

Чэн Лянюе

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА В ПРОИЗВОДНЫХ
БЕНЗО[h]ХИНОЛИНА И 5-ХЛОРУРАЦИЛЕ МЕТОДАМИ КВАНТОВО-
ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

1.4.4. Физическая химия

(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2026

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии факультета физико-математических и естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы»

Научный руководитель: **Чередниченко Александр Генрихович**, доктор химических наук, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов имени Патриса Лумумбы

Официальные оппоненты: **Орлов Юрий Дмитриевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики Тверского государственного университета

Томилин Феликс Николаевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории магнитных явлений Института физики имени Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук (ИФ СО РАН) – обособленного отделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук (ФИЦ КНЦ СО РАН г. Красноярск)».

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ имени Н. Д. Зелинского РАН)

Защита диссертации состоится «16» июня 2026 г. в 15 час. 00 мин. на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций 0200.002 при Российском университете дружбы народов по адресу: 117923, Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, зал № 2 (ауд.708).

С диссертацией можно ознакомиться в Учебно-научном информационном библиографическом центре Российского университета дружбы народов по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Автореферат разослан «14» мая 2026 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
ПДС 0200.002 «Химические науки»
кандидат химических наук

Е. Б. Маркова

Список сокращений

ESIPT	Внутримолекулярный перенос протона в возбужденном состоянии
DFT	Теория функционала плотности
TDDFT	Зависимая от времени теория функционала плотности
MD	Молекулярная динамика
10-HBQ	10-Гидроксибензо[h]хинолин
9,10-HBQ	9,10-Дигидроксибензо[h]хинолин
5-CIU	5-Хлорурацил
PCM	Модель поляризуемого континуума
HOMO	Высшая занятая молекулярная орбиталь
LUMO	Низшая свободная молекулярная орбиталь
CVB	Бифуркация ядро-валентность
BCP	Критическая точка связи
NPA	Анализ естественных заселенностей
IRC	Внутренние координаты реакции
TS	Переходные состояния
ZPE	Энергия нулевых колебаний

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Гетероциклические органические соединения играют огромную роль в нашей жизни. Например, шестичленные азотсодержащие гетероциклы используются в качестве предшественников противоопухолевых препаратов, органических оптоэлектронных материалов и биомолекулярных структур. Процесс переноса протона в этих соединениях часто оказывает значительное влияние на их стабильность, уникальные спектральные свойства и биологическую активность. С учетом растущих потребностей в создании новых высокоэффективных лекарств и разработки современных «умных» материалов, традиционный экспериментальный метод «проб и ошибок» уже не может удовлетворить требования дизайна в создании функциональных молекул с прогнозируемыми свойствами. Поэтому возникает острая необходимость в использовании расчетных методов исследования для понимания механизмов различных химических превращений, управления сложными физико-химическими процессами, среди которых необходимо отметить реакции переноса протона. На закономерности этих реакций могут оказывать влияние электронные эффекты и пространственная структура органического гетероциклического соединения, свойства среды, присутствие катализаторов и других химических соединений. Использование методов квантовой химии для выяснения особенностей механизма реакций протонного переноса позволяет существенно интенсифицировать исследовательский процесс, создать теоретическую основу для разработки новых функциональных материалов, что имеет большое научное значение, определяет актуальность представленной работы и ее практическую ценность.

Цели и задачи:

Целью работы является исследование процессов переноса протона в производных бензо[h]хинолина и 5-хлорурациле методами квантово-химического моделирования для установления механизма этих превращений, создания флуоресцентных сенсоров и дизайна других практически важных химических соединений.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Предложить стратегию структурной модификации производных 10-NBQ для смещения их спектров в длинноволновую область.
2. Провести расчеты для установления взаимосвязи между степенью смещения спектров поглощения и люминесценции производных 10-NBQ в длинноволновую область и электронными свойствами заместителей.
3. Изучить механизм работы флуоресцентного зонда для обнаружения фторид-иона в ближнем инфракрасном диапазоне спектра с использованием производных 10-NBQ и рассчитать молекулярные модели новых высокоэффективных сенсоров для решения этой задачи.
4. Определить взаимосвязь между параметрами внутримолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии (ESIPT) для молекулы 9,10-NBQ и свойствами используемого растворителя.
5. Расчетными методами исследовать механизм каталитического влияния растворителя на маршрут межмолекулярного переноса протонов и изменение энергетических барьеров этих превращений на примере изомеризации 5-хлорурацила (5-CIU).

Научная новизна работы. Впервые путем проведения квантово-химических расчетов изучено влияние различных заместителей и свойств растворителей на механизм протонного переноса в производных бензо[h]хинолина и 5-хлорурациле, что позволило расширить сведения о механизмах внутримолекулярного (в случае производных бензо[h]хинолина) и межмолекулярного (в случае 5-хлорурацила) переноса протона. Выявлено влияние полярных

свойств растворителя на внутримолекулярный перенос протона в возбужденном состоянии (ESIPT) в 9,10-НВQ. Для межмолекулярного переноса протона в 5-хлорурациле (5-ClU) впервые расчетными методами было установлено, что используемые растворители могут катализировать этот процесс и влияют на его механизм. При этом муравьиная кислота проявляет максимальный каталитический эффект с высокой селективностью. На основе структуры 10-НВQ впервые была рассчитана структура молекулы нового флуоресцентного зонда для обнаружения фторид-ионов и предложена стратегия структурного дизайна новых соединений подобного применения.

Теоретическая и практическая значимость работы. Детальное изучение методами квантовой химии влияния различных заместителей, свойств среды и катализаторов на закономерности процесса переноса протона в ряду производных бензо[h]хинолина и 5-хлорурациле, а также углубленное исследование механизмов этих превращений и решение вопросов управления их селективностью составляют теоретическую значимость представленного диссертационного исследования. Расчетная модель высокоселективного флуоресцентного зонда для определения фторид-ионов по люминесценции в ближней инфракрасной области на основе производных 10-НВQ определяет практическую значимость работы. Полученные результаты и сделанные выводы могут быть использованы в качестве теоретического руководства в области направленного синтеза органических оптоэлектронных материалов, дизайна новых лекарств и решении проблем экологического мониторинга.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач в диссертации были использованы современные методы квантовой химии, в том числе теория функционала плотности. Расчёты выполнены в программном пакете Gaussian 09 с тщательным выбором базисных наборов, соответствующих объектам исследований. Для анализа и визуализации полученных данных применялись программы Multiwfn, VMD и Chemcraft. Использованный подход позволил определить влияние строения и свойств рассматриваемых гетероциклических соединений на их спектральные характеристики и установить степень участия молекул растворителя в меж- и внутримолекулярных процессах переноса протонов. В ходе работы были рассчитаны и всесторонне проанализированы исследуемые молекулярные структуры, карты поверхностного электростатического потенциала молекул, их электронные спектры поглощения и люминесценции, состояние молекулярных орбиталей, энергетические и термодинамические характеристики процессов переноса протона.

Структура диссертации

Диссертационное исследование включает в себя введение, 4 главы, выводы, список литературы из 283 наименований, 16 таблиц и 49 рисунков. Общий объем работы 156 страниц.

Положения, выносимые на защиту:

1. Стратегия структурной модификации производных 10-НВQ для изменения спектральных характеристик, заключающаяся в одновременном введении в их состав нескольких заместителей с различным электронным влиянием.
2. Взаимосвязь между степенью смещения спектра поглощения и люминесценции производных 10-НВQ в длинноволновую область с электроакцепторными и электронодонорными свойствами заместителей.
3. Механизм действия флуоресцентного зонда на основе производных 10-НВQ для селективного обнаружения фторид-иона по спектральным изменениям в ближнем инфракрасном диапазоне спектра, связанный с модулированием внутримолекулярных водородных связей.
4. Результаты моделирования процесса ESIPT для молекулы 9,10-НВQ в жидкой фазе и влияние полярных свойств растворителя на его закономерности.
5. Механизм каталитического влияния молекул воды, метанола и ацетонитрила на маршруты

изомеризации 5-хлорурацила (5-ClU) за счет межмолекулярного переноса протонов, а также анализ энергетических активационных барьеров для оценки возможных превращений.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов диссертационного исследования и обоснованность основных выводов подтверждается использованием современных методов квантово-химических расчетов и компьютерного моделирования (расчеты выполнены с использованием программы Gaussian 09, а анализ и визуализация данных – с помощью программ Multiwfn, VMD и Chemcraft), а также их хорошей согласованностью с ранее опубликованными теоретическими и экспериментальными данными по изучаемой проблеме. Основные результаты исследования успешно прошли экспертную оценку и были опубликованы в высокорейтинговых международных научных журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, что подтверждает признание их научной значимости. Кроме того, полученные результаты были представлены в виде докладов и подробно обсуждены на Всероссийских и Международных научных конференциях: Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» YOUNG ISC 2024 (3-6 декабря 2024 г., Санкт-Петербург); Всероссийская межвузовская научная конференция с международным участием «Новые материалы и химические технологии» (25-26 декабря 2024 г., Москва); VIII Всероссийская молодёжная конференция с международным участием «Химия и химическое образование XXI века» (24-28 марта 2025 г., Санкт-Петербург); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025» (11-25 апреля 2025 г., Москва); XVII Международная научно-практическая конференция «Образование и наука для устойчивого развития» (15-18 апреля 2025 г., Москва); XXVIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (15-17 апреля 2025 г., Нижний Новгород); I Всероссийская конференция «Полимеры и композиты на их основе: прикладные и экологические решения» (21-24 апреля 2025 г., Казань); XXXV Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 165-летию со дня рождения Н.С. Курнакова «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (22-25 апреля 2025 г., Екатеринбург); VII Международный симпозиум «Innovations in Life Sciences» (21-23 июня 2025 г., Белгород). Вышеуказанные данные подтверждают достоверность и научную значимость результатов представленного диссертационного исследования.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в журналах, входящих в базы данных WoS и Scopus, и представлено 9 тезисов докладов на Международных и Всероссийских научных конференциях.

Личный вклад автора. Автор участвовал в формулировании цели и задач диссертационного исследования, провел глубокий анализ и систематизацию литературных результатов по теме представленной работы. Самостоятельно проводил квантово-химические расчеты с использованием специализированного программного обеспечения, тщательно подбирая обобщенные функции и базисные группы для оптимизации расчетных процедур. Автор осуществлял детальный анализ и обсуждение полученных результатов, участвовал в написании научных статей, редактировал их текст и отвечал на вопросы рецензентов. Активно представлял полученные результаты исследования на Международных и Всероссийских научных конференциях различного уровня. Оригинальность текста диссертации составляет 82,47 %.

Основное содержание работы

Глава 1. В этой главе подробно описано текущее состояние исследований в области переноса протона и их значение на примере производных бензо[h]хинолина и урацила, рассмотрены синтетические методы получения этих гетероциклических соединений, их структурные

особенности, биологическая активность, а также применение в флуоресцентных зондах.

Глава 2. Для выбора стратегии проведения квантово-химических расчетов на предварительном этапе исследований был изучен процесс фотоизомеризации модельного соединения (1,1'-азобис-1,2,3-триазола). Полученные результаты создали методологическую основу и сформировали концептуальные подходы к изучению процессов переноса протона в производных бензо[h]хинолина и 5-хлорурациле. Методами квантовой химии было проведено исследование спектральных свойств производных 10-HBQ (B3LYP/6-31G(d)), имеющих электронодонорные или электроноакцепторные заместители в протонодонорном и протоноакцепторном циклах молекулы 10-HBQ. Известно, что введение электронодонорных или электроноакцепторных заместителей в протоноакцепторное или протонодонорное кольцо молекулы 10-HBQ (рис. 1) позволяет синтезировать соединения с люминесценцией в ближнем ИК-диапазоне (БИК) и большим Стоксовым сдвигом. Однако эти исследования ограничиваются анализом влияния одиночных заместителей в молекуле 10-HBQ. Анализ литературных данных показал, что 7NH₂-HBQ (атом водорода в седьмом положении протонодонорного кольца молекулы 10-HBQ заменен на аминогруппу -NH₂) может быть использован в качестве люминесцентного сенсора в ближней ИК-области спектра. Развивая эту идею, было решено рассмотреть введение в протоноакцепторное кольцо 7NH₂-HBQ других функциональных групп. Анализ проведенных расчетов (рис. 2 и 3) показал, что замена атома водорода на четвертом атоме углерода протоноакцепторного кольца молекулы 7NH₂-HBQ на электроноакцепторную группу (-NO₂, -CN, -F, -Cl, -CF₃) должна приводить к заметному улучшению люминесцентных характеристик. Расчетным путем были получены геометрические конфигурации этих соединений в состояниях S₀ и S₁, а также их спектры поглощения и люминесценции (табл. 1). Были построены диаграммы молекулярных орбиталей HOMO и LUMO для исследованных соединений в основном состоянии (рис. 4). Анализ полученных расчетных данных показал, что образование кето-енольной структуры значительно расширяет спектральные возможности исследованных соединений, а величины стоксовых сдвигов могут превышать величину 200 нм.

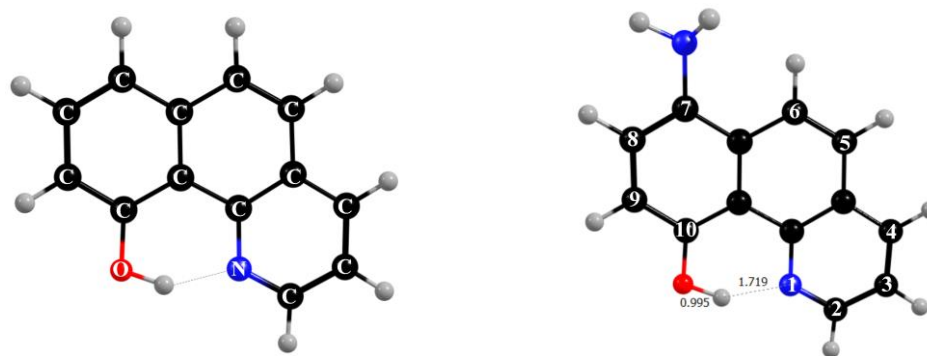


Рисунок 1. Структура молекулы 10-HBQ и 7NH₂-HBQ в основном состоянии

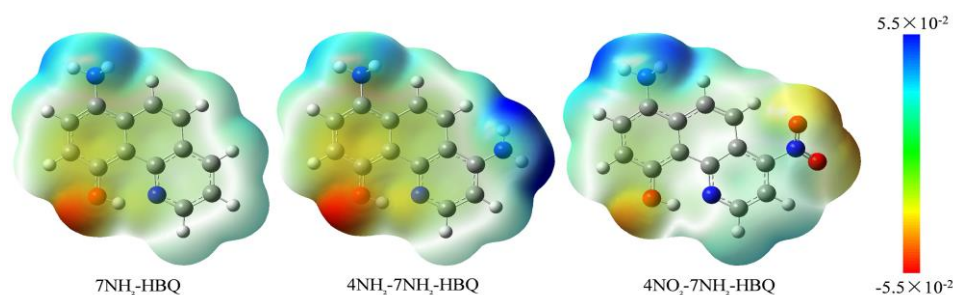


Рисунок 2. Поверхность общей электронной плотности, построенная по расчетам молекулярного электростатического потенциала

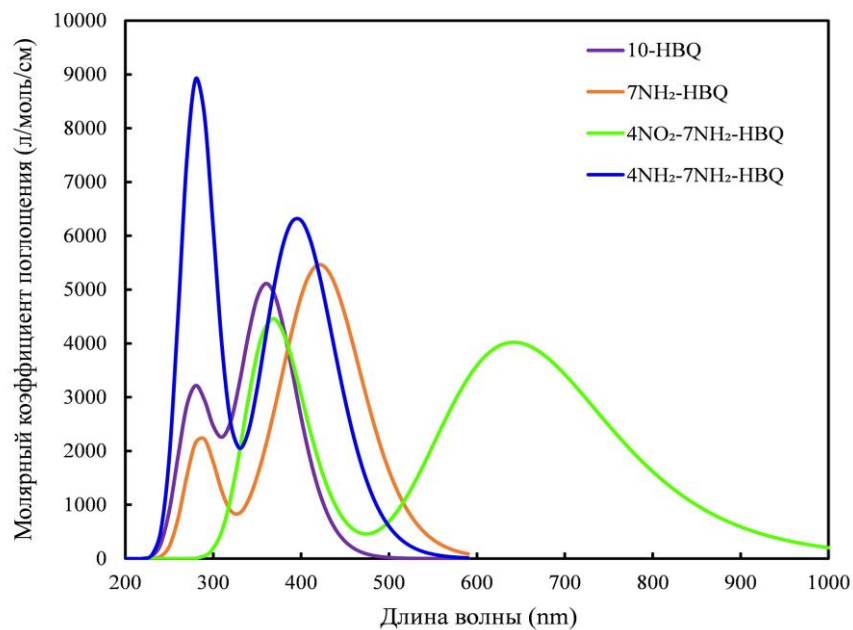


Рисунок 3. Спектры поглощения 10-HBQ и его производных, рассчитанные для газофазных условий

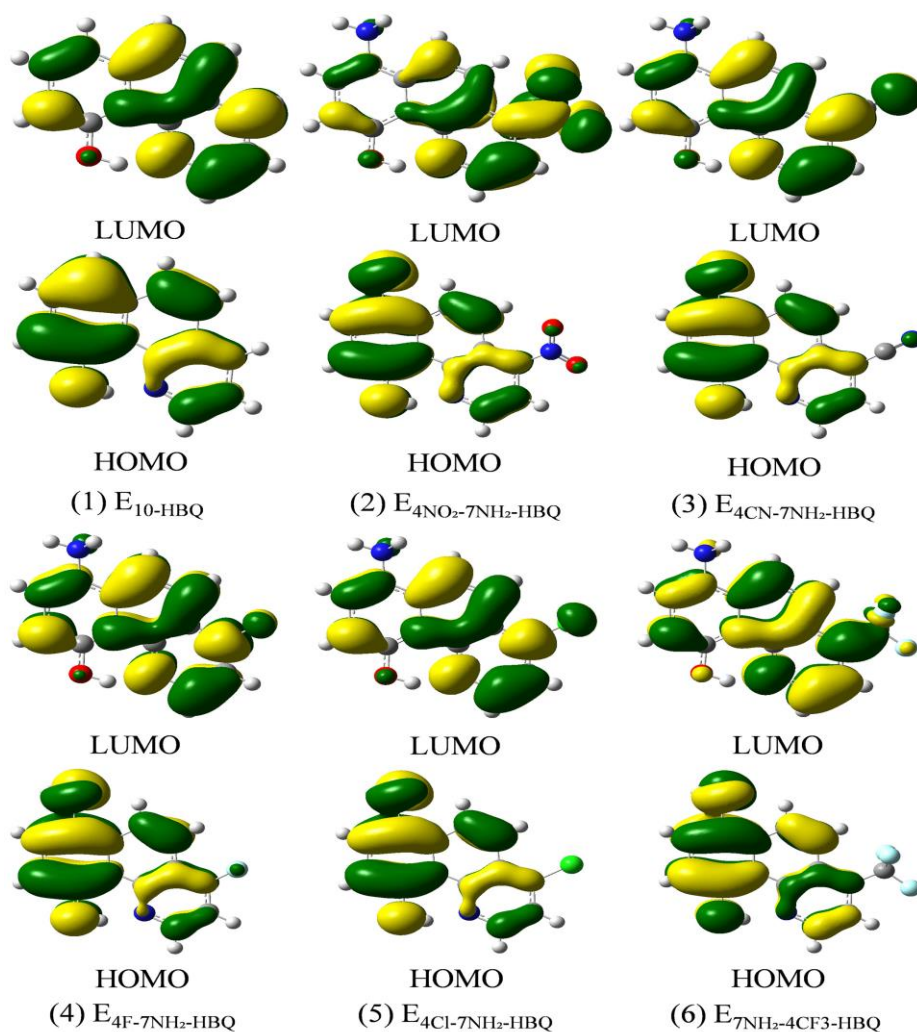


Рисунок 4. Молекулярные орбитали HOMO и LUMO для исследованных соединений (приведены сокращенные обозначения названия использованных соединений)

Таблица 1. Рассчитанные значения длин связей O-H и N-H в структуре 10-HBQ и его производных, а также длины волн максимумов спектральных полос поглощения и люминесценции.

Основное состояние (S ₀)	R _{O-H} (Å)	R _{N-H} (Å)	Спектр поглощения (λ _{max} , нм)
E ₁₀ -HBQ	0,997	1,716	363,2
E _{4NO₂-7NH₂} -HBQ	0,994	1,715	641,9
E _{4CN-7NH₂} -HBQ	0,993	1,726	521,5
E _{4F-7NH₂} -HBQ	0,995	1,722	418,1
E _{4Cl-7NH₂} -HBQ	0,995	1,716	442,5
E _{4CF₃-7NH₂} -HBQ	0,994	1,719	471,5
K _{4NO₂-7NH₂} -HBQ	1,502	1,083	738,8
Возбужденное состояние (S ₁)	Спектр люминесценции (λ _{max} , нм)		
K ₁₀ -HBQ	1,721	1,041	622,0
K _{4CN-7NH₂} -HBQ	1,582	1,072	750,4
K _{4F-7NH₂} -HBQ	1,655	1,052	784,8
K _{4Cl-7NH₂} -HBQ	1,622	1,058	760,8
K _{4CF₃-7NH₂} -HBQ	1,597	1,066	757,2
E _{4NO₂-7NH₂} -HBQ	1,009	1,672	850,0
E _{4CN-7NH₂} -HBQ	1,027	1,611	654,0
E _{4F-7NH₂} -HBQ	1,064	1,506	576,7
E _{4Cl-7NH₂} -HBQ	1,054	1,526	582,1
E _{4CF₃-7NH₂} -HBQ	1,041	1,565	609,4

Примечание: E - структура енола, K - структура кетона.

Например, молекула 4NO₂-7NH₂-HBQ имеет наибольший спектральный сдвиг с максимумом поглощения 641,9 нм. Переходы от HOMO к LUMO орбиталям четко показывают характер переноса заряда с протондонорного кольца на протонакцепторное кольцо. Чтобы проверить возможность использования производных 10-HBQ в качестве флуоресцентных сенсоров, мы теоретически исследовали флуоресцентные свойства 4NO₂-7NH₂-HBQ, 4CN-7NH₂-HBQ, 4F-7NH₂-HBQ, 4Cl-7NH₂-HBQ и 4CF₃-7NH₂-HBQ в процессе обнаружения анионов фтора. Было показано, что важное значение также имеют вопросы чувствительности и селективности этих сенсоров в присутствии мешающих ионов Cl⁻ и Br⁻.

Для обозначения образующихся с анионом F⁻ комплексов и их депротонированными структурами в основном состоянии были использованы сокращенные наименования FACS₀ и DAS₀. Комплексы, образуемые с ионами Cl⁻ и Br⁻, соответственно были обозначены, как ClACS₀ и BrACS₀. Рассчитанные параметры длин связей для этих структур приведены в таблице 2. По сравнению с DAS₀, добавление F⁻ в FACS₀ нарушает внутримолекулярную водородную связь, что приводит к переносу ионов водорода с атомов кислорода на F⁻ и образованию HF. Впоследствии образуется новая межмолекулярная водородная связь между анионом и HF, что приводит комплекс в новое равновесное состояние. В FACS₀ структурах 4NO₂-7NH₂-HBQ, 4CN-7NH₂-HBQ, 4F-7NH₂-HBQ и 4CF₃-7NH₂-HBQ, связи O...H-F и N-H...F имеют расстояния 1,66 Å и 2,20 Å, соответственно, что указывает на то, что HF предпочтительно связан с атомами кислорода.

Таблица 2. Рассчитанные значения длины связей (Å) для комплексов, образованных производными 10-HBQ с анионами галогенов в S₀-состоянии (FACS₀, ClACS₀, BrACS₀) и в S₁-состоянии (FACS₁).

Комплекс		E _{4NO₂-7NH₂-HBQ}	E _{4CN-7NH₂-HBQ}	E _{4F-7NH₂-HBQ}	E _{4Cl-7NH₂-HBQ}	E _{4CF₃-7NH₂-HBQ}
FACS ₀	R _{O-H}	1,658	1,659	1,658	2,202	1,649
	R _{N-H}	2,198	2,206	2,206	1,794	2,208
	R _{F-H}	0,973	0,973	0,974	0,974	0,974
ClACS ₀	R _{Cl-H2}	2,566	2,610	2,789	2,670	2,640
	R _{Cl-H3}	2,597	2,532	2,471	2,524	2,542
BrACS ₀	R _{Br-H2}	2,667	2,738	2,812	2,738	2,737
	R _{Br-H3}	2,722	2,632	2,641	2,634	2,659
FACS ₁	R _{O-H}	2,003	1,840	2,104	2,053	1,996
	R _{N-H}	1,882	2,068	1,817	1,858	1,913
	R _{F-H}	0,963	0,961	0,967	0,965	0,962

Примечание: все производные 10-HBQ находятся в енольной форме.

Таблица 3. Рассчитанные значения пиков в спектрах поглощения и люминесценции (нм) для комплексов, образованных производными 10-HBQ с анионами галогенов.

Таутомер	Спектр поглощения				Спектр люминесценции	
	FACS ₀	DAS ₀	ClACS ₀	BrACS ₀	FACS ₁	DAS ₁
E _{4NO₂-7NH₂-HBQ}	398,2	408,9	1243,8	1249,1	1155,8	1322,6
	1035,3	1137,3				
E _{4CN-7NH₂-HBQ}	428,5	444,4	1053,3	1223,4	950,1	869,2
	655,4	711,2				
E _{4F-7NH₂-HBQ}	409,8	423,2	747,8	869,0	884,5	968,5
	497,3	529,7				
E _{4Cl-7NH₂-HBQ}	417,8	430,1	820,3	962,7	899,7	1023,8
	528,1	563,9				
E _{4CF₃-7NH₂-HBQ}	417,4	432,1	900,2	1052,0	940,3	1105,1
	577,5	625,4				

Примечание: все производные 10-HBQ находятся в енольной форме.

Однако для молекулы 4Cl-7NH₂-HBQ в основном состоянии FACS₀ расстояния связей O...H-F и N-H...F имеют значения 2,04 Å и 1,79 Å, соответственно. Это указывает на то, что HF в этом случае будет связан с атомами азота и показывает, что чем слабее электроакцепторные свойства заместителя в протоноакцепторном кольце, тем сильнее его способность связывать HF. Таким образом, электронный эффект заместителя влияет на механизм работы сенсора. В возбужденном состоянии S₁ соответствующие структуры имеют обозначения FACS₁ и DAS₁. Расчетным путем было обнаружено, что при возбуждении состояния FACS₀ структур 4F-7NH₂-HBQ, 4CF₃-7NH₂-HBQ и 4NO₂-7NH₂-HBQ молекула HF переходит от связи с атомами кислорода к связи с атомами азота, образуя FACS₁, что аналогично внутримолекулярному переносу протона.

Однако связь HF в структурах FACS₁ для 4CN-7NH₂-HBQ и 4Cl-7NH₂-HBQ остается такой же, как и в основном состоянии. Смоделированные спектры поглощения FACS₀ и DAS₀, а также спектры испускания FACS₁ и DAS₁ для пяти соединений приведены в таблице 3. Эти производные показали хорошую чувствительность к F⁻ с энергетической точки зрения и значительное длинноволновое смещение для обоих типов спектров. После добавления ионов F⁻ пики эмиссионных спектров этих производных смещаются в ближнюю инфракрасную область. Молекулярные структуры пяти комплексов, соответствующих ClACS₀ и BrACS₀ чрезвычайно похожи. Их главное отличие от FACS₀ заключается в том, что добавление Cl⁻ и Br⁻ не привело к разрыву внутримолекулярных водородных связей, а образовало новые комплексы за счет слабых взаимодействий. Согласно расчетным данным, приведенным в таблице 2, расстояния Cl⁻ и Br⁻ от протоноакцепторного кольца в ClACS₀ и BrACS₀ составляют более 2,5 Å, что свидетельствует о высокой селективности исследуемых превращений для рассматриваемых соединений по отношению к аниону F⁻. Это делает возможным разработку датчика для контроля фторид иона по флуоресценции его комплексов с производными бензо[h]хинолина в ближнем ИК-диапазоне.

Глава 3. При переходе от газовой фазы к жидким средам в расчетах необходимо учитывать влияние свойств растворителя (специфическая и неспецифическая сольватация) на изучаемый процесс для его точного описания в реальных условиях. Для этого была использована модель поляризуемого континуума. Исследования показали, что молекула 10-HBQ в состоянии S₁ подвергается сверхбыстрому процессу ESIPT и поэтому не может существовать стабильно. Исходя из этого, мы взяли для нашего исследования соединение 9,10-HBQ, которое образуется в результате замены атома водорода в девятом положении 10-HBQ на гидроксильную группу (рис. 5). Были смоделированы слабые взаимодействия 9,10-HBQ в растворах циклогексана (Cy), толуола (Tol), хлороформа (TCM) и ацетонитрила (ACN) с помощью методов DFT и TD-DFT с использованием модели поляризуемой континуальной среды на уровне B3LYP-D3/TZVP. Для обеспечения надежности расчетов мы рассчитали положение полос поглощения и испускания в спектрах 9,10-HBQ и его изомеров с использованием шлюзов B3LYP, CAM-B3LYP, PBErPBE, mPW1PW91, WB97XD и M062X (табл. 4). В растворе циклогексана экспериментально измеренный пик поглощения находился в области 390 нм, а пик люминесценции - 655 нм, что ближе к расчетным значениям B3LYP.

Таблица 4. Значения максимумов полос (нм) в спектрах поглощения (Abs.) и люминесценции (Lum.) 9,10-HBQ и его изомеров в циклогексане (Cy), полученные различными методами расчетов.

Соединение		B3LYP	CAM-B3LYP	PBErPBE	MPW1PW91	WB97XD	M06-2X
9,10-HBQ	Abs.	379,85	324,17	366,98	365,87	321,28	320,00
	Lum.	629,96	532,97	600,88	601,14	522,13	532,29
9,10-HBQ-PT1	Abs.	527,77	427,5	489,27	490,56	425,94	319,99
	Lum.	629,96	532,97	600,88	601,14	522,13	532,29
9,10-HBQ-PT2	Abs.	699,53	555,1	651,32	651,45	540,65	552,47
	Lum.	955,72	717,4	869,37	870,35	691,63	716,54

Поэтому для проведения расчетов было целесообразно использовать метод TD-DFT/D3-B3LYP/TZVP. Согласно данным по геометрической структуре, приведенным в таблице 5, длина

связи O₁-H₂ в возбужденном состоянии становится короче при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя. Напротив, длина связи H₂-O₃ в возбужденном состоянии становится больше. Расчетные данные ИК-спектров показали, что колебательные моды O₁-H₂ в растворителях Су, Tol, TCM и ACN сместились от 3492, 3490, 3486 и 3480 см⁻¹ в основном состоянии к 3402, 3404, 3410 и 3418 см⁻¹ в возбужденном состоянии, что свидетельствует о том, что в возбужденном состоянии усиливается водородная связь, что облегчает процесс ESIPT.

Таблица 5. Рассчитанные параметры связей для 9,10-НВQ и его изомеров (валентные углы приведены в градусах и длины связей в Å) в различных растворителях.

Электронные состояния	Соединение	Параметр	Су	Tol	TCM	ACN
S ₀	9,10-НВQ	O ₁ -H ₂	0,96870	0,96872	0,96882	0,96894
		H ₂ -O ₃	2,14418	2,14617	2,15278	2,16043
		O ₃ -H ₄	1,00032	1,00077	1,00227	1,00401
		H ₄ -N ₅	1,69846	1,69639	1,68967	1,68194
	9,10-НВQ-PT1	O ₁ -H ₂	0,97565	0,97570	0,97589	0,97612
		H ₂ -O ₃	2,07469	2,07362	2,06993	2,06528
		O ₃ -H ₄	1,61030	1,61727	1,64035	1,66765
		H ₄ -N ₅	1,06179	1,06024	1,05548	1,05035
		∠O ₁ -H ₂ -O ₃	117,63	117,68	117,82	118,01
	9,10-НВQ-PT2	O ₁ -H ₂	1,87317	1,87853	1,89736	1,92178
		H ₂ -O ₃	0,99392	0,99314	0,99066	0,98766
		O ₃ -H ₄	1,82794	1,83012	1,83738	1,84861
		H ₄ -N ₅	1,02317	1,02301	1,02255	1,02175
	S ₁	9,10-НВQ-PT1	O ₁ -H ₂	0,98143	0,98130	0,98092
H ₂ -O ₃			2,00688	2,00858	2,01493	2,02354
O ₃ -H ₄			1,81704	1,82443	1,84771	1,87089
H ₄ -N ₅			1,02836	1,02720	1,02378	1,02068
∠O ₁ -H ₂ -O ₃		118,61	118,51	118,16	117,70	
9,10-НВQ-PT2		O ₁ -H ₂	1,98615	1,98663	1,98877	1,99207
		H ₂ -O ₃	0,97952	0,97959	0,97982	0,98018
		O ₃ -H ₄	1,94042	1,94258	1,94862	1,95310
	H ₄ -N ₅	1,01002	1,00976	1,00905	1,00853	

Примечание: Су - циклогексан, Tol - толуол, TCM - хлороформ и ACN - ацетонитрил.

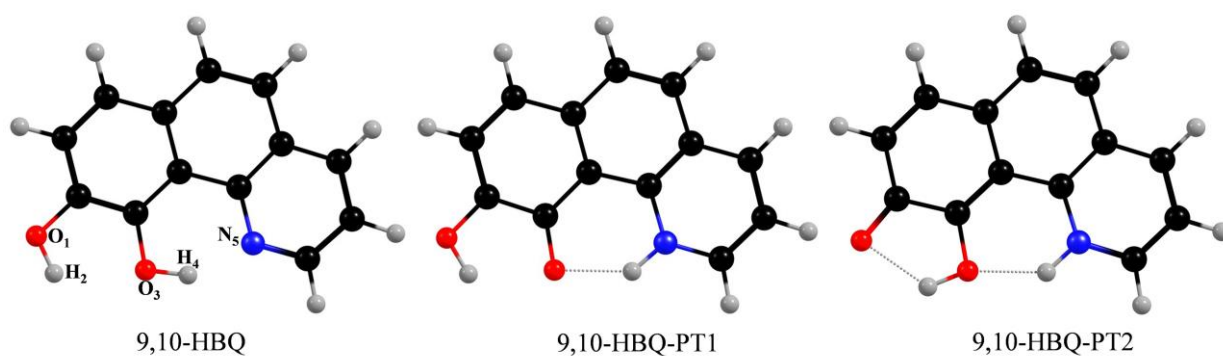


Рисунок 5. Структура основного состояния 9,10-НВQ и его изомеров

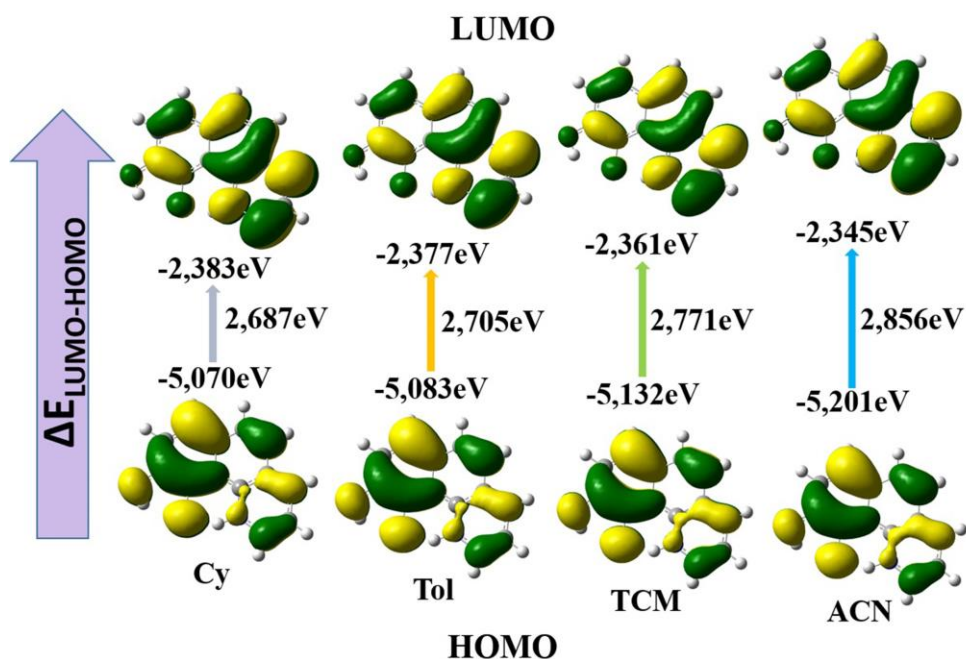


Рисунок 6. Состояние молекулярных орбиталей HOMO и LUMO для 9,10-НВQ-PT1 в различных растворителях

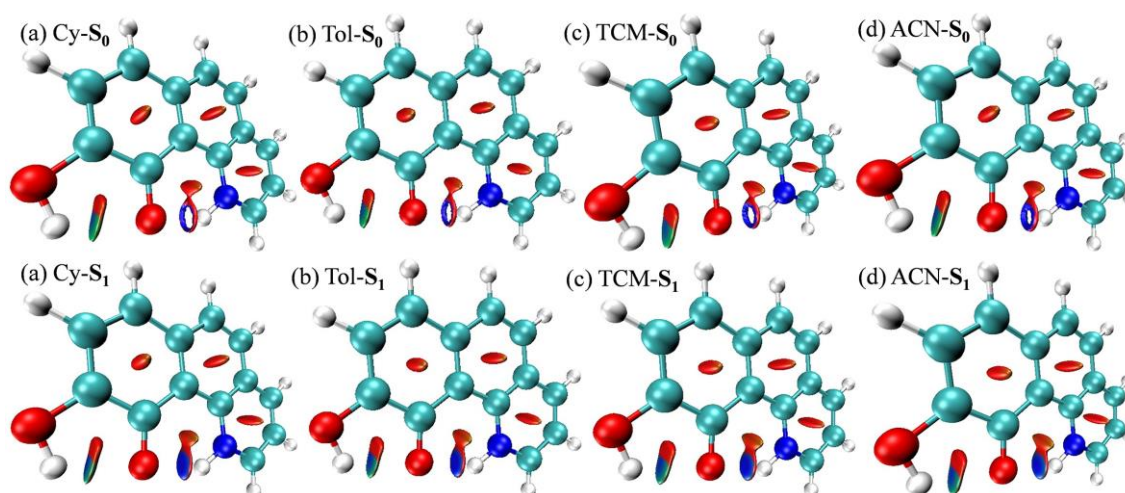


Рисунок 7. Изоповерхности RDG (уменьшенный градиент электронной плотности), находящиеся в различных электронных состояниях (вверху - состояние S₀; внизу - состояние S₁) для процесса переноса протона в различных растворителях

Согласно данным по индексу бифуркации ядро-валентность (CVB), приведенным в таблице 6, его значение для состояния S_1 ближе к нулю по сравнению с индексом состояния S_0 , что говорит об усилении водородного взаимодействия в состоянии S_1 , при этом для использованных растворителей тенденция изменения силы водородной связи увеличивается в ряду: ACN < TCM < Tol < Cy. Согласно анализу энергетического состояния молекулярных орбиталей НОМО и LUMO для 9,10-НВQ-РТ1, представленных на рисунке 6, энергетическая щель ($\Delta E_{LUMO-НОМО}$) между ними постепенно увеличивается с ростом диэлектрической проницаемости растворителя. Это говорит о том, что более полярные среды препятствуют переносу электронов. Согласно данным анализа естественной заселенности (NPA), приведенным в таблице 7, отрицательный заряд на акцепторе водородной связи O_3 при фотовозбуждении увеличивается, а отрицательный заряд на доноре водородной связи O_1 уменьшается. В циклогексане (Cy), толуоле (Tol), хлороформе (TCM) и ацетонитриле (ACN) увеличение отрицательного заряда на O_3 составило -0,0062, 0,0058, 0,0039 и 0,0007; а уменьшение отрицательного заряда на O_1 - 0,0032; 0,0033; 0,0037 и 0,0047 соответственно. Согласно анализу изоповерхностей функции RDG, представленных на рисунке 7, растворители с меньшими значениями диэлектрической проницаемости являются более благоприятными для формирования прочных водородных связей и, следовательно, облегчения процесса ESIPT. Анализ данных по критической точке водородной связи (BCP), приведенных в таблице 8, значение $\rho(r)$ в состоянии S_1 больше, чем в состоянии S_0 , и уменьшается с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя. Согласно рисункам 8-10, энергетические барьеры, которые необходимо преодолеть для переноса протона в состоянии S_0 , превышают 12,0 ккал/моль; в то время как в состоянии S_1 энергетические барьеры переноса в растворителях Cy, Tol, TCM и ACN существенно ниже и составляют 7,12 ккал/моль, 7,25 ккал/моль, 7,65 ккал/моль и 8,15 ккал/моль, соответственно.

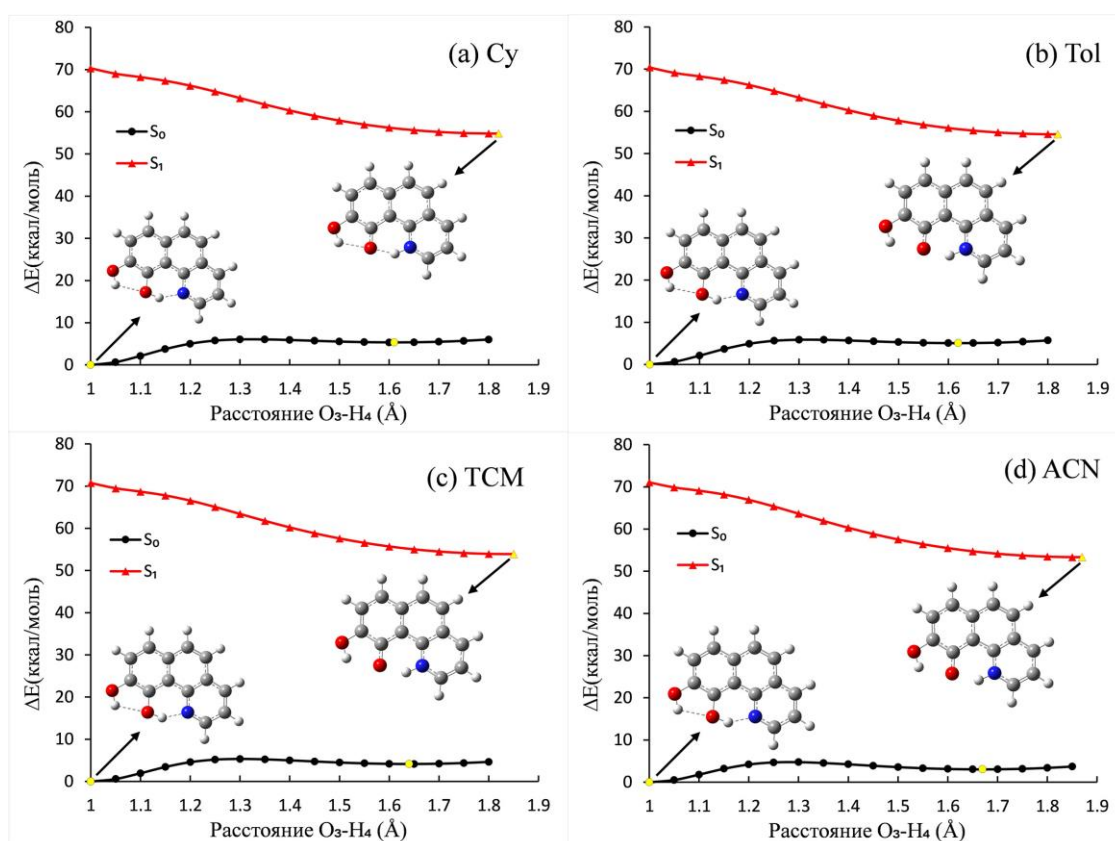


Рисунок 8. Зависимость потенциальной энергии 9,10-НВQ от длины связи O_3-H_4 в различных растворителях. На вставках показаны соответствующие оптимизированные структуры

Таблица 6. Значения CVB-индексов водородной связи $O_1-H_2 \cdots O_3$ в молекуле 9,10-НВQ-PT1 в различных растворителях для состояний S_0 и S_1 .

Растворитель	Циклогексан		Толуол		Хлороформ		Ацетонитрил	
	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1
ELF (C-V)	0,0944	0,0970	0,0944	0,0970	0,0945	0,0970	0,0945	0,0970
ELF (DH-A)	0,0635	0,0796	0,0638	0,0793	0,0651	0,0781	0,0667	0,0763
CVB	0,0309	0,0174	0,0306	0,0177	0,0294	0,0189	0,0278	0,0207

Примечание: ELF - функция локализации электронов, CVB - бифуркация ядро-валентность.

Таблица 7. Значения зарядов на атомах O_1 и O_3 для 9,10-НВQ-PT1, полученных методом NPA в различных растворителях для состояний S_0 и S_1 .

Растворитель	O_1		O_3	
	S_0	S_1	S_0	S_1
Циклогексан	-0,6456	-0,6424	-0,7475	-0,7537
Толуол	-0,6480	-0,6447	-0,7510	-0,7568
Хлороформ	-0,6556	-0,6519	-0,7625	-0,7664
Ацетонитрил	-0,6642	-0,6595	-0,7756	-0,7763

Таблица 8. Энергетические характеристики 9,10-НВQ-PT1 в различных растворителях и параметры ВСП внутримолекулярных водородных связей ($O_1-H_2 \cdots O_3$).

Растворитель		$\rho(r)$	$\nabla^2 \rho(r)$	$V(r)$	$G(r)$	$H(r)$	E_{HB}
Циклогексан (Cy)	S_0	0,02297	0,10106	-0,01978	0,02252	0,00274	-4,38185
	S_1	0,02672	0,10725	-0,02325	0,02503	0,00178	-5,21840
Толуол (Tol)	S_0	0,02304	0,10103	-0,01982	0,02254	0,00272	-4,39746
	S_1	0,02665	0,10712	-0,02317	0,02498	0,00180	-5,20278
Хлороформ (TCM)	S_0	0,02328	0,10095	-0,01998	0,02261	0,00263	-4,45100
	S_1	0,02634	0,10661	-0,02286	0,02476	0,00189	-5,13363
Ацетонитрил (ACN)	S_0	0,02359	0,10092	-0,02020	0,22713	0,00252	-4,52016
	S_1	0,02591	0,10597	-0,02245	0,02447	0,00202	-5,03770

Примечание: $\rho(r)$ - плотность всех электронов (а.у.); $\nabla^2 \rho(r)$ - лапласиан электронной плотности (а.у.); $V(r)$ - плотность потенциальной энергии (а.у.); $G(r)$ - кинетическая энергия Лагранжа (а.у.); $H(r)$ - плотность энергии (а.у.); E_{HB} - энергия водородной связи (ккал/моль); $E_{HB} = -223,08\rho(r) + 0,7423$.

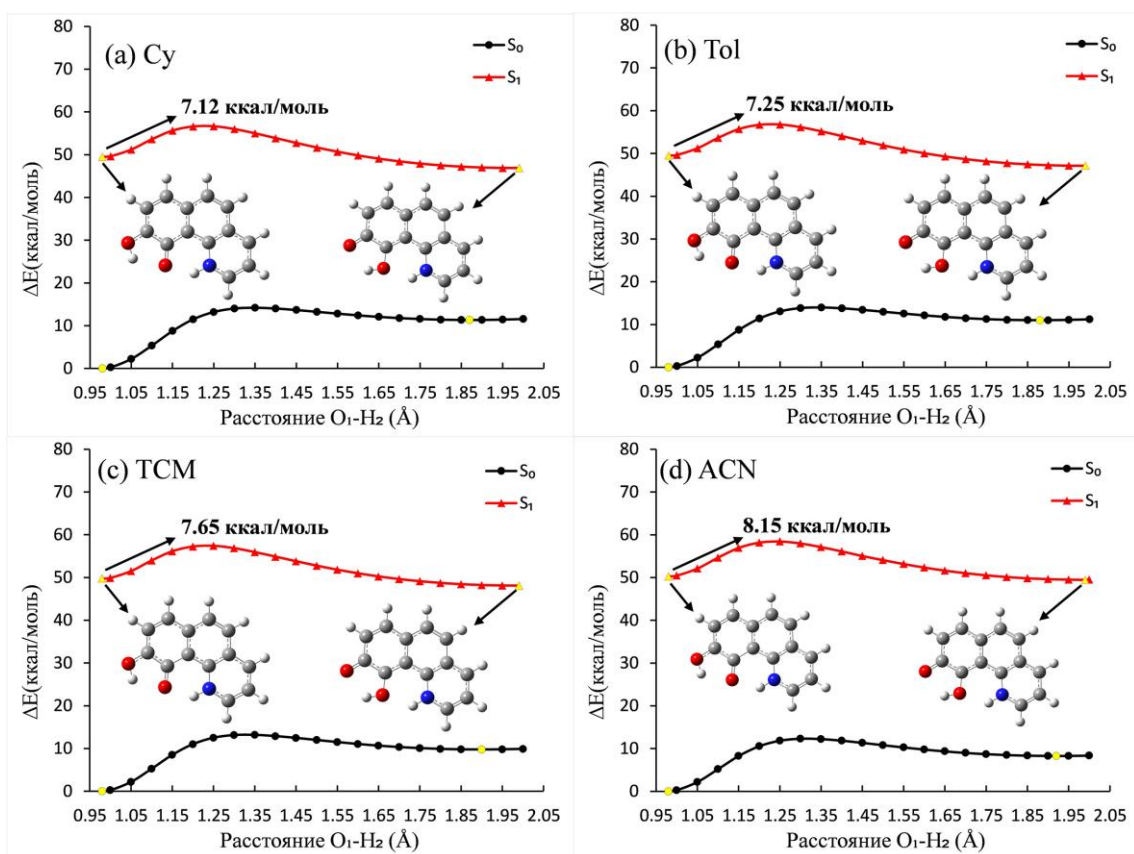


Рисунок 9. Зависимость потенциальной энергии 9,10-НВQ-РТ1 от длины связи O₁-H₂ в различных растворителях

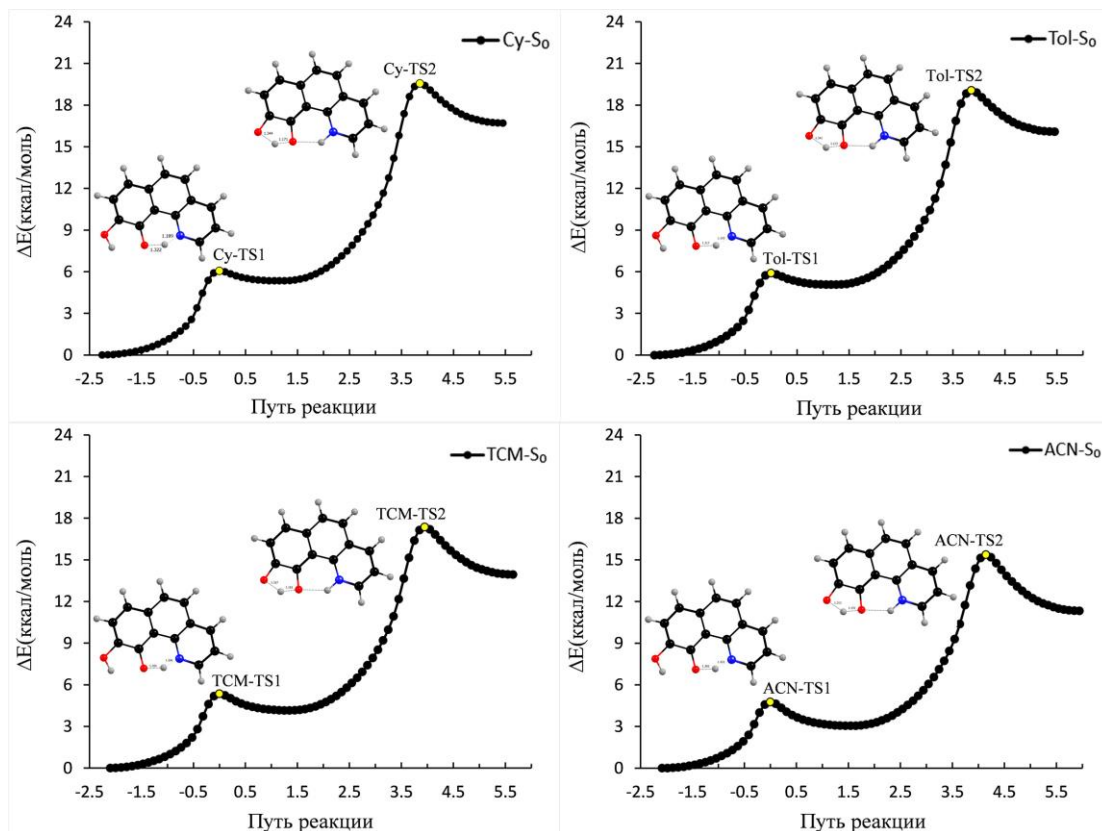


Рисунок 10. Зависимость потенциальной энергии от внутренней координаты реакции (IRC) для структур переходных состояний в процессе ESIPТ с использованием различных растворителей

Глава 4. В четвертой главе представлены результаты исследования по изучению влияния свойств среды на межмолекулярный перенос протонов. В качестве объекта изучения нами был выбран 5-хлорурацил (5-CIU), который является шестичленным азотсодержащим гетероциклическим соединением (рис. 11). Для обеспечения необходимой точности расчетов работы проводились на теоретическом уровне M06-2X-D3/6-311++G(3df,3pd). Как показано на рисунке 11, существует шесть возможных изомеров 5-CIU и два реакционных пути изомеризации 5-CIU в 5-CIU3, которые представлены на рисунке 12.

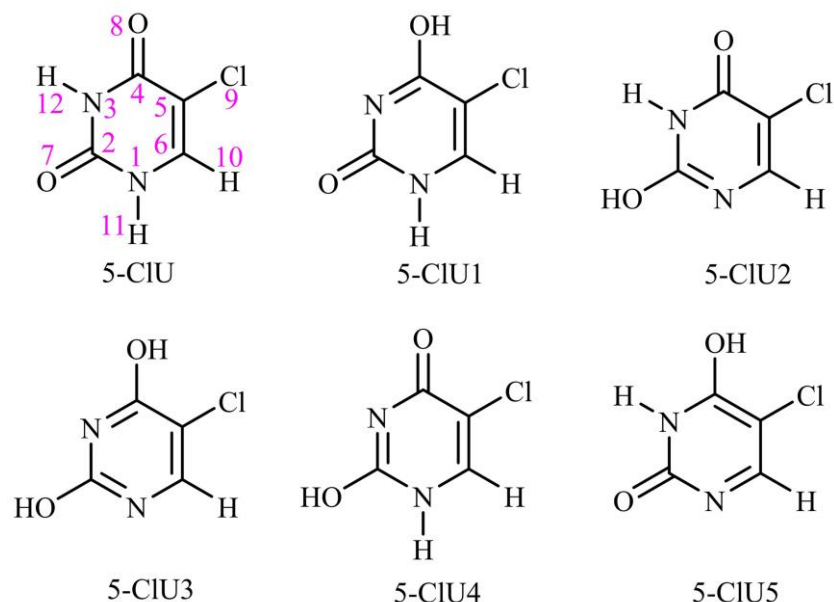


Рисунок 11. Структура 5-хлорурацила (5-CIU) и его изомеров

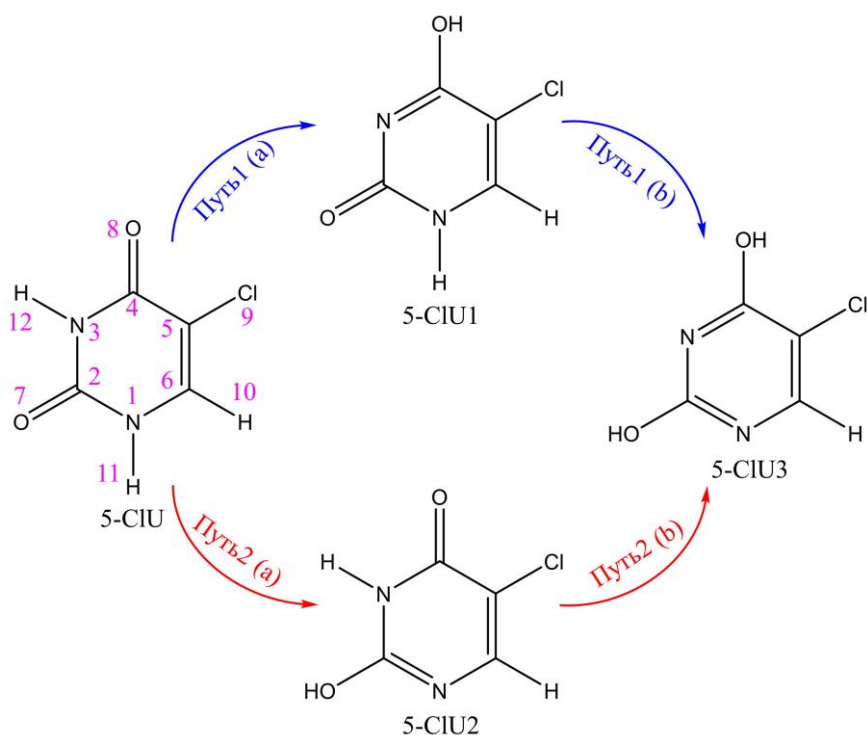


Рисунок 12. Два реакционных пути изомеризации 5-CIU в 5-CIU3

В газовой фазе и в отсутствие катализатора оба пути изомеризации 5-CIU в 5-CIU3 требуют преодоления близких энергетических барьеров. Эти направления осуществляются через образование внутримолекулярной водородной связи и переходного состояния в виде четырехчленного кольца. При этом не существует низкоэнергетического пути, что делает реализацию процесса изомеризации чрезвычайно трудной, как показано на рисунке 13. Таким образом, процесс переноса протона с образованием изомера 5-CIU3 без применения катализаторов имеет низкую вероятность.

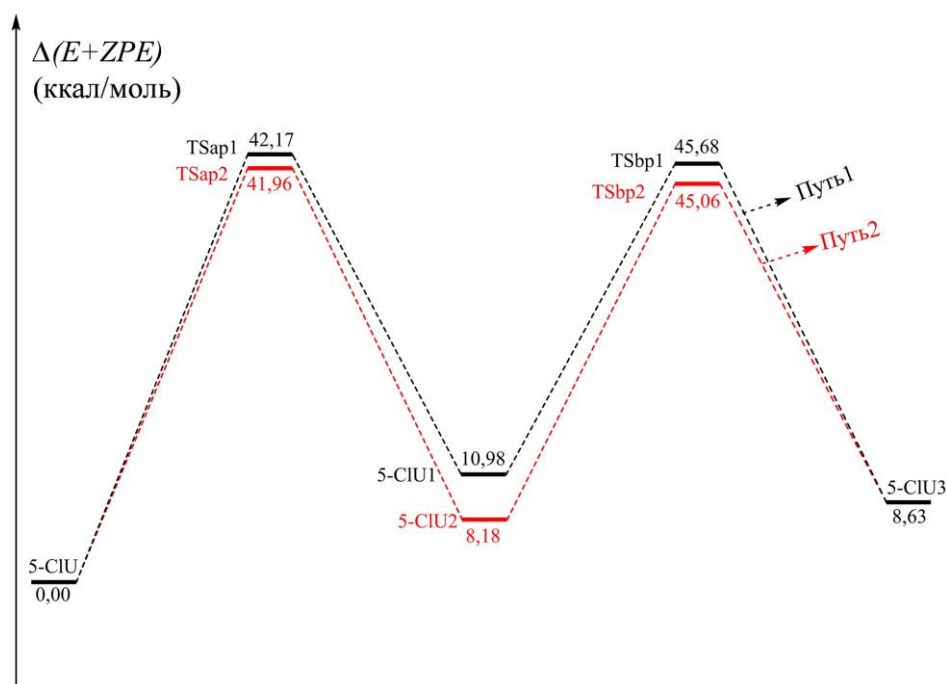


Рисунок 13. Профили потенциальной энергии для изомеризации 5-CIU в 5-CIU3 в газовой фазе, с поправками на энергию нулевых колебаний (ZPE)

Для качественной и количественной оценки действия различных видов катализаторов при изомеризации 5-CIU в 5-CIU3 были выбраны молекулы воды (WM), метанола (MM) и муравьиной кислоты (FA). На рисунке 14 показаны профили потенциальной энергии в каталитическом процессе для отдельных молекул используемых катализаторов. При участии в качестве катализатора протонного переноса молекул воды в реакции изомеризации 5-CIU образуется шестичленная кольцевая структура с их участием, что значительно снижает активационный барьер процесса. По сравнению с реакцией 5-CIU в газовой фазе активационные барьеры для реакции, катализируемой водой, снизились на 27,76 ккал/моль и 34,74 ккал/моль для пути 1 (рис. 12) и на 27,91 ккал/моль и 34,49 ккал/моль для пути 2 (рис. 12). Характерно, что изомеризация 5-CIU, катализируемая метанолом, протекала аналогично реакции с водой. Метанол также способствует переносу водорода и образованию шестичленных кольцевых структур реакционных комплексов RCap1_{MM} и RCap2_{MM}. По сравнению с реакцией 5-CIU в газовой фазе метанол катализирует изомеризацию по пути 1 (рис. 12) с уменьшением энергии активации реакции на 29,49 ккал/моль и 36,22 ккал/моль, а по пути 2 (рис. 12) - с уменьшением на 29,76 ккал/моль и 36,50 ккал/моль. Несмотря на сходство механизмов катализа метанолом и водой, метанол катализирует реакцию эффективнее воды, исходя из анализа величины энергетического барьера. Очевидно, это связано с тем, что метанол обладает более сильными кислотными свойствами, чем молекулы воды, и выступает, как более активный донор протонов.

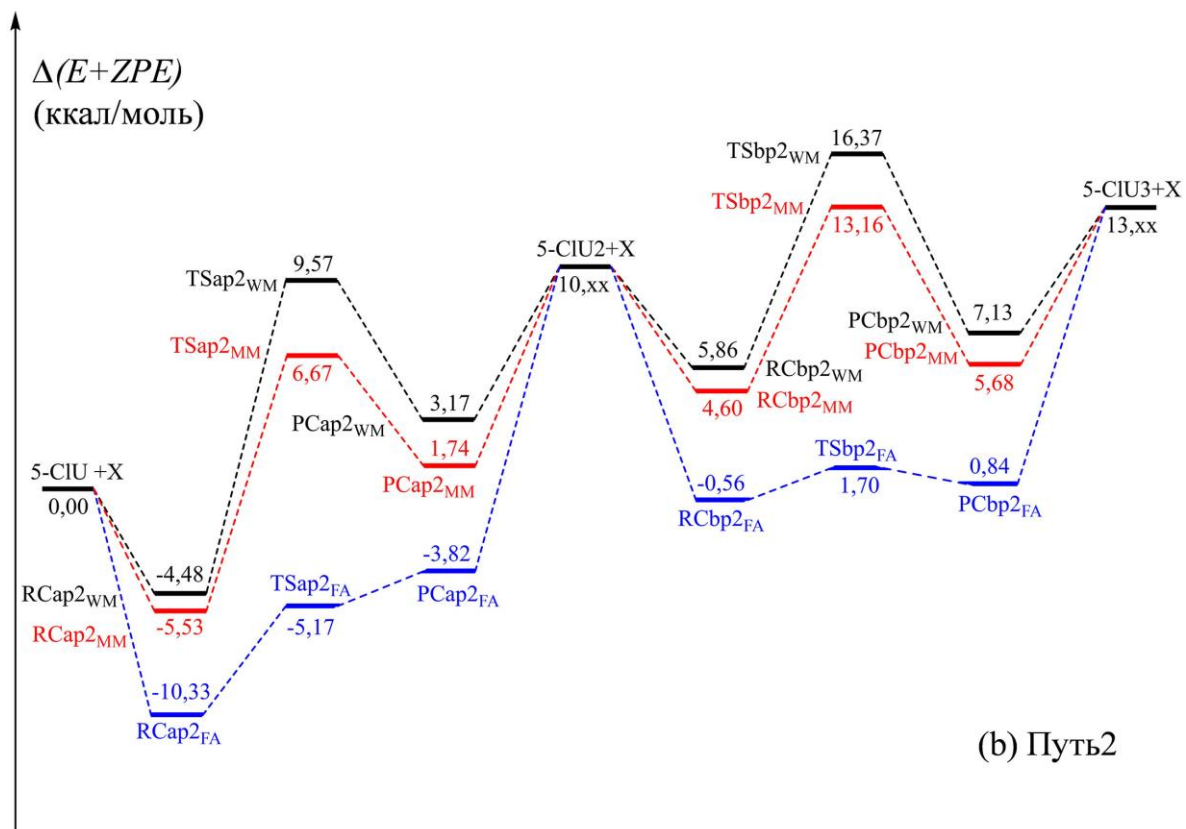
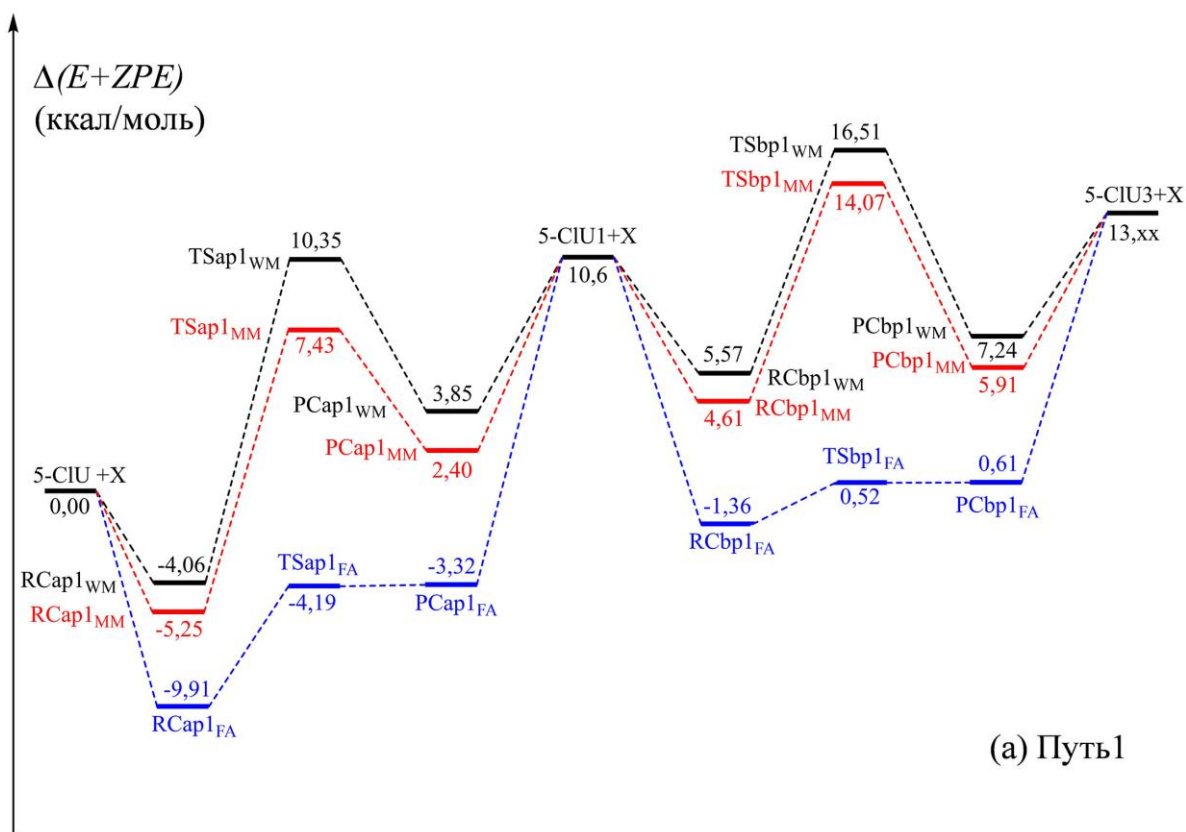


Рисунок 14. Профили потенциальной энергии для изомеризации 5-CIU в 5-CIU3, катализируемой одиночными молекулами растворителя воды (WM), метанола (MM) и муравьиной кислоты (FA) с поправками на энергию нулевых колебаний (ZPE)

Межмолекулярное взаимодействие между молекулой муравьиной кислотой и 5-CIU происходит с образованием реакционных комплексов $RCap1_{FA}$ и $RCap2_{FA}$, которые приводят к получению 5-CIU3. По сравнению с реакцией 5-CIU в газовой фазе, активационные барьеры реакции изомеризации при катализе муравьиной кислотой по пути 1 (рис. 12) снижаются на 36,45 ккал/моль и 43,80 ккал/моль, а по пути 2 (рис. 12) - на 36,80 ккал/моль и 42,80 ккал/моль соответственно. Следует отметить, что энергии переходных состояний больше, чем промежуточных продуктов. Значения энергии, приведенные на рисунке 14, учитывают поправку на энергию нулевых колебаний. Поэтому каталитическое влияние муравьиной кислоты согласно рисунку 14 проявляется в формировании трех переходных состояний с несколько меньшими энергиями, чем промежуточные продукты. Эти результаты свидетельствуют о том, что муравьиная кислота наиболее эффективным катализатором в процессе изомеризации 5-CIU в 5-CIU3 по сравнению с молекулами воды и метанола.

Следует отметить, что при изомеризации 5-CIU без молекул растворителя образовывалось циклическое четырехчленное переходное состояние, которое при добавлении воды и метанола превращалось в циклическое шестичленное переходное состояние, а при добавлении муравьиной кислоты переходное состояние становилось циклическим восьмичленным. Эти структурные изменения значительно повышают энергетический барьер активации для переноса протона. Поэтому в исследованиях изомеризации, катализируемой водой и метанолом, была рассмотрена бимолекулярную модель, в которой две молекулы растворителя образуют циклическое восьмичленное переходное состояние посредством передачи протонов (межмолекулярный перенос протонов), чтобы минимизировать влияние структурных различий на энергию переходного состояния. На рисунке 15 показан профиль потенциальной энергии для каталитической изомеризации 5-CIU в 5-CIU3 с использованием двух молекул катализатора. Тогда согласно проведенным расчетам на пути 1 (рис. 12) энергетические барьеры реакции изомеризации, катализируемого двумя молекулами воды, составляют 10,56 ккал/моль и 8,79 ккал/моль, соответственно, а для процесса изомеризации, катализируемого двумя молекулами метанола, - 7,64 ккал/моль и 6,09 ккал/моль соответственно. На пути 2 (рис. 12) энергетические барьеры реакции изомеризации, катализируемого двумя молекулами воды, составляют 9,36 ккал/моль и 7,13 ккал/моль, а энергетические барьеры процесса изомеризации, катализируемого двумя молекулами метанола, составляют 6,94 ккал/моль и 3,88 ккал/моль соответственно. Энергетические барьеры реакции восьмичленных циклических переходных состояний, образующихся в это время, выше энергетических барьеров реакции, катализируемой муравьиной кислотой, независимо от того, катализируется она водой или метанолом. Поэтому вывод о том, что муравьиная кислота по-прежнему является лучшим катализатором изомеризации 5-CIU, даже с учетом структурных изменений переходного состояния, остается в силе.

На рисунке 16 показано распределение электронов молекулы 5-CIU на орбиталях НОМО и LUMO. Атомы C1 и O7 теряют электроны, а орбитали колец приобретают их при переходе из состояния S_0 в S_1 . Значения энергетической щели ($\Delta E_{LUMO-НОМО}$) между орбиталями НОМО и LUMO для 5-CIU в газовой фазе, воде, метаноле и муравьиной кислоте составляют 7,311 эВ; 7,629 эВ; 7,630 эВ и 7,631 эВ соответственно. Видно, что эти расчетные значения для каталитической и некаталитической изомеризации 5-CIU заметно отличаются, но в ряду используемых катализаторов остаются практически без изменений. Для объяснения различного влияния исследуемых катализаторов на скорость и направление изомеризационных превращений 5-CIU в 5-CIU3 был проведен расчет и сравнительный анализ энергетических активационных барьеров и констант скорости для каждого из предложенных путей изомеризации.

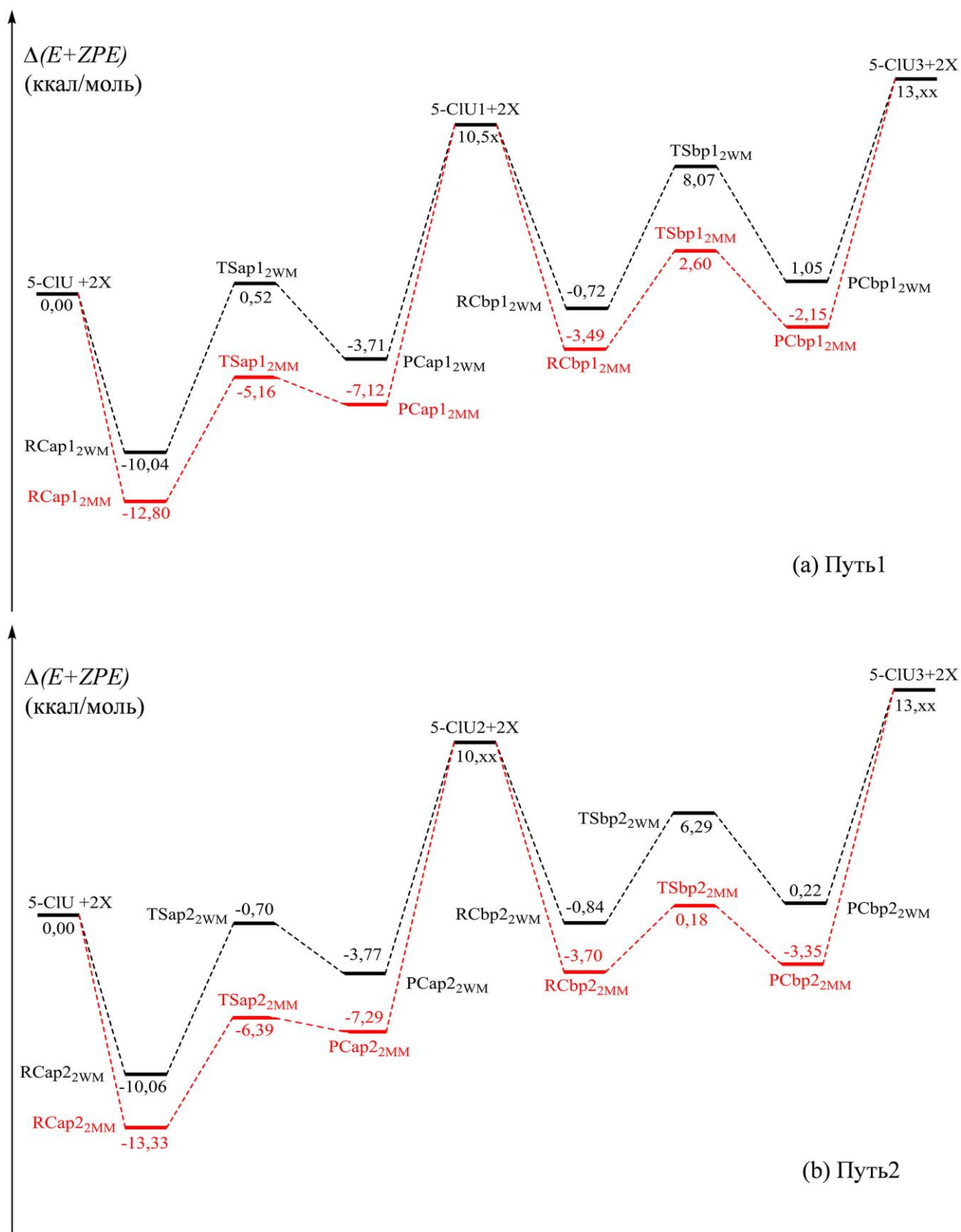


Рисунок 15. Профили изменения потенциальной энергии для изомеризации 5-CIU в 5-CIU₃, катализируемой двумя молекулами воды (WM) и метанола (MM) с поправками на энергию нулевых колебаний (ZPE)

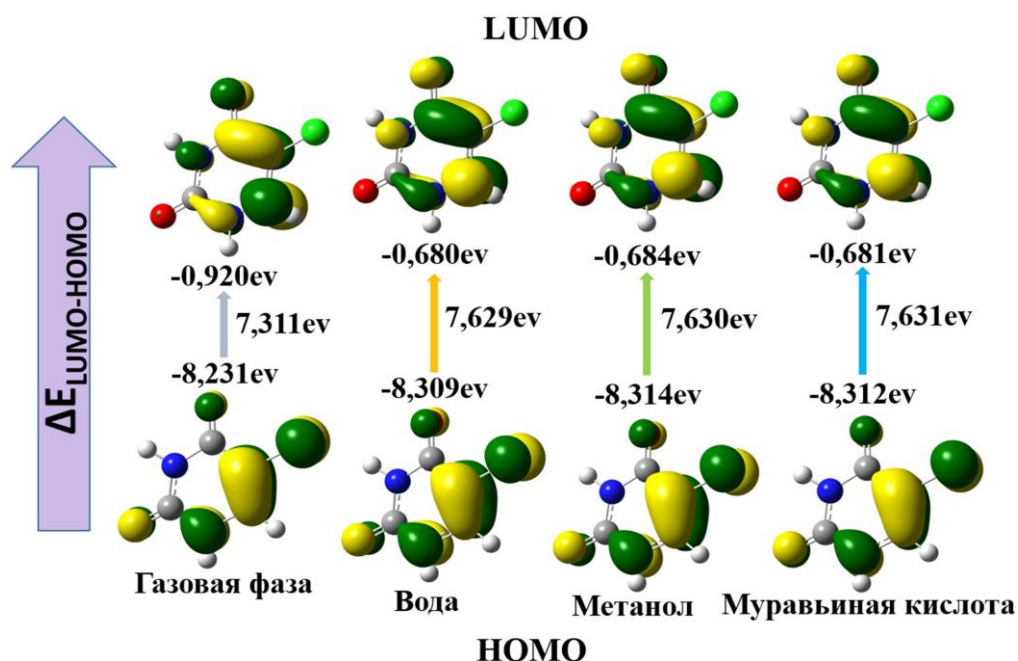


Рисунок 16. Состояние молекулярных орбиталей НОМО и LUMO для 5-ClU в газовой фазе и с использованием различных катализаторов

Константы скорости реакции при нормальной температуре и давлении были рассчитаны с использованием значений потенциальной энергии реакции и приведены в таблице 9. Анализ показал, что константы скорости реакций с участием катализаторов значительно выше, чем в случае их отсутствия.

Таблица 9. Константы скорости реакций изомеризации 5-ClU при 298,15 К ($\text{л} \times \text{с}^{-1} \times \text{моль}^{-1}$)

Катализаторы	К _{пути1}	К _{пути2}
Без катализа	$6,16 \times 10^{-19}$	$8,38 \times 10^{-19}$
Катализ водой	$1,70 \times 10^1$	$2,92 \times 10^1$
Катализ метанолом	$3,21 \times 10^2$	$4,01 \times 10^2$
Катализ муравьиной кислотой	$2,74 \times 10^7$	$2,01 \times 10^8$

Проведенные расчеты и сравнительный анализ показали, что полученные константы скорости для реакции изомеризации 5-ClU по пути 1 (рис. 12) увеличились при использовании приведенных катализаторов в 10^{19} - 10^{25} раз, а для реакции по пути 2 (рис. 12) - в 10^{19} - 10^{26} раз. При катализе муравьиной кислотой константа скорости изомеризации по пути 2 достигала максимального значения — $2,01 \times 10^8$ ($\text{л} \times \text{с}^{-1} \times \text{моль}^{-1}$). Характерно, что в отсутствие катализатора и при катализе водой или метанолом разница в константах скорости реакции по пути 1 и 2 (рис. 12) составляла всего 1,5-2 раза, а при катализе муравьиной кислотой константа скорости изомеризации по пути 2 в 7,5 раз выше, чем по пути 1.

Выводы

1. На основе квантово-химических расчетов установлено, что одновременное введение электронодонорной группы $-NH_2$ в положение C_7 и электроноакцепторных групп ($-NO_2$, $-CN$, $-F$, $-Cl$, $-CF_3$) в положение C_4 10-HBQ приводит к появлению большого длинноволнового сдвига в спектрах поглощения и люминесценции полученных производных. Анализ состояния граничных молекулярных орбиталей показал, что при фотоиндуцированном возбуждении электронная плотность перераспределяется от протонодонорного цикла к протоноакцепторному, усиливая внутримолекулярный перенос заряда в возбужденном состоянии. Это подтверждает, что совместное введение донорных и акцепторных групп позволяет эффективно модулировать фотофизические свойства 10-HBQ.
2. Моделирование спектральных характеристик производных 10-HBQ подтвердило, что величина их длинноволнового сдвига находится в прямой зависимости от электроноакцепторной способности заместителя, находящегося в положении C_4 . При этом наиболее выраженные изменения спектральных характеристик были получены при одновременном присутствии электронодонорной группы $-NH_2$ в положение C_7 и электроноакцепторной группы $-NO_2$ в положение C_4 молекулы 10-HBQ. Предложенная стратегия модификации открывает возможности для разработки люминесцентных методов анализа в ближней инфракрасной области.
3. Расчетными методами показана возможность дизайна флуоресцентных зондов для обнаружения ионов F^- , обладающих высокой селективностью, которая обусловлена способностью иона F^- разрывать исходную водородную связь ($O-H...N$) внутри молекулы зонда и образовывать новую межмолекулярную водородную связь ($F-H...O$), которая в условиях фотовозбуждения преобразуется в связь $F-H...N$, вызывая люминесценцию в ближней инфракрасной области. При этом анионы Cl^- и Br^- , напротив, не могут эффективно стимулировать этот процесс трансформации водородных связей, обеспечивая высокую селективность обнаружения анионов фтора, что важно при диагностике флюороза, кариеса и ингибировании активности некоторых ферментов.
4. Оценка влияния свойств растворителя на вероятность образования внутримолекулярной водородной связи ($O_1-H_2...O_3$) в возбужденном состоянии молекулы 9,10-HBQ показала, что при постепенном увеличении полярности растворителя от циклогексана до ацетонитрила значение энергетической щели между HOMO к LUMO ($\Delta E_{HOMO-LUMO}$) возрастает и энергетический барьер для реакции ESIPT увеличивается с 7,12 ккал/моль до 8,15 ккал/моль. Это указывает на ингибирующее влияние процесса усиления полярных свойств среды на осуществление процесса ESIPT для 9,10-HBQ.
5. Результаты рассмотрения каталитического влияния среды на процесс межмолекулярного переноса протона в молекуле 5-хлорурацила показали, что муравьиная кислота наиболее сильно снижает энергетический барьер реакции, эффективно стабилизируя циклическое восьмичленное переходное состояние, при этом расчетные энергии активации для двух альтернативных каталитических маршрутов изомеризации 5-CIU (пути 1 и 2) снижаются на 36,45 и 43,80 ккал/моль, соответственно. При этом для маршрута $5-CIU \rightarrow 5-CIU_2 \rightarrow 5-CIU_3$ (путь 2) наблюдается самое высокое значение расчетной константы скорости реакции ($k_{\text{путь2}} = 2,01 \times 10^8 \text{ л} \times \text{с}^{-1} \times \text{моль}^{-1}$), что дает преимущество над альтернативным маршрутом изомеризации $5-CIU \rightarrow 5-CIU_1 \rightarrow 5-CIU_3$ (путь 1) в 7,5 раз. При использовании в качестве катализаторов изомеризации 5-CIU молекул воды и метанола расчеты показали практически равные возможности реализации обоих путей получения 5-CIU3.

6. Полученные результаты создают теоретическую основу для направленного дизайна люминесцентных ESIPT-зондов для ближней ИК-области, высокоселективных сенсоров для аналитических исследований в биологии и медицине, например, при диагностике заболеваний, вызванных избытком или недостатком ионов фтора в организме, а также проведения экологического мониторинга.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях

1. **Cheng, L.Y.** Proton transfer theoretical study catalyzed by 5-chlorouracil / Liangyue Cheng // J. Phys. Org. Chem. - 2024. - Vol. 37. - № 8. - Art. № e4638. <https://doi.org/10.1002/poc.4638>. (Q3, SCOPUS/WoS).
2. **Cheng, L.Y.** Photochromic reaction pathways of 1,1'-azobis-1,2,3-triazole: A CASSCF and spin-flip DFT study / Liangyue Cheng // Comput. Theor. Chem. - 2024. - Vol. 1241. - P. 114870. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2024.114870>. (Q2, SCOPUS/WoS).
3. **Cheng, L.Y.** Theoretical study on the relationship between ESIPT process and solvent of 9,10-dihydroxybenzo [h] quinoline / L.Y. Cheng, A.G. Cherednichenko // J. Photochem. Photobiol., A - 2025. - Vol. 460. - P. 116121. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.116121>. (Q2, SCOPUS/WoS).
4. **Cheng, L.Y.** Design of a near-infrared fluorescent sensor for detecting fluoride anion based on 10-hydroxybenzo[h]quinoline: a theoretical study / L.Y. Cheng, A.G. Cherednichenko // Russ. Chem. Bull. - 2025. - Vol. 74. - № 4. - P. 912-923. DOI: 10.1007/s11172-025-4586-6 (Q3, SCOPUS/WoS).
5. **Cheng, L.Y.,** DFT Study of the Size Effect on the Adsorption Configuration of 5-Chlorouracil on B_nN_n ($n = 12, 16, 20, 24$) Nanocages / L.Y. Cheng, A.G. Cherednichenko // Theor. Chem. Acc. - 2026. -Vol. 145. - № 36. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00214-026-03289-7> (Q3, SCOPUS/WoS).
6. **Cheng, L.Y.** Сенсор флуоресценции ближнего инфракрасного диапазона на основе молекулярной структуры HBQ / Liangyue Cheng // Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» YOUNG ISC 2024. Сборник тезисов. - г. Санкт-Петербург, 2024. - С. 29.
7. **Cheng, L.Y.** Чередниченко А.Г. Влияние электрического поля на процесс изомеризации 5-хлорурацила / L.Y. Cheng, А.Г. Чередниченко // Новые материалы и химические технологии. Сборник статей. - Москва, 2024. - С. 53-54.
8. **Cheng, L.Y.** Теоретическое исследование переноса протона 5-хлорурацила, катализируемого различными растворителями / L.Y. Cheng, А.Г. Чередниченко // VIII Всероссийская молодёжная конференция с международным участием «Химия и химическое образование XXI века». Сборник тезисов. - г. Санкт-Петербург, 2025. - С. 133-134.
9. **Cheng, L.Y.** Теоретическое исследование процесса ESIPT соединения 9-10-HBQ, регулируемого полярностью растворителя / L.Y. Cheng, А.Г. Чередниченко // XXXII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025». Сборник тезисов. - Москва, 2025. - С. 421.
10. **Cheng, L.Y.** Зависимость процесса ESIPT от растворителя в соединениях 9,10-дигидроксибензо[н]хинолина / L.Y. Cheng, А.Г. Чередниченко // XXVIII Всероссийская

конференция молодых учёных-химиков (с международным участием). Сборник тезисов. - Нижний Новгород, 2025. - С. 491.

11. **Cheng, L.Y.** Пути фотохромной реакции 1,1'-азобис-1,2,3-триазола: исследование CASSCF и спин-флип DFT / L.Y. Cheng, А.Г. Чередниченко // I Всероссийская конференция «Полимеры и композиты на их основе: прикладные и экологические решения». Сборник тезисов. - Казань, 2025. - С. 200.
12. **Cheng, L.Y.** Оценка флуоресцентных молекул-зондов на основе 10-HBQ для исследования селективности фторид-ионов / L.Y. Cheng, А.Г. Чередниченко // XVII Международная научно-практическая конференция «Образование и наука для устойчивого развития». Сборник тезисов. - Москва, 2025. - С. 287-288.
13. **Cheng, L.Y.** Молекулы флуоресцентных зондов на основе 10-HBQ для специфического распознавания фторид-ионов / L.Y. Cheng, А.Г. Чередниченко // XXXV Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященная 165-летию со дня рождения Н.С. Курнакова «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Сборник тезисов. - Екатеринбург, 2025. - С. 448.
14. **Cheng, L.Y.** Влияние растворителей на энергетические барьеры реакции ESIPT 9,10-дигидроксибензо[h]хинолина / L.Y. Cheng, А.Г. Чередниченко // VII Международный симпозиум «Innovations in Life Sciences». Сборник тезисов. - Белгород, 2025. - С. 370-371.

Чэн Ляньюе (КНР)

Исследование процессов переноса протона в производных бензо[h]хинолина и 5-хлорурациле методами квантово-химического моделирования

Используя методы квантово-химического моделирования, был исследован процесс переноса протонов в ряду производных бензо[h]хинолина и 5-хлорурациле. Расчетным путем установлена зависимость между строением производных 10-гидроксибензо[h]хинолина (10-HBQ) и их спектрами поглощения и люминесценции. Предложенная стратегия структурной модификации 10-HBQ привела к разработке расчетной модели высокоэффективного флуоресцентного зонда для ближнего инфракрасного диапазона, с высокой селективностью реагирующий на ионы фтора. В ходе исследований выяснено влияние полярности растворителя на величину энергетического барьера переноса протона внутри молекулы 9,10-дигидроксибензо[h]хинолина (9,10-HBQ) и предложен механизм этого процесса. На примере 5-хлорурацила (5-CIU) изучен катализируемый средой процесс межмолекулярного переноса протона. Расчетным путем установлено, что муравьиная кислота является высокоэффективным катализатором этого процесса, селективно определяющим направление протекания реакции протонного переноса. Полученные результаты могут быть использованы в качестве теоретической основы для дизайна новых высокоэффективных органических сенсоров, оптоэлектронных материалов, разработки новых лекарств и решения проблем экологического мониторинга.

Liangyue Cheng (China)

Investigation of proton transfer processes in benzo[h]quinoline derivatives and 5-chlorouracil by quantum chemical modeling methods

Using quantum chemical modeling methods, the proton transfer process in a number of benzo[h]quinoline and 5-chlorouracil derivatives was investigated. The relationship between the structure of 10-hydroxybenzo[h]quinoline (10-HBQ) derivatives and their absorption and luminescence spectra has been calculated. The proposed strategy of structural modification of 10-HBQ led to a computational model of a highly efficient near-infrared fluorescent probe that reacts with high selectivity to fluorine ions. In the course of research, the effect of solvent polarity on the value of the proton transfer energy barrier inside the 9,10-dihydroxybenzo[h]quinoline (9,10-HBQ) molecule was clarified and a mechanism for this process was proposed. The process of intermolecular proton transfer catalyzed by the medium has been studied using the example of 5-chlorouracil (5-CIU). It has been calculated that formic acid is a highly effective catalyst for this process, selectively determining the direction of the proton transfer reaction. The results obtained can be used as a theoretical basis for the design of new highly efficient organic sensors, optoelectronic materials, the development of new drugs, and solutions to environmental monitoring problems.