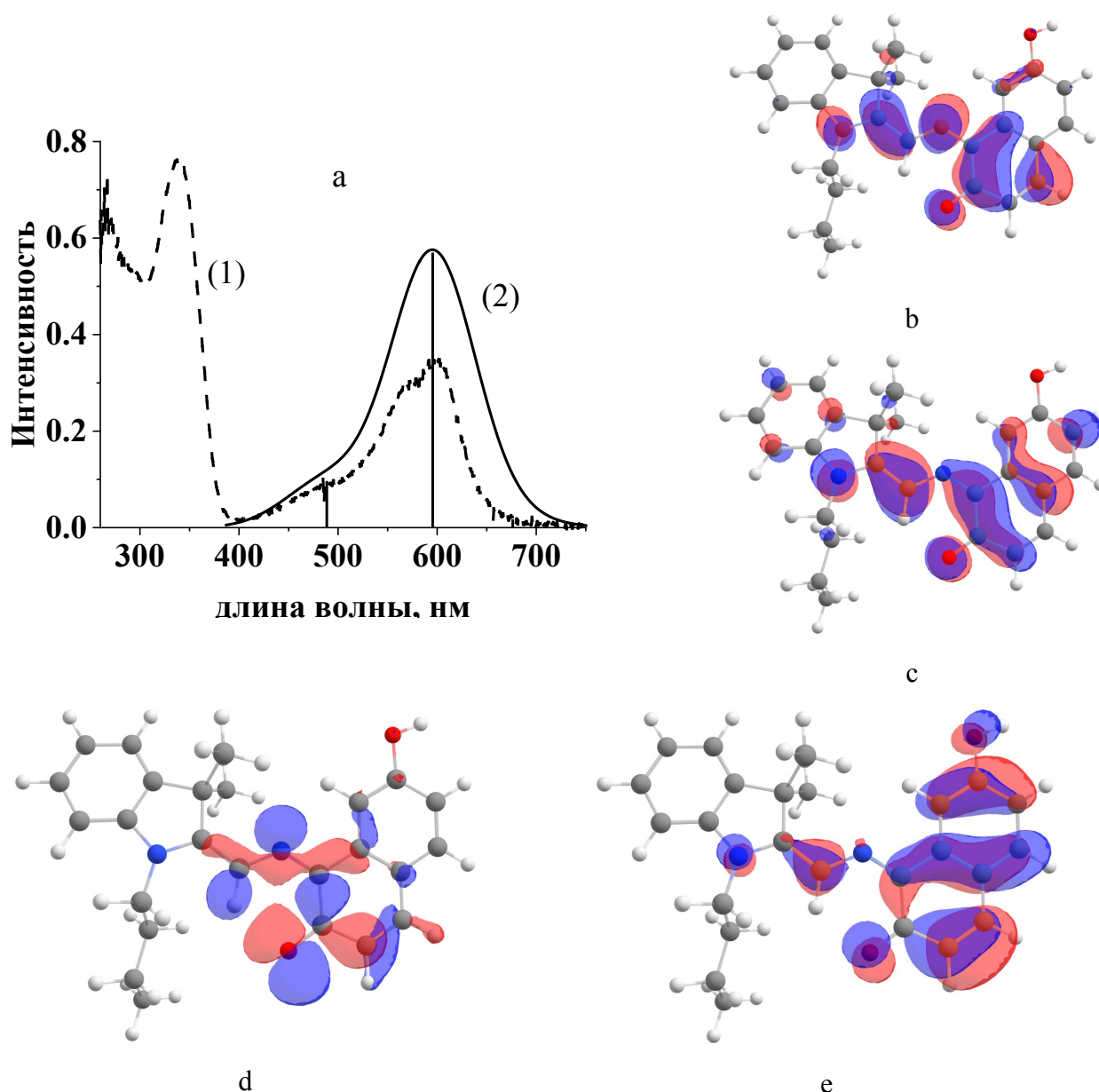


Рисунок 7 - (а) Экспериментальный (1) и расчетный (2) спектр соединения **CHO1** в ацетонитриле в конформации TTC с указанием электронных переходов; (б) π^* -орбиталь, участвующая во всех переходах, (с) связывающая орбиталь основного π - π^* перехода, (д) несвязывающая орбиталь n - π^* перехода, (е) связывающая орбиталь дополнительного π - π^* перехода с переносом заряда

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 8. Таким образом, предложенный подход позволяет использовать метод CASSCF/NEVPT2 для моделирования оптических спектров поглощения спиронафтоксазинов, обеспечивая удовлетворительное соответствие с экспериментальными данными без использования

дополнительных эмпирических параметров и может быть реализован для любых производных спиронафтоксазинов с широким набором заместителей в различных положениях.

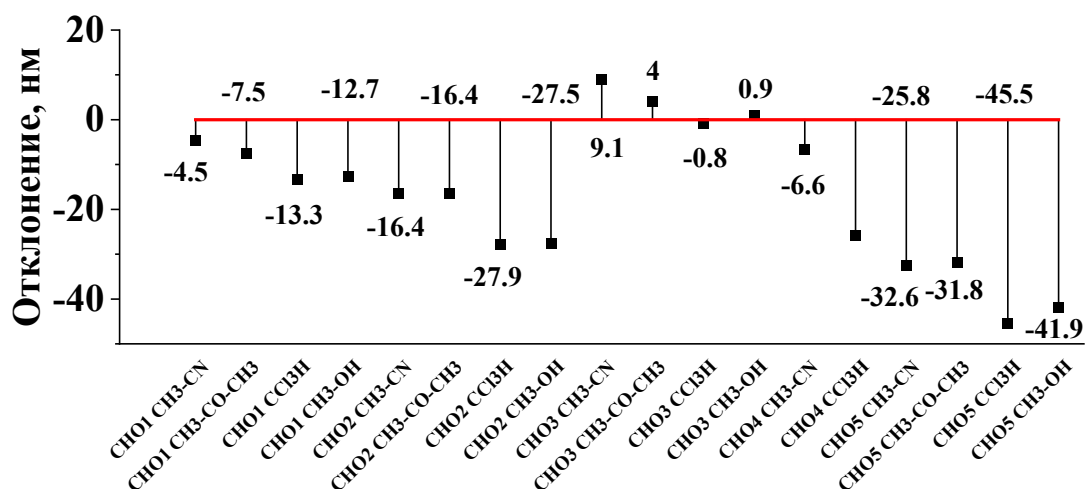


Рисунок 8 - Отклонение расчетных длин волн поглощения от экспериментальных для соединений **CHO1-5** в различных растворителях

Квантово-химический анализ реакций *n*-оксидов 2-незамещенных имидазолов с электронодефицитными олефинами

N-оксиды 2-незамещенных имидазолов проявляют двойственную реакционную способность по отношению к электронодефицитным олефинам, причем в первом типе процессов реализуется 1,3-диполярное циклоприсоединение, а вторым типом реакций является присоединение по Михаэлю. Накопленный экспериментальный материал указывает на то, что направление реакции зависит от природы EWG-групп: если хотя бы одна из EWG-групп обеспечивает образование прочной внутримолекулярной связи с атомом кислорода *N*-оксидной группы, то реализуется присоединение по Михаэлю. Для объяснения данного феномена проведено квантово-химическое моделирование процессов инициации реакции по обоим механизмам для ряда модельных систем. В качестве первых двух модельных реакций были выбраны реакции 1,4,5-триметил-1*H*-имидазол-3-оксида (**Им1**) с 2-(4-метоксибензилиден)малонитрилом (**Им2**) и этил-(*E*)-2-циано-3-(4-метоксифенил)акрилатом (**Им3**) (рисунок 9), предположительно протекающих по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения. В качестве двух других модельных реакций было рассмотрено присоединение по Михаэлю на примере реакции 1,4,5-триметил-1*H*-имидазол-3-оксида (**Им1**) с 2-бензоил-3-(4-метоксифенил)-акрилонитрилом (**Им4**) и 5-(4-метоксибензилиден)-2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дионом^{24,25} (**Им5**). Квантово-химические расчеты показали, что для модельных взаимодействий **Им1** с **Им2** и **Им3** реакции протекают исключительно по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения (схема 1). Аддукт в переходном состоянии (**TS1**) характеризуется образованием связи C–C при наличии уже образовавшейся связи O–C.

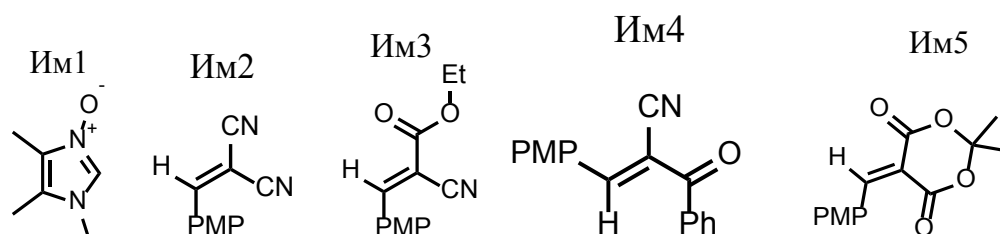


Рисунок 9 - Структуры модельных соединений **Им1**, **Им2**, **Им3**, **Им4** и **Им 5**

Значение энергии данного состояния лишь на несколько кДж/моль выше значения энергии интермедиата (**INT1**), что обуславливает высокую тенденцию его превращения обратно в реагенты. Дальнейший ход реакции предполагает разложение получившегося аддукта через разрыв связи N–O. Энергетический барьер этого процесса 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. Малое значение активационного барьера для этого элементарного акта реакции в случае соединения **Им2** означает, что суммирование первых двух барьеров дает значение эффективного барьера активации для запуска реакции в целом (83.4 кДж/моль). Для соединения **Им3** второе переходное состояние лежит ниже первого по энергии, соответственно эффективный барьер лимитируется первым переходным состоянием (81,8 кДж/моль). Более того, поскольку величина обратного барьера составляет 115.5 кДж/моль и 121.7 кДж/моль для соединений **Им2** и **Им3**, соответственно, можно сказать, что процесс образования и последующего распада первого интермедиата является необратимым. В то же время только альдегид является продуктом реакции. 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, который показал значительное разделение зарядов в имидазольном фрагменте. Таким образом, атом sp^2 -гибридный атом углерода должен проявлять сильные нуклеофильные свойства, являясь по сути аналогом карбаниона, несмотря на то что в целом это электронейтральная частица. Дальнейший ход реакции связан с передачей протона от атома углерода к атому азота имидазольной части (**INT2,3 продукт**). С одной стороны, вследствие стерических затруднений, данный процесс не может осуществляться за счет внутримолекулярной реорганизации в производном **Им2**. В противовес этому, в производном **Им3** внутримолекулярная реорганизация возможна из-за доступности кислорода CO₂Et-группы, которая может участвовать в трансфере протона. С другой стороны, участие апротонного растворителя в трансфере H маловероятно, и, таким образом, передача протонов должна осуществляется либо путем взаимодействия двух имидазольных производных между собой, либо при участии бензальдегида. 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 и азотом имидазольной части. Дальнейший путь реакции (четвертая элементарная стадия) тривиален и заключается в переносе протона на имидазольный фрагмент с одновременным разрывом связи C–C, в результате чего образуются конечные продукты реакции.

Взаимодействие **Им1** с соединениями **Им4** и **Им5** предполагает как 1,3-диполярное циклоприсоединение, так и присоединение по Михаэлю. В первом случае реакция идет абсолютно так же, как описано выше. При реакции по Михаэлю происходит образование стабильного аддукта, в котором возможно вращение вокруг образовавшейся связи, способствующее передаче протона с атома углерода имидазола на атом кислорода кетонного 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.

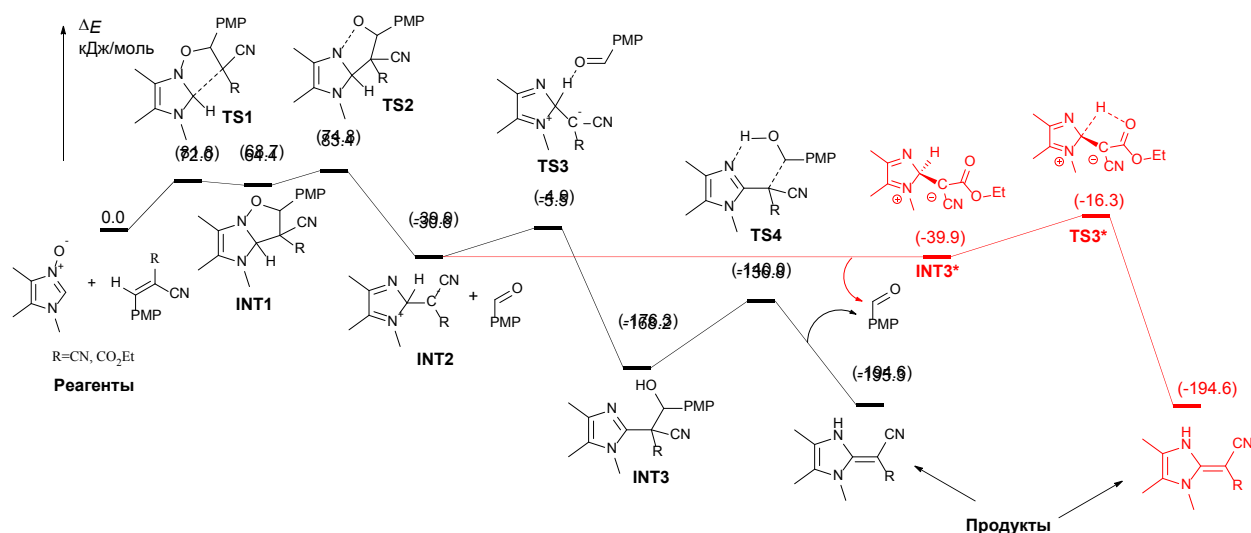


Схема 1 - Рассчитанный механизм реакции. *TS* – переходное состояние, *Int* – интермедиат

Более того, значение энергетического барьера для второго элементарного акта меньше, чем для первого, что делает последующие стадии реакции фактически безбарьерными. Однако, данный процесс возможен лишь при выполнении условий доступности акцептора протона, которое может быть обеспечено введением между углеродом имидазола и протонным акцептором цепочки из 5–6 атомов углерода, и вхождения этого акцептора в π -сопряжение для делокализации 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. На схеме 2 представлены пути реакций соединений **Им4** и **Им5** с N-оксидом имидазола по механизмам 1,3-диполярного циклоприсоединения и присоединения по Михаэлю. 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.

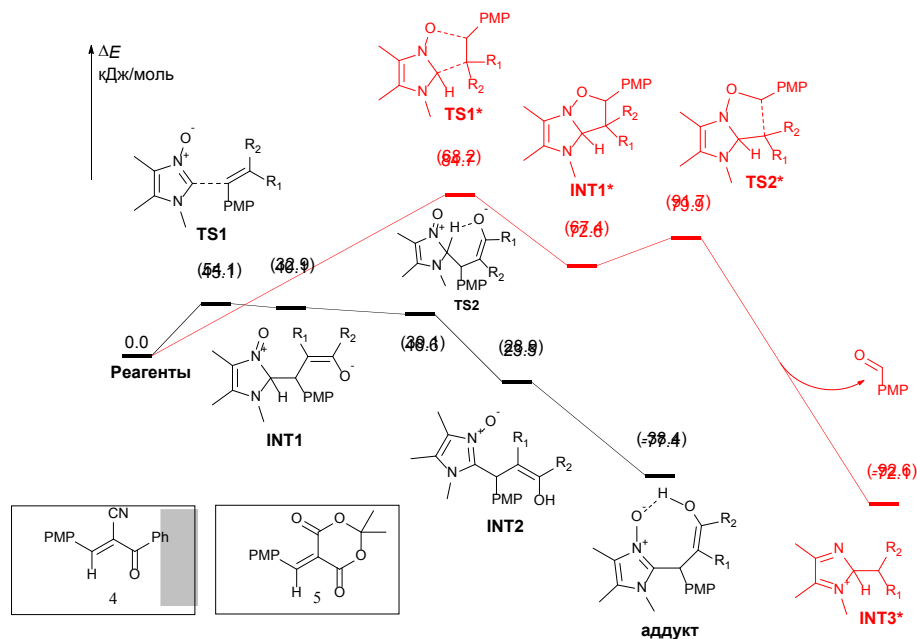


Схема 2 - Предполагаемые механизмы реакции. TS – переходное состояние, Int – интермедиат

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы сделаны следующие заключения и выводы:

1. Впервые для расчета электронных переходов дифильных 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. Ivanin S.N. Synthesis, study and molecular modeling of possible structures of the heteroligand complex of gadolinium stearate with acetylacetone / Ivanin S.N., Panyushkin V.T., **Selivantiev Yu.M.** [et. al.] // Journal of Structural Chemistry. – 2021. – Vol. 62, No. 1. – Pp. 23-32. – DOI:10.26902/JSC_id66700 (Scopus)
2. Chernysheva A.I. Degradable covalently-linked siloxane-phosphazene polymer for drug loading and releasing / Chernysheva A.I., Karpova E.A., **Selivantev Yu.M.** [et. al.] // Reactive and Functional Polymers. – 2023. – Vol. 182. P. 105491. – DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105491 (Scopus)
3. E.S. Uvarova, Three-component cascade reaction of 3-ketonitriles, 2-unsubstituted imidazole N - oxides, and aldehydes / Uvarova, A.V. Kutasevich, E.S., **Yu.M. Selivantev** [et. al.] // Organic and Biomolecular Chemistry. – 2024. – Vol. 22, № 21. – P. 4297-4308. – DOI 10.1039/d4ob00353e (Scopus)

4. Alexandrova A.V. Structure affinity of the Langmuir monolayer and the corresponding Langmuir–Blodgett film revealed by X-ray techniques / Alexandrova A.V., Shcherbina M.A., **Selivantiev Yu.M.** [et. al.] // *Soft Matter*. – 2024. – Vol. 20, No. 43. – P. 8601-8609. – DOI: 10.1039/d4sm01050g (Scopus)
5. **Selivantev Yu.M.** Quantum-Chemical Modeling of Optical and Physicochemical Properties of Amphyphilic Spiropyrans / **Selivantev Yu. M.**, Morozov A. N., Zaichenko N. L. [et. al.] // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2024. – Vol. 60, No. 1. – Pp. 110-123. – <https://doi.org/10.1134/S2070205124701521> (Scopus)
6. **Selivantev Yu.M.** Interaction of 2-unsubstituted imidazole N-oxides with electron-deficient olefins: a quantum chemical analysis / **Selivantev Yu.M.**, Mityanov V.S., Uvarova E.S. [et. al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2024. – Vol. 73, No. 9. – Pp. 2593-2605. – DOI 10.1007/s11172-024-4370-z (Scopus)
7. **Селивантьев Ю.М.** Сравнение методов квантово-химического моделирования энергетических и оптических характеристик дифильного спиропирана / **Селивантьев Ю.М.**, Райтман О.А. // *Супрамолекулярные системы на поверхности раздела. Парамагнитные комплексы металлов как сенсоры и реагенты в магнитно-резонансной томографии и ЯМР спектроскопии: материалы VII Международной конференции, посвященной году науки и технологий в России, и школы-семинара для молодых ученых, п. Агой, Туапсинского района Краснодарского края, 20 – 24 сентября 2021 года.* – Москва: Б. и., 2021. – 106 с. – ISBN 978-5-6045814-7-6. – С. 42.
8. **Ю.М. Селивантьев**, Квантово-химическое моделирование структуры и спектральных свойств спиропиранов / **Ю.М. Селивантьев**, Райтман О.А. // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2021. – Т. 35, № 8 (243). – С. 73-77.
9. **Селивантьев Ю.М.** Эмпирический учет влияния растворителя при квантово–химических расчетах вертикальных электронных переходов в молекулах дифильных спиросоединений / **Селивантьев Ю.М.**, Райтман О.А. // *IX Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов: Сборник тезисов докладов, Туапсе, 19 – 23 сентября 2022 года.* – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2022. – С. 38.
10. **Селивантьев Ю.М.** Квантовохимический анализ взаимодействия N-оксидов с некоторыми электронодефицитными олефинами / **Селивантьев Ю.М.**, Кутасевич А.В., Уварова Е.С. [и др.] // *Супрамолекулярные системы на поверхности раздела. Стратегическая сессия по повышению квалификации управленческой команды и профессорско-преподавательского состава Передовой инженерной школы Химического инжиниринга и машиностроения: Сборник тезисов докладов VIII Международной конференции, Туапсе, 25 – 29 сентября 2023 года* / Под редакцией О.А.

Райтмана, Д.Н. Тюрина. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2023. – 67 с. – ISBN 978-5-00202-398-1. – С. 45.

11. **Селивантьев Ю.М.** Квантово-химическое моделирование реакционной способности гетероциклических систем на основе имидазолов и дифильных спиропиранов / **Селивантьев Ю.М.**, Митянов В.С., Уварова Е.С. [и др.] // Физическая химия краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов: X Международная конференция, посвященная 300-летию Российской академии наук: сборник тезисов докладов, Туапсе, 23 – 27 сентября 2024 года. – Москва: Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2024. – С. 30.

12. Pomogailo D.A., Quantum-chemical modeling of magnetic resonance parameters and optical properties of copper complexes with spironaphthoxazines / Pomogailo D.A., **Selivantiev Yu.M.**, Spitsyn N.Yu. [et. al.] // XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists “Mendeleev 2024”. St Petersburg. September 2 – 6, 2024. Book of abstracts. – St. Petersburg.: VVM Publishing LLC, 224. – 822 p. – P. 768.

13. Petukhov A.Y. Possibilities of Simulation of the Socio-Political Conflicts Based on the Mathematical Technique of the Langmuir Monolayers Theory / Petukhov A.Y., Morozov A.N., **Selivantiev Yu.M.** [et. al.] // Proceedings of the 14th International Conference on Simulation and Modeling Methodologies, Technologies and Applications – SIMULTECH. – SciTePress, 2024. –Pp. 392-398.

14. Долженко А.Ю. Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексных соединений лантанидов с 1,10-фенатролин-2,9-дикарбоновой кислотой / Долженко А.Ю., **Селивантьев Ю.М.**, Колоколов Ф.А. // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34, № 7 (230). – С. 66-68.

15. Спицын Н.Ю. Изучение сольватохромных и фотохромных свойств производных отрицательных спиропиранов / Спицын Н.Ю., Сафонова Е.А., **Селивантьев Ю.М.** [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 7, № 8 (270). – С. 61-63.