

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ ИМЕНИ ПАТРИСА
ЛУМУМБЫ» (РУДН)

На правах рукописи

Чэн Лянюе

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

Специальность

1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Чередниченко
Александр Генрихович

МОСКВА 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений	4
Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1 Процессы переноса протона в химии.....	11
1.1.1 Внутримолекулярный перенос протона	11
1.1.2 Закономерности межмолекулярного переноса протонов	14
1.1.3 Влияние свойств растворителя на процесс переноса протона	14
1.1.4 Практическое значение процессов переноса протонов.....	17
1.1.5 Методы исследования процессов переноса протонов.....	19
1.2 Результаты исследований свойств производных хинолина и бензо[h]хинолина	22
1.3 Результаты современных исследований производных урацила и пиримидина	35
Глава 2. Исследование влияния строения производных 10-НВQ на их спектральные характеристики и разработка молекулярного флуоресцентного зонда для обнаружения анионов фтора	43
2.1 Методика и особенности проведения теоретических расчетов ..	46
2.2 Результаты исследования влияния строения производных 10-НВQ на их спектральные характеристики и их обсуждение	49
2.2.1 Результаты расчетов геометрии состояний S_0 и S_1 производных 10-НВQ	49
2.2.2 Расчет спектров поглощения и люминесценции производных 10-НВQ	55
2.2.3 Анализ молекулярных орбиталей производных 10-НВQ	57
2.2.4 Исследование влияния анионов фтора на спектральные характеристики производных 10-НВQ.....	58
Глава 3. Теоретическое исследование процесса переноса протона в 9,10-	

дигидроксибензо[h]хинолине в различных растворителях.....	78
3.1 Методика расчета процесса переноса протона в 9,10-дигидроксибензо[h]хинолине в различных растворителях	79
3.2 Результаты исследование процесса переноса протона в 9,10-дигидроксибензо[h]хинолине в различных растворителях и их обсуждение ...	80
3.2.1 Влияние свойств растворителя на электронные спектры поглощения и люминесценции 9,10-НВQ	86
3.2.3 Исследование механизма реализации процесса ESIPT.....	92
Глава 4. Теоретическое исследование переноса протона в 5-хлорурациле, катализируемого различными растворителями	96
4.1 Расчетные методы исследования процесса переноса протона в 5-хлорурациле	98
4.2 Результаты исследования процесса переноса протона в 5-хлорурациле	99
и их обсуждение	99
4.2.1 Механизм изомеризации 5-ClU в газовой фазе	100
4.2.2 Механизм изомеризации 5-ClU, катализируемой одной молекулой растворителя	104
4.2.3 Механизм изомеризации 5-ClU, катализируемый двумя молекулами растворителя	117
4.2.4 Кинетические закономерности процесса переноса протона в 5-хлорурациле	120
Выводы.....	122
Список литературы.....	124

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
VCP	Критическая точка связи
NPA	Анализ естественных заселенностей
IRC	Внутренние координаты реакции
TS	Переходные состояния
ZPE	Энергия нулевых колебаний

Введение

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 с переносом 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 практически важных химических соединений. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Предложить стратегию структурной модификации производных 10-НВQ для смещения их спектров в длинноволновую область.
2. Провести расчеты для установления взаимосвязи между степенью смещения спектров поглощения и люминесценции производных 10-НВQ 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-НВQ 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-НВQ 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-ClU).

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. Рассчитанная модель высокоселективного флуоресцентного зонда для определения фторид-ионов по люминесценции в ближней инфракрасной области на основе производных 10-NBQ 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. Расчеты 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 электроноакцепторными 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 сделанных выводов подтверждается использованием современных методов квантово-химических расчетов и компьютерного моделирования (расчеты выполнены в программе 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 молодежная 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 %.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационное исследование соответствует паспорту специальности 1.4.4 – Физическая химия, а именно: п.1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик; п.4. Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Компьютерное моделирование строения, свойств и спектральных характеристик молекул и их комплексов в простых и непростых жидкостях, а также ранних стадий процессов растворения и зародышеобразования; п.8. «Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц»; п.9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции»; п.10. «Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства»; п.11 «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении».

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Процессы переноса протона в химии

Переносом протона принято называть процесс его миграции от одного атома или группы к другому внутри или между молекулами. Это явление имеет широкий спектр применения в химии, биологии и материаловедении, охватывая такие области, как кислотно-основные реакции, ферментный катализ, фотофизические процессы и создание функциональных материалов. Являясь одной из важных реакций в химических и биологических процессах [1-3], перенос протона может осуществляться по внутримолекулярному и межмолекулярному механизму.

1.1.1 Внутримолекулярный перенос протона

Протонодонорные и протоноакцепторные группы внутримолекулярного переноса протона расположены в одной и той же молекуле и обычно непосредственно связаны водородной связью для достижения направленной миграции протона. Типичными примерами внутримолекулярного переноса протона являются явление изомерии и фотофизические процессы, в которых фотовозбужденные молекулы за счет таутомеризации с переносом протонов снижают свою энергию (процесс ESIPT).

Процесс (ESIPT) широко распространен в биологических и химических системах и часто играет в них ключевую роль [4-9]. В 1955 году Веллер впервые предложил теорию ESIPT, изучая метилсалицилат, когда обнаружил, что пики его флуоресценции демонстрируют значительный Стоксов сдвиг относительно пиков поглощения, а также явление двойной флуоресценции [10]. Этот процесс относится к образованию изомеров возбужденного состояния, когда молекула возбуждается светом и переходит из основного состояния в возбужденное из-за разрыва водородных связей, что вызывает перенос протона от донора к акцептору. Эта сверхбыстрая реакция обычно протекает в субпикосекундных временных масштабах, а путь переноса осуществляется за счет наличия водородных связей

между соседними группами донора-акцептора протонов [11]. Перераспределение заряда вокруг водородных связей в молекулах, находящихся в возбужденном состоянии, является движущей силой для переноса протона. Этот процесс не только изменяет распределение заряда и химические свойства молекулы, но и может существенно повлиять на ее флуоресцентные свойства, растворимость и биологическую активность. Благодаря этим уникальным свойствам ESIPT-материалы нашли широкое применение в области флуоресцентных зондов [12-16], УФ-стабилизаторов [17,18] и люминесцентных материалов [19-21]. Молекулы, проходящие процесс ESIPT, обычно следуют циклической системе с четырьмя энергетическими уровнями (рисунок 1).

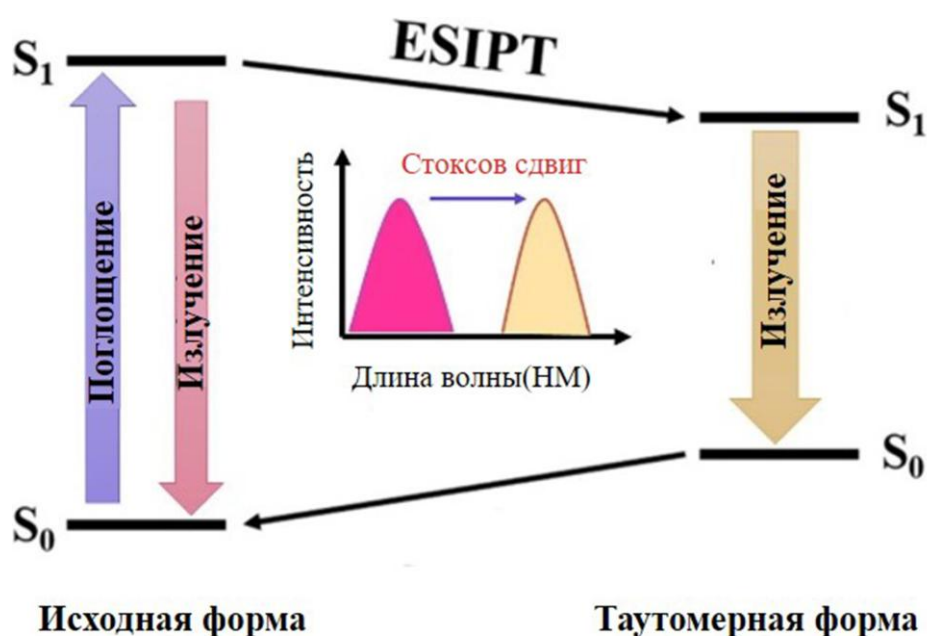


Рисунок 1. Схема четырехуровневого энергетического цикла процесса переноса протона в возбужденном состоянии (ESIPT) [22]

После возбуждения светом до первого электронно-возбужденного состояния (S_1) молекула в исходной конформации в основном состоянии сначала проходит быстрый процесс ESIPT для превращения в изомер. Затем молекулы с исходной конформацией S_1 возвращаются в основное состояние, излучая энергию за счет люминесценции. Молекулы с изомерным строением переходят в состояние S_1 и затем возвращаются в свое основное состояние, излучая кванты света. В конце

изомер в основном состоянии возвращается к своей исходной конфигурации путем обратного переноса протона, завершая весь четырехуровневый (четырёхстадийный) энергетический цикл с генерацией двойного люминесцентного излучения. Из-за структурной реорганизации, сопровождающейся потерей энергии во время процесса ESIPT, флуоресценция, испускаемая изомером, демонстрирует значительное длинноволновое («красное») смещение по сравнению с исходной конфигурацией.

Поведение ESIPT регулируется множеством факторов, таких как свойства среды (растворителя), наличием водородных связей и межмолекулярных взаимодействий [23-31]. На процесс переноса протонов особенно существенно влияет присутствие и свойства растворителей. Например, такие растворители, как диметилсульфоксид и метанол, часто ингибируют внутримолекулярный перенос протонов [32]. Механизм этого явления обусловлен образованием прочных межмолекулярных водородных связей между молекулами растворителя и донорами протонов, что приводит к нарушению внутримолекулярной сети водородных связей. В таких растворителях флуоресценция основной конфигурации органических флуоресцентных молекул усиливается, а флуоресценция изомеров уменьшается. Например, 3-гидроксифлавоны флуоресценцируют только на 520 нм в неполярном хлороформе, тогда как в метаноле он демонстрирует двойную флуоресценцию на 405 нм (основная конформация) и 528 нм (изомер) [33]. Это объясняется тем, что хлороформ не способен образовывать межмолекулярные водородные связи с 3-гидроксифлавоноидами, поэтому не может предотвратить процесс ESIPT. В то же время метанол эффективно ингибирует ESIPT за счет межмолекулярных водородных связей, так что часть молекул сохраняется в состоянии S_1 основной конформации. В сверхбыстрых кинетических исследованиях часто используются фемтосекундная спектроскопия переходного поглощения (TAS) и спектроскопия возбужденного комбинационного рассеяния (ERS) для наблюдения процесса ESIPT в реальном времени [34,35]. Полученные этими методами экспериментальные данные широко используются для выяснения механизма ESIPT

[36-41]. В тоже время реакционная способность молекул при ESIPT может быть эффективно предсказана путем проведения квантово-химических расчетов и анализа таких параметров, как электростатический потенциал молекулярной поверхности, анализ состояния граничных молекулярных орбиталей, распределение заряда и профиль потенциальной энергии.

1.1.2 Закономерности межмолекулярного переноса протонов

В реакциях межмолекулярного переноса протоны могут переноситься между различными молекулами или ионами либо на внешнюю акцепторную молекулу, либо на молекулу растворителя. Этот процесс является одной из фундаментальных реакций в химии, биологии, материаловедении и особенно важен для понимания фотохимических и биологических превращений [42-47]. Например, молекулы фотоактивных кислот в возбужденном состоянии проявляют более сильные кислотные свойства и обладают высокой протонирующей способностью. Такие молекулы широко используются в различных химических процессах и кислотном катализе для управления локальными кислотными свойствами внутри реакционной системы [48]. В качестве примера можно привести молекулу флуоресцентного индикатора для определения значений pH физиологического диапазона – динатриевой соли 6,8-дигидроксипирен-1,3-дисульфокислоты, которая после возбуждения светом сначала флуоресцирует при 440 нм, а затем излучает свет после межмолекулярного переноса протонов при 460 нм.

1.1.3 Влияние свойств растворителя на процесс переноса протона

Следует отметить, что свойства растворителя часто оказывают значительное влияние на фотофизические характеристики и поведение молекулы исследуемого соединения при ESIPT [49], что, в свою очередь, влияет на процесс флуоресценции. Поэтому в последние годы все больше исследований посвящено изучению влияния растворителей на фотофизические свойства органических соединений и механизм ESIPT. Хайтао Ву с коллегами [50] исследовали влияние растворителей на процесс ESIPT в молекуле N-(8-хинолил)салицилальдимида с помощью TD-DFT. Было

показано, что процесс ESИPT становится более благоприятным по мере уменьшения диэлектрической проницаемости растворителя. Хуа Фан с сотрудниками [51] использовали TD-DFT для выявления зависимости поведения ESИPT и флуоресцентных свойств двух новых бензотиазолиловых флуорофоров от полярности растворителя. Было показано, что длины волн поглощения и флуоресценции немного сдвигались в длинноволновую «красную» область с увеличением полярности растворителя. Нави Кунгван [52] также исследовал влияние полярных растворителей на процесс переноса протона в возбужденном состоянии в 2-арил-3-гидроксихинолоне. Юнцин Ли с сотрудниками [22] обнаружили зависимость процесса ESИPT от свойств растворителя для 2-(2-карбометокси-3,4-дихлор-6-гидрокси)фенила. Обнаружено, что с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя реакция ESИPT соединений усложняется, а энергия, необходимая для переноса электрона с НОМО на LUMO, возрастает. Таким образом, свойства растворителя играют ключевую роль в реакциях переноса протона, влияя на процесс распределения заряда и энергетические характеристики электронных состояний. Полярные растворители (например, вода) имеют асимметричное распределение заряда, формируя значительный дипольный момент. Разделение их положительных и отрицательных заряженных центров эффективно стабилизирует зарядовые состояния, возникающие при переносе протона. Например, полярный растворитель может стабилизировать состояние разделения зарядов, снижая энергию активации и способствуя протеканию реакции. При этом неполярным растворителям из-за равномерного распределения заряда и слабых дипольных моментов трудно осуществить подобную стабилизацию. Их молекулы не могут способствовать процессу переноса протона, что приводит к увеличению энергии активации и уменьшению скорости реакции. Поэтому параметры полярности растворителя являются ключевым фактором при изучении процессов, сопровождающихся переносом протона.

Водородные связи представляют собой слабые взаимодействия внутри или между молекулами, которые играют важную роль в различных физических,

химических и биологических процессах, включая перенос протонов. Для их образования необходимо выполнение двух условий: атом водорода должен образовывать прочную полярную связь с атомом с высокой электроотрицательностью ($X = O, N, F$ и т.д.), а протоноакцепторный атом (Y) должен иметь малый радиус, высокую электроотрицательность и содержать неподеленные пары электронов. Общая формула водородной связи $X-H\cdots Y$, где X и Y могут быть как одинаковыми, так и разными элементами. Таким образом, характер водородной связи непосредственно влияет на скорость переноса протона, стабилизируя переходное состояние. Для рассматриваемых в представленной работе систем сильные водородные связи значительно снижают энергию активации и способствуют миграции протонов, тогда как слабые водородные связи могут замедлять реакцию. Полярность растворителя влияет на эффективность переноса протона, изменяя сеть водородных связей в реакционной системе. При переносе протона в возбужденном состоянии водородная связь не только обеспечивает путь для миграции протона, но и модулирует скорость реакции. Было показано, что усиление водородной связи в молекулах, находящихся в возбужденном состоянии, может стимулировать процесс ESIPT [53-55].

В процессе переноса протона пространственное расположение доноров (например, водородсодержащих групп, таких как $-OH, -NH_2$ и т.д.) и акцепторов является основным фактором, определяющим эффективность реакции. Эффективный перенос протона требует соблюдения условий геометрического соответствия между донорами и акцепторами, особенно для линейных конфигураций с углами связей, приближающимися к 180° . Это геометрическое ограничение вытекает из механизма образования водородной связи. Когда атомы водорода донора находятся в непосредственной близости от высокоэлектроотрицательных атомов акцептора, их линейное расположение увеличивает электростатическое взаимодействие. Например, в молекуле ДНК в парных фрагментах из аденина и тимина, а также гуанина и цитозина стабильность имеющихся водородных связей зависит от точного соблюдения угла связи ($\sim 180^\circ$) и кратчайшего расстояния взаимодействия между донором и акцептором.

Отклонения от линейных углов приводят к увеличению расстояния между донором и акцептором, ослабляя электростатические взаимодействия и снижая стабильность этих водородных связей. Таким образом, оптимизация пространственного расположения донора-акцептора и параметров угла связи при конструировании молекул с переносом протона может повысить стабильность водородной связи и эффективность переноса протона, тем самым улучшая функциональность молекул.

1.1.4 Практическое значение процессов переноса протонов

Перенос протона играет ключевую роль в биологических системах. В качестве примера можно привести лизоцим [56,57], который выполняет свою бактериостатическую функцию, гидролизуя мукополисахариды клеточной стенки бактерий. Активный центр фермента состоит из Glu35 и Asp52 (глутаминовая и аспарагиновая кислоты), которые участвуют в каталитическом гидролизе гликозидных связей. При контакте с клеточной стенкой бактерий Glu35 принимает протоны и передает их Asp52, вызывая конформационные изменения в ферменте для улучшения связывания субстрата. В итоге β -1,4 гликозидная связь (связывающая N-ацетилцитидиловую кислоту с N-ацетилглюкозамином клеточной стенки) гидролизуется, что приводит к лизису бактерий. Этот механизм не только повышает каталитическую эффективность, но и обеспечивает специфическое распознавание субстрата.

В другом примере протонный насос в фотосистеме II [58-60] создает градиент потенциала для синтеза АТФ, перемещая протоны через мембрану (хемиосмос). Накопленный протонный градиент обеспечивает движущую силу для АТФ-синтазы, которая участвует в синтезе АТФ. Таким образом выяснение механизма переноса протонов и его регуляции является актуальной задачей, решение которой помогает нам глубоко понимать основы жизнедеятельности и разрабатывать новые стратегии для развития биотехнологий и медицинских исследований.

Благодаря значительному Стоксову сдвигу (>150 нм) и двойной эмиссии при люминесценции, вызванных переносом протонов в возбужденном состоянии,

механизм ESIPT представляет собой уникальное явление, дающее преимущество при разработке молекулярных люминесцентных (флуоресцентных) зондов. Эти зонды способны обеспечивать специфическую идентификацию и количественное обнаружение целевых объектов за счет регистрации изменений фотофизических сигналов (интенсивности флуоресценции, сдвига длины волны). Для достижения поставленной цели молекулярная конструкция требует наличия двух основных элементов: во-первых, внутримолекулярной сети водородных связей, состоящей из донора-протона-акцептора и, во-вторых, сопряженной структурной основы для обеспечения эффективного переноса протонов в возбужденном состоянии. Эта структурная особенность позволяет зонду модулировать флуоресцентные сигналы (тушение или усиление эмиссии, смещение пика и т.д.) за счет светоиндуцированного переноса электронов, внутримолекулярного переноса заряда и т.д. Четырехуровневая энергетическая циклическая система зондов ESIPT (рисунок 1) обеспечивает отличную фотостабильность и самовосстановление, что делает их пригодными для динамического мониторинга в режиме реального времени. На примере pH-зондов Цзян и др. [61] разработали гибридную систему BODIPY, которая может точно регулировать эффективность светоиндуцированного переноса электронов в нейтральных условиях путем изменения прочности внутримолекулярной водородной связи и, таким образом, чутко реагировать на изменения значений показателя pH. В последние годы носители зондов ESIPT были расширены от традиционных органических молекул до металлоорганических каркасов (MOFs/COFs), чьи упорядоченные поры могут эффективно сорбировать мишени (ионы тяжелых металлов, ЛОС и т.д.) и повышать квантовый выход ESIPT. Будущие направления исследований в этой области включают разработку многорезонансных зондовых систем и создание сенсоров с логическим управлением для анализа сложных матричных объектов, применение методов квантово-химических расчетов и машинного обучения для создания моделей прогнозирования необходимых структурных изменений, помогающих целенаправленному конструированию зондов и разработку систем флуоресценции с малым временным разрешением для устранения фоновых помех и повышения

чувствительности обнаружения исследуемых объектов. Эти достижения позволят расширить сферу применения детекторов на основе ESIPT в химическом анализе, мониторинга окружающей среды и в биомедицинской диагностике.

Современным примером использования процессов переноса протонов для решения энергетических проблем является топливный элемент с протонообменной мембраной (PEMFC) [62,63], который преобразует химическую энергию реакции водорода и кислорода непосредственно в электрическую энергию. Его основная протонообменная мембрана избирательно пропускает H^+ и блокирует электроны, формируя путь электрического тока. При этом водород каталитически окисляется на аноде с образованием H^+ и электронов, протоны мигрируют к катоду через мембрану, а электроны транспортируются по внешней цепи для участия в катодной реакции и взаимодействия с кислородом с образованием воды. Процесс трансмембранной миграции H^+ в этом случае является ключевым этапом в генерации электрической энергии. Фотокаталитическое производство водорода [64,65] использует солнечную энергию для разложения воды с получением этого газа. Эффективность процесса зависит от скорости восстановления протонов до H_2 на поверхности используемого катализатора. Оптимизация пути переноса протонов (например, создание микро- и наноструктур, разработка гетеропереходов и изменение свойств поверхности) может значительно повысить эффективность использования световой энергии и разделения зарядов, а значит, увеличить эффективность производства водорода этим методом.

1.1.5 Методы исследования процессов переноса протонов

Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния являются важными инструментами для изучения строения вещества, энергетики колебательных и вращательных состояний исследуемой молекулы. Поэтому эти методы физико-химического анализа часто играют ключевую роль в исследованиях переноса протона. Когда молекула вещества, имеющая определенные химические связи (например, связь O-H или N-H), поглощает инфракрасный свет, она претерпевает изменения на колебательном энергетическом

уровне, что позволяет сделать вывод об особенностях ее строения. В свою очередь, Рамановская спектроскопия основана на изменении частоты света, рассеянного молекулой. Когда падающий свет неупруго сталкивается с молекулой, частота рассеянного света меняется, и это изменение связано с колебательными и вращательными уровнями энергии молекулы. Отслеживая изменения в частотах колебаний связей O-H или N-H, можно изучать образование и разрыв водородных связей при переносе протонов. Таким образом, ИК- и Рамановская спектроскопия могут быть использованы для изучения изменений конформации молекул при переносе протонов и влияния различных сред растворителя на этот процесс.

Фемтосекундное переходное поглощение — это спектроскопический метод исследования с высоким временным разрешением, позволяющий наблюдать динамику сверхбыстрых процессов в режиме реального времени. В этом методе для возбуждения образца используются фемтосекундные лазерные импульсы с последующим измерением спектральных изменений в образце после возбуждения. Использование метода фемтосекундного переходного поглощения позволяет наблюдать сверхбыстрый процесс ESIPT, который включает в себя перенос протона из возбужденного состояния в основное состояние молекулы, обычно происходящий на временных масштабах от нескольких фемтосекунд до нескольких сотен наносекунд. Этот метод позволяет получить информацию о структуре и состоянии энергетических уровней молекулы, изучить скорость переноса протона и влияние свойств растворителя на процесс ESIPT.

Квантово-химические расчеты и математическое моделирование играют важную роль в исследовании процессов переноса протонов (методы DFT и MD). DFT представляет собой квантово-механическую теорию, которая позволяет исследователям рассчитать поверхности потенциальной энергии молекулы в основном состоянии.

Для возбужденных состояний используются методы на основе DFT, такие как TD-DFT, что дает возможность предсказать энергетические барьеры при переносе протонов, определить структуру переходного состояния и возможный путь реакции. Эта информация важна для понимания и регулирования механизма

переноса протона. Метод MD, с другой стороны, является методом моделирования, который может имитировать движение и взаимодействие молекул в атомном масштабе. Метод MD особенно подходит для изучения влияния среды на ход процесса при сольватации и пути миграции протона. При MD-моделировании для описания структуры и свойств сольватирующей водной среды могут использоваться различные модели, например модель TIP3P [66-68], которая способна наилучшим образом описывать структуру и термодинамические свойства воды в жидком состоянии.

С помощью MD-моделирования можно наблюдать пути миграции протонов в растворителях, определять скорости миграции и влияние молекул растворителя на этот процесс. Эта информация важна для детального понимания механизмов переноса протонов в биологических системах, химических реакциях и синтезе новых функциональных материалов. Объединение методов DFT и MD позволяет более полно изучить процесс переноса протонов. Например, с помощью DFT можно рассчитать энергетические барьеры и пути реакций для переноса протона, а затем с помощью MD-моделирования наблюдать реальный процесс миграции протона в растворителе. Такой комбинированный подход может дать более точную и полную информацию для глубокого понимания механизма и регулирования процесса переноса протона.

Кристаллографические методы исследования и ядерная магнитно-резонансная спектроскопия (ЯМР) сегодня играют значительную роль в установлении строения исследуемых соединений. Например, методом рентгеновской дифракции была определена кристаллическая структура льда [69,70]. Дифракция нейтронов позволяет непосредственно определять положения протонов в кристаллической решетке [71,72] и поэтому может эффективно применяться в исследовании процессов переноса протонов и реакций изомеризации.

Метод ЯМР в настоящее время широко используется для идентификации новых органических соединений и успешно применяется для исследования процессов переноса протонов. Анализ значений химических сдвигов в спектре ЯМР позволяет сделать выводы о наличии возможных химических взаимодействий

с участием атомов водорода в исследуемом образце химического соединения. Рассмотренные методы анализа при их совместном использовании могут быть мощным инструментом для исследования строения вещества, положения-протонов, их химического окружения и кинетического поведения для более глубокого понимания механизмов и факторов регулирования процессов переноса протона. Изучение механизмов переноса протонов во многих случаях является ключевым моментом, который затрагивает различные области, начиная от микроскопических проявлений до возможных макроскопических приложений.

Сегодня эти исследования расширяют не только знания о механизмах химических реакций, но и служат теоретическим фундаментом для разработки новых источников энергии, биомедицинских технологий и создания «умных» материалов.

1.2 Результаты исследований свойств производных хинолина и бензо[h]хинолина

Гетероциклические соединения имеют широкий спектр применения в области фармацевтики, химии, красителей и материалов. Соединения, содержащие в своей структуре азот- и кислородсодержащие гетероциклические атомы, привлекают пристальное внимание химиков, благодаря своей разнообразной и уникальной биологической активности [73-78].

В настоящее время азотсодержащие гетероциклические соединения широко используются в качестве основных действующих компонентов в фармацевтических препаратах и пестицидах. Многие природные азотсодержащие гетероциклические соединения играют важную физиологическую роль в растениях и животных. Хлорофилл в растениях, гемоглобин в крови животных, алкалоиды, антибиотики и витамины, некоторые аминокислоты и нуклеотидные основания содержат гетероциклические азотсодержащие структурные фрагменты. Гетероциклические соединения, содержащие азот, кислород и серу, также широко используются в производстве разных функциональных материалов, применяемых в электронике, катализе, изготовлении солнечных элементов. Эти органические

вещества легко поддаются структурной модификации, за счет введения в них различных функциональных групп.

Азотсодержащие гетероциклические соединения являются наиболее важным классом органических соединений, которые можно разделить на ароматические и алифатические гетероциклические соединения с различными размерами их колец. Именно шестичленные азотсодержащие гетероциклы являются важной частью современной органической химии, к которой относятся широко известные пиридин, пиразин, пиримидин, пиридазин, хинолин, изохинолин, акридин и другие соединения.

Например, хинолин встречается в природе в каменноугольной смоле, которая была впервые выделена Ф. Рунге в 1834 году. Технический (сырой) хинолин, полученный из каменноугольной смолы, содержит около 4 % мас. изохинолина. Широко известно токсическое действие хинолина, который при кратковременном воздействии может привести к серьезным поражениям человеческого организма [79-81]. При этом хинолин является важным промышленным промежуточным продуктом в синтезе красителей, фармацевтической, металлургической, полимерной и агрохимической сфере производства.

Производные хинолина обладают разнообразной фармакологической активностью, такой как антибактериальная [82-84], противовоспалительная [85], противораковая [86,87], противовирусная [88], противотуберкулезная [89-91], противомаларийная [92,93]

Среди противомаларийных препаратов на основе производных хинолина известны хинин, хлорохин, амодиахин и примахин, а также анти-ВИЧ [94,95] и анти-Альцгеймер препараты [96]. Таким образом, это химическое соединение и его производные занимают важное место в разработке и производстве современных высокоэффективных лекарств (рисунок 2).

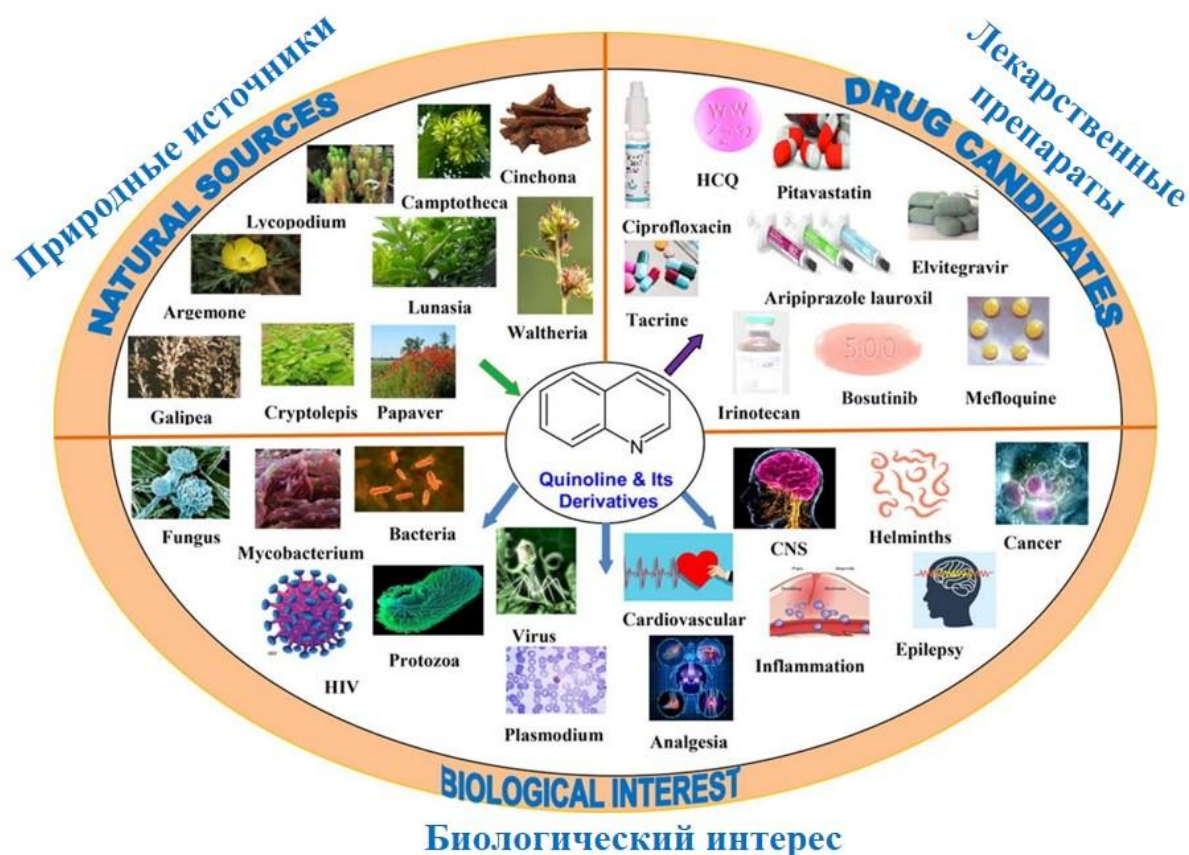


Рисунок 2. Примеры широкого использования хинолина и его производных для получения биологически активных соединений [97]

В последние годы методы квантовой химии широко используются для теоретических исследований хинолинов. Бруверс и др. в 1980 году систематически изучили изомеризацию производных 8-меркаптохинолина в полярных средах с помощью метода CNDO/2, в результате чего были выяснены факторы, влияющие на изменения константы равновесия в процессе изомеризации. Действительно, расчетные и экспериментальные данные подтвердили, что константа равновесия изомеризации 5-меркаптохинолина больше, чем 8-меркаптохинолина [98].

Группа Кошеня в 2008 году [99] построила теоретическую модель для электронных спектров поглощения ряда производных пиразолохинолина (6-F, 6-Br, 6-CN, 7-CF₃, 6-COOEt). Влияние конформаций этих соединений на спектральные свойства было успешно изучено с помощью сочетания полуэмпирических квантово-химических расчетов и МД-моделирования. Кучук в 2011 году [100] исследовал конформационное равновесие и колебательные спектры 2-

хинолинкарбоксальдегида, объединив экспериментальную спектроскопию и теоретические расчеты. Мультиметодный подход позволил раскрыть механизм влияния положения альдегидной группы на колебательные моды молекулы и показать, что 2-хинолинкарбоксальдегид является термодинамически доминирующей структурой [100].

Чсехи и др. в 2013 году провел изучение механизма влияния заместителей на спектральные свойства молекулы 7-гидроксихинолина. Теоретические расчеты показали, что в рассматриваемом случае процесс ESIPT может динамически регулироваться. Исследователи построили кривые потенциальной энергии основного и первого возбужденного состояний на основе расчетов конечных точек координат реакции. По результатам этой работы были сформулированы три ключевых правила для реализации хинолинами функции молекулярного переключения: проведение реорганизации электронной структуры за счет введения определенных заместителей, модуляция поверхности потенциальной энергии с вращательными степенями свободы и использование при рассмотрении механизма переключения неадиабатических скачкообразных каналов [101].

Исследовательская группа Мао в 2014 году успешно разработала двухфотонный флуоресцентный зонд QZn на основе хинолина, который позволяет проводить высокочувствительный динамический мониторинг свободных ионов Zn^{2+} в живых клетках. Эти исследования проводились для изучения связи внутриклеточного гомеостатического дисбаланса Zn^{2+} с патологическим процессом нейродегенеративных заболеваний. Исследователям с помощью расчетов DFT и TD-DFT удалось точно спроектировать и рассчитать структуру молекулярного зонда на основе производных хинолина, обладающих свойствами двухфотонного отклика при возбуждении фемтосекундным лазером на длине волны 820 нм. Эксперименты подтвердили, что QZn является высокоселективным индикатором для определения ионов Zn^{2+} [102]. В 2015 году Чой с соавторами создал водорастворимый флуоресцентный индикатор на основе хинолиновой структуры для высокоселективного обнаружения ионов Zn^{2+} в водной среде. Этот зонд проявлял специфический отклик на присутствие Zn^{2+} в водной буферной

системе, давая сигнал в виде сильной флуоресценции, и обладал пределом обнаружения 4,48 мкМ, который был значительно ниже показателей обнаружения ионов Zn^{2+} в питьевой воде (76 мкМ), установленного всемирной организацией здравоохранения. Результаты DFT расчетов подтвердили предполагаемый комплексообразующий режим работы зонда и механизм его действия [103].

Исследовательская группа Дивакера в том же году осуществила расчеты для изучения физико-химических свойств нового индикатора 8-((4-(метилтио)-2,5-дифенилфуран-3-ил)метоксихинолина. Исследование включало получение оптимальной геометрической конфигурации данного соединения в основном состоянии с регистрацией характеристических полос поглощения в инфракрасной области спектра. Были рассчитаны спектральные характеристики объекта, причем различия между теоретическими значениями и экспериментальными результатами практически отсутствовали. NBO-анализ позволил выявить механизм обеспечения молекулярной стабильности рассматриваемого соединения за счет присутствия эффекта суперсопряжения и наличия синергетического эффекта внутримолекулярного переноса заряда. Координационное строение и колебательные частотные характеристики комплексного соединения с ионами железа для этого лиганда были дополнительно определены с помощью квантово-химических расчетов [104].

Эжу с коллегами в 2016 году использовала подход с использованием смешанного функционала плотности (B3LYP/B3PW91) для оценки электронной структуры молекулярных систем донорно-акцепторного типа на основе 2,4-(4-аминофенил)хинолина, антрахинона, антрацена и фенантрена в связи с наличием у этих соединений нелинейно-оптических свойств. Расчеты с использованием базиса 6-31+G** показали, что вышеуказанные соединения демонстрируют молекулярную гиперполяризуемость и наблюдаемая донорно-акцепторная структура способна эффективно уменьшать энергетическую щель HOMO-LUMO, значительно расширяя потенциал применения рассматриваемых комплексов в оптоэлектронных и фотонных устройствах. При этом для производных фенантрена существует вероятность их использования в качестве органических

сверхпроводящих материалов [105].

Сурешкумара с коллегами в 2018 году изучили конформационные переходы 5,7-дигалогено-8-гидроксихинолина (DBHQ1 и DINQ2), используя экспериментальные данные по спектроскопии и теоретические расчетные подходы. На основе проведенных расчетов с использованием DFT было достигнуто точное совпадение расчетных характеристических пиков поглощения в инфракрасных спектрах с экспериментальными данными. Орбитальный анализ молекул показал, что перенос заряда через систему сопряжения существенно влияет на электронные свойства системы, а карты электростатических потенциалов четко выявляют активные электрофильные и нуклеофильные участки на их поверхности. Исследование объединило методы MD-моделирования и докинга для выяснения молекулярного механизма, посредством которого галогенные заместители регулируют режим связывания лиганда с белковой мишенью. В результате изомер DINQ2 демонстрировал более выгодную конформацию для связывания по сравнению с DBHQ1, которая смогла эффективно блокировать центр каталитической активности дигидрофолат-редуктазы-тимидилат-синтазы *Plasmodium* [106].

В 2018 году научная группа под руководством Хамамы синтезировала новые функциональные соединения на основе хинолина. Соответствующие основания Шиффа, гидразиды и производные гидразина, содержащие хинолиновые звенья, были успешно получены в результате реакций конденсации с несколькими видами ароматических аминов и производных гидразина с использованием 3-замещенных хинолиновых предшественников. На этой основе путем реакции циклизации промежуточного соединения с производными уксусной кислоты был осуществлен синтез 1,3,4-тиадиазолов, тиазолидин-4-онов, 2-тиоимидазолидин-4-онов и производных тиазола. Для оптимизации геометрической конфигурации исследуемых молекул и установления их электронной структуры были проведены квантово-химические расчеты. Оценка биологической активности *in vitro* показала, что производные хинолина проявляют значительное ингибирующее действие против грамположительных и грамотрицательных бактерий, что согласуется с

теоретическими предсказаниями [107].

Исследовательская группа Парка в 2020 году синтезировала новые 6-(тиофен-2-ил)индолизоло[3,2-с]хинолины (IQs) для разработки флуоресцентных зондов. На основании результатов, полученных методом DFT при анализе энергетического состояния молекулярных орбиталей, были направленно синтезированы производные IQs, с метоксикарбонильной группой в C9-положении. Эти соединения продемонстрировали более высокий квантовый выход флуоресценции по сравнению с исходным веществом в растворе и в твердом состоянии. Конфокальная микросъемка показала, что полученный зонд специфически воздействует на субструктуру липидных слоев клеток MCF7, динамические изменения которых тесно связаны с проявлением метаболических аномалий и опухолевым генезом. Разработанная теоретическая модель показала возможность эффективно предсказывать сдвиг в спектрах флуоресценции при взаимодействии зондов с определенной биологической мишенью, открывая возможность дизайна новых маркеров для контроля различных клеточных процессов [108].

Исследовательская группа Лю в 2021 году выяснила различия в механизмах возможных реакционных путей гидрогенизации индола и хинолина на NiMoS-катализаторах с помощью метода DFT. Расчеты показали, что краевые участки Ni-S преимущественно катализируют гидрирование арильных колец азепинов, в то время как краевые участки Ni-Mo отвечают за разрыв связи C-N по механизму элиминирования E2. Данное исследование впервые раскрыло возможность синергизма двойных активных центров катализатора (Ni-S/Ni-Mo), что создало теоретическую основу для целенаправленного дизайна высокоэффективных каталитических систем [109].

В 2021 году Си-Цзя Дин с коллегами на основе DFT расчетов показали распределение зарядов на активном центре Ni-Mo-S различных образцов катализаторов и определили его влияние на эффективность процесса гидрогенизации хинолина. Результаты показали, что недостаток электронов и наличие дополнительных протонов на активном центре катализатора приводит к усилению адсорбции азотсодержащих соединений и ингибированию десорбции

аммиака [110].

В 2022 году Оксана Плекан и др. использовали различные виды фотоэлектронной эмиссионной спектроскопии для определения хинолина, 4-хлорхинолина, 4-аминохинолина, 4-амино-7-хлорхинолина и исследования их электронной структуры. Полное отнесение спектральных особенностей в область валентных электронов было выполнено с помощью метода валентной функции Грина (OVGF), который обеспечивает хорошее описание экспериментально зарегистрированных спектров [111].

В 2022 году Сяоцзюнь Чжао и др. исследовали селективное гидрирование хинолинов на катализаторах, содержащих рутений (Ru). Медленная десорбция водорода и сильная адсорбция продуктов гидрирования на активном центре катализатора негативно влияли на эффективность этого промышленного процесса. Нанокластерные частицы рутениевого катализатора, нанесенного на подложку $Ti_3C_2Ti_x$, позволили решить задачу интенсификации этого процесса. Приготовленные катализаторы RuNCs/ $Ti_3C_2Ti_x$ продемонстрировали отличную каталитическую активность и селективность при гидрировании хинолина, а проведенные теоретические расчеты подтвердили существование процесса переноса заряда между Ru и функциональными группами на поверхности подложки, в результате которого облегчается десорбция продуктов гидрирования, а активный центр катализатора освобождается для нового акта катализа [112].

В 1992 году Марти Л. Мартинес и др. наблюдали ESIPT процесс для 10-HBQ в метилциклогексане при комнатной температуре, с максимальной длиной волны люминесценции у образующегося изомера около 609 нм. Наблюдаемый механизм реакции ESIPT, высокая фотостабильность продуктов и аномально большой Стоксов сдвиг эмиссии делают это вещество перспективным для изготовления радиационно-стойких органических сцинтилляторов [113].

В 1996 году Пи-Тай Чоу и Чинг-Йен Вей синтезировали и исследовали различные 7,8-производные бензохинолина (BQ), чтобы определить их флуоресценцию и кинетику переноса протонов в возбужденном состоянии в воде. Было показано, что резонансный перенос заряда в возбужденном состоянии между

молекулой воды и азотом бензохинолина является движущей силой реакции межмолекулярного переноса протона в возбужденном состоянии [114].

В 2001 году Пи-Тай Чоу и др. исследовали ESIPT в 10-HBQ с помощью комбинации современных методов физико-химического анализа, которые показали, что скорость ESIPT при возбуждении может определяться характером образующейся водородной связи [115].

В 2007 году Zhiqiang Guo и др. синтезировали два комплекса металлов с использованием 10-HBQ (бис-10-HBQ бериллия и бис-10-HBQ цинка), излучающие при возбуждении желто-зеленый и желтый свет в области 492 нм и 512 нм соответственно. При этом люминесценция может возникать под действием донора электронов N,N-диметиланилина (DMA) и описывается уравнением Штерна-Вольмера [116].

В 2011 году Бижан Кумар Пол и Нихил Гучхаит провели расчеты с использованием DFT поверхности потенциальной энергии реакции ESIPT для 10-HBQ. Было показано, что вероятность внутримолекулярного переноса протона в молекуле 10-HBQ, находящейся в основном состоянии, ограничена наличием высокоэнергетического потенциального барьера, а на расчетной поверхности потенциальной энергии для основного состояния не наблюдается наличия энергетического минимума для реализации этого процесса. Переход из состояния S_0 в состояние S_1 при фотовозбуждении способствует снижению потенциального барьера между енольной и кето-формой 10-HBQ, что способствует осуществлению процесса ESIPT [117].

В 2011 году Масахиро Хигаши и др. изучили сверхбыструю реакцию ESIPT для 10-HBQ в циклогексане. Вычисленные временные характеристики ESIPT, а также частоты и времена жизни когерентных колебаний хорошо согласуются с экспериментальными результатами [118].

В 2012 году Ирена Деперасиньска с коллегами исследовали два производных 10-HBQ {1-гидрокси-7-метилбензо[с]акридин (НМВА) и 4-гидроксибензо[с]фенантридин (НВРА)} в n-алкановых матрицах при 5 К. Проведенный анализ спектров поглощения и флуоресценции, позволил утверждать

о возможности внутримолекулярного переноса протонов при таких низких температурах. Дальнейшая функционализация исходной структуры привела к получению соединений с различными фотофизическими свойствами, начиная от интенсивно флуоресцирующих без ESIPT процесса молекул 10-гидрокси-1-азабициклогексана до практически не излучающих структур, в которых ESIPT происходит очень эффективно [119].

В 2012 году Джоанна Пеховски с сотрудниками получили производные 10-НВQ с различной электронной структурой путем введения в положение С10 бензо[h]хинолиновой структуры разных заместителей. Изучение свойств производных с электронодонорными и электроноакцепторными группами вблизи пиридинового кольца позволило выявить закономерности, обеспечивающие синтез соединений с люминесценцией в ближней инфракрасной области и с большими Стоксовыми сдвигами. Для производных 10-гидроксибензо[с]акридина наблюдалась эмиссия при 745 нм, что является одной из самых низких энергий флуоресценции, зарегистрированных для процессов ESIPT, а измерения во временном разрешении показали чрезвычайно быстрый перенос протона с временными константами 0,08-0,45 пс [120].

Шуо Чай и Шу-Лин Конг в 2014 году использовали DFT с преобразованием времени для изучения фото-физических свойств производных 10-НВQ. Возникновение сверхбыстрых реакций ESIPT в соединениях 10-НВQ было продемонстрировано спектральными расчетами и расчетами кривых потенциальной энергии [121].

Х. Марциняк и др. в 2017 году исследовали изомерию структуры в основном состоянии, а также процесс ESIPT для 10-НВQ и его нитропроизводных (7-нитробензо[h]хинолин-10-ола и 7,9-динитробензо[h]хинолин-10-ола) в ацетонитриле с помощью спектроскопии высокого временного разрешения и квантово-химических расчетов. В дополнение к поглощению в диапазоне 360-390 нм енольная форма нитропроизводного продемонстрировала полосу с длинноволновым «красным» смещением около 450 нм. Эксперименты с помповым зондом показали, что для указанных нитрозамещенных производных 10-НВQ

процесс ESIPT происходит с постоянными времени 0,89 пс и 0,68 пс [122].

В 2017 году Хуэйхуэй Ли и др. предложили простой флуоресцентный сенсор для определения фруктозы, основанный на комплексообразовании 10-NBQ, светоизлучающего при 572 нм, с 3-пиридилбороновой кислотой (комплекс с 10-NBQ люминесцирует при 500 нм). Реакция фруктозы с 3-пиридилбороновой кислотой ингибирует комплексообразование 10-NBQ с 3-пиридилбороновой кислотой, что приводит к изменению соотношения интенсивностей двойного излучения. Сенсор способен количественно определять фруктозу в диапазоне концентраций 0,015-2,5 мМ с пределом обнаружения 0,005 мМ. При практическом использовании разработанный сенсор был успешно применен для обнаружения фруктозы в пищевых продуктах и продемонстрировал отличную селективность и высокую устойчивость к воздействию внешних факторов [123].

В 2017 году Уоринтон Чансен и др. структурно модифицировали хинолин, чтобы получить различные производные 10-NBQ. Исследование реакции ESIPT для этих соединений были проведены с помощью DFT и TDDFT. Было показано, что спектры поглощения и люминесценции синтезированных производных 10-NBQ смещены в коротковолновую («синюю») область спектра по сравнению с исходным 10-NBQ, но спектры эмиссии соединений 3,4-дигидроиндено[1,2-*b*]пирролидин-8-ола и 2-(4Н-пиррол-2-ил)фенола с различными донорами протонов и линкерными молекулами продемонстрировали смещение в длинноволновую «красную» область. Из анализа кривых изменения потенциальной энергии вдоль координаты реакции переноса протона стало видно, что процесс осуществляется не в основном, а в возбужденном состоянии. Кинетическое моделирование в реальном времени для возбужденного состояния было использовано для определения механизма реакции и временного описания процесса переноса протона. Было установлено, что процесс ESIPT для большинства рассматриваемых соединений происходит в течение 100 фс, а вероятность осуществления этого процесса коррелирует со величиной потенциального барьера [124].

В 2019 году Юаньюань Хэ и др. использовали DFT и зависящую от времени

теорию функционала плотности (TDDFT) для изучения процесса переноса протона в 10-HBQ и его цианопроизводных (4CN-HBQ, 7CN-HBQ и 7,9CN-HBQ), растворенных в этилацетате. Проведенные исследования и ИК-спектры показали, что внутримолекулярная водородная связь у структур енольного типа в состоянии S_0 ослабляется присутствием цианогруппы в пиридиновом кольце и усиливается ее наличием в фенольном фрагменте. Потенциальные барьеры переноса протона для молекул 10-HBQ и трех рассматриваемых производных в состоянии S_0 составляют 6,83; 7,83; 4,87; и 2,79 ккал/моль соответственно, что указывает на существующее влияние электронных эффектов заместителей на процесс протонного переноса. После перехода в возбужденное состояние S_1 процесс переноса протона в этих четырех соединениях становится безбарьерным. Анализ заряда по Малликену показал, что циановый заместитель, являясь электроноакцепторной группой, может изменять прочность водородной связи, оттягивая электронный заряд от гидроксильного кислорода или соседних атомов азота [125].

В 2020 году Ян Юнган и др. провели теоретическое исследование механизма реакции 10-HBQ с фенилбороновой кислотой для ее обнаружения за счет возникающего флуоресцентного отклика. Из уже рассмотренных работ известно, что для 10-HBQ в возбужденном состоянии S_1 переход енольной формы в кетонную происходит без какого-либо энергетического барьера. Этот переход сопровождается ESIPT в течение 50 фс и флуоресценцией при 615 нм. При этом спектральные пики флуоресценции комплексов 10-HBQ с фенилбороновой кислотой сдвинуты примерно на 25 нм по сравнению с 10-HBQ из-за образования межмолекулярной водородной связи. Эта связь прерывает процесс ESIPT и образование соответствующего производного фенилбороновой кислоты (BQHP). Результаты кинетических исследований показали, что для рассматриваемого процесса доминирующим путем перехода конечного соединения в основное состояние является флуоресценция с длиной волны 565 нм, которая смещена в коротковолновую «синюю» область (рисунок 3) примерно на 50 нм по сравнению с 10-HBQ [126].

В 2021 году Анета Езерска с коллегами использовали методы квантовой химии

для изучения меж- и внутримолекулярных взаимодействий бензо[h]хинолина и 10-HBQ. С помощью DFT методов были разработаны модели реакции в газовой фазе и с использованием толуола и ацетонитрила в качестве растворителей. Для характеристики сил взаимодействия, присутствующих в изученных соединениях, использовались адаптированная к симметрии теория возмущений и квантовая теория атомов в молекулах (QTAIM). Установлено, что явление спонтанного переноса протона не является предпочтительным в основном электронном состоянии и осуществляется в возбужденном электронном состоянии [127].

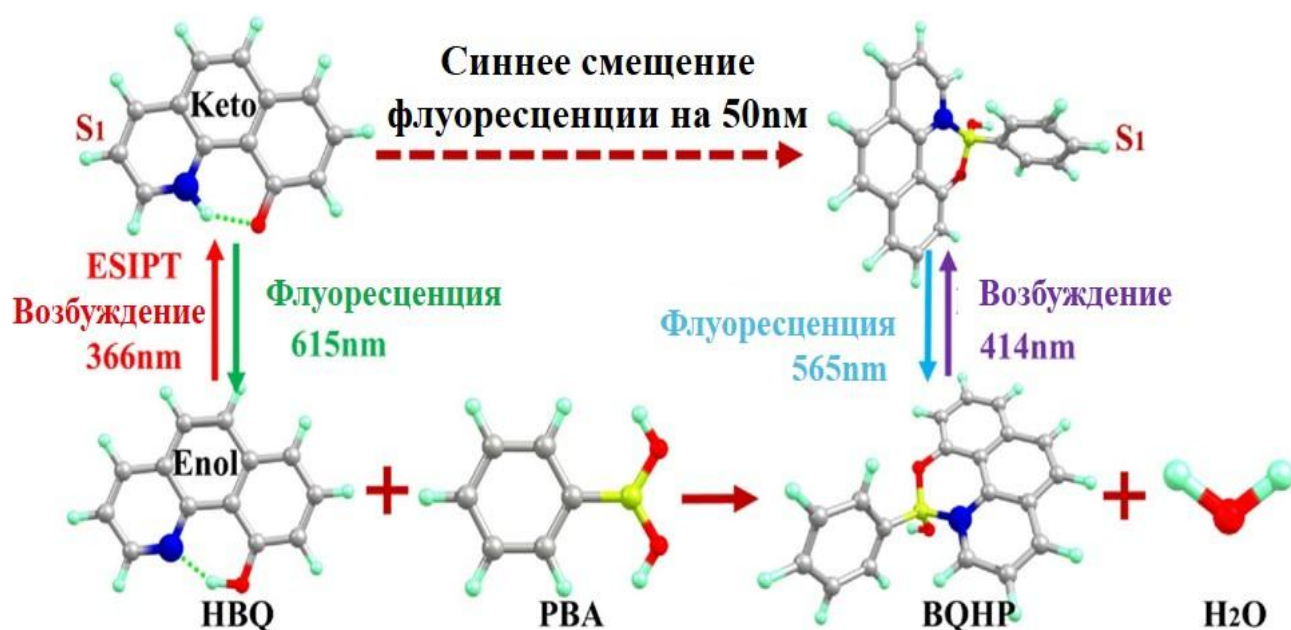


Рисунок 3. Механизм действия детектора (зонда) на основе 10-HBQ для определения фенилбороновой кислоты [126]

Поскольку процессы переноса протона в биологических системах обычно включают несколько подобных трансформаций на меж- или внутримолекулярном уровне, то образующиеся соединения, содержащие водородные связи, привлекают все больше внимания [128,129]. В 2014 году Кью-Ю Чен и др. синтезировали новое соединение 9,10-дигидроксибензо[h]хинолин (9,10-HBQ) [130], которое содержит две внутримолекулярные водородные связи и является производным 10-гидроксибензо[h]хинолина (10-HBQ). В 2017 году Сяоянь с коллегами [131] исследовали механизм ESIPT в 9,10-HBQ на теоретическом уровне с

использованием сочетания гибридного обменно-корреляционного функционала Ли-Янга-Парра с валентно-расщепленным базисом (B3LYP/TZVP) и предложили вариант пошагового возбужденного двойного переноса протона для системы 9,10-НВQ. Показано, что сверхбыстрый процесс ESIPT происходит без потенциальных барьеров в состоянии S_1 , формируя структуру 9,10-НВQ-PT1 с наличием водородных связей ($O_3-H_4...N_5$). Затем второй протон переносится через другую внутримолекулярную водородную связь ($O_1-H_2...O_3$) в состоянии S_1 при наличии умеренного потенциального энергетического барьера ($\sim 7,69$ ккал/моль) с образованием продукта 9,10-НВQ-PT2. После завершения кинетического процесса в возбужденном состоянии молекула возвращается из первого возбужденного состояния в основное. Однако в этом исследовании не представлены подробные теоретические данные о механизме переноса протона, изменении электронной плотности у донора и акцептора протонов для 9,10-НВQ в различных растворителях.

Рассмотренные результаты исследований механизма внутримолекулярного переноса протонов и спектральных свойств в ряду производных хинолина и бензо[h]хинолина, которые могут быть использованы для аналитического обнаружения различных объектов, демонстрируют актуальность продолжения этих работ для определения факторов модулирования их фотофизических и фотохимических характеристик.

1.3 Результаты современных исследований производных урацила и пиримидина

Пиримидин представляет собой органическое соединение в виде шестичленного ароматического кольца с двумя атомами азота в 1,3-положении. Химические свойства пиримидинового кольца аналогичны свойствам пиридина и бензола. Цитозин, урацил и тимин, которые образуют основные нуклеозидные строительные блоки дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) и рибонуклеиновой кислоты (РНК), являются производными пиримидина и присутствуют в живых организмах [132].

Пиримидиновые гетероциклические соединения обладают широким спектром биологической активности, включая противораковую, антиоксидантную, противовирусную, противогрибковую, противосудорожную, антидепрессивную и антибактериальную [133-138]. Например, препарат розувастатин применяется для профилактики сердечно-сосудистых заболеваний, фторпиримидин и фторпиримидин используются в качестве бактерицидов, миноксидил широко применяется для лечения сердечно-сосудистых заболеваний. Препараты AZT [139] и ставудин являются наиболее широко используемыми лекарствами против СПИДа [140, 141], а ламивудин применяется для лечения гепатита В.

Известен противомикробный препарат метотрексат [142], а этанерцепт эффективен при лечении малярии [143]. Из природных *Streptomyces* было выделено несколько пиримидинсодержащих антибиотиков с мощными противоопухолевым действием, например блеомицин. Витамин В1 (тиамин) [144] является пиримидиновым производным природного происхождения, присутствующим в повседневной жизни каждого человека, а агрохимический препарат бензосульфурон - мощным регулятором роста растений и высокоэффективным гербицидом [145-151].

В 2009 году К.Г. Нинги др. измерили распределение валентного орбитального момента пиримидина при различных энергиях удара и сравнили их с теоретическими расчетными значениями (DFT-B3LYP и OVGF) [152]. В 2011 году Антонио Сальгадой др. синтезировали новый тип производного [1,2,4]-триазоло[1,5-а]пиримидина путем окислительной циклизации N-бензилметил-N'-пиримидин-2-ил мочевины. Под воздействием микроволнового облучения 6-бром-[1,2,4]-триазоло[4,3-а]пиримидин неожиданно прореагировал с алифатическими аминами, образовав 5-аминосоединения. Рассчитанные методом DFT химические сдвиги ^1H , ^{13}C и ^{15}N в ЯМР-спектрах хорошо согласуются с полученными экспериментальными значениями [153].

В 2013 году Джин Ванг с коллегами синтезировали серию производных 4-монозамещенных пиримидиновых соединений. Для синтезированных веществ были проведены исследования методами УФ- и флуоресцентной спектроскопии,

циклической вольтамперометрии и DFT-расчеты, в ходе которых было обнаружено, что они демонстрируют высокий квантовый выход (~0,53-0,93) и яркую флуоресценцию в «синей» области спектра. Сравнительный анализ показал, что они лучше подходят для формирования электронных инжекционных и транспортных слоев в современных органических оптоэлектронных устройствах, чем используемый сегодня 4,4'-бис(9H-карбазол-9-ил)бифенил [154].

В 2015 году Кристоф Чемпион с коллегами исследовали индуцированную электронами и протонами ионизацию изолированных молекул пиримидина на основе предложенной квантовомеханической модели. Энергии соударений варьировались от порога ионизации мишени примерно до 1 кэВ для электронов и от 10 кэВ до 10 МэВ для протонов. Полученные теоретические результаты хорошо согласовывались с данными экспериментального исследования [155].

Рюма Сато и др. в 2018 году исследовали роль светоиндуцированного переноса электронов в восстановлении ДНК ферментом фотолиазой CPD из *Anacystis nidulans*. Используя обобщенный метод Малликена-Хуша и метод мостиковых функций Грина, были получены расчетные данные, хорошо согласующиеся с экспериментальными значениями. Кроме того, было проведено МД-моделирование процесса и молекулярно-орбитальные расчеты для установления механизма туннелирования электронов. Результаты показали, что этот путь переноса электронов через аминокислотный остаток Asn349 является одним из основных, включая фрагменты аденин/Asn349, аденин/Glu283/Asn349/Met353, Met353/Asn349 и Asn349 (Asn – аспарагиновая, Glu – глутаминовая, Met – метиониновая кислоты) [156].

В том же году Нидхи Синх и др. сообщили о расчете сечения упругого рассеяния и полного рассеяния электронов и позитронов на молекулах пиримидина с использованием модели сферического комплексного оптического потенциала (SCOP), охватывающей диапазон энергий от 10 эВ до 5 кэВ [157].

В 2019 году Чжао Ли и др. впервые использовали молекулу 2,4-диаминопиримидина (DAP) в сочетании с мочевиной для получения, легированного азотистого графена (GCN). Исследования показали, что

легированный образец CN-DAP36 имеет более узкую запрещенную зону, низкую интенсивность фотолюминесценции и более длительное время жизни носителей заряда, чем исходный материал [158].

В 2019 году Матиас Видал и др. синтезировали 2,6-диарил-4-ферроценил-винилпиримидины и исследовали их спектральные характеристики в двадцати семи растворителях с различной полярностью. Многопараметрический анализ полученных экспериментальных результатов показал, что кислотность и поляризуемость растворителя обуславливают их влияние на внутримолекулярный перенос заряда с ферроценового фрагмента на пиримидиновый фрагмент, что было подтверждено теоретическими расчетами [159].

Асмаа М. Фахим и др. в 2020 году получили новые гетероциклические соединения, включающие пиримидиновый фрагмент, некоторые из которых продемонстрировали высокую антимикробную активность. Для наиболее активного соединения 4-(5-амино-7-(4-бромфенил)пиразоло[1,5-а]пиримидин-6-карбонил)бензойной кислоты были проведены исследования молекулярного докинга с целью оценки его потенциального взаимодействия с *Escherichia coli*, *Streptococcus pneumoniae*, *Aspergillus flavus* и *Aspergillus terreus*. Для изучения равновесных геометрий этих соединений, определения значений энергии НОМО и LUMO, величин атомных зарядов по Малликену были проведены расчеты с применением DFT/B3LYP/6-31G (d) и HF/6-31G (d) [160].

В 2021 году Андреас Ханс и др. указали, что основной причиной повреждений, вызванных высокоэнергетическим излучением, является многократная ионизация биомолекул, которая может привести к их непоправимому разрушению. Однако в водной среде облученные молекулы могут избегать фрагментации с помощью механизмов рассеивания заряда и энергии [161]. В 2021 году Б.С. Хаус и др. сообщили о синтезе 2-бензилтиопиримидина (ВТР) из 2-меркаптопиримидина (МР) в качестве прекурсора. Полученное соединение было применено в качестве ингибитора для подавления коррозии углеродистых сталей. Электрохимические измерения показали, что МР и ВТР демонстрируют эффективность ингибирования коррозии сталей до 99,82 % [162].

В 2022 году Име Бэсси Обот и др. с помощью методов DFT и MD моделирования показали, что уровни энергии НОМО молекул производных пиримидина (-7,63 ~ -5,55 эВ) значительно выше уровня Ферми железной подложки (-13,16 эВ). Результаты MD-моделирования показали, что энергия связи молекул пиримидина и его производных с поверхностью железа достаточно велика и составляет от 60,67 до 99,28 ккал/моль [163].

В 2023 году В.Л. Сюй и др. обнаружили, что низкоуглеродистая сталь подвергается сильной коррозии в кислой среде при травлении, закислении нефтяных скважин и в других промышленных процессах. Авторы работы синтезировали 2-бензилтио-6-метилпиримидин-4(3H)-он (ВМРО) и 4-бензилокси-2-бензилтио-6-метилпиримидиний (ВВМР), используя их в качестве экологически безопасных ингибиторов кислотной коррозии низкоуглеродистой стали. Экспериментальные исследования показали, что ВМРО и ВВМР демонстрируют высокую эффективность ингибирования коррозионных процессов (99,28 % и 99,69 % соответственно) за счет образования гидрофобной пленки на поверхности стали, что обеспечивает лучшую защиту от коррозии [164].

В 2023 году Ая И. Хассабалла с коллегами синтезировали комплексы с пиримидиновыми лигандами $[M(L)_2(H_2O)_2]Cl_2$ {где M = Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II), Cu(II)}. Лиганды и синтезированные металлокомплексы были протестированы на антимикробную активность и показали хорошее антимикробное действие против грамотрицательных (*Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae* и *Pseudomonas aeruginosa*) и грамположительных (*Staphylococcus aureus* и *Streptococcus aureus*) микроорганизмов, а также грибковых патогенов (*Candida albicans* и *Aspergillus niger*). В ходе проведенных исследований было отмечено, что все комплексные соединения металлов показали более высокую биологическую активность, чем свободные пиримидиновые лиганды (L), что подтвердило перспективы их использования в качестве эффективных антимикробных агентов.

Цитотоксическое действие исследуемых соединений было оценено на клетках печени и рака молочной железы человека. Все протестированные соединения показали потенциальную противораковую активность, а их комплексы с Cd(II)

показали более высокие результаты по сравнению с другими исследованными образцами [165].

Известно, что нуклеиновые кислоты можно разделить на дезоксирибонуклеиновые (ДНК) и рибонуклеиновые кислоты (РНК). Одним из четырех азотистых оснований, входящих в состав РНК, является урацил. Он образует комплементарную пару с тиминном (5-метилурацил), который может быть получен при метилировании урацила. Эти соединения играют важную роль в фармацевтике, биологии, медицине и оказывают важное влияние на все жизненные процессы [166]. Как уникальное основание, урацил привлекает большое внимание многих экспериментальных и теоретических исследователей с 1960-х годов.

Мартенсон и Липсиц [167] в 1996 году получили производные 5-урацила, которые проявили специфический антиметаболический эффект и могут быть рекомендованы для использования в качестве противоопухолевых препаратов в терапии некоторых форм рака [168,169].

Несмотря на то, что проведено большое количество исследований в области получения и изучения биологической активности урацила [170–175], систематических данных о свойствах и реакционной способности 5-хлорурацила (5-CIU) в научной литературе очень мало. Комплексы 5-CIU с ионами 3d-металлов были охарактеризованы Удай П. Сингх с коллегами в 1988 году с помощью элементного анализа, различных спектроскопических методов и измерений магнитной восприимчивости. Спектроскопические исследования показали, что 5-CIU ведет себя как бидентатный лиганд, координированный через карбонильный кислород и азот с катионами Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II) [176].

О флуоресценции изомеров 5-CIU при комнатной температуре в водных растворах с различным рН сообщили А. Сувайян и др. в 1995 году. Было обнаружено, что спектр флуоресценции меняется при изменении длины волны возбуждающего излучения. Показано, что в спектр поглощения 5-CIU в зависимости от условий могут вносить вклад все его кето-енольные изомеры [177].

В 1999 году Тянь С.Х. и др. исследовали с использованием DFT восемь изомеров урацила, изучая их энергетические характеристики и относительную

стабильность [178].

В 2001 году Т. Зоммерфельд показал, что присоединение диссоциативных электронов к 5-ClU не может происходить напрямую [179], а внутримолекулярный перенос электронов на дипольно-связанные и валентные орбитали урацила и 5-ClU был изучен теми же авторами в 2004 году [180].

В 2004 году Стефан Денифл с коллегами изучили присоединение электронов к 6-ClU и 5-ClU. При низкоэнергетических ударах электронов по изомерам этих соединений были получены разнообразные отрицательно заряженные фрагменты, которые были исследованы [181].

Сяогуан Бао и др. в 2006 и 2012 годах исследовали свойства урацила в условиях водной сольватации и установили влияние молекул воды на стабильность и потенциал сродства к электрону анион-радикалов урацила. Было показано, что водородная связь в условиях микрорастворов оказывает сильное влияние на величину энергии возбуждения урацила, а прочность водородной связи сильно зависит от локализации молекул воды [182-184].

В 2011 году Альберт Де Фуско и др. использовали квантово-химические методы для расчета электронных спектров молекул урацила в присутствии различных растворителей. Было показано, что перенос электрона $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ в результате фотовозбуждения происходит в основном за счет взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества [185].

Фотоэлектронные спектры анионов 5-галогенурацилов были изучены Дуней Радишич и др. в 2011 году. Полученные данные хорошо согласуются с ранее опубликованными теоретическими расчетами и экспериментальными данными [186].

В 2013 году С. Ортис с коллегами провел расчеты с использованием теории функционала плотности (DFT) для установления спектральных характеристик молекулы урацила и 5-хлорурацила в ИК-диапазоне [187].

Резонансные спектры комбинационного рассеяния 5-галогенированного урацила были смоделированы Шуай Сун и Алексом Брауном в 2015 году с использованием кинетической теории переходов Герцберга-Теллера.

Рассчитанные спектры комбинационного рассеяния показали хорошее согласие с экспериментальными данными в отношении положений и интенсивностей спектральных пиков [188].

В 2018 году Севим и Танил Акюз изучили адсорбцию 5-CIU на природном монтмориллоните из Анатолии с помощью инфракрасной и рамановской спектроскопии. Сравнение колебательных спектров адсорбированного 5-CIU с колебательными спектрами свободных молекул позволило получить данные о природе и характеристиках образующихся комплексов [189].

В 2020 году Э. Акалин и др. рассчитали структуры 5-CIU и его наиболее стабильного димера на уровнях B3LYP / 6-31++G(d,p) и wb97xd/6-31++G(d). Данные рамановской и инфракрасной спектроскопии в сочетании с квантово-химическими расчетами позволили провести полный структурный анализ молекулы 5-CIU. Было показано, что молекула 5-CIU может связываться с активными центрами ДНК за счет образования водородных связей с энергией связи -5,3 ккал/моль [190].

В 2022 году Дж. С. Сингх и др. провели DFT-расчеты для 5-CIU и проанализировали все основные колебательные моды в комбинационном и ИК-спектрах 5-CIU. Была проанализирована взаимосвязь процесса переноса заряда в гетероциклических молекулах лекарств с их большей биологической активностью [191].

Проведенный анализ литературных данных показывает, что производные урацила, включая 5-CIU, играют значительную роль в биологически важных процессах, могут являться действующим началом большого количества современных фармацевтических препаратов, проявляют уникальные физико-химические свойства, которые открывают возможности их применения в биологии и медицине. Именно поэтому детальное исследование их структурных особенностей и физико-химических свойств, в том числе методами квантово-химического моделирования, является актуальной задачей.

Глава 2. Исследование влияния строения производных 10-НВQ на их спектральные характеристики и разработка молекулярного флуоресцентного зонда для обнаружения анионов фтора

Фтор играет важную роль в области биологических наук и медицины. Это микроэлемент, необходимый организму человека. Умеренное потребление фтора благотворно влияет на здоровье зубов и костей [192,193]. Чрезмерное или недостаточное потребление фтора может иметь неблагоприятные последствия для организма, такие как отравление фтором, тяжелая форма флюороза зубов, мочекаменная болезнь и опухоли [194]. Необоснованный сброс фторидных сточных вод в промышленности может привести к загрязнению воды и почвы, повлиять на экологическое равновесие и угрожать здоровью человека. Поэтому обнаружение и контроль ионов фтора в различных объектах имеет важное значение. В последние годы ученые уделяют большое внимание и проводят исследования в области разработки высокочувствительных и высокоселективных датчиков и устройств аналитического контроля фторидов [195-199].

Процессы переноса протонов в возбужденном состоянии привлекают широкое внимание, благодаря их высокому потенциалу применения в оптоэлектронных материалах, флоростабилизаторах и флуоресцентных зондах [200-203]. Реакции переноса протонов в возбужденном состоянии включают перенос ионов водорода или атомов водорода через существующие водородные связи в основном состоянии с образованием другого таутомера в возбужденном состоянии. Перераспределение электронной плотности между донором и акцептором протонов обеспечивает движущую силу для переноса протонов в возбужденном состоянии [204,205]. Большой Стоксов сдвиг, наблюдаемый при переносе протонов в возбужденном состоянии, может быть использован для увеличения чувствительности и селективности флуоресцентных измерений [206-211]. Поэтому процессы переноса протонов в возбужденном состоянии в химических и биологических системах привлекают все большее внимание ученых экспериментаторов и теоретиков, расширяя потенциал своего практического применения. Однако разработка

аналитических люминесцентных датчиков для ближней инфракрасной области, основанных на реализации этого эффекта, представляют собой сложную задачу. Среди молекул, участвующих в переносе протонов в возбужденном состоянии, 10-гидроксибензо[h]хинолин (10-НВQ на рисунке 4) обладает уникальными спектральными свойствами. Структура молекулы 10-НВQ включает в себя кольцо-донор протонов (содержащее гидроксильную группу на рисунке 4), среднее кольцо и кольцо-акцептор протонов (пиридиновое кольцо на рисунке 4). Молекула именно этого химического соединения способна участвовать в процессе внутримолекулярного переноса протонов в возбужденном состоянии и широко используется в различных флуоресцентных сенсорах и устройствах [212,213]. Известно, что в основном состоянии молекулы 10-НВQ существует только в енольной форме. После возбуждения светом и перехода молекулы в возбужденное состояние протон переносится по внутримолекулярной водородной связи O—H...N с образованием кето-формы, в результате чего наблюдается флуоресценция в оранжево-красной области спектра [214,215].

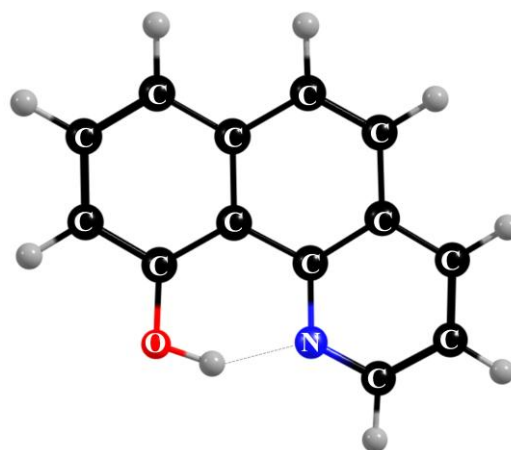


Рисунок 4. Структура основного состояния молекулы 10-НВQ

Фтор является самым электроотрицательным элементом и, следовательно, самым сильным акцептором протонов. Он может легко образовывать водородные связи с N-H и O-H группами, присутствующими в составе вещества детектора, тем самым влияя на характеристики флуоресцентного излучения [216,217]. Молекула 10-НВQ имеет возможности для образования этих видов связи, поэтому может

быть использована для селективного обнаружения анионов фтора с высокой чувствительностью. Наличие анионов фтора в анализируемой системе неизбежно изменяет бинарное равновесие в соотношении енольной и кето-формы для 10-НВQ [218].

Группа Даниэля Грико изучила влияние различных заместителей на перенос протонов в возбужденном состоянии в 10-НВQ и показала, что молекулы-зонды с излучением в ближнем инфракрасном диапазоне и большим Стоксовым сдвигом можно получить путем введения электронодонорных и электроноакцепторных групп в протоноакцепторное кольцо 10-НВQ [219]. С. Христова с коллегами изучили эффект введения электроноакцепторной группы (-NO₂) в п-положение к гидроксильной группе в протонодонорном кольце на процесс переноса протонов с помощью экспериментов в сочетании с теоретическими расчетами. Было показано, что поверхность потенциальной энергии изменяется с одиночной ямы на двойную яму в процессе переноса протонов [220].

Чен с коллегами ввели электронодонорные и электроноакцепторные группы в протонодонорное кольцо, чтобы увеличить π -сопряжение и изменить фотофизические свойства 10-НВQ. В результате удалось добиться спектрального сдвига с 600 нм до 655 нм. Они указали, что появление электронодонорных и электроноакцепторных групп в исследуемой молекуле 10-НВQ могут привести к серьезному изменению характеристик люминесцентного излучения [221]. Сюэ-фан Юй и др. дополнительно изучили фотофизические свойства и механизм переноса протонов для молекулы 10-НВQ, имеющей электронодонорные (-NH₂, -CH₃, -C(CH₃)₃) и электроноакцепторные (-NO₂, -CN, -F, -Cl, -CF₃) заместители в п-положении к гидроксильной группе в протонодонорном кольце. Результаты исследований показали, что 7NH₂-НВQ является отличным сенсором для высокочувствительного и селективного определения анионов F⁻ в различных объектах с использованием люминесцентного излучения в ближней инфракрасной области спектра [222,223].

Таким образом, введение электронодонорных и электроноакцепторных групп в протоноакцепторное кольцо молекулы 10-НВQ позволяет получить вещества с

излучением в ближнем инфракрасном диапазоне и большим Стоксовым сдвигом. Введение аминогруппы $-NH_2$ в протонодонорное кольцо молекулы 10-NBQ позволяет получить очень чувствительный датчик для обнаружения аниона фтора за счет люминесценции в ближней инфракрасной области спектра. Однако вышеуказанные свойства являются результатом исследований по отдельному введению электронодонорных и электроноакцепторных групп в протонодонорное и протоноакцепторное кольцо молекулы 10-NBQ. Влияние одновременного введения различных заместителей в протонодонорное и протоноакцепторное кольцо производных 10-NBQ на их спектральные свойства остался не изученным. При таком модифицировании должны одновременно проявляться эффекты, обнаруженные в экспериментах с отдельным замещением, тем самым улучшая характеристики люминесцентных сенсоров для аналитических исследований в ближнем инфракрасном диапазоне спектра. Исходя из этого положения, в настоящей работе были выполнены теоретические расчеты и осуществлен направленный дизайн производных 10-NBQ для разработки высокоэффективного молекулярного зонда с целью аналитического определения анионов (F^-) в присутствии анионов Cl^- , Br^- . Результат этих исследований имеет теоретическое и практическое значение для дальнейшего проектирования, разработки и возможного применения флуоресцентных зондов на основе молекул 10-NBQ.

2.1 Методика и особенности проведения теоретических расчетов

В представленном исследовании расчеты были выполнены с использованием методов DFT и TD-DFT в программном пакете Gaussian 09 [224-226]. Надежность комбинации гибридного метода теории функционала плотности с базисным набором B3LYP/6-31G(d) была тщательно проверена с использованием результатов опубликованных исследований других авторов [219-223]. Поэтому этот вычислительный подход был принят для решения поставленных задач. Чтобы гарантировать надежность результатов вычислений, была дополнительно проведена перекрестная проверка, которая систематически оценивала надежность используемой теоретической модели, сравнивая влияние расширения базисного

набора (с добавлением диффузных функций) на геометрические конфигурации и электронные свойства. Расчетный процесс включал:

- геометрическую оптимизацию всех степеней свободы для основного состояния (S_0) 10-HBQ и его производных, со стабильными конфигурациями, определенными с использованием функционала B3LYP;
- использование оптимизированных структур S_0 в качестве начальных входных данных для расчета равновесной геометрии возбужденного состояния (S_1) с помощью метода TD-DFT в сочетании с тем же функционалом;
- расчет электронных спектров поглощения на основе оптимизированных структур основного состояния;
- для трехмерной визуализации оптимизированных молекулярных структур использовали программу ChemCraft, поскольку это программное обеспечение генерирует изображения молекулярных структур на основе считывания координат атомов, полученных в результате квантово-химических расчетов [227].

Исследование спектральных характеристик органических гетероциклических соединений являются одним из инструментов изучения их физико-химических свойств. Явление фотохромизма у некоторых органических соединений может быть объектом для исследования и понимания механизма обратимого изменения спектральных характеристик изучаемых химических соединений под действием света.

Среди фотохромных азотсодержащих гетероциклических соединений 1,1'-азо-бис-1,2,3-триазол (БАТ) является типичным примером, когда вещество меняет свой цвет с бледно-желтого на синий под действием света. Считается, что такое его поведение обусловлено цис-транс-изомеризацией двойной связи $N=N$, однако точный механизм этого фотохимического превращения в настоящее время остается неясным. При этом БАТ является очень удобным объектом для исследования его спектральных характеристик как экспериментальными методами физико-химического анализа, так и методами квантово-химического моделирования. Это положение позволяет использовать сравнительный анализ экспериментальных и

расчетных результатов для определения оптимальной стратегии проведения квантово-химических вычислений.

Точное описание фотохимических реакций чрезвычайно сложно, поскольку молекулы часто проходят через области электронного вырождения или почти вырождения во время реакции. В этих точках электронная структура системы демонстрирует характеристики многореферентного (многоотссылочного) состояния, что делает традиционные методы расчета однореферентного состояния (такие как теория функционала плотности DFT и ее зависящая от времени форма TD-DFT) неэффективными. Для решения этой задачи в данном исследовании применялась высокоуровневая вычислительная стратегия, использующая многореферентный метод CASSCF для геометрической оптимизации основного состояния и стабильных конфигураций возбужденного состояния.

Так, результаты проведенных расчетов показали, что энергетически транс-БАТ примерно на 8,9 ккал/моль стабильнее цис-БАТ. Его максимальное поглощение соответствует переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ (240 нм) из состояния S_0 в S_2 , что указывает на возможность ультрафиолетового света легко индуцировать его фотохромизм. В результате путь исследуемых превращений можно представить следующим образом: S_0 -БАТ (транс) \rightarrow FC-БАТ (транс)* $\rightarrow S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow S_1/S_0$ -CI \rightarrow S_0 -БАТ (цис). После возбуждения в состоянии S_2 молекула структурно релаксирует, претерпевает внутреннюю конверсию в состояние S_1 , а затем возвращается в основное состояние посредством безызлучательного перехода, завершая тем самым изомеризацию.

В результате проведенных исследований с участием БАТ нами была разработана стратегия дальнейших расчетов методами квантово-химического моделирования спектральных характеристик производных бензо[h]хинолина и 5-хлорурацила. Эта стратегия позволяет реализовать возможность получения максимально полного и близкого к результатам реального эксперимента описания фотохимических процессов с учетом возможных ограничений используемых алгоритмов расчета.

2.2 Результаты исследования влияния строения производных 10-НВQ на их спектральные характеристики и их обсуждение

2.2.1 Результаты расчетов геометрии состояний S_0 и S_1 производных 10-НВQ

В основу исследуемых производных 10-НВQ мы положили идею дизайна молекулярных структур, полученных за счет введения как электронодонорных, так и электроноакцепторных заместителей в протонодонорное и протонакцепторное кольца исходного соединения. Из результатов исследования Сюэ-фэн Юй и др. [222] известно, что 7NH₂-НВQ является отличным флуоресцентным сенсором для ближней ИК-области спектра (БИК-область). Его молекулярная структура показана на рисунке 5. Соединение 7NH₂-НВQ получается в результате замены атома водорода в седьмом положении протонодонорного кольца молекулы 10-НВQ, на аминогруппу -NH₂. и является отличным базовым материалом в дальнейшем совершенствовании сенсоров для обнаружения анионов фтора. Для решения этой задачи необходимо было определить возможное влияние различных заместителей, вводимых в состав молекулы 7NH₂-НВQ на их спектральные характеристики.

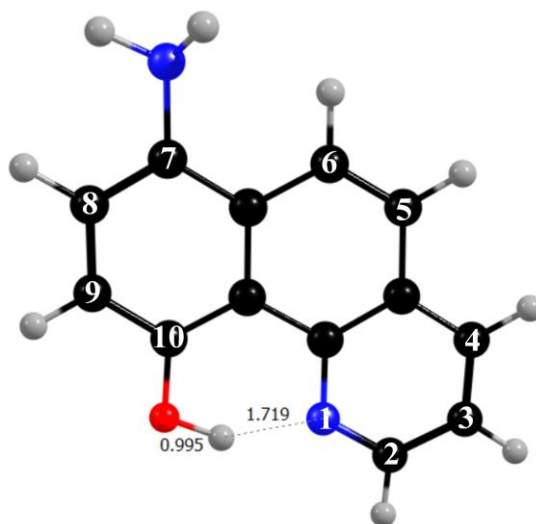


Рисунок 5. Молекулярная структура 7NH₂-НВQ в основном состоянии, длины связи приведены в (Å). Красным цветом указаны атомы кислорода, синим – азота, черным – углерода, серым - водорода.

Из рисунка 5 видим, что три атома водорода, связанных с атомами углерода 2, 3 и 4 протонакцепторного кольца могут быть заменены электронодонорными или

электроакцепторными группами. Если замещение происходит на 2-м атоме углерода, то сильная электроноакцепторная группа неизбежно повлияет на гидроксильный водород и фторид-ионы, которые будут обнаружены, поэтому эта позиция не является оптимальным местом замещения. Если замещение происходит у 3-го атома углерода, то электроноакцепторный заместитель будет уменьшать электронный заряд на атоме азота пиридинового кольца, поэтому это замещение не будет давать необходимого результата. Замещение на атоме углерода в позиции 4, согласно опубликованным данным [219] должно приводить к ожидаемым изменениям спектральных характеристик, поэтому для дальнейших исследований была выбрана структура 7NH₂-HBQ с замещением по 4-му атому углерода.

Чтобы объяснить различия в фотохимических свойствах производных молекул 7NH₂-HBQ с введенными в пиридиновое кольцо заместителями, мы первоначально рассмотрели введение сильного донора (-NH₂) и сильного акцептора (-NO₂) электронов вместо водорода в 4 позицию протонакцепторного кольца. В результате были получены два соединения: 4NH₂-7NH₂-HBQ и 4NO₂-7NH₂-HBQ. Расчет на уровне B3LYP/6-31G(d) показал распределение полной электронной плотности молекул, визуализированное на основе молекулярного электростатического потенциала (рисунок 6).

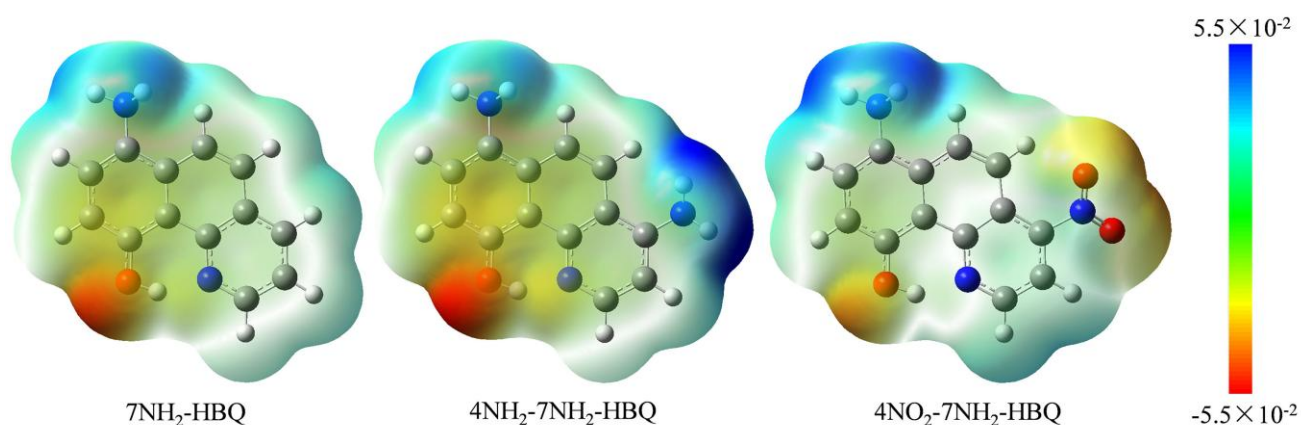


Рисунок 6. Поверхность общей электронной плотности, построенная по расчетам молекулярного электростатического потенциала для молекул 7NH₂-HBQ, 4NH₂-7NH₂-HBQ и 4NO₂-7NH₂-HBQ

Как видно на рисунке 6, молекула 4NH₂-7NH₂-HBQ по сравнению с 7NH₂-HBQ

имеет увеличенную общую электронную плотность, особенно заметно увеличение плотности на атоме кислорода гидроксильной группы. Однако это увеличение электронной плотности на кислороде гидроксильной группы затрудняет освобождение протона, что мешает переносу протона и осуществлению таутомеризации между енольной и кето-формами. Молекула $4\text{NO}_2\text{-}7\text{NH}_2\text{-HBQ}$ имеет уменьшенную общую электронную плотность по сравнению с $7\text{NH}_2\text{-HBQ}$, особенно на атоме кислорода гидроксильной группы. Это уменьшение электронной плотности облегчает миграцию протона, что способствует более легкой таутомеризации между енольной и кето-формами. На рисунке 7 приведены рассчитанные для газовой фазы спектры поглощения 10-HBQ , $7\text{NH}_2\text{-HBQ}$, $4\text{NH}_2\text{-}7\text{NH}_2\text{-HBQ}$ и $4\text{NO}_2\text{-}7\text{NH}_2\text{-HBQ}$ в приближении (TD)-B3LYP/6-31G(d).

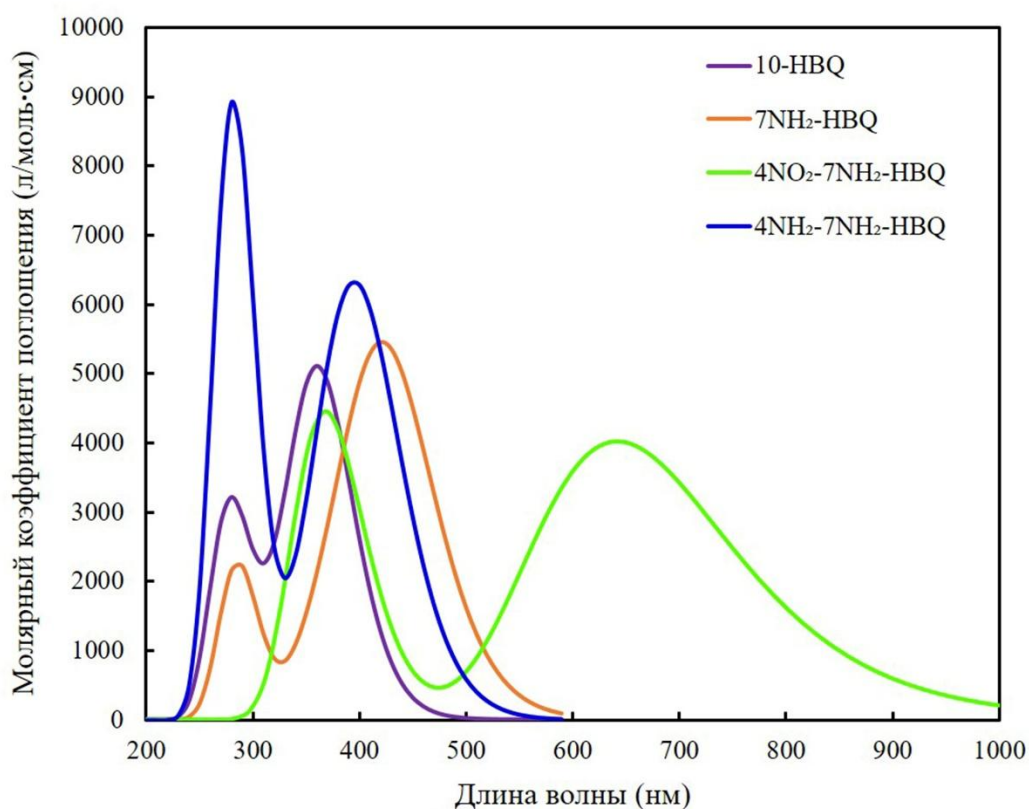


Рисунок 7. Спектры поглощения 10-HBQ и его производных, рассчитанные для газофазных условий в приближении (TD)-B3LYP/6-31G(d)

Из рисунка 7 видно, что поглощение молекулы $4\text{NH}_2\text{-}7\text{NH}_2\text{-HBQ}$ сдвинуто в коротковолновую «синюю» область спектра по сравнению с $7\text{NH}_2\text{-HBQ}$, в то время как спектр поглощения $4\text{NO}_2\text{-}7\text{NH}_2\text{-HBQ}$ демонстрирует значительный

длинноволновый сдвиг. Таким образом, производные, полученные заменой атома водорода в позиции С4 протоноакцепторного кольца на электроноакцепторные группы, могут быть использованы для конструирования перспективных флуоресцентных молекулярных зондов с целью проведения аналитических исследований в ближней ИК-области. На этом основании нами, кроме 4NO₂-7NH₂-HBQ, были рассмотрены другие соединения, полученные за счет введения электроноакцепторных заместителей (-CN, -F, -Cl, -CF₃) в структуру исходного 7NH₂-HBQ. Эти соединения получили обозначения: 4CN-7NH₂-HBQ, 4F-7NH₂-HBQ, 4Cl-7NH₂-HBQ, 4CF₃-7NH₂-HBQ.

На рисунке 8 представлены полностью оптимизированные геометрические структуры молекул пяти производных 7NH₂-HBQ в основном состоянии, рассчитанные в приближении B3LYP/6-31G(d) в газовой фазе.

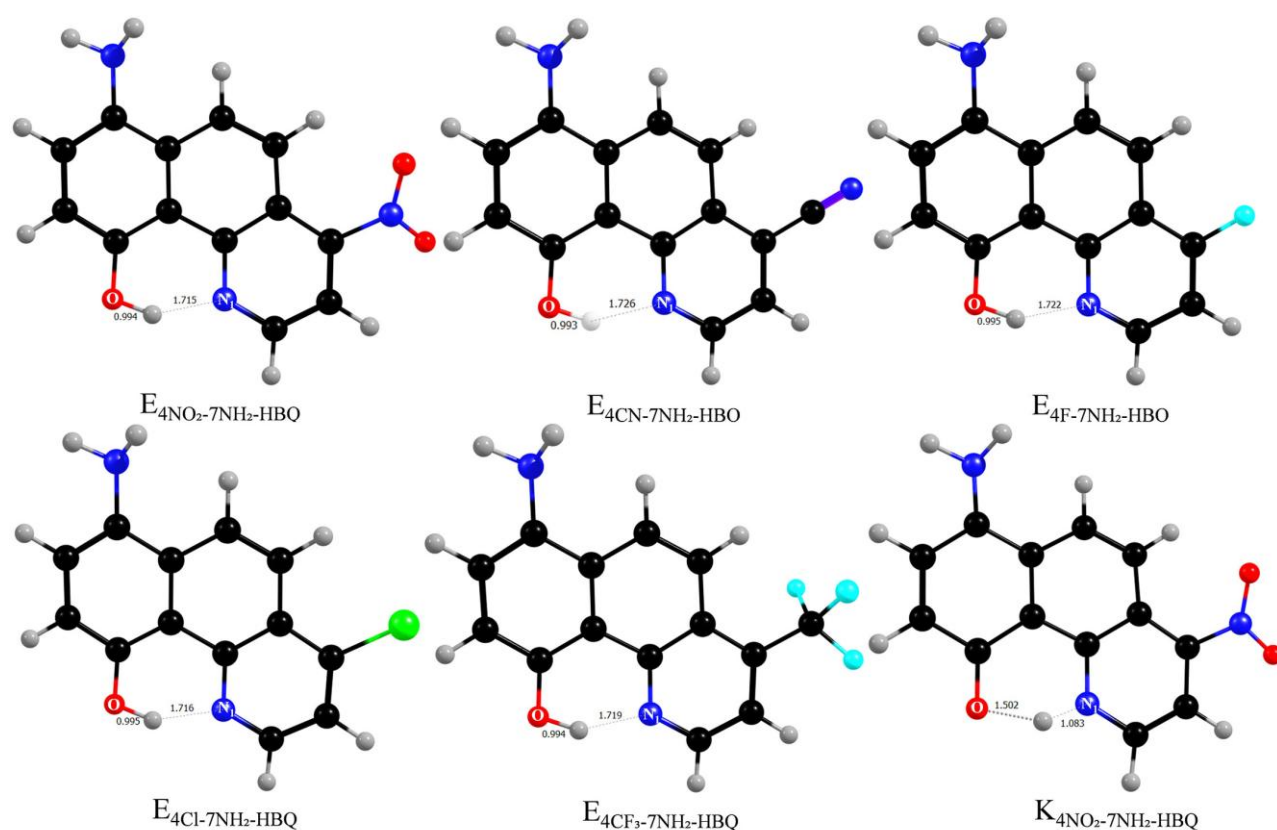


Рисунок 8. Оптимизированная геометрии состояния S₀ производных 10-HBQ в приближении B3LYP/6-31G(d). E – енольная форма, К – кетонная форма. Длины связей указаны в (Å). Красным цветом обозначены атомы кислорода, синим – азота, черным – углерода, серым – водорода, зеленым – хлора, бирюзовым - фтора

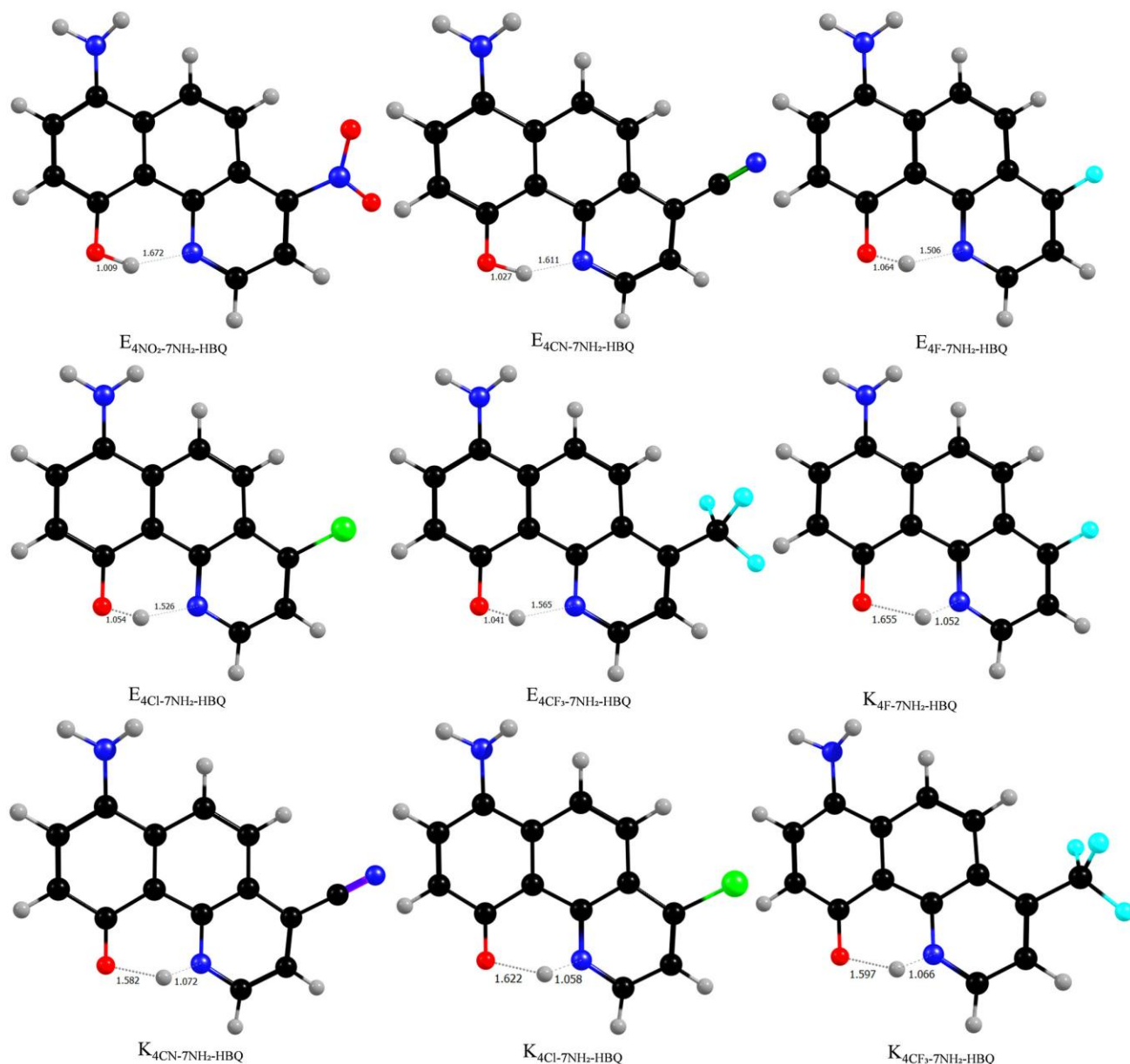


Рисунок 9. Результаты оптимизации геометрии производных $7\text{NH}_2\text{-HBQ}$ для состояния S_1 в приближении TD-B3LYP/6-31G(d). E – енольная форма, K – кетонная форма. Длины связей указаны в (Å). Красным цветом обозначены атомы кислорода, синим – азота, черным – углерода, серым – водорода, зеленым – хлора, бирюзовым – фтора. За исключением молекулы $4\text{NO}_2\text{-}7\text{NH}_2\text{-HBQ}$, длины водородных связей N-H у остальных четырех производных практически не отличаются друг от друга, находясь в диапазоне от $1,72 \text{ \AA}$ до $1,73 \text{ \AA}$, тогда как длины связей O-N во всех случаях меньше $1,0 \text{ \AA}$. Мы попытались оптимизировать геометрию их кетонных форм, однако все проведенные расчеты показали стабильность этих структур только в енольной форме. Это указывает на то, что в основном состоянии кетонные структуры этих четырех производных $7\text{NH}_2\text{-HBQ}$ не

являются стабильными и протонный перенос невозможен. В молекуле 4NO₂-7NH₂-HBQ протонный перенос происходит уже в основном состоянии, и это соединение существует в кето-енольной форме. На рисунке 9 представлены результаты оптимизации геометрии пяти производных в возбужденном состоянии S₁, рассчитанные в приближении TD-B3LYP/6-31G(d) в газовой фазе. Четыре производные (4CN-7NH₂-HBQ, 4F-7NH₂-HBQ, 4Cl-7NH₂-HBQ, 4CF₃-7NH₂-HBQ) в состоянии S₁ существуют как в енольной, так и в кетонной формах. Наличие кето-енольной таутомерии влияет на спектральные характеристики этих химических соединений. В возбужденном состоянии S₁ молекула 4NO₂-7NH₂-HBQ стабилизируется только в енольной форме, при этом длина водородной связи составляет 1,67 Å. Это указывает на то, что при замещении сильными электроноакцепторными группами плотность электронного облака пиридинового кольца уменьшается, что ослабляет способность атома азота притягивать атом водорода, делая енольную форму более стабильной. В таблице 1 подробно представлены длины связей O-H и водородных связей N...H для 10-HBQ и его производных в состояниях S₀ и S₁.

Таблица 1. Рассчитанные длины связей O-H и N-H в енольной (E) и кето-формах (K) для 10-HBQ и его производных в состояниях S₀ и S₁. Длины связей указаны в (Å).

основное состояние S ₀										
Параметры	E _{10-HBQ}	E _{4NO₂-7NH₂-HBQ}	E _{4CN-7NH₂-HBQ}	E _{4F-7NH₂-HBQ}	E _{4Cl-7NH₂-HBQ}	E _{4CF₃-7NH₂-HBQ}	K _{4NO₂-7NH₂-HBQ}			
R _{O-H}	0,997	0,994	0,993	0,995	0,995	0,994	1,502			
R _{N-H}	1,716	1,715	1,726	1,722	1,716	1,719	1,083			
возбужденное состояние S ₁										
Параме тры	K _{10- HBQ}	K _{4CN- 7NH₂- HBQ}	K _{4F- 7NH₂- HBQ}	K _{4Cl- 7NH₂- HBQ}	K _{4CF₃- 7NH₂- HBQ}	E _{4NO₂- 7NH₂- HBQ}	E _{4CN- 7NH₂- HBQ}	E _{4F- 7NH₂- HBQ}	E _{4Cl- 7NH₂- HBQ}	E _{4CF₃- 7NH₂- HBQ}
R _{O-H}	1,721	1,582	1,655	1,622	1,597	1,009	1,027	1,064	1,054	1,041
R _{N-H}	1,041	1,072	1,052	1,058	1,066	1,672	1,611	1,506	1,526	1,565

2.2.2 Расчет спектров поглощения и люминесценции производных 10-НВQ

На основании проведенных расчетов были получены спектры поглощения и люминесценции для 10-НВQ и его производных (4NO₂-7NH₂-НВQ, 4CN-7NH₂-НВQ, 4F-7NH₂-НВQ, 4Cl-7NH₂-НВQ и 4CF₃-7NH₂-НВQ) с определением положения полос поглощения и люминесценции. Полученные результаты приведены в таблице 2. Показано, что 10-НВQ имеет максимальную длину волны поглощения при 363,2 нм, что согласуется с экспериментальным значением 372 нм (в этаноле) и 378 нм (в метилциклогексане) [228], а также полностью соответствует расчетному значению 364 нм, приведенному в литературе [229]. Спектры поглощения для пяти производных 10-НВQ показывают длинноволновый сдвиг по сравнению с исходным 10-НВQ, причем степень этого сдвига зависит от электроноакцепторной способности группы, замещающей атом водорода в позиции С4. Чем сильнее электроноакцепторные свойства группы, тем значительнее длинноволновый сдвиг. При этом наибольший сдвиг имеет молекула 4NO₂-7NH₂-НВQ, с максимальной длиной волны поглощения 641,9 нм.

Таблица 2. Рассчитанные значения максимальных длин волн для спектров поглощения и люминесценции 10-НВQ и его производных в газовой фазе на уровне (TD)-B3LYP/6-31G(d). Е – енольная форма, К – кетонная форма. Длина волны приведена в нанометрах (нм).

спектры поглощения	Е _{10-НВQ}	Е _{4NO₂-7NH₂-НВQ}	Е _{4CN-7NH₂-НВQ}	Е _{4F-7NH₂-НВQ}	Е _{4Cl-7NH₂-НВQ}	Е _{4CF₃-7NH₂-НВQ}	К _{4NO₂-7NH₂-НВQ}			
максимальная длина волны	363,2	641,9	521,5	418,1	442,5	471,5	738,8			
спектры люминесценции	К _{10-НВQ}	К _{4CN-7NH₂-НВQ}	К _{4F-7NH₂-НВQ}	К _{4Cl-7NH₂-НВQ}	К _{4CF₃-7NH₂-НВQ}	Е _{4NO₂-7NH₂-НВQ}	Е _{4CN-7NH₂-НВQ}	Е _{4F-7NH₂-НВQ}	Е _{4Cl-7NH₂-НВQ}	Е _{4CF₃-7NH₂-НВQ}
максимальная длина волны	622,0	750,4	784,8	760,8	757,2	850,0	654,0	576,7	582,1	609,4

Согласно данным таблицы 2, максимум полосы люминесценции для 10-НВQ находится на длине волны 622,0 нм, что близко к экспериментально измеренному

значению в 609 нм [228], и совпадает с ранее рассчитанным теоретическим значением 621 нм [229]. Максимальные длины волн люминесценции для пяти производных 10-НВQ варьируются от 576 нм до 850 нм, что значительно расширяет спектр по сравнению с известными оптоэлектронными материалами и сенсорами. Следует отметить, что при сравнении расчетных спектров испускания всех изученных соединений образец 4NO₂-7NH₂-НВQ демонстрирует максимальную длину волны люминесценции в ближнем инфракрасном диапазоне, приближаясь к 900 нм. На основании полученных результатов была проведена оценка значений Стоксовых сдвигов для 10-НВQ и его производных. Поскольку молекула 10-НВQ в состоянии S₁ существует только в кетонной форме, расчет значения Стоксова сдвига для 10-НВQ вычислялась, как разница между максимальной длиной волны излучения кетонной формы в состоянии S₁ и максимальной длиной волны поглощения енольной формы в состоянии S₀. Для четырех представленных соединений, кроме 4NO₂-7NH₂-НВQ, диапазон значений Стоксова сдвига составил от 228,9 нм до 366,7 нм. Это же значение для молекулы 4NO₂-7NH₂-НВQ составило 208,1 нм и вычислялось, как разница между максимальной длиной волны излучения кето-формы в состоянии S₁ и максимальной длиной волны поглощения енольной формы в состоянии S₀.

Большие значения Стоксова сдвига указывают на потенциал исследованных соединений в значительном снижении фоновых шумов при детектировании аналитических сигналов в БИК-области. Четыре производные (4CN-7NH₂-НВQ, 4F-7NH₂-НВQ, 4Cl-7NH₂-НВQ и 4CF₃-7NH₂-НВQ) в состоянии S₁ могут находиться как в енольной, так и кетонной форме. Для енольной формы максимумы пиков люминесценции имеют значения меньше 655 нм. Для кетонной формы эти же показатели приближаются к 800 нм. Наличие таутомерии между енольными и кетонными формами значительно расширяет диапазон люминесценции, что увеличивает перспективы применения рассмотренных соединений в качестве высокоэффективных сенсоров для исследования объектов-мишеней ближней инфракрасной области спектра.

2.2.3 Анализ молекулярных орбиталей производных 10-НВQ

Изображение рассчитанных молекулярных орбиталей НОМО и LUMO в основном состоянии для енольной формы 10-НВQ и его пяти производных показаны на рисунке 10.

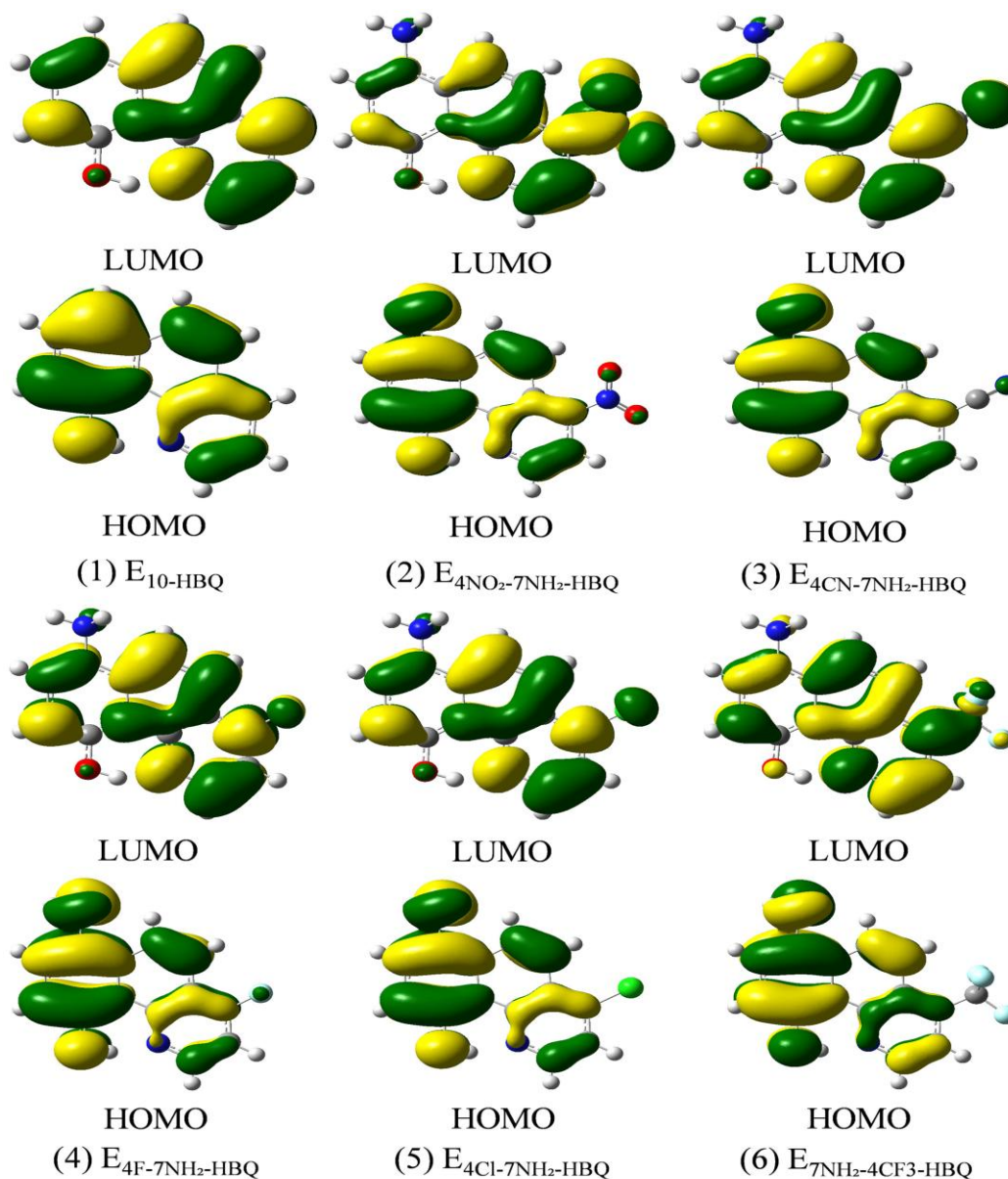


Рисунок 10. Изображение молекулярных орбиталей НОМО и LUMO для енольной формы исследованных соединений (приведены сокращенные названия)

Высшая занятая молекулярная орбиталь (НОМО) и низшая свободная молекулярная орбиталь (LUMO) участвуют в процессе фотовозбуждения. В молекуле 10-НВQ орбитали НОМО и LUMO формируются за счет значительных

вкладов $\pi(\pi^*)$ -орбиталей ароматических колец. В пяти рассматриваемых производных 10-HBQ электронное распределение на орбиталях НОМО и LUMO изменяется вследствие введения и электронного влияния функциональных групп. Электроны на орбитали НОМО преимущественно локализируются на протонодонорном кольце и смещены к функциональной группе.

После фотовозбуждения в пяти рассматриваемых производных 10-HBQ происходит перераспределение электронной плотности. При этом электронный заряд перемещается с орбитали НОМО на протонодонорном кольце на орбитали LUMO протоноакцепторного кольца. Например, в молекуле 4NO₂-7NH₂-HBQ переход электрона с орбитали НОМО на LUMO четко демонстрирует характер переноса заряда от кольца донора протона к кольцу акцептора протона. Этот процесс переноса заряда служит движущей силой для наблюдаемого далее переноса протона.

2.2.4 Исследование влияния анионов фтора на спектральные характеристики производных 10-HBQ

Полученные результаты по влиянию различных заместителей на спектральные характеристики производных 10-HBQ позволяют рассмотреть возможности дизайна флуоресцентных сенсоров для аналитического определения анионов фтора F⁻. Для этого было необходимо расчетными методами исследовать люминесцентные свойства 4NO₂-7NH₂-HBQ, 4CN-7NH₂-HBQ, 4F-7NH₂-HBQ, 4Cl-7NH₂-HBQ и 4CF₃-7NH₂-HBQ в присутствии фторид-ионов, а также рассмотреть вопросы чувствительности и селективности предлагаемых аналитических подходов в присутствии мешающих ионов Cl⁻ и Br⁻.

Для решения поставленной задачи по разработке флуоресцентного зонда для количественного определения анионов фтора с использованием B3LYP/6-31G(d) была оптимизирована геометрия комплексов F⁻ с пятью производными 10-HBQ и их структур после депротонирования в основном состоянии, которые были обозначены FACS₀ и DAS₀ соответственно. Аналогично комплексы производных 10-HBQ с анионами Cl⁻ и Br⁻ имели обозначения ClACS₀ и BrACS₀. Полученные

результаты расчетов представлены на рисунках 11-15 и в таблице 3.

На рисунке 11 приведены изображения оптимизированных геометрических структур комплексов $4\text{NO}_2\text{-7NH}_2\text{-HBQ}$ с анионами F^- (FACS_0), Cl^- (ClACS_0) и Br^- (BrACS_0), а также депротонированной анионной формы $4\text{NO}_2\text{-7NH}_2\text{-HBQ}$ (DAS_0) в основном состоянии S_0 , рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d) для газовой фазы.

Таблица 3. Рассчитанные значения длины связей (\AA) для комплексов, образованных производными 10-HBQ с анионами галогенов в S_0 -состоянии (FACS_0 , ClACS_0 , BrACS_0) и в S_1 -состоянии (FACS_1).

Комплекс		$\text{E}_{4\text{NO}_2\text{-7NH}_2\text{-HBQ}}$	$\text{E}_{4\text{CN-7NH}_2\text{-HBQ}}$	$\text{E}_{4\text{F-7NH}_2\text{-HBQ}}$	$\text{E}_{4\text{Cl-7NH}_2\text{-HBQ}}$	$\text{E}_{4\text{CF}_3\text{-7NH}_2\text{-HBQ}}$
FACS_0	$\text{R}_{\text{O-H}}$	1,658	1,659	1,658	2,202	1,649
	$\text{R}_{\text{N-H}}$	2,198	2,206	2,206	1,794	2,208
	$\text{R}_{\text{F-H}}$	0,973	0,973	0,974	0,974	0,974
ClACS_0	$\text{R}_{\text{Cl-H}_2}$	2,566	2,610	2,789	2,670	2,640
	$\text{R}_{\text{Cl-H}_3}$	2,597	2,532	2,471	2,524	2,542
BrACS_0	$\text{R}_{\text{Br-H}_2}$	2,667	2,738	2,812	2,738	2,737
	$\text{R}_{\text{Br-H}_3}$	2,722	2,632	2,641	2,634	2,659
FACS_1	$\text{R}_{\text{O-H}}$	2,003	1,840	2,104	2,053	1,996
	$\text{R}_{\text{N-H}}$	1,882	2,068	1,817	1,858	1,913
	$\text{R}_{\text{F-H}}$	0,963	0,961	0,967	0,965	0,962

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

В сравнении FACS_0 и DAS_0 , добавление F^- нарушает внутримолекулярную водородную связь, при этом ион водорода в водородной связи перемещается от атома кислорода к F^- , давая молекулу HF . Между образовавшимся после отрыва протона анионом и HF образуется новая межмолекулярная водородная связь и появляется структура нового комплексного соединения.

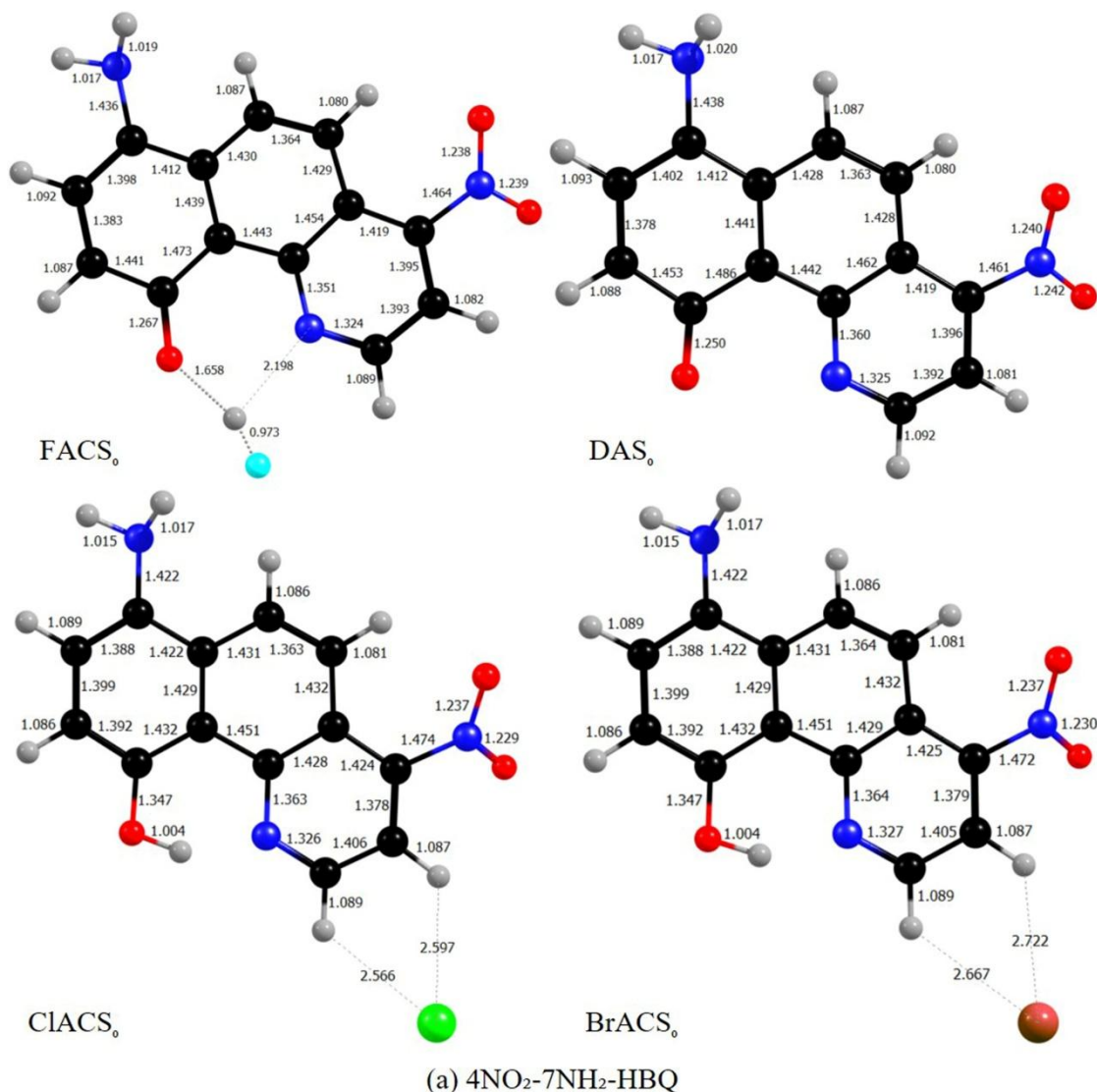


Рисунок 11. Оптимизированные структуры комплексов 4NO₂-7NH₂-HBQ с анионами F⁻ (FACS₀), Cl⁻ (ClACS₀) и Br⁻ (BrACS₀), а также депротонированной анионной формы 4NO₂-7NH₂-HBQ (DAS₀) в основном состоянии S₀, рассчитанные в приближении B3LYP/6-31G(d) для газовой фазы. Длины связей приведены в (Å). Красным цветом обозначены атомы кислорода, синим – азота, черным – углерода, серым – водорода, зеленым – хлора, бирюзовым – фтора, коричневым – брома

В структурах FACS₀ для молекул 4NO₂-7NH₂-HBQ, 4CN-7NH₂-HBQ, 4F-7NH₂-HBQ и 4CF₃-7NH₂-HBQ, длины связей O...H-F и N-H...F составляют соответственно 1,66 Å и 2,20 Å, что явно указывает на связь HF с атомом кислорода. Однако в структуре FACS₀ молекулы 4Cl-7NH₂-HBQ, длины связей O...H-F и N-H...F составляют соответственно 2,04 Å и 1,79 Å, что явно указывает на связь FH с

атомом азота. Этот результат показывает, что чем слабее электроноакцепторная способность заместителя на кольце акцептора протона, тем сильнее способность захвата FH , что приводит к образованию связи между FH и атомом азота.

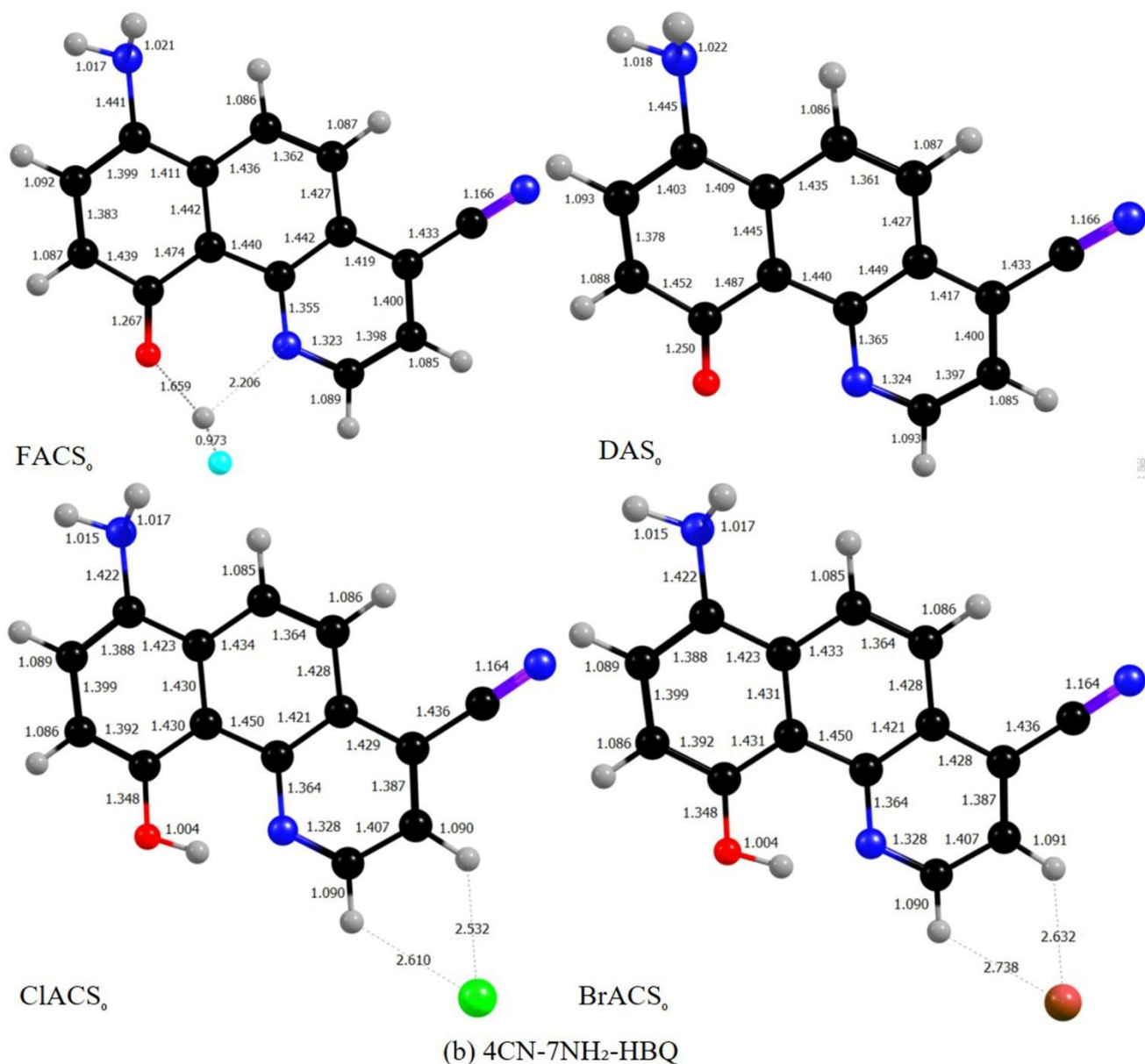


Рисунок 12. Оптимизированные структуры комплексов 4CN-7NH₂-HBQ с анионами F⁻ (FACS₀), Cl⁻ (ClACS₀) и Br⁻ (BrACS₀), а также депротонированной анионной формы 4CN-7NH₂-HBQ (DAS₀) в основном состоянии S₀, рассчитанные в приближении B3LYP/6-31G(d) для газовой фазы. Длины связей даны в (Å). Красным цветом обозначены атомы кислорода, синим – азота, черным – углерода, серым – водорода, зеленым – хлора, бирюзовым – фтора, коричневым - брома

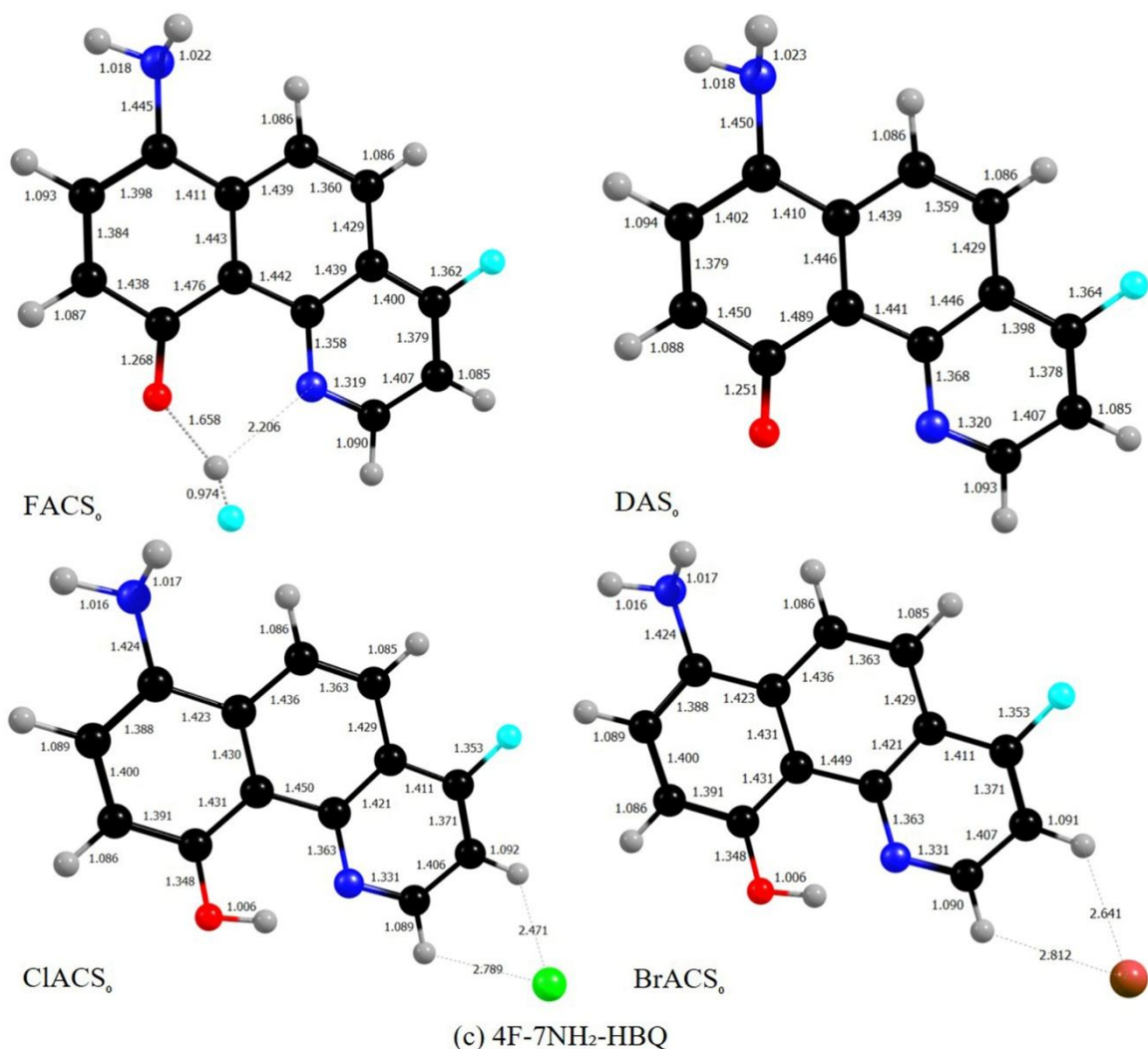
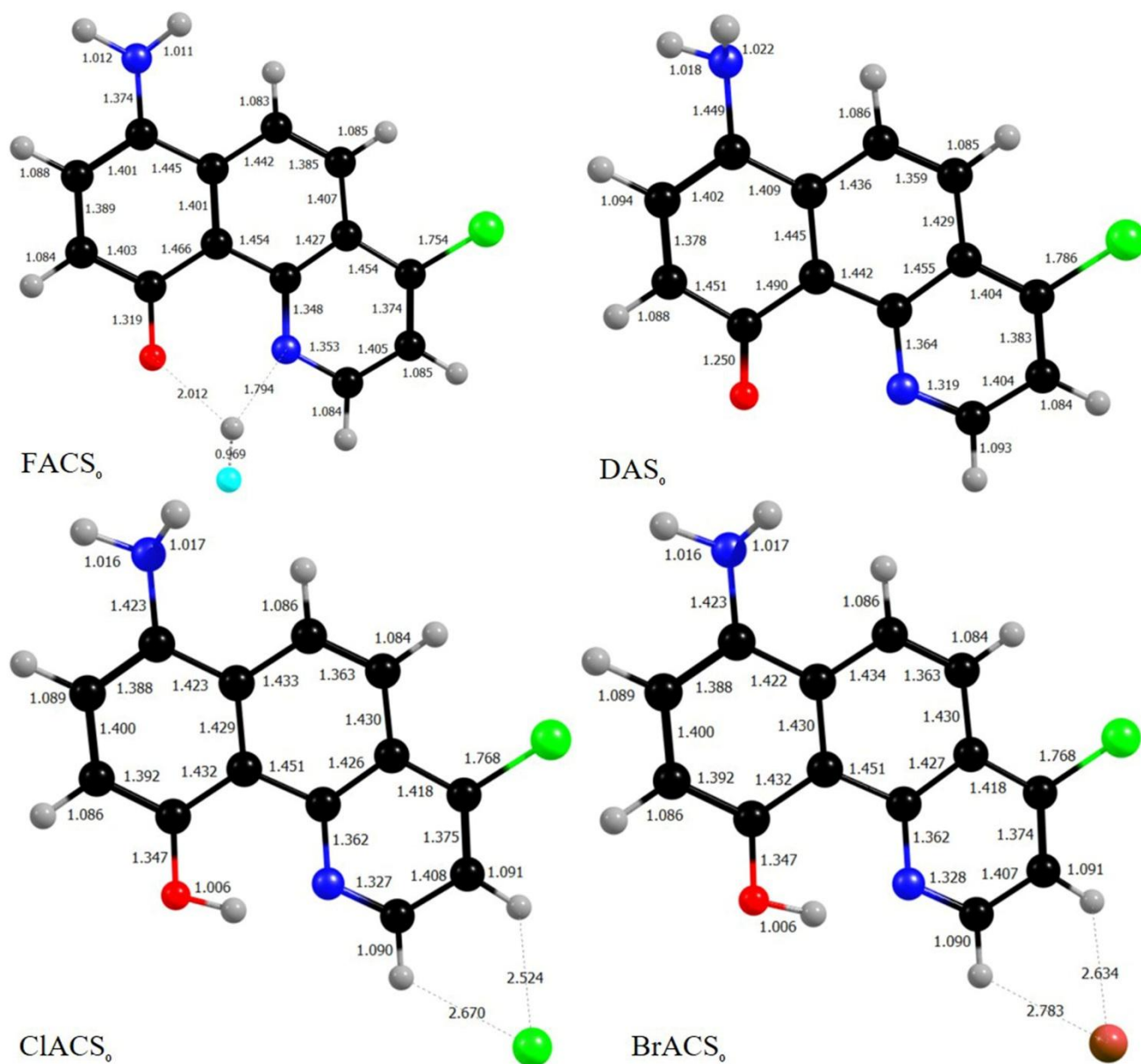


Рисунок 13. Оптимизированные структуры комплексов 4F-7NH₂-HBQ с анионами F⁻ (FACS₀), Cl⁻ (ClACS₀) и Br⁻ (BrACS₀), а также депротонированной анионной формы 4F-7NH₂-HBQ (DAS₀) в основном состоянии S₀, рассчитанные в приближении B3LYP/6-31G(d) для газовой фазы. Длины связей даны в (Å). Красным цветом обозначены атомы кислорода, синим – азота, черным – углерода, серым – водорода, зеленым – хлора, бирюзовым – фтора, коричневым – брома

В структурах FACS₀ и DAS₀, аминогруппа -NH₂ в положении 7 подвергается вращению. При этом одна связь N-H находится в плоскости молекулы 10-HBQ, а другая образует угол с этой плоскостью. Как видно на рисунке 11, угол между атомом водорода в связи N-H и плоскостью 10-HBQ связан с заместителем в кольце акцептора протона.

В молекуле 4NO₂-7NH₂-HBQ, двугранный угол между связью N-H и

плоскостью молекулы в структуре $FACS_0$ составляет $-63,5^\circ$, а в структуре DAS_0 — $-64,4^\circ$. Группа $-NO_2$ слегка отклоняется от плоскости молекулы 10-HBQ, образуя угол около 20° .



(d) 4Cl-7NH₂-HBQ

Рисунок 14. Оптимизированные структуры комплексов 4Cl-7NH₂-HBQ с анионами F⁻ ($FACS_0$), Cl⁻ ($ClACS_0$) и Br⁻ ($BrACS_0$), а также депротонированной анионной формы 4Cl-7NH₂-HBQ (DAS_0) в основном состоянии S₀, рассчитанные с использованием B3LYP/6-31G(d) для газовой фазы. Длины связей даны в (Å). Красным цветом обозначены атомы кислорода, синим – азота, черным – углерода, серым – водорода, зеленым – хлора, бирюзовым – фтора, коричневым – брома

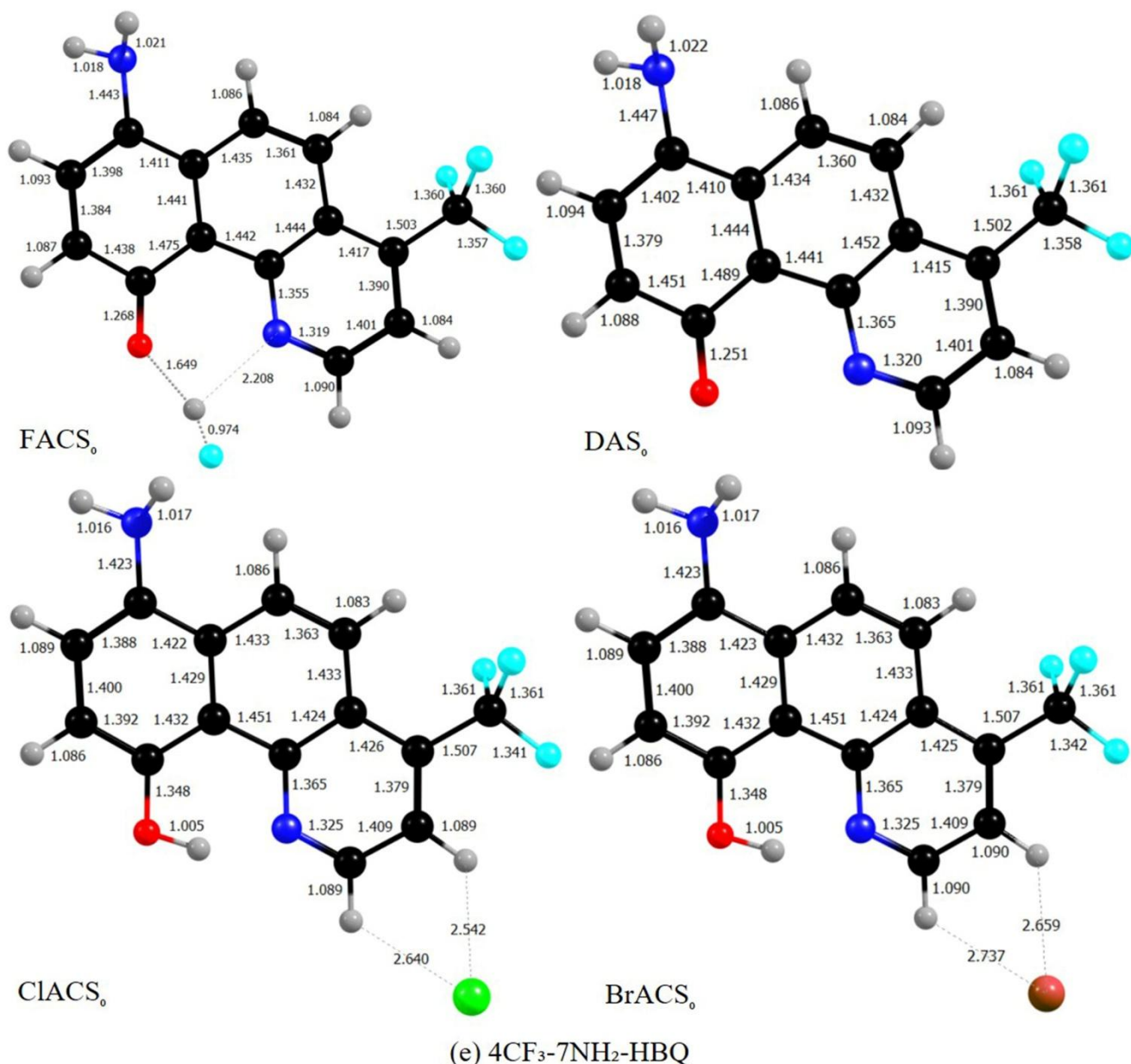


Рисунок 15. Оптимизированные структуры комплексов 4CF₃-7NH₂-NBQ с анионами F⁻ (FACS₀), Cl⁻ (ClACS₀) и Br⁻ (BrACS₀), а также депротонированной анионной формы 4CF₃-7NH₂-NBQ (DAS₀) в основном состоянии S₀, рассчитанные с использованием B3LYP/6-31G(d) для газовой фазы. Длины связей даны в (Å). Красным цветом обозначены атомы кислорода, синим – азота, черным – углерода, серым – водорода, зеленым – хлора, бирюзовым – фтора, коричневым - брома

В молекуле 4Cl-7NH₂-NBQ, двугранный угол между связью N-H и плоскостью молекулы в структуре FACS₀ составляет -25,3°, а в структуре DAS₀ — -81,5°. В приближении B3LYP/6-31+G(d) были оптимизированы геометрические структуры

FACS₀ и DAS₀ для молекулы 4NO₂-7NH₂-HBQ. Параметры структуры FACS₀ и DAS₀ с использованием диффузных функций (кроме длин водородных связей), изменились незначительно. На этом уровне длины связей O...H-F и N...H-F составляют соответственно 1,55 Å и 2,36 Å.

В структуре FACS₁ молекулы 4NO₂-7NH₂-HBQ рассчитанные длины водородных связей F-H...N и F-H...O составляют 1,88 Å и 2,00 Å соответственно. Это указывает на то, что FH перенёлся от связи с атомом кислорода в основном состоянии к связи с атомом азота, образуя межмолекулярную водородную связь FH...N. Кроме того, в молекуле DAS₁ плоскости, образованные тремя шестичленными кольцами, немного искривлены и двугранный (торсионный) угол C1-C2-C3-N1 составляет 7,58°.

Было установлено, что после возбуждения FACS₀ молекула HF перемещается от связи с атомом кислорода к связи с атомом азота, образуя структуру FACS₁; этот процесс аналогичен переносу водородной связи внутри молекулы. В аналогичных структурах FACS₁ для молекул 4F-7NH₂-HBQ и 4CF₃-7NH₂-HBQ также происходят процессы, похожие на те, что наблюдаются в молекуле 4NO₂-7NH₂-HBQ. Однако в структурах FACS₁ для молекул 4CN-7NH₂-HBQ и 4Cl-7NH₂-HBQ молекула HF остается в том же виде, что и в основном состоянии, без переноса. Соответствующие структуры в возбужденном состоянии S₁ называются FACS₁ и DAS₁, как показано на рисунке 16 и 17.

Геометрические параметры структуры FACS₁ и DAS₁ для молекулы 4NO₂-7NH₂-HBQ были оптимизированы в приближении B3LYP/6-31+G(d). Для FACS₁, кроме расстояний водородных связей, параметры структуры практически не изменились. Структура DAS₁ очень похожа на DAS₁ без использования диффузионной функции. Смоделированные спектры поглощения для FACS₀ и DAS₀ пяти производных 10-HBQ, а также смоделированные спектры эмиссии для FACS₁ и DAS₁ показаны в таблице 4 (соответствующие спектры приведены на рисунках 18-22, в которые также включены смоделированные спектры поглощения и эмиссии 10-HBQ и соответствующих соединений для возможного сравнения).

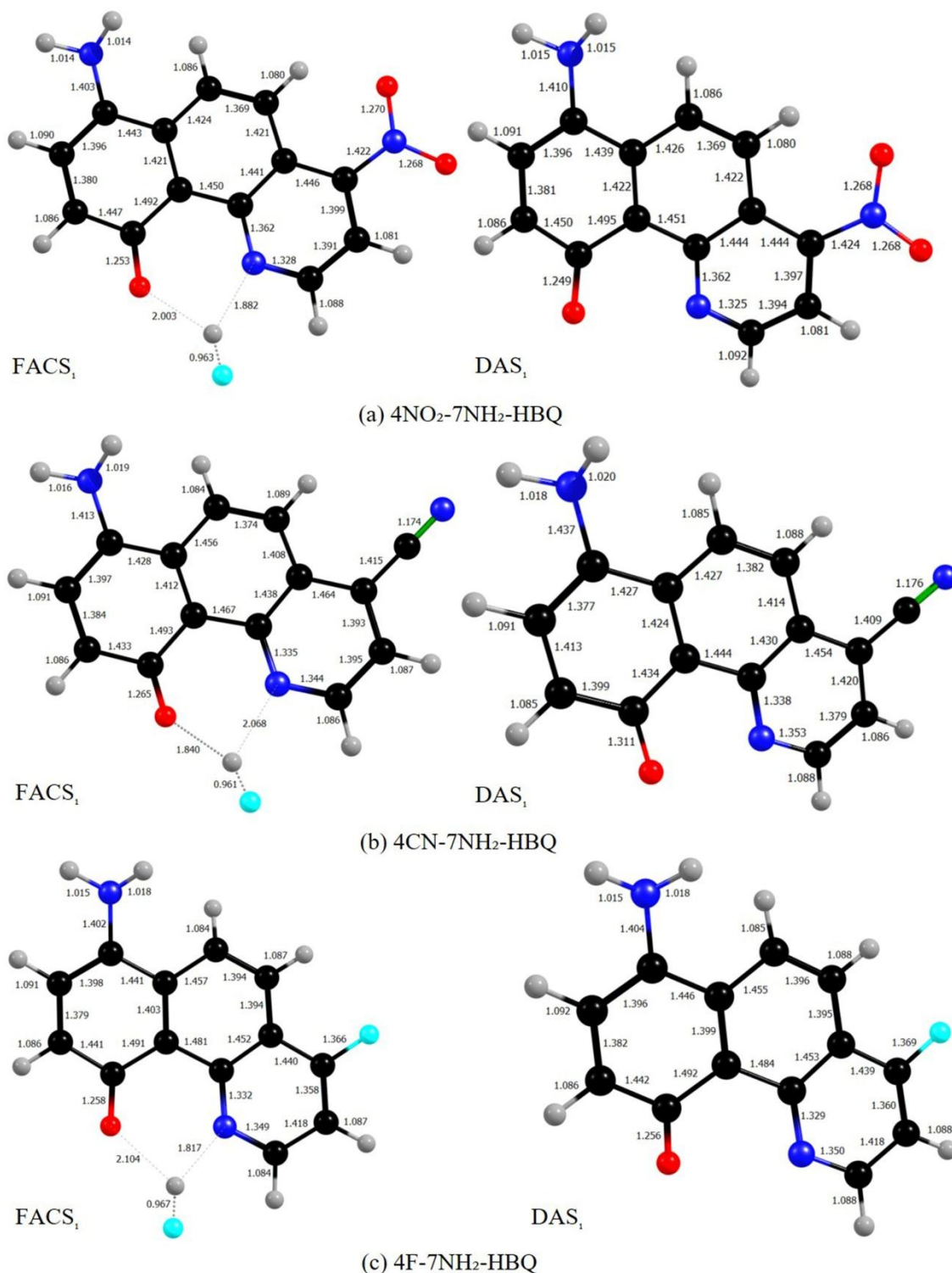


Рисунок 16. Оптимизированная структура комплекса 4NO₂-7NH₂-HBQ, 4CN-7NH₂-HBQ, 4F-7NH₂-HBQ с анионом F⁻ (FACS₁), а также строение депротонированной анионной формы 4NO₂-7-NH₂-HBQ, 4CN-7NH₂-HBQ, 4F-7NH₂-HBQ (DAS₁) в возбужденном состоянии S₁, рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d) для газовой фазы. Длины связей даны в (Å). Красным цветом обозначены атомы кислорода, синим – азота, черным – углерода, серым – водорода, бирюзовым – фтора

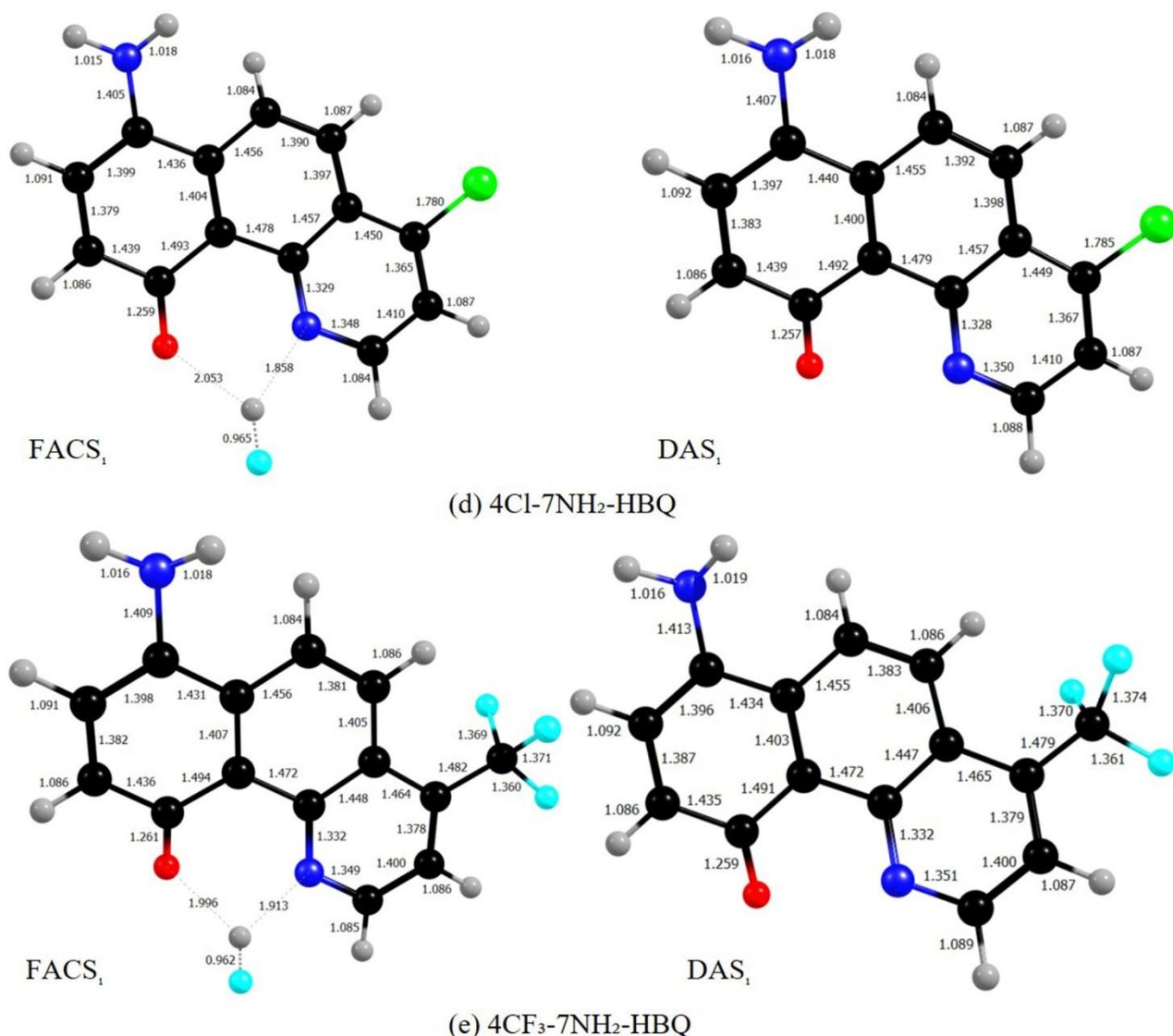


Рисунок 17. Оптимизированная структура комплекса 4Cl-7NH₂-HBQ, 4CF₃-7NH₂-HBQ с анионом F⁻ (FACS₁), а также строение депротонированной анионной формы 4Cl-7NH₂-HBQ, 4CF₃-7NH₂-HBQ (DAS₁) в возбужденном состоянии S₁, рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d) для газовой фазы. Длины связей даны в (Å). Красным цветом обозначены атомы кислорода, синим – азота, черным – углерода, серым – водорода, зеленым – хлора, бирюзовым – фтора

Для молекулы 4NO₂-7NH₂-HBQ форма спектра поглощения FACS₀ очень похожа на форму спектра DAS₀ в области средних и длинных волн. Основные пики поглощения для FACS₀ находятся на 398 и 1035 нм и соответствуют электронным переходам от HOMO-2 до LUMO и от HOMO до LUMO.

Таблица 4. Значения пиков поглощения и флуоресценции (нм) для комплексов, образованных пятью производными 10-НВQ с анионами галогенов.

Таутомер	Спектр поглощения				Спектр люминесценции	
	FACS ₀	DAS ₀	ClACS ₀	BrACS ₀	FACS ₁	DAS ₁
E _{4NO2-7NH2} -HBQ	398,16	408,87				
			1243,76	1249,12	1155,8	1322,57
	1035,29	1137,25				
E _{4CN-7NH2} -HBQ	428,52	444,35				
			1053,32	1223,35	950,13	869,15
	655,42	711,21				
E _{4F-7NH2} -HBQ	409,8	423,21				
			747,75	869,03	884,54	968,47
	497,33	529,66				
E _{4Cl-7NH2} -HBQ	417,8	430,06				
			820,31	962,66	899,73	1023,8
	528,13	563,85				
E _{4CF3-7NH2} -HBQ	417,35	432,07				
			900,24	1051,95	940,29	1105,12
	577,51	625,4				

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

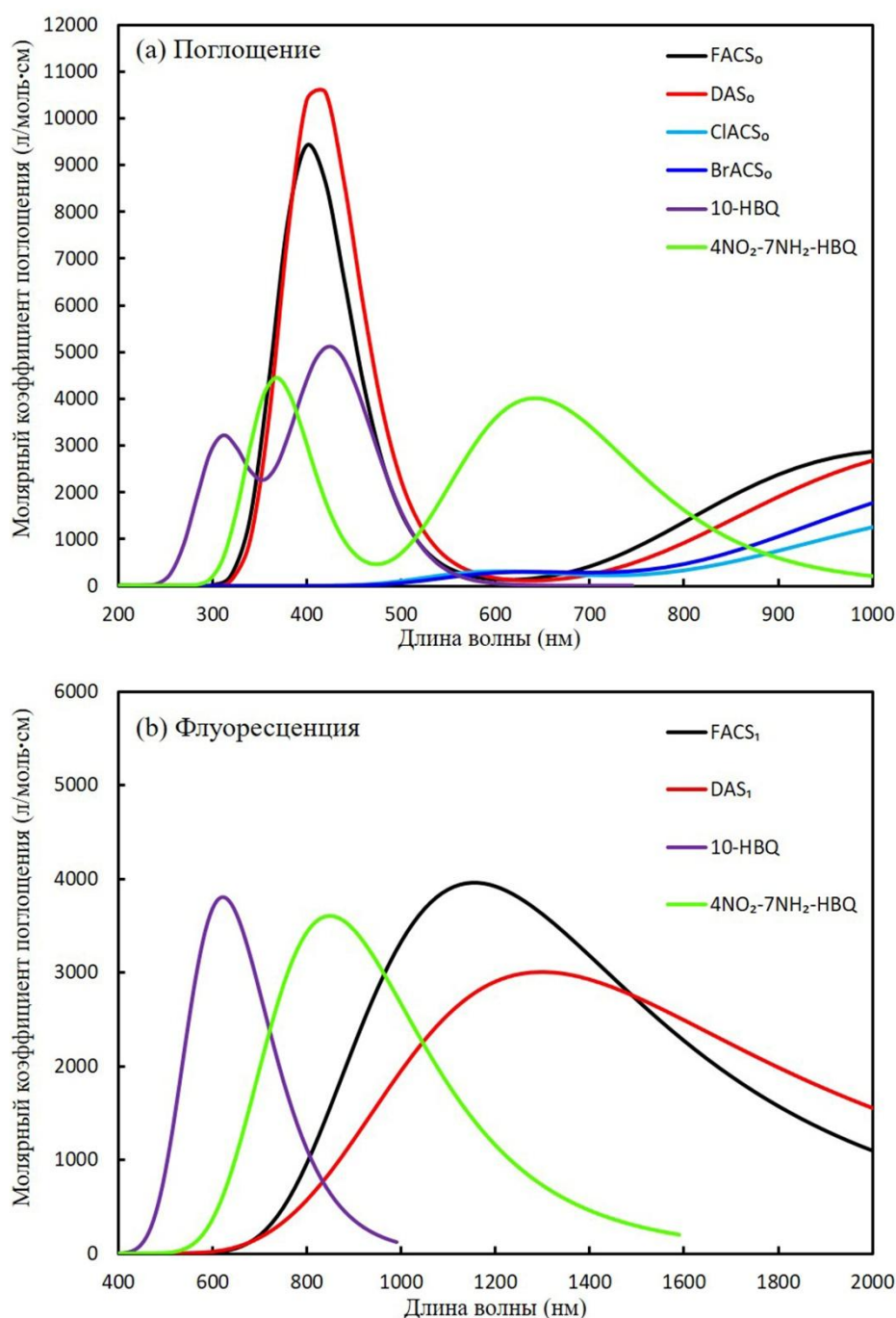


Рисунок 18. Рассчитанные спектры поглощения для 10-HBQ, 4NO₂-7NH₂-HBQ, FACS₀, DAS₀, ClACS₀ и BrACS₀ в приближении (TD)-B3LYP/6-31G(d) в газовой фазе (a) и рассчитанные спектры люминесценции для 10-HBQ, 4NO₂-7NH₂-HBQ, FACS₁ и DAS₁ в приближении (TD)-B3LYP/6-31G(d) в газовой фазе (b), где (FACS₀) - комплекс 4NO₂-7NH₂-HBQ с анионом F⁻; (ClACS₀) – комплекс с анионом Cl⁻ и (BrACS₀) – комплекс с анионом Br⁻ в основном состоянии; (FACS₁) – комплекс с анионом F⁻ в возбужденном состоянии S₁; (DAS₀) и (DAS₁) - депротонированная форма 4NO₂-7NH₂-HBQ в основном состоянии (S₀) и в возбужденном состоянии (S₁)

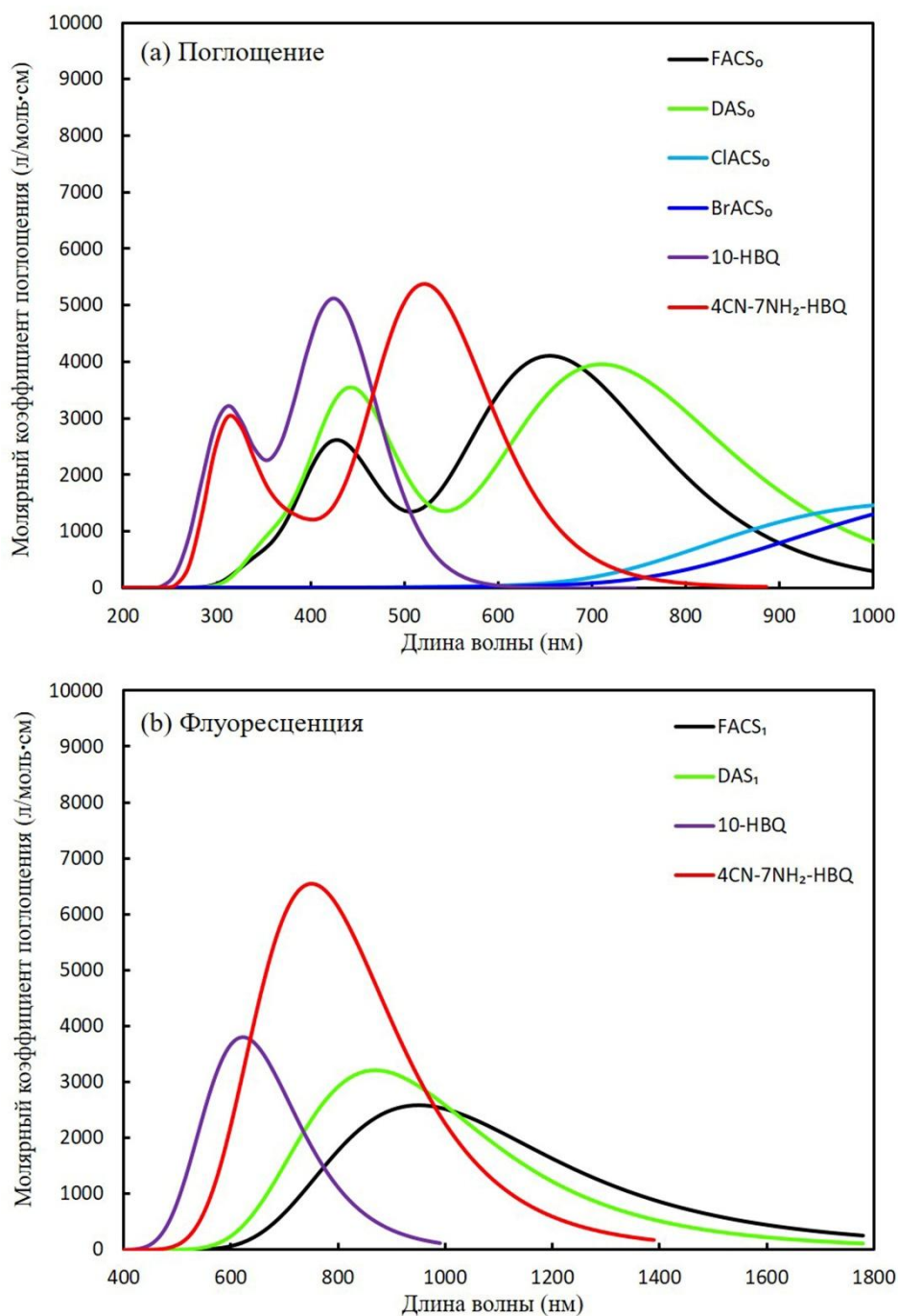


Рисунок 19. Рассчитанные спектры поглощения для FACS₀, DAS₀, ClACS₀ и BrACS₀ в приближении (TD)-B3LYP/6-31G(d) в газовой фазе (a) и рассчитанные спектры люминесценции для FACS₁ и DAS₁ в приближении (TD)-B3LYP/6-31G(d) в газовой фазе (b) комплексов 4CN-7NH₂-HBQ с анионами F⁻ (FACS₀), Cl⁻ (ClACS₀) и Br⁻ (BrACS₀), а также депротонированной анионной формы 4CN-7NH₂-HBQ (DAS₀) в основном состоянии S₀ и комплекса 4CN-7NH₂-HBQ с анионом F⁻ (FACS₁), а также депротонированной анионной формы 4CN-7NH₂-HBQ (DAS₁) в возбужденном состоянии S₁

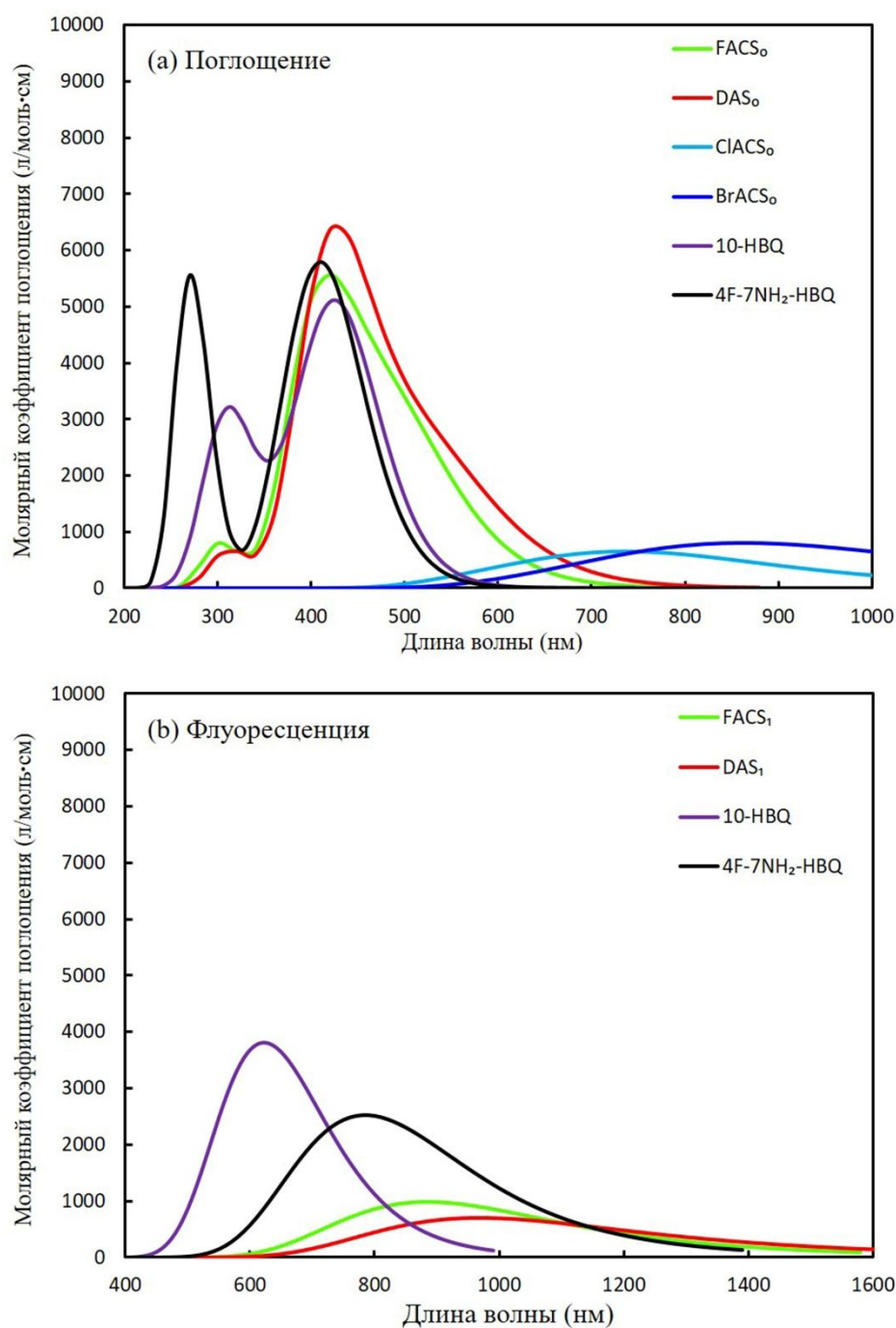


Рисунок 20. Рассчитанные спектры поглощения для FACS₀, DAS₀, ClACS₀ и BrACS₀ в приближении (TD)-B3LYP/6-31G(d) в газовой фазе (a) и рассчитанные спектры испускания FACS₁ и DAS₁ в приближении (TD)-B3LYP/6-31G(d) в газовой фазе (b) комплексов 4F-7NH₂-HBQ с анионами F⁻ (FACS₀), Cl⁻ (ClACS₀) и Br⁻ (BrACS₀), а также депротонированной анионной формы 4F-7NH₂-HBQ (DAS₀) в основном состоянии S₀ и комплекса 4F-7NH₂-HBQ с анионом F⁻ (FACS₁) а также депротонированной анионной формы 4F-7NH₂-HBQ (DAS₁) в возбужденном состоянии S₁

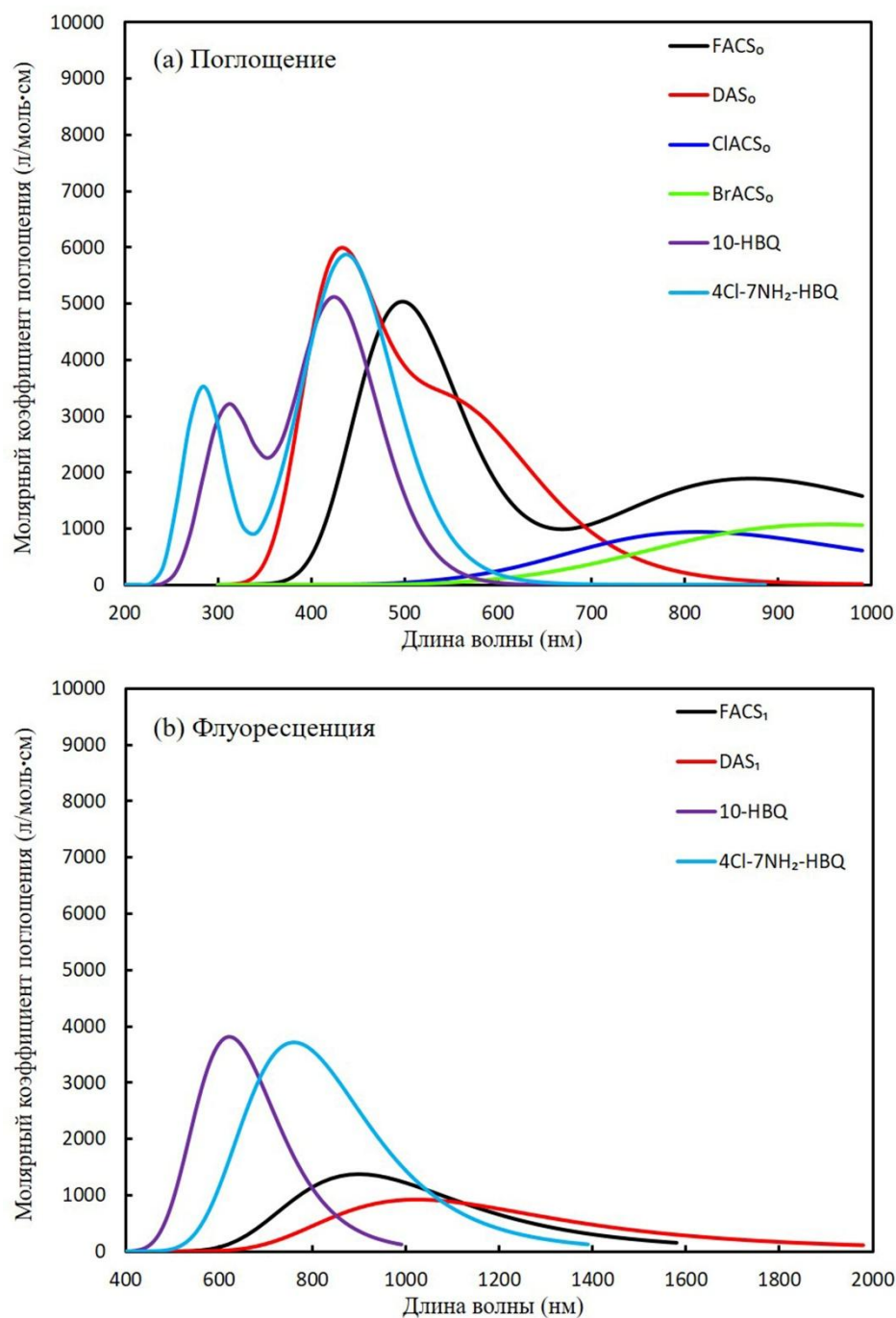


Рисунок 21. Рассчитанные спектры поглощения для FACS₀, DAS₀, ClACS₀ и BrACS₀ в приближении (TD)-B3LYP/6-31G(d) в газовой фазе (a) и рассчитанные спектры испускания FACS₁ и DAS₁ в приближении (TD)-B3LYP/6-31G(d) в газовой фазе (b) комплексов 4Cl-7NH₂-HBQ с анионами F⁻ (FACS₀), Cl⁻ (ClACS₀) и Br⁻ (BrACS₀), а также депротонированной анионной формы 4Cl-7NH₂-HBQ (DAS₀) в основном состоянии S₀ комплекса 4Cl-7NH₂-HBQ с анионом F⁻ (FACS₁) а также депротонированной анионной формы 4Cl-7NH₂-HBQ (DAS₁) в возбужденном состоянии S₁

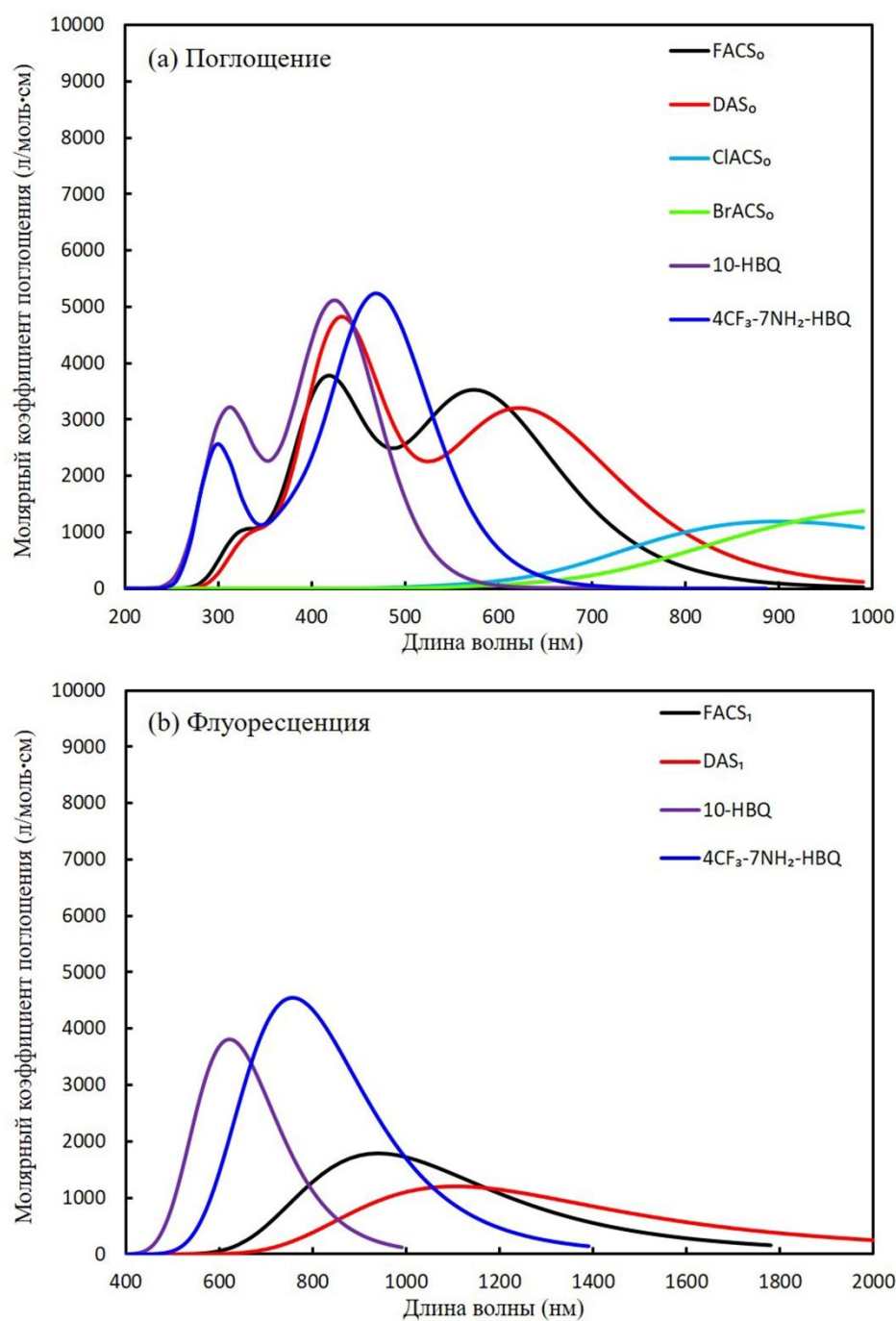


Рисунок 22. Рассчитанные спектры поглощения для FACS₀, DAS₀, CIACS₀ и BrACS₀ в приближении (TD)-B3LYP/6-31G(d) в газовой фазе (a) и рассчитанные спектры испускания для FACS₁ и DAS₁ в приближении (TD)-B3LYP/6-31G(d) в газовой фазе (b) комплексов 4CF₃-7NH₂-HBQ с анионами F⁻ (FACS₀), Cl⁻ (CIACS₀) и Br⁻ (BrACS₀), а также депротонированной анионной формы 4CF₃-7NH₂-HBQ (DAS₀) в основном состоянии S₀ и комплекса 4CF₃-7NH₂-HBQ с анионом F⁻ (FACS₁), а также депротонированной анионной формы 4CF₃-7NH₂-HBQ (DAS₁) в возбужденном состоянии S₁

Согласно результатам расчетов при введении в систему анионов галогенов наблюдаются значительные изменения в спектрах поглощения полученных комплексов. Основные пики поглощения DAS_0 находятся на 409 и 1137 нм, соответствующие переходам HOMO до LUMO+2 и HOMO до LUMO. Очевидно, что при добавлении F^- или образовании депротонированной формы, спектры поглощения в $FACS_0$ и DAS_0 не только смещаются в длинноволновую область, но и расширяются. Задействованные в этом процессе граничные орбитали показаны на рисунке 23.

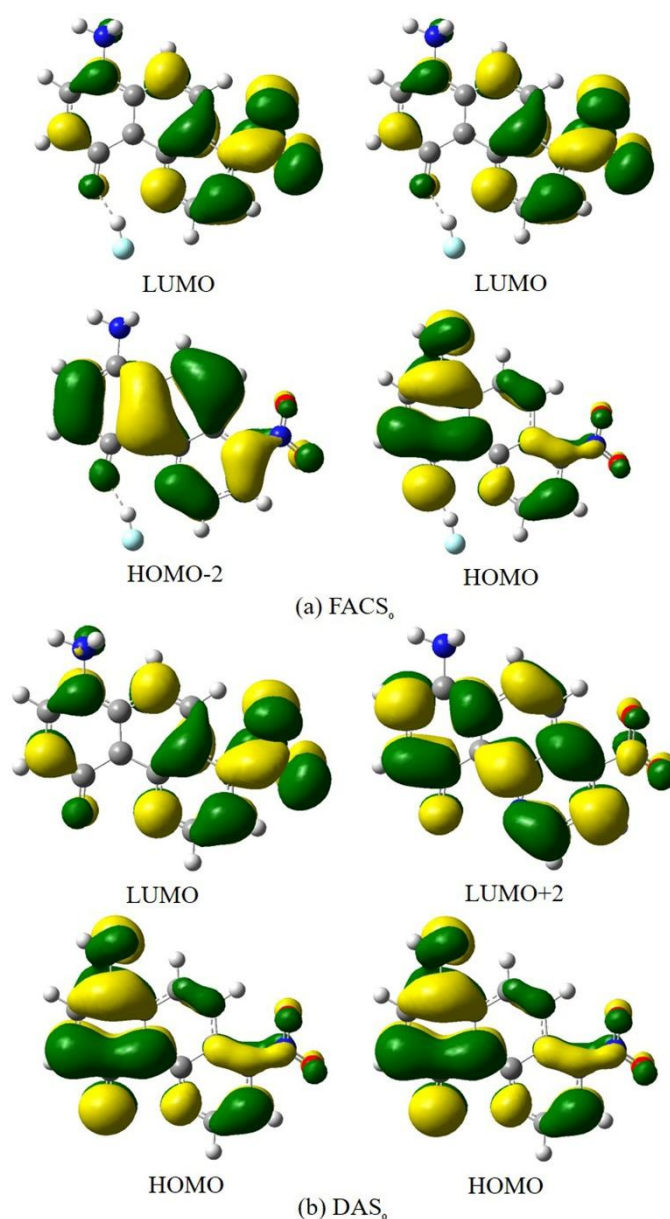


Рисунок 23. Молекулярные орбитали HOMO и LUMO для $FACS_0$ и DAS_0 , рассчитанные в приближении B3LYP/6-31G(d) в газовой фазе

По сравнению со спектрами поглощения $4\text{NO}_2\text{-7NH}_2\text{-HBQ}$, спектры поглощения для FACS_0 и DAS_0 , а также спектры люминесценции для FACS_1 и DAS_1 смещаются в инфракрасную область. Энергия эмиссии для FACS_1 (или DAS_1) составляет 1,07 эВ (или 0,94 эВ), что ниже, чем энергия эмиссии у $4\text{NO}_2\text{-7NH}_2\text{-HBQ}$ без F^- (1,46 эВ). Таким образом, независимо от того, является ли конечным продуктом фотовозбуждения FACS_1 или DAS_1 , исходный $4\text{NO}_2\text{-7NH}_2\text{-HBQ}$ очень чувствителен к присутствию аниона F^- , что проявляется в спектрах поглощения и люминесценции. Полосы поглощения для основного состояния FACS_0 молекулы $4\text{CN-7NH}_2\text{-HBQ}$ находятся на длине волны 429 и 655 нм, а для DAS_0 — на 444 и 711 нм. Энергия люминесценции для FACS_1 (DAS_1) составляет 1,30 эВ (или 0,91 эВ), что меньше энергии люминесценции для исходного $4\text{CN-7NH}_2\text{-HBQ}$ без F^- (1,65 эВ). В этом случае, независимо от конечного продукта фотовозбуждения (FACS_1 или DAS_1) исходное соединение $4\text{CN-7NH}_2\text{-HBQ}$ также проявляет высокую чувствительность к присутствию аниона F^- , что проявляется в спектрах поглощения и люминесценции. Рассматривая спектр поглощения для FACS_0 молекулы $4\text{F-7NH}_2\text{-HBQ}$, следует отметить, что максимумы полос расположены в области 303 и 410 нм, а для DAS_0 — 312 и 423 нм. Энергия люминесценции для FACS_1 (или DAS_1) составляет 1,40 эВ (или 1,28 эВ), что ниже, чем энергия эмиссии для $4\text{F-7NH}_2\text{-HBQ}$ без F^- (1,58 эВ). Таким образом, независимо от конечного продукта (FACS_1 или DAS_1), $4\text{F-7NH}_2\text{-HBQ}$ проявляет высокую чувствительность к F^- , отчетливо видную в спектрах поглощения и люминесценции. Аналогичная картина наблюдается при комплексообразовании с участием молекулы $4\text{Cl-7NH}_2\text{-HBQ}$, где в спектрах поглощения для FACS_0 наблюдаются пики, расположенные на 498 и 872 нм, а для DAS_0 — на 430 и 564 нм. Энергия люминесценции FACS_1 (или DAS_1) составляет 1,38 эВ (или 1,21 эВ), что также меньше, чем энергия люминесценции $4\text{Cl-7NH}_2\text{-HBQ}$ без F^- (1,63 эВ).

Поэтому, независимо от конечного продукта (FACS_1 или DAS_1), $4\text{Cl-7NH}_2\text{-HBQ}$ также очень чувствителен к F^- в спектрах поглощения и эмиссии. Основные пики поглощения для FACS_0 молекулы $4\text{CF}_3\text{-7NH}_2\text{-HBQ}$ расположены на 417 и 578 нм, а для DAS_0 — на 432 и 625 нм. Энергия световой эмиссии FACS_1 (DAS_1)

составляет 1,32 эВ (1,12 эВ), что меньше, чем энергия эмиссии 4CF₃-7NH₂-HBQ без F⁻ (1,64 эВ). Следовательно, независимо от того, какая структура образуется после переноса протона, FACS₁ или DAS₁, все пять рассмотренных производных 10-HBQ демонстрируют хорошую чувствительность к присутствию аниона F⁻, показывая значительное смещение спектров поглощения и люминесценции в длинноволновую область. Пики спектров люминесценции после добавления аниона F⁻ уходят в ближнюю инфракрасную область.

Для оценки селективности пяти производных к F⁻ мы вычислили их равновесные структуры и спектры поглощения и эмиссии при наличии Cl⁻ и Br⁻. Структуры комплексов с минимальными значениями энергии пяти производных (4NO₂-7NH₂-HBQ, 4CN-7NH₂-HBQ, 4F-7NH₂-HBQ, 4Cl-7NH₂-HBQ и 4CF₃-7NH₂-HBQ) с анионами Cl⁻ и Br⁻, показаны на рисунке 11-15 и обозначены как ClACS₀ и BrACS₀ соответственно. В таблице 3 представлены длины водородных связей для соответствующих минимально энергетических структур ClACS₀ и BrACS₀ пяти производных (4NO₂-7NH₂-HBQ, 4CN-7NH₂-HBQ, 4F-7NH₂-HBQ, 4Cl-7NH₂-HBQ и 4CF₃-7NH₂-HBQ). В таблице 3 H₂ обозначает атом водорода, связанный с атомом C₂, а H₃ — атом водорода, связанный с атомом C₃. Структуры молекул комплексов ClACS₀ и BrACS₀ для пяти производных схожи, и, в отличие от FACS₀, добавление Cl⁻ и Br⁻ не нарушает внутримолекулярные водородные связи, а формирует ClACS₀ и BrACS₀ за счет слабого взаимодействия. Из таблицы 3 видно, что расстояния между Cl⁻ и Br⁻ в ClACS₀ и BrACS₀ и протонным акцептором кольца превышают 2,5 Å. Смоделированные спектры поглощения комплексов ClACS₀ и BrACS₀ для пяти производных представлены в таблице 4. Кроме того, для комплекса ClACS₀, образованного 4F-7NH₂-HBQ с Cl⁻, длина волны поглощения составляет 747,8 нм, в то время как для остальных комплексов ClACS₀ и BrACS₀ длины волн поглощения превышают 820,3 нм. Спектры поглощения ClACS₀ и BrACS₀ значительно отличаются от спектра поглощения FACS₀, который не показывает поглощения в ультрафиолетовом диапазоне. Это указывает на чувствительность и селективность пяти производных к F⁻. Мы попытались оптимизировать равновесные структуры комплексов ClACS₀ и BrACS₀ в состоянии S₁, но все

расчеты приводят к диссоциации комплексов, что может быть результатом переноса заряда от Cl^- и Br^- на молекулы рассматриваемых производных 10-HBQ. При добавлении F^- вышеописанное явление не наблюдается, так как молекулы пяти производных могут взаимодействовать с F^- , образуя стабильный комплекс FACS_0 , где F-H связаны с атомом O. После возбуждения связь F-H переносится с атома O на атом N, формируя структуру FACS_1 , из которой можно наблюдать флуоресценцию в ближней инфракрасной области.

Таким образом, для создания молекулярных сенсоров флуоресценции, работающих в ближнем ИК-диапазоне, следует одновременно вводить электронодонорную группу в кольцо-донор протонов и электроноакцепторную группу в кольцо-акцептор протонов. Взаимодействие между этими функциональными группами критически важно для обеспечения возможности регулирования кето-енольного равновесия в продукте, находящемся в состоянии S_1 , и, следовательно, для создания датчиков флуоресценции с сильно различающимися спектральными пиками. Оптимальное функционирование сенсора ближнего ИК-диапазона требует поддержания точного соответствия между электронодонорными и электроноакцепторными группами.

Согласно проведенным расчетам и анализу полученных результатов, предлагаемая структура молекулярного сенсора характеризуется высокой чувствительностью и селективностью при детектировании ионов F^- , что можно объяснить особенностями механизма его действия. После присоединения аниона F^- внутримолекулярная водородная связь $\text{O-H}\cdots\text{N}$ разрывается и образуется комплекс FACS_0 с новой внутримолекулярной водородной связью $\text{F-H}\cdots\text{O}$, которая после возбуждения тоже разрывается и молекула F-H образует новую водородную связь с атомом азота. Эти структурные изменения сопровождаются флуоресценцией в ближнем ИК-диапазоне.

Глава 3. Теоретическое исследование процесса переноса протона в 9,10-дигидроксибензо[h]хинолине в различных растворителях

Проведенные теоретические исследования позволили понять поведение молекулярных сенсоров на основе производных 10-НВQ по отношению к анионам фтора и установить основные принципы их детектирования, в том числе в присутствии анионов хлора и брома. Однако полученные результаты не учитывают возможных сложностей, связанных с влиянием растворителей. В реальных условиях для точного описания поведения аналитических сенсоров крайне важно учитывать эффекты среды (специфическая и неспецифическая сольватация). Мы использовали в расчетах модель поляризуемого континуума для моделирования влияния выбранного растворителя на процесс переноса протона в производных бензохинолина, стремясь максимально учесть влияние свойств среды на эффективность работы молекулярного сенсора.

Из-за того, что молекулы 10-НВQ в состоянии S_1 подвергаются сверхбыстрому процессу ESIPT, они не могут существовать стабильно. Поэтому в качестве объекта исследования влияния свойств среды на процесс переноса протона был выбран 9,10-НВQ, который получается путем замещения девятого атома водорода в молекуле 10-НВQ на гидроксильную группу. Структура этого соединения показана на рисунке 24. Исследования показали, что образование внутримолекулярных водородных связей в возбужденном состоянии может служить движущей силой для процесса ESIPT. Расчеты с использованием DFT и TD-DFT были осуществлены для оптимизации основного состояния, возбужденного состояния 9,10-НВQ и его возможных изомерных структур в растворах циклогексана (Cy), толуола (Tol), хлороформа (TCM) и ацетонитрила (ACN). Изменения в строении водородных связей при переходе от состояния S_0 к состоянию S_1 были выявлены с помощью анализа длин химических связей, углов связей, характеристик инфракрасного спектра и отклонений от однородного распределения электронной плотности (RDG). Анализ состояния граничных орбиталей четко показывает распределение

заряда в протонодонорных и протоноакцепторных фрагментах молекулы, а рассмотрение кривых изменения потенциальной энергии и расчет структур переходного состояния позволяют исследовать процесса ESIPT в молекуле 9,10-НВQ при использовании растворителей разными диэлектрическими постоянными. Результаты этого исследования должны продемонстрировать, что процесс ESIPT и спектральные характеристики сенсора можно регулировать, изменяя свойства среды, например, полярность растворителя. Чем сильнее полярность растворителя, тем менее благоприятна реакция ESIPT системы 9,10-НВQ. Мы полагаем, что теоретическое разъяснение и регулирование процесса ESIPT системы 9,10-НВQ откроет путь для дальнейших применений 9,10-НВQ и его производных.

3.1 Методика расчета процесса переноса протона в 9,10-дигидроксибензо[h]хинолине в различных растворителях

Для решения поставленных задач геометрия 9,10-НВQ и его изомеров в состояниях S_0 и S_1 была оптимизирована с использованием DFT и TD-DFT в приближении B3LYP/TZVP [230,231]. В расчеты были включены дисперсионные поправки D3 для более точного описания слабых взаимодействий [232]. Диэлектрические постоянные растворителей циклогексана (Cy), толуола (Tol), хлороформа (TCM) и ацетонитрила (ACN) составляют 2,0; 2,4; 4,7 и 35,7 соответственно. Для моделирования влияния свойств среды использовалась модель поляризуемого континуума (PCM) [233,234]. Во время процесса переноса протонов, при котором образуются изомеры, молекула проходит через структуру переходного состояния [235]. Расчеты частот колебаний были выполнены для всех стационарных точек, чтобы подтвердить, являются ли оптимизированные структуры промежуточными продуктами или переходными состояниями (TS) [236,237], при этом переходные состояния имеют только одну мнимую частоту. Расчеты внутренних координат реакции (IRC) были проведены для обеспечения связи между определенными TS и промежуточными продуктами [238]. Зависимость изменения потенциальной энергии молекулы была получена путем гибкого сканирования с постепенным увеличением длины связи с фиксированным

шагом 0,05 Å. Чтобы обеспечить надежность результатов расчетов были использованы различные функционалы, включая B3LYP, CAM-B3LYP [239], PBEPBE [240], mPW1PW91 [241], WB97XD [242] и M062X [243] при расчете пиков полос поглощения и излучения 9,10-НВQ и его изомеров (таблица 5). Значения, полученные с помощью B3LYP, ближе к экспериментальным данным (где пик поглощения в растворе циклогексана соответствовал 390 нм, а пик флуоресцентного излучения - 655 нм) [234]. Поэтому в дальнейших исследованиях было целесообразно использовать TD-DFT/D3-B3LYP/TZVP для проведения расчетов. Все расчеты в данном исследовании были выполнены с помощью программы Gaussian 09 [224]. Визуализация изоповерхностей RDG и точечных диаграмм была выполнена с помощью программы Multiwfn [244,245] и программного обеспечения VMD [246].

Таблица 5. Рассчитанные значения пиков (нм) в спектрах поглощения (Abs) и люминесценции (Lum.) 9,10-НВQ и его изомеров в циклогексане (Cy), полученные различными методами расчетов.

Соединение		B3LYP	CAM-B3LYP	PBEPBE	MPW1PW91	WB97XD	M062X
9,10-НВQ	Abs	379,85	324,17	366,98	365,87	321,28	320,00
9,10-НВQ-	Abs	527,77	427,5	489,27	490,56	425,94	319,99
PT1	Lum	629,96	532,97	600,88	601,14	522,13	532,29
9,10-НВQ-	Abs	699,53	555,1	651,32	651,45	540,65	552,47
PT2	Lum	955,72	717,4	869,37	870,35	691,63	716,54

3.2 Результаты исследование процесса переноса протона в 9,10-дигидроксибензо[h]хинолине в различных растворителях и их обсуждение

В данном исследовании с помощью методов DFT и TD-DFT были рассчитаны три стабильные структуры, как показано на рисунке 24. Среди них 9,10-НВQ-PT1 представляет структуру с переносом одного протона, а 9,10-НВQ-PT2 — структуру с переносом двух протонов молекулы 9,10-НВQ. Все оптимизированные структуры

являются локальными минимумами без мнимых частот. Для ясности и наблюдения нумерация атомов, участвующих в водородной связи в молекуле 9,10-НВQ, показана на рисунке 24. После оптимизации структуры состояния S_1 9,10-НВQ получена структура 9,10-НВQ-PT1. Это согласуется с предыдущими исследованиями [131], указывающими на то, что молекула 9,10-НВQ подвергается быстрому процессу ESIPT в состоянии S_1 и не может существовать стабильно.

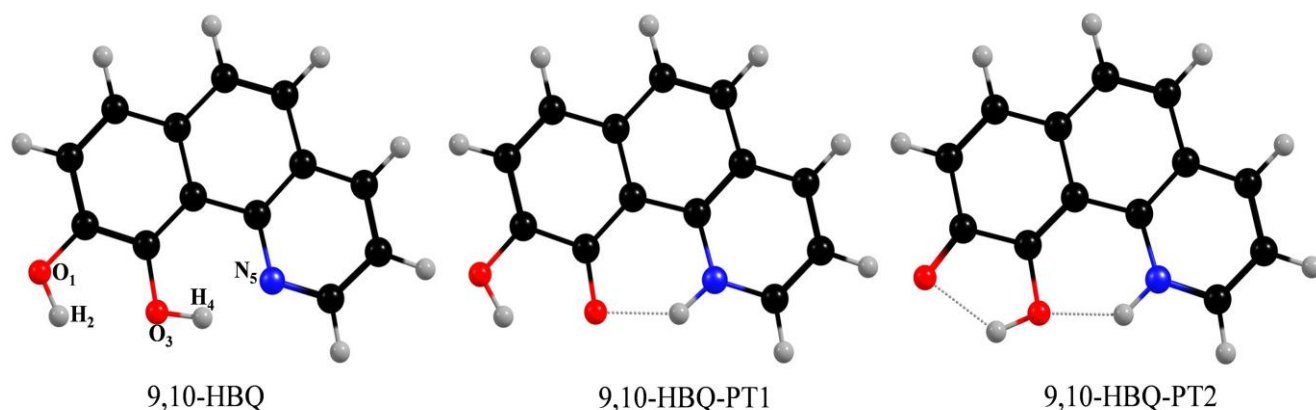


Рисунок 24. Структура основного состояния 9,10-НВQ и его изомеров

Молекулярный электростатический потенциал трех стабильных структур показан на рисунке 25, где красный цвет обозначает отрицательный заряд, а синий - положительный.

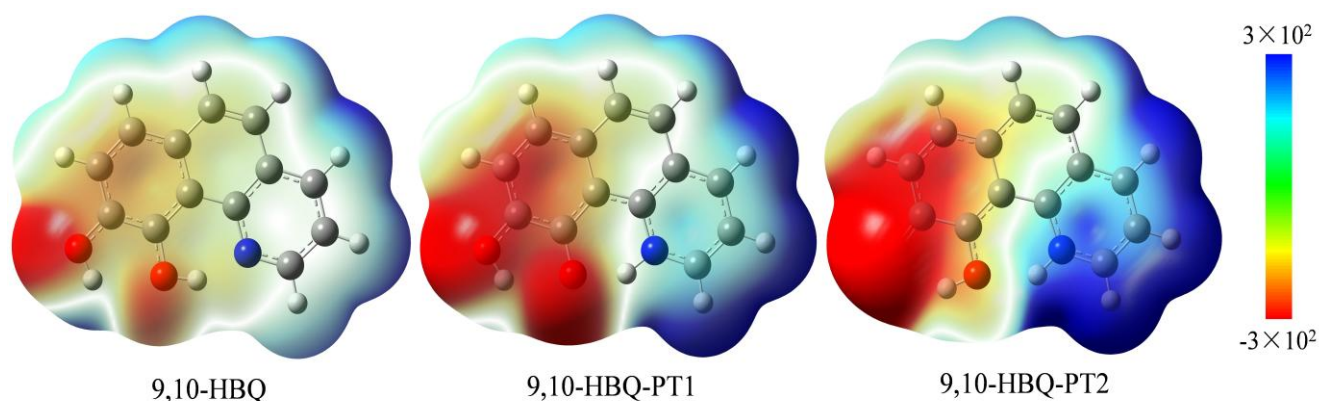


Рисунок 25. Поверхность общей электронной плотности, отображенная с помощью молекулярного электростатического потенциала

Молекулярный электростатический потенциал показывает, что после изомеризации 9,10-НВQ в 9,10-НВQ-PT1 происходит значительное накопление

отрицательного заряда на атомах O₁ и O₃.

Таблица 6. 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	Cy	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
9,10-НВQ-PT2		∠O ₁ -H ₂ -O ₃	118,61	118,51	118,16	117,70
		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: Cy - циклогексан; Tol - толуол; TCM - хлороформ и ACN - ацетонитрил.

Чтобы исследовать влияние различных растворителей на

внутримолекулярные водородные связи, в таблице 6 приведены длины и углы наиболее важных связей как в основном, так и в возбужденном состояниях. Видно, что в состоянии S_0 длины связей O_1-H_2 соединения 9,10-НВQ-РТ1 в циклогексане (Cy), толуоле (Tol), хлороформе (TCM) и ацетонитриле (ACN) составляют 0,97565 Å, 0,97570 Å, 0,97589 Å и 0,97612 Å соответственно. После фотовозбуждения длины связей O_1-H_2 увеличиваются до 0,98143 Å, 0,98130 Å, 0,98092 Å и 0,98048 Å соответственно. В состоянии S_0 длины связей H_2-O_3 составляют 2,07469 Å, 2,07362 Å, 2,06993 Å и 2,06528 Å соответственно. В состоянии S_1 длины связей H_2-O_3 сокращаются до 2,00688 Å, 2,00858 Å, 2,01493 Å и 2,02354 Å соответственно. В состоянии S_0 углы связи $O_1-H_2\cdots O_3$ в четырех растворителях составляют 117,63°, 117,68°, 117,82° и 118,01° соответственно. После фотовозбуждения соответствующие углы связи изменяются до 118,61°, 118,51°, 118,16° и 117,70°. Вышеприведенный анализ показывает, что взаимодействия водородных связей в соединении 9,10-НВQ-РТ1 усиливаются в состоянии S_1 . На рисунке 26 показано, что с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя длина связи O_1-H_2 в возбужденном состоянии уменьшается.

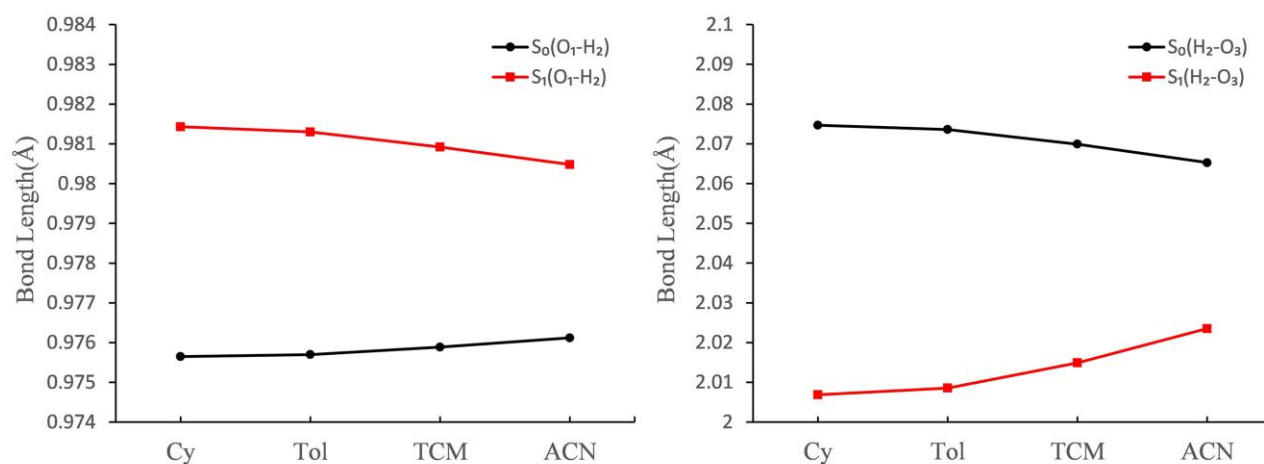


Рисунок 26. Изменение длины водородной связи в зависимости от диэлектрической проницаемости растворителя

В возбужденном состоянии, наоборот, длина связи H_2-O_3 увеличивается, что указывает на ослабление водородных связей от циклогексана до ацетонитрила. Таким образом, диэлектрическая проницаемость растворителя определяет

(модулирует) силу водородной связи что, в свою очередь, влияет на закономерности процесса ESIPT в 9,10-НВQ-РТ1. Изменения инфракрасных колебательных частот между состояниями S_0 и S_1 могут служить индикаторами механизма, с помощью которого усиливаются водородные связи [247]. Мы рассчитали инфракрасные колебательные спектры 9,10-НВQ-РТ1 в состояниях S_0 и S_1 , как показано на рисунке 27.

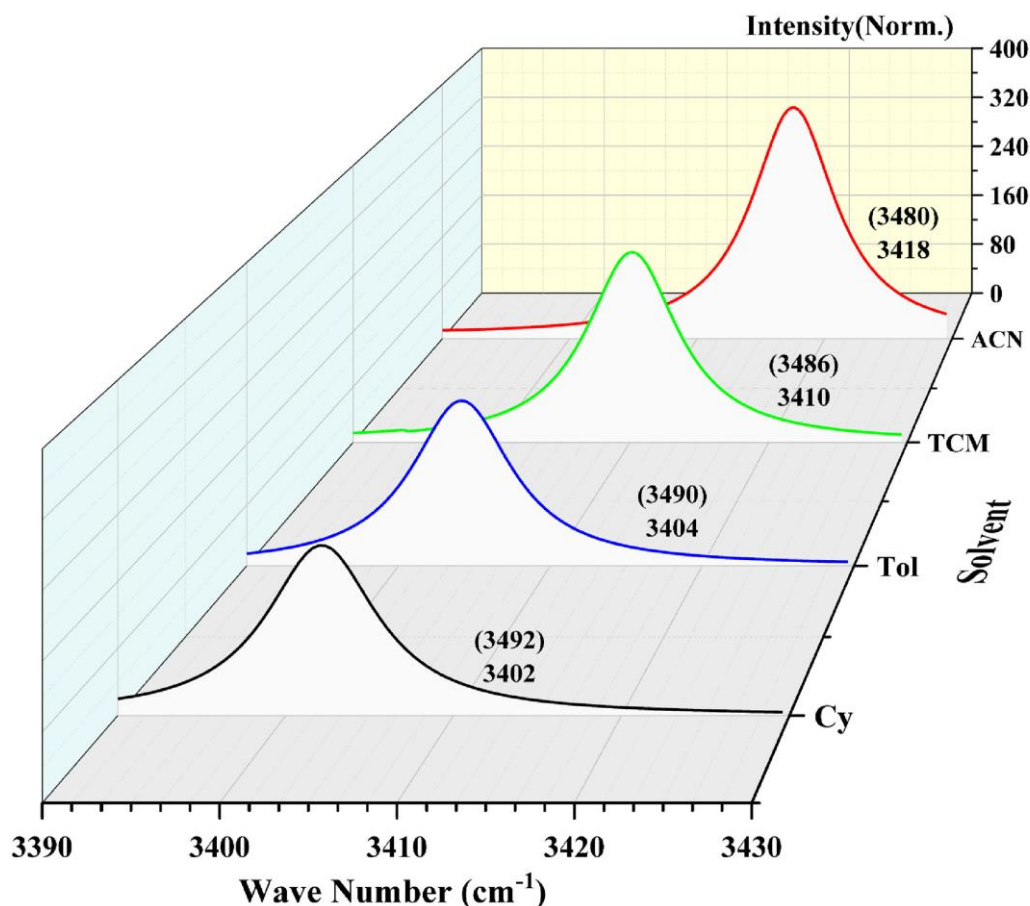


Рисунок 27. Расчетные ИК-спектры колебаний связи O_1-H_2 в приближении B3LYP/TZVP. В скобках указана волновое число полосы поглощения для состояния S_0

Видно, что инфракрасные колебательные моды связи O_1-H_2 в циклогексане (Cy), толуоле (Tol), хлороформе (TCM) и ацетонитриле (ACN) значительно смещаются в длинноволновую область с 3492, 3490, 3486 и 3480 cm^{-1} для основного состояния до значений 3402, 3404, 3410 и 3418 cm^{-1} в возбужденном состоянии, что указывает на усиление водородных связей в возбужденном состоянии и способствует процессу ESIPT. Примечательно, что частота колебаний связи O_1-H_2

в состоянии S_1 увеличивается в следующем порядке: 3402 см^{-1} (Cy) < 3404 см^{-1} (Tol) < 3410 см^{-1} (TCM) < 3418 см^{-1} (ACN). Таким образом, увеличение диэлектрической проницаемости растворителя приводит уменьшению энергии водородной связи.

Для количественной оценки прочности водородной связи мы дополнительно рассчитали индекс CVB связи $O_1-H_2 \cdots O_3$ в состояниях S_0 и S_1 на основе функции локализации электронов (ELF), как показано в таблице 7. Хорошо известно, что положительный индекс CVB указывает на более слабые водородные связи, а отрицательный индекс CVB — на более сильные связи, а значения, близкие к нулю, указывают на водородные связи средней прочности. Таблица 7 показывает, что индекс CVB в состоянии S_1 ближе к нулю, чем в состоянии S_0 , что указывает на усиление водородной связи в состоянии S_1 . Тенденция прочности водородной связи изменяется в ряду растворителей: циклогексан (Cy) > толуол (Tol) > хлороформ (TCM) > ацетонитрил (ACN), что дополнительно указывает на то, что растворители с более низкими диэлектрическими постоянными способствуют усилению водородной связи в возбужденном состоянии 9,10-НВQ-РТ1.

Таблица 7. CVB-индексы водородной связи $O_1-H_2 \cdots O_3$ в молекуле 9,10-НВQ-РТ1 в различных растворителях в состояниях S_0 и S_1 .

Растворитель	Cy		Tol		TCM		ACN	
	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1
Электронные состояния								
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: Cy - циклогексан, Tol - толуол, TCM - хлороформ и ACN - ацетонитрил. ELF - функция локализации электронов, CVB - бифуркация ядра и валентности.

3.2.1 Влияние свойств растворителя на электронные спектры поглощения и люминесценции 9,10-НВQ

В выбранных условиях растворителя спектры поглощения и флуоресценции молекулы 9,10-НВQ-PT1 в состояниях S_0 и S_1 были рассчитаны с помощью TD-DFT, результаты представлены на рисунке 28. Пики поглощения молекулы 9,10-НВQ в УФ-области при использовании разных растворителей (Cy, Tol, TCM и ACN), соответствуют длинам волн 379,85 нм; 378,96 нм; 374,21 нм и 368,69 нм. Пики люминесцентного излучения молекулы 9,10-НВQ-PT1 в этих растворителях находятся на длинах волн 629,96 нм; 630,31 нм; 629,49 нм и 624,44 нм соответственно. Пики поглощения молекулы 9,10-НВQ-PT1 в растворителях (Cy, Tol, TCM и ACN) соответствуют длинам волн 527,77 нм; 525,96 нм; 513,09 нм и 496,48 нм.

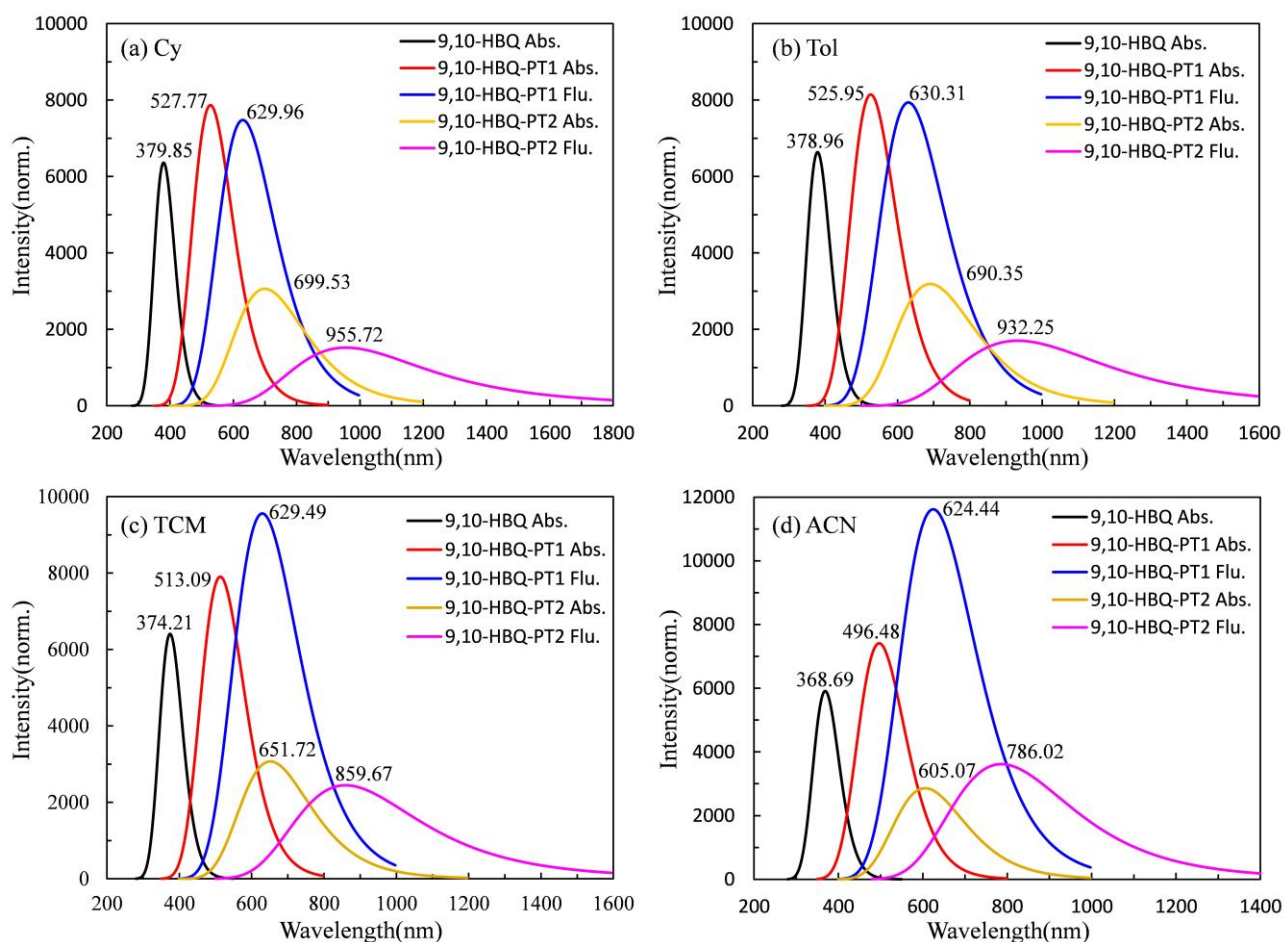


Рисунок 28. Расчетные спектры поглощения (Abs) и люминесценции (Flu) производных 9,10-НВQ в различных растворителях, длины волн указаны в (нм)

Пики люминесцентного излучения в коротковолновом диапазоне составляют 629,96 нм; 630,31 нм; 629,49 нм и 624,44 нм соответственно. После процесса ESIPT пики люминесцентного излучения расположены в области более длинных волн и находятся при 955,72 нм; 932,25 нм; 859,67 нм и 786,02 нм соответственно. Молекула 9,10-НВQ-РТ1 демонстрирует двойные флуоресцентные характеристики как в области коротких, так и длинных волн в четырех растворителях. Стоксовы сдвиги в области коротких волн составляют 102,19 нм, 104,35 нм, 116,4 нм и 127,96 нм, а в области длинных волн — 427,95 нм, 406,29 нм, 346,58 нм и 289,54 нм соответственно. Эти результаты показывают, что Стоксов сдвиг в области длинных волн больше, чем в области коротких волн, что связано влиянием процесса переноса протонов, приводящий к изменениям фотофизических свойств рассматриваемых соединений.

Исследование распределения заряда является важным аспектом при анализе свойств возбужденных состояний. Чтобы изучить распределение электронной плотности молекулы 9,10-НВQ-РТ1 и влияние диэлектрических постоянных растворителей на механизм переноса заряда, мы проанализировали граничные молекулярные орбитали в условиях растворителей Су, Tol, TCM и ACN. На рисунке 29 показано распределение электронов в высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО) и низшей свободной молекулярной орбитали (LUMO).

При возбуждении электроны переходят из состояния S_0 в состояние S_1 . В этом процессе участвуют молекулярные орбитали НОМО и LUMO. Как показано на рисунке 29, заряд в 9,10-НВQ-РТ1 смещается, что приводит к уменьшению электронной плотности на доноре электронов O_1 и увеличению электронной плотности на акцепторе электронов O_3 . В результате притяжение атома O_1 к атому H_2 значительно уменьшается, что усиливает способность атома H_2 переходить к O_3 . Вклады орбиталей перехода $H \rightarrow L$ в каждом растворителе следующие: 98,2% в Су, 98,3% в Tol, 98,3% в TCM и 98,1% в ACN. Рассчитанные значения энергетических зазоров показывают, что изменения диэлектрической проницаемости растворителя значительно влияют на его величину.

Действительно, увеличение значений энергетического зазора в ряду 2,687 эВ

(Cy), 2,705 эВ (Tol), 2,771 эВ (TCM) и 2,856 эВ (ACN) соответствует убывающему порядку значений сдвигов Стокса. С увеличением диэлектрической проницаемости растворителя энергетический зазор между орбиталями постепенно увеличивается, что указывает на то, что более высокая диэлектрическая проницаемость неблагоприятна для переноса электронов. Было проведено детальное исследование распределения заряда на атомах водородной связи с использованием метода NPA, который помогает изучить механизм ESIPT. Поэтому мы рассчитали заряды NPA на атомах O_1 и O_3 молекулы 9,10-НВQ-РТ1 в состояниях S_0 и S_1 в четырех растворителях (таблица 8).

После возбуждения отрицательный заряд на акцепторе водородной связи O_3 увеличивается, а отрицательный заряд на доноре водородной связи O_1 уменьшается. В четырех растворителях Cy, Tol, TCM и ACN увеличение отрицательного заряда на O_3 составляет 0,0062, 0,0058, 0,0039 и 0,0007 соответственно; уменьшение отрицательного заряда на O_1 составляет 0,0032, 0,0033, 0,0037 и 0,0047 соответственно. Это еще раз показывает, что чем больше диэлектрическая проницаемость растворителя, тем сложнее перенос протонов H. Эти результаты согласуются с выводами, сделанными на основе орбитального анализа.

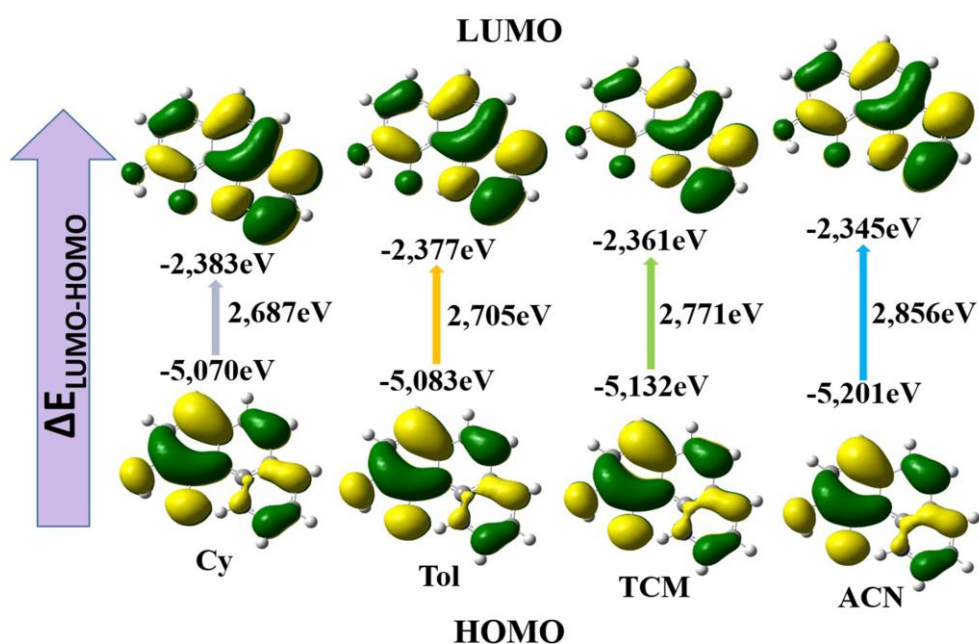


Рисунок 29. Состояние молекулярных орбиталей HOMO и LUMO для 9,10-НВQ-РТ1 в различных растворителях

Таблица 8. Заряды на атомах O₁ и O₃ в 9,10-НВQ-РТ1 в различных растворителях, рассчитанных с использованием NPA в состояниях S₀ и S₁.

Растворитель	атом O ₁		атом 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

Функция RDG помогает глубоко понять природу водородных связей и слабых взаимодействий в системе, поэтому были рассчитаны изоповерхности RDG и диаграммы рассеяния для состояний S₀ и S₁ в четырех растворителях. На рисунке 30 показаны изоповерхности функции RDG: синий цвет обозначает водородные связи, зеленый — взаимодействия Ван-дер-Ваальса, а красный — не связанные с водородными связями отталкивающие взаимодействия. Сравнивая формы синих изоповерхностей в разных электронных состояниях, можно заметить, что площадь изоповерхности в состоянии S₁ больше, чем в состоянии S₀, что указывает на усиление водородных связей в состоянии S₁.

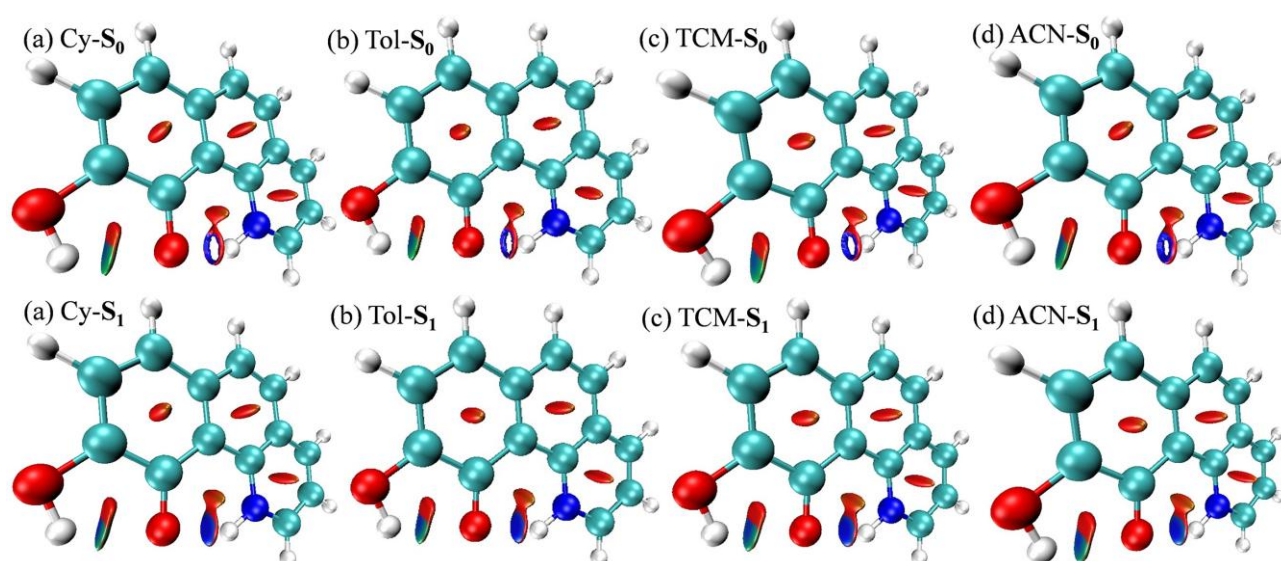


Рисунок 30. Изоповерхности RDG (уменьшенный градиент плотности) для структур, находящихся в различных электронных состояниях (S₀ и S₁)

На рисунке 31 показаны диаграммы рассеяния RDG, которые наглядно иллюстрируют изменения в силе водородных связей. На рисунке более крупные отрицательные значения, обозначенные синим цветом, указывают на более сильные водородные связи. Левая сторона диаграммы рассеяния RDG показывает, что в состоянии S_0 между $-0,04$ а.е. и $-0,03$ а.е. нет пика, тогда как в состоянии S_1 в той же области пик появляется, что еще раз указывает на усиление взаимодействий водородных связей в возбужденном состоянии. Среди четырех растворителей тенденция изменения силы водородных связей в состоянии S_1 изменяется в ряду: $ACN < TCM < Tol < Cy$, что соответствует порядку возрастания значений диэлектрических постоянных растворителей. Следовательно, растворители с меньшими диэлектрическими постоянными и полярными свойствами более благоприятны для увеличения силы водородных связей и способствуют реализации процесса ESIPT.

Для оценки прочности водородной связи была проанализирована электронная плотность в точке ВСП. Параметры ВСП для молекулы 9,10-НВQ-РТ1 в состояниях S_0 и S_1 в четырех растворителях приведены в таблице 9. Анализ проводили с использованием: $\rho(r)$ - плотности всех электронов (а.е.); $\nabla^2\rho(r)$ - лапласиана электронной плотности (а.е.); $V(r)$ - плотности потенциальной энергии (а.е.); $G(r)$ – значения кинетической энергии Лагранжа (а.е.); $H(r)$ - плотности энергии (а.е.) и $E_{НВ}$ - энергии водородной связи (ккал/моль), причем энергия водородной связи ($E_{НВ}$) рассчитывается по формуле $E_{НВ} = -223,08\rho(r) + 0,7423$.

Как правило, $\rho(r) \leq 0,02$ указывает на слабую водородную связь, $0,02 \leq \rho(r) \leq 0,03$ указывает на связь средней силы, а $\rho(r) \geq 0,03$ указывает на сильную связь; $\nabla^2\rho(r) < 0$ предполагает ковалентную связь, а $\nabla^2\rho(r) > 0$ указывает на ионную или водородную связь. Таблица 9 показывает, что все значения $\nabla^2\rho(r)$ положительны, а значения $\rho(r)$ находятся в диапазоне от $0,02$ до $0,03$, что указывает на среднюю силу внутримолекулярной водородной связи между H_2 и O_3 . Интересно, что значение $\rho(r)$ в состоянии S_1 больше, чем в состоянии S_0 , и уменьшается с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя.

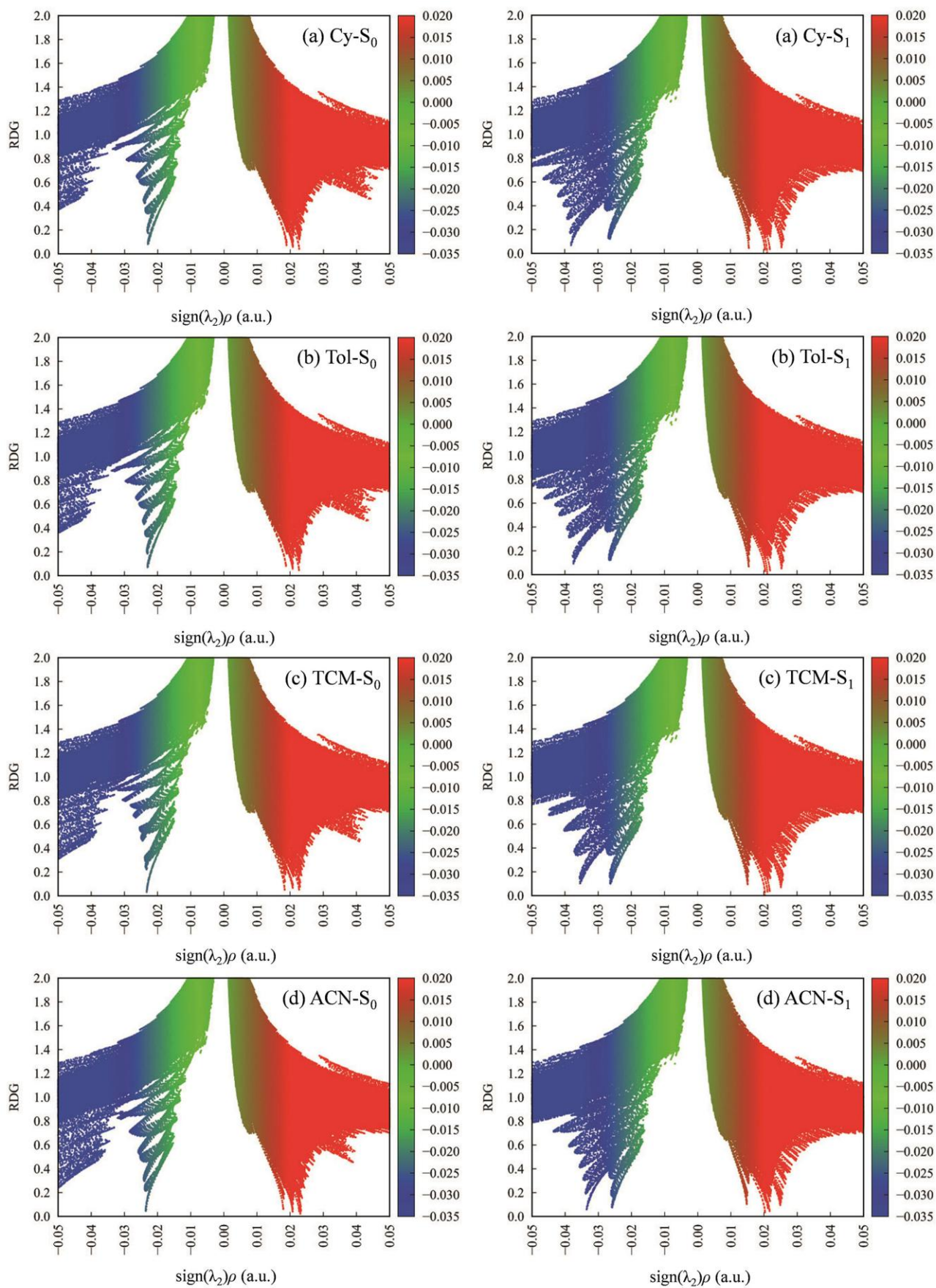


Рисунок 31. Диаграммы рассеяния RDG в состояниях S_0 и S_1 (слева - состояние S_0 ; справа - состояние S_1)

Таблица 9. Параметры ВСП внутримолекулярных водородных связей ($O_1-H_2 \cdots O_3$) для молекулы 9,10-НВQ-РТ1 в состояниях S_0 и S_1 в четырех растворителях.

Растворитель		$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$V(r)$	$G(r)$	$H(r)$	$E_{НВ}$
Циклогексан	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	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	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	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.); $E_{НВ}$ - энергия водородной связи (ккал/моль); $E_{НВ} = -223,08\rho(r) + 0,7423$.

Другими словами, в возбужденном состоянии внутримолекулярная водородная связь сильнее в растворителях с более низкой диэлектрической проницаемостью.

3.2.3 Исследование механизма реализации процесса ESIPT

Путем гибкого сканирования были построены зависимости потенциальной энергии для основного и возбужденного состояний 9,10-НВQ и 9,10-НВQ-РТ1 от длины связи O_3-H_4 в четырех различных растворителях и рассчитаны параметры предполагаемых стабильных структур, как показано на рисунках 32 и 33. В данном исследовании основное внимание уделяется установлению механизма ESIPT для молекулы 9,10-НВQ-РТ1.

На рисунке 33 показано, что в основном состоянии энергетические барьеры, которые необходимо преодолеть для переноса протона, составляют 14,22 ккал/моль в циклогексане, 13,99 ккал/моль в толуоле, 13,19 ккал/моль в

хлороформе и 12,31 ккал/моль в ацетонитриле. Все эти энергетические барьеры превышают значение 10,0 ккал/моль в состоянии S_0 , что указывает на маловероятность реакций переноса протонов в основном состоянии.

В состоянии S_1 энергетические барьеры для молекулы 9,10-НВQ-РТ1 в Су, Тол, ТСМ и АСН составляют 7,12 ккал/моль, 7,25 ккал/моль, 7,65 ккал/моль и 8,15 ккал/моль соответственно, что ниже, чем в состоянии S_0 . Потенциальные энергетические барьеры в состоянии S_1 увеличиваются с полярностью растворителя, что еще раз демонстрирует, что менее полярные растворители более благоприятны для реализации процесса ESIPT.

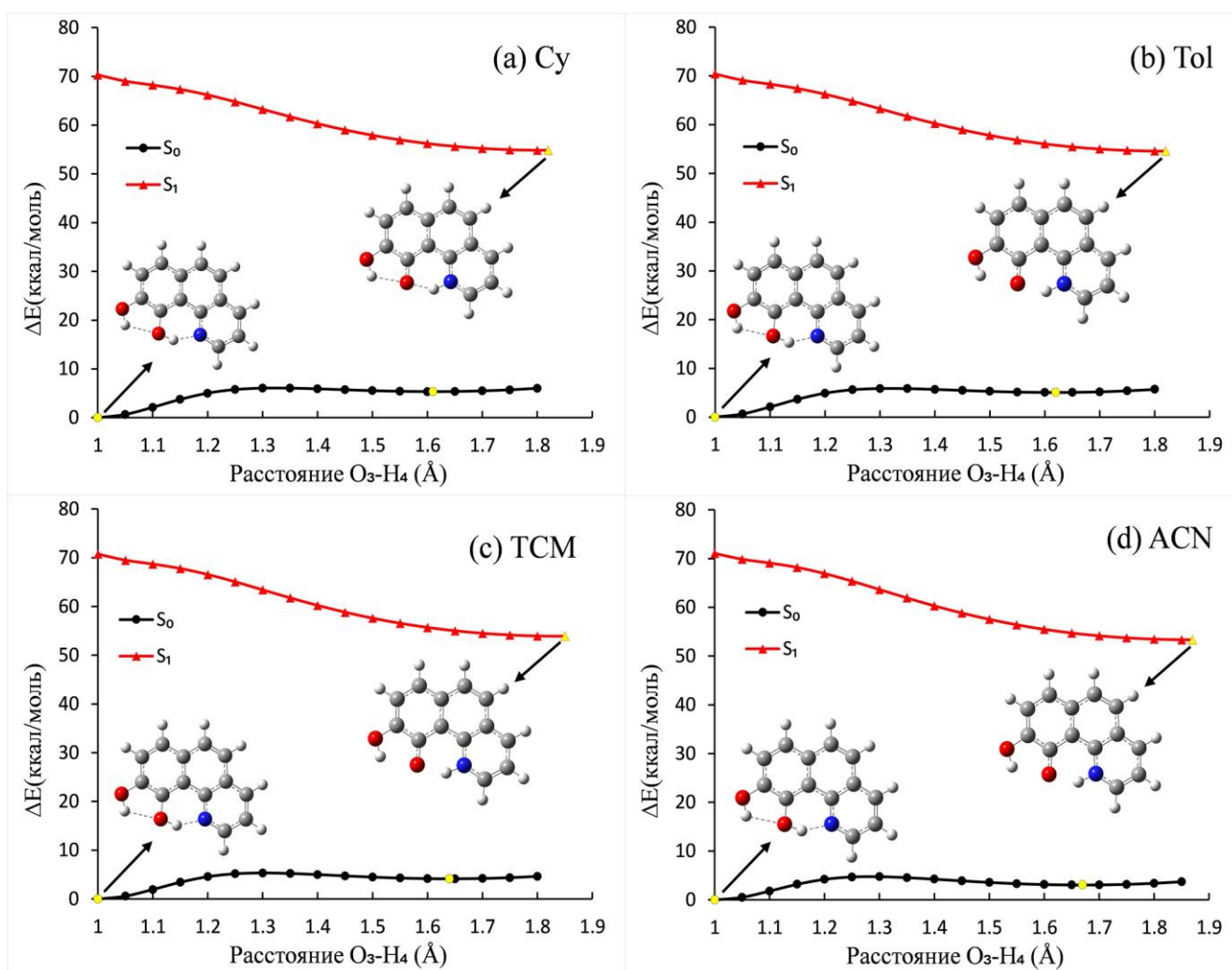


Рисунок 32. Зависимость потенциальной энергии 9,10-НВQ от длины связи O_3-H_4 в различных растворителях. На вставках показаны соответствующие оптимизированные структуры

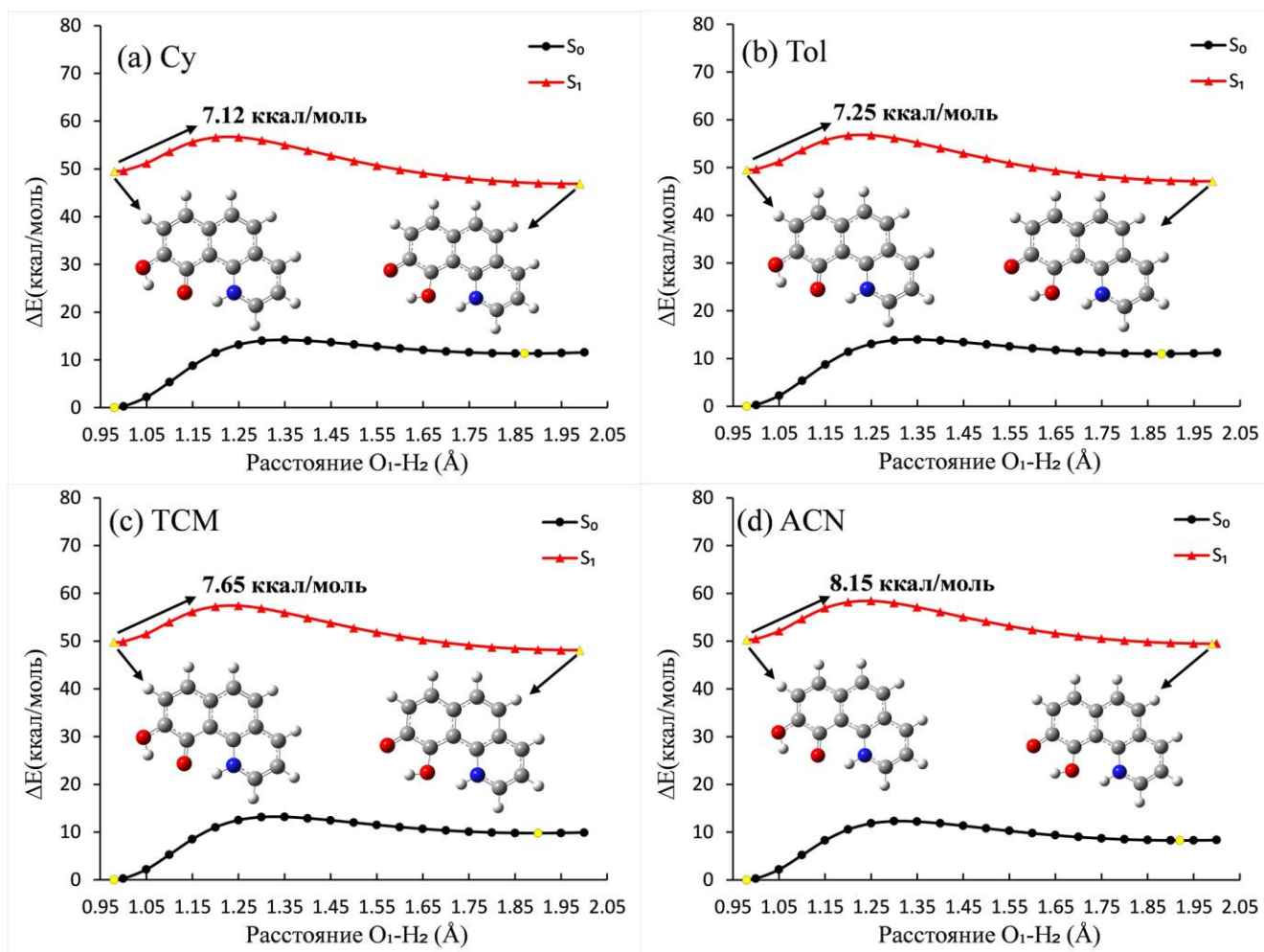


Рисунок 33. Зависимость потенциальной энергии 9,10-NBQ-PT1 от расстояния связи O_1-H_2 в различных растворителях

Кроме того, на рисунке 34 представлены структуры переходного в основном состоянии и кривые IRC для процесса ESIPT. Видно, что продукты и реагенты первого и второго этапов переноса протонов связаны между собой через структуры соответствующих переходных состояний, что подтверждает точность определения строения структур этих состояний и предполагаемый механизм процесса. На кривой зависимости потенциальной энергии от внутренней координаты реакции (IRC) для структур переходных состояний в процессе ESIPT с использованием различных растворителей видно, что для основного состояния S_0 энергия конечных продуктов процесса значительно выше, чем энергия исходных реагентов, что еще раз указывает на маловероятность осуществления процесса ESIPT в основном состоянии.

Анализируя длину водородных связей, углы связей, инфракрасные колебательные спектры и индексы CVB в состояниях S_0 и S_1 , можно подтвердить, что водородная связь усиливается в состоянии S_1 , что более выражено в растворителях с низкой полярностью.

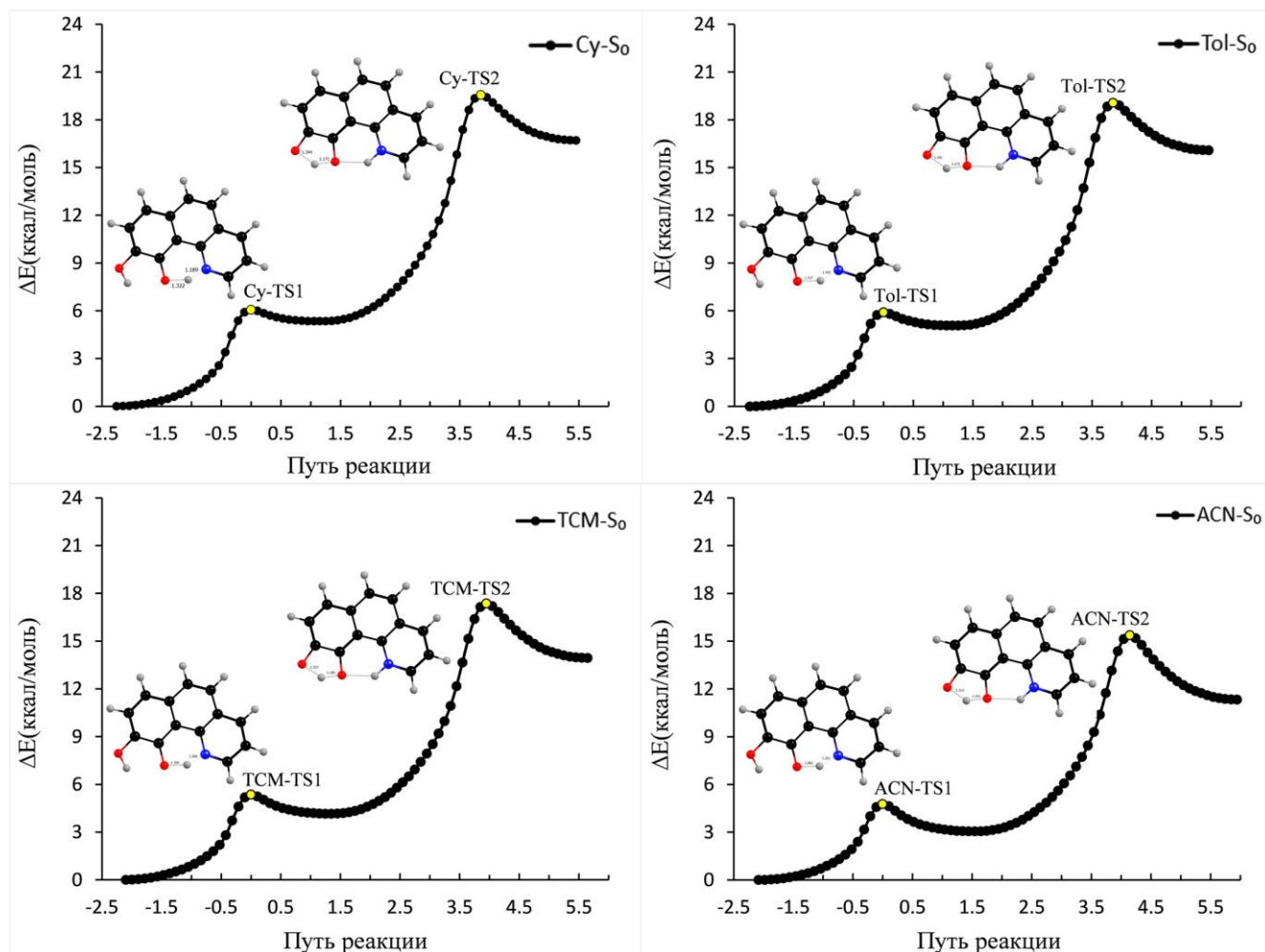


Рисунок 34. Зависимость потенциальной энергии от внутренней координаты реакции (IRC) для структур переходных состояний в процессе ESIPt с использованием различных растворителей

Таким образом, расчет спектров поглощения и люминесценции доказал, что процесс переноса протонов может вызвать значительный Стоксов сдвиг, а анализ состояний граничных молекулярных орбиталей и зарядов NPA подтвердил, что внутримолекулярный перенос заряда способствует процессу ESIPt. Наконец, анализ кривых потенциальной энергии показал, что процесс ESIPt 9,10-НВQ-PT1 более вероятен в состоянии S_1 , особенно в растворителях с низкой полярностью.

Глава 4. Теоретическое исследование переноса протона в 5-хлорурациле, катализируемого различными растворителями

В ходе проведенных исследований было изучено влияние заместителей и свойств среды на процессы внутримолекулярного переноса протона в производных бензо[h]хинолина. При этом значительный интерес представляют собой межмолекулярные переносы протонов. Для изучения этих процессов в качестве объекта исследований был выбран 5-хлорурацил, который является шестичленным азотсодержащим гетероциклическим соединением, как и хинолин.

Экспериментальные данные показали, что в газовой фазе урацил в основном существует в дикетонной форме [248-250]. Образование енолов в твердой фазе было исследовано Х. Шеллхорн и др. [251]. Ю. Цуття и др. обнаружили следы 2-гидрокси-4-оксоизомеров с помощью газофазного флуоресцентного анализа, которые были в 10^5 - 10^6 раз меньше, чем содержание дикетонной формы [252].

Чжибо Ян и др. экспериментально и теоретически исследовали влияние галогенирования на свойства урацила и его нековалентные взаимодействия с ионами щелочных металлов [253]. Ивона Дабковска и др. рассчитали на основе теории функционала плотности в приближении B3LYP/6-31++G(d,p) стабильные структуры урацила (U) и глицина (G). Аналогичные исследования изомеров урацила в газовой фазе были проведены Томасом Зоммерфельдом [254]. Томас Зоммерфельд также изучил электронные взаимодействия между урацилом и анионами 5-CIU [255].

Вечоркевич исследовал влияние растворителя на внутримолекулярные взаимодействия шести изомерных форм 5- и 6-замещенных нитро- и аминопроизводных урацила [256]. Чжан Джей исследовал структурные и энергетические характеристики 13 изомеров 5-хлорурацила (5-CIU) в газовой фазе и водных растворах с помощью квантово-химических расчетов в приближении M06-2X/6-311++G(3df,3pd) [257].

Молекула 5-CIU имеет структуру, которая может подвергаться кето-енольной

таутомерии. Анализ имеющихся в научной литературе экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчетов подтверждает, что молекула 5-ClU может существовать в виде нескольких таутомеров [258-266], как показано на рисунке 35.

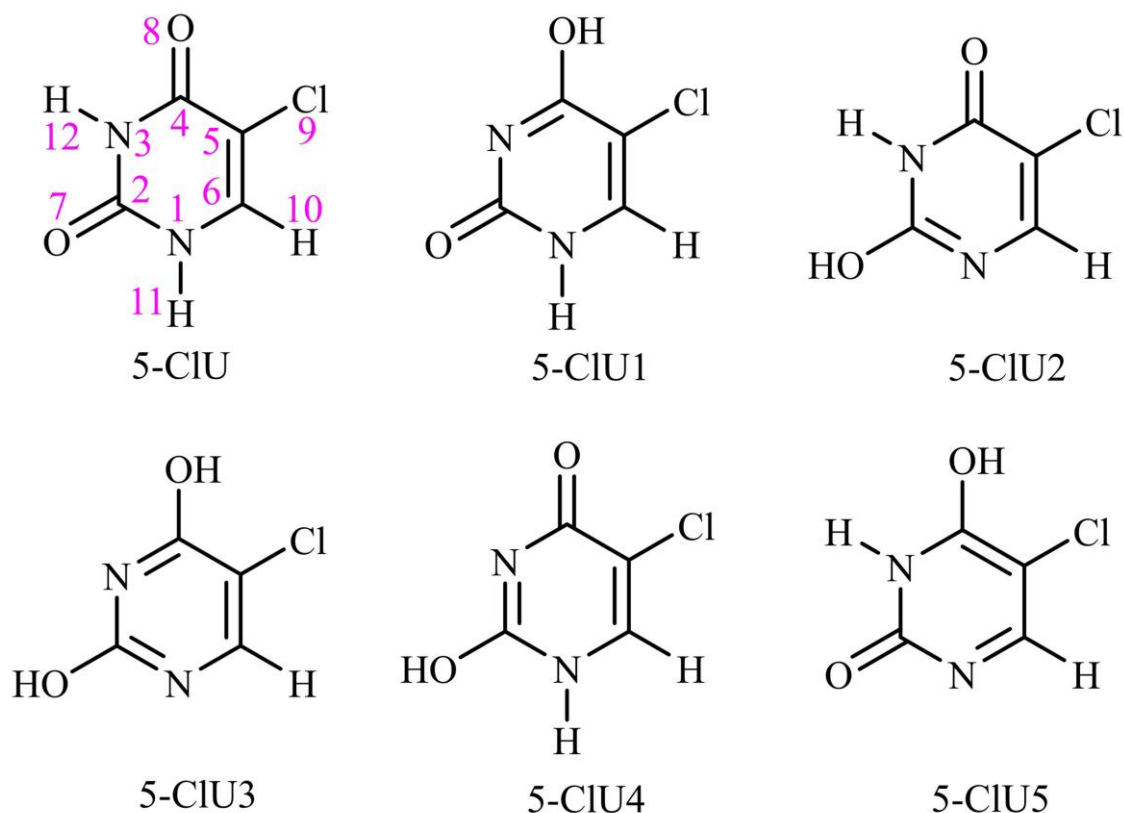


Рисунок 35. Структура 5-хлорурацила (5-ClU) и его изомеров

Во всех енольных таутомерах дополнительная изомерия вызвана возможным вращением атома водорода гидроксильной группы. Стабильность ротамера строго зависит от возможности взаимодействия между одиночными электронными парами на атомах гидроксильного кислорода и имидного азота [264, 267-269].

В проведенном исследовании с помощью расчетных методов было проведено сравнение процесса изомеризации 5-ClU из дикето- в диенольную форму под действием молекул воды, метанола и муравьиной кислоты в качестве катализатора. Особое внимание было уделено рассмотрению механизма катализа и строения промежуточных продуктов при внутримолекулярной реакции переноса протонов в 5-ClU.

4.1 Расчетные методы исследования процесса переноса протона в 5-хлорурациле

Все квантово-химические расчеты по исследованию процесса переноса протона в 5-хлорурациле были выполнены с помощью программы Gaussian 09 [224]. Структуры различных реакционных форм (точек) вдоль реакционного пути (реагенты, реакционный комплекс [RC], переходное состояние [TS], промежуточный комплекс [PC] и конечные продукты) были оптимизированы и проанализированы в приближении M06-2X/6-311++G(3df,3pd) [270,271]. Для учета эффектов слабых взаимодействий и дисперсионных сил был использован метод коррекции Гримме D3 [272]. Расчеты колебательной частоты были выполнены для всех реакционных точек [273-275], чтобы убедиться, что предполагаемые промежуточные структуры не имеют мнимых частот, а переходные состояния (TS) имеет только одну мнимую частоту. Поправка на энергию нулевых колебаний (ZPE) была получена путем соответствующих расчетов, а анализ внутренней координаты реакции (IRC) был использован для установления структур предполагаемых промежуточных продуктов и переходных состояний [276]. Константа скорости реакции при комнатной температуре (298,15 К) была рассчитана с помощью приведенной формулы:

$$k^{TST} = \sigma \frac{k_B T}{h} \left(\frac{RT}{P_0} \right)^{\Delta n} e^{-\Delta G^{0,\ddagger}/(k_B T)}$$
$$\Delta G^{0,\ddagger}(T) = G_{TS}^0(T) - G_{Reactant}^0(T)$$

где σ — число симметрии переходного состояния; K_B — постоянная Больцмана (кал/К); h — постоянная Планка (кал×с); T — температура (К); $\Delta G^{0,\ddagger}$ — стандартная энергия активации Гиббса (ккал/моль)

Для исследования влияния полярных свойств среды на закономерности процесса переноса протона в 5-хлорурациле [277] с использованием модели поляризуемого континуума (PCM) [22, 278] в качестве растворителя были использованы молекулы воды ($\epsilon = 78,36$), метанола ($\epsilon = 32,61$) и муравьиной кислоты ($\epsilon = 51,10$).

4.2 Результаты исследования процесса переноса протона в 5-хлорурациле и их обсуждение

Молекула 5-ClU существует в шести изомерных формах, между которыми возможны таутомерные превращения путем переноса протонов. В соответствии с порядком переноса двух протонов при изомеризации 5-ClU от дикетоновой к диенольной форме, в статье предложены два возможных пути реакции, как показано на рисунке 36, где приведены наименования и нумерация атомов четырех изомеров.

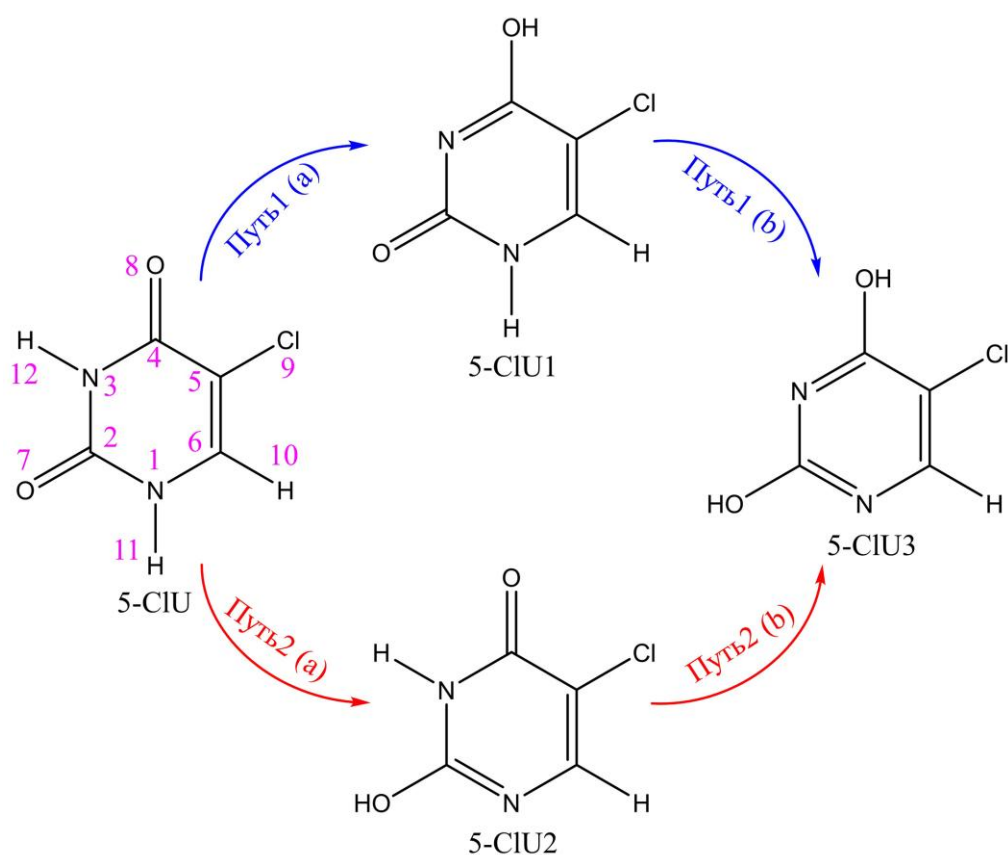


Рисунок 36. Два пути реакции изомеризации 5-ClU в 5-ClU3

Основное различие между путями 1 и 2 заключается в различной последовательности переноса протонов в первом этапе. По результатам проведенных расчетов были построены потенциальные энергетические поверхности для изучения механизма изомеризации 5-ClU от дикетона к диенолу в газовой фазе и в растворителях (вода, метанол, муравьиная кислота).

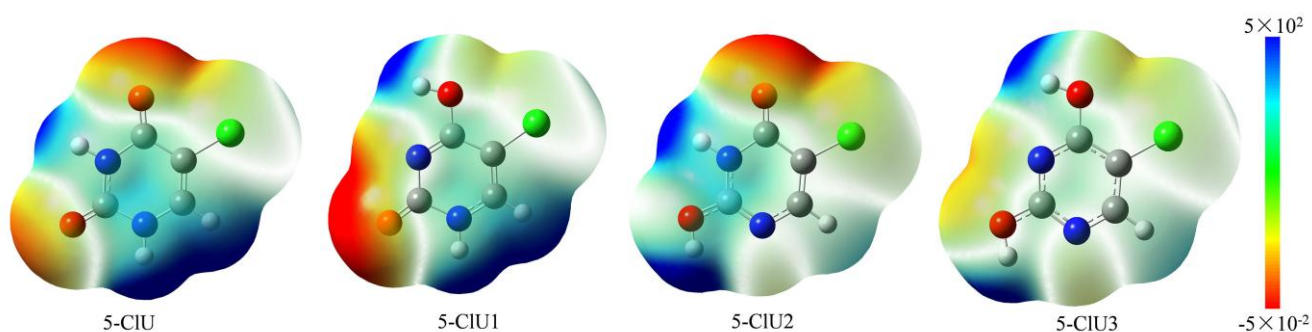


Рисунок 38. Карты полной электронной плотности, рассчитанные с помощью молекулярного электростатического потенциала

Профиль потенциальной энергии, построенный с использованием расчетов по внутренним координатам реакции (IRC), представлен на рисунке 39. Изменение длины связей по мере изменения IRC показано на рисунке 40, где черная сплошная линия соответствует процессу по пути 1, а красная сплошная линия — процессу по пути 2.

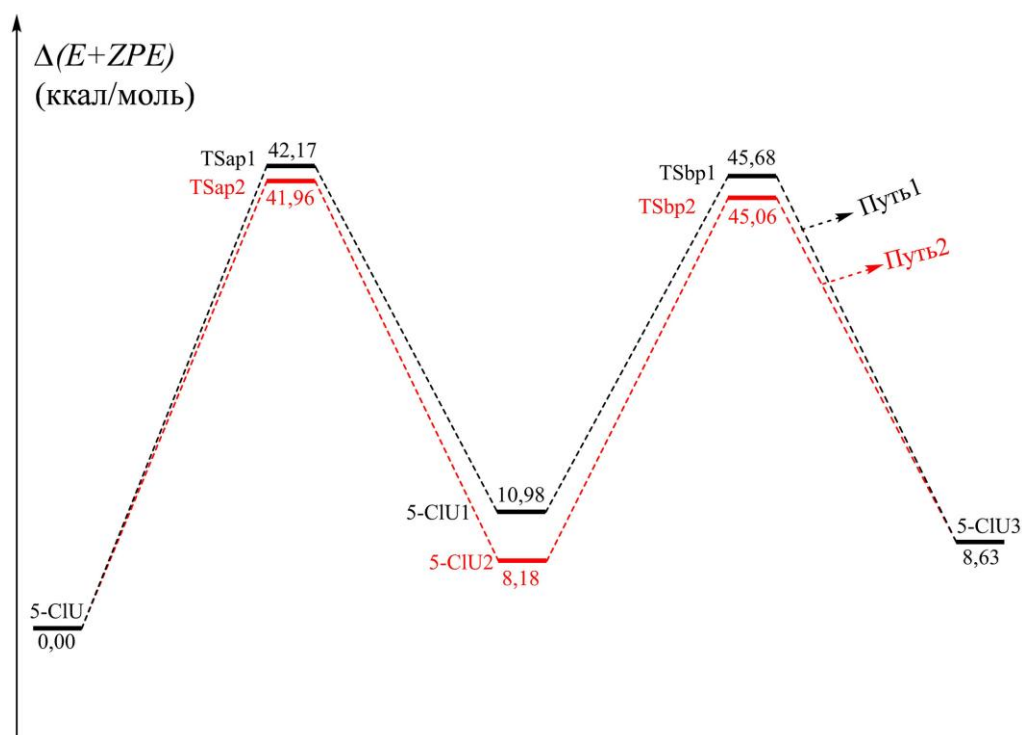


Рисунок 39. Профиль потенциальной энергии, включающий поправку на энергию нулевых колебаний (ZPE), для изомеризации 5-CIU рассчитан для газовой фазы в приближении M06-2X/6-311++G(3df,3pd). Путь 1 обозначен черным цветом, а путь 2 - красным

Путь 1 включает два реакционных этапа. Сначала происходит перенос протона в позиции 1 молекулы 5-CIU, преодолевая энергетический барьер в 42,17 ккал/моль, и через внутримолекулярную водородную связь формируется четырехчленное циклическое переходное состояние TSap1, приводящее к образованию молекулы 5-CIU1.

В этом процессе происходит разрыв связи N₃-H₁₂, и атом водорода переносится на карбонильный кислород, находящийся рядом с атомом хлора, формируя новую связь O-H. Затем протон в позиции 2 молекулы 5-CIU1 переносится, преодолевая барьер в 45,68 ккал/моль, образуя четырехчленное переходное состояние TSbp1, что в конечном итоге приводит к образованию диенольной структуры 5-CIU3. В этом процессе разрывается связь N₁-H₁₁, и атом водорода переносится на соседний карбонильный кислород, образуя новую связь O-H.

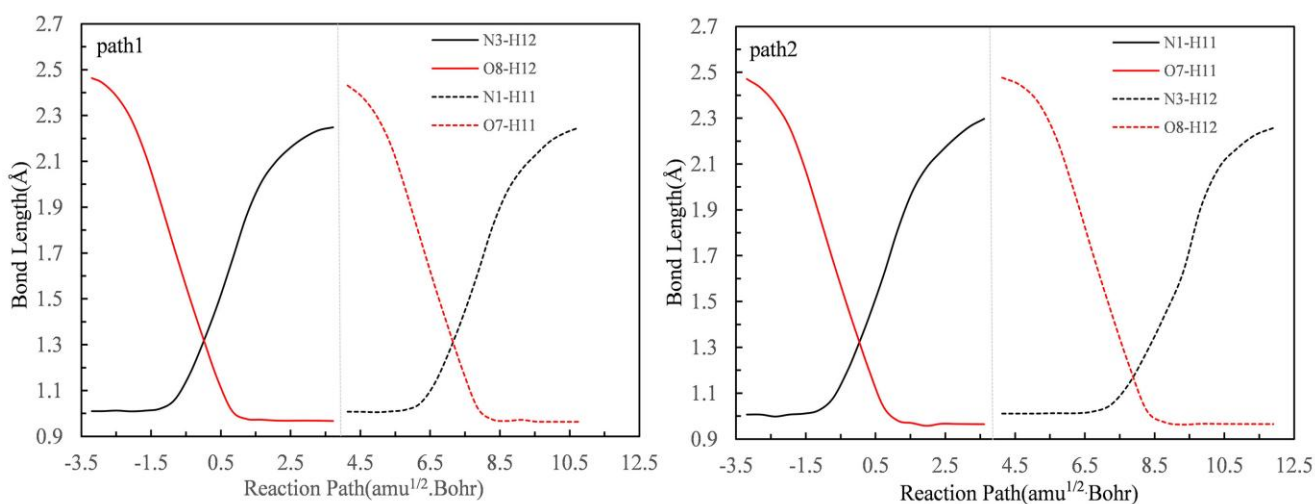


Рисунок 40. Зависимость указанных длин связей (Å) от внутренней координаты реакции IRC ($\text{amu}^{1/2} \times \text{Bohr}$) некатализируемого процесса изомеризации 5-CIU на уровне M06-2X/6-311++G(3df,3pd)

Путь 2 также включает два реакционных этапа. Сначала переносится протон в позиции 2 молекулы 5-CIU, преодолевая барьер в 41,96 ккал/моль, и через внутримолекулярную водородную связь формируется четырехчленное переходное состояние TSap2, что приводит к образованию молекулы 5-CIU2. В этом случае разрывается связь N₁-H₁₁, и атом водорода переносится на соседний карбонильный кислород, образуя новую связь O-H. Затем переносится протон в позиции 1

молекулы 5-CIU2, преодолевая барьер в 45,06 ккал/моль, образуя также четырехчленное переходное состояние TSbp2, через которое формируется диенольная структура 5-CIU3.

В этом процессе разрывается связь N₃-H₁₂, и атом водорода переносится на соседний карбонильный кислород, образуя новую связь O-H. Согласно таблице 10, порядок стабильности четырех стационарных точек следующий: 5-CIU > 5-CIU2 > 5-CIU3 > 5-CIU1.

Таблица 10. Изменения потенциальной энергии (ΔE , ккал/моль), потенциальной энергии с поправкой на энергию нулевых колебаний [$\Delta(E+ZPE)$, ккал/моль], внутренней энергии (ΔU , ккал/моль), энтальпии (ΔH , ккал/моль) и свободной энергии Гиббса (ΔG , ккал/моль) некаталитической изомеризации 5-CIU, рассчитанные в приближении M06-2X/6-311++G(3df,3pd) при 298,15К.

Типы структур	ΔE	$\Delta(E+ZPE)$	ΔU	ΔH	ΔG
5-CIU	0	0	0	0	0
5-CIU1	10,97	10,98	10,91	10,91	11,08
5-CIU2	8,19	8,18	8,10	8,10	8,36
5-CIU3	8,53	8,63	8,48	8,48	8,92
TSap1	45,20	42,17	41,99	41,99	42,30
TSbp1	48,63	45,68	45,42	45,42	45,97
TSap2	45,10	41,96	41,77	41,77	42,11
TSbp2	48,04	45,06	44,81	44,81	45,33

В условиях газовой фазы без катализаторов оба пути изомеризации 5-CIU в 5-CIU3 требуют преодоления близких высоких энергетических барьеров и поэтому являются маловероятными. Катализирующее действие растворителей и электрического поля играет важную роль в процессе образования 5-CIU3.

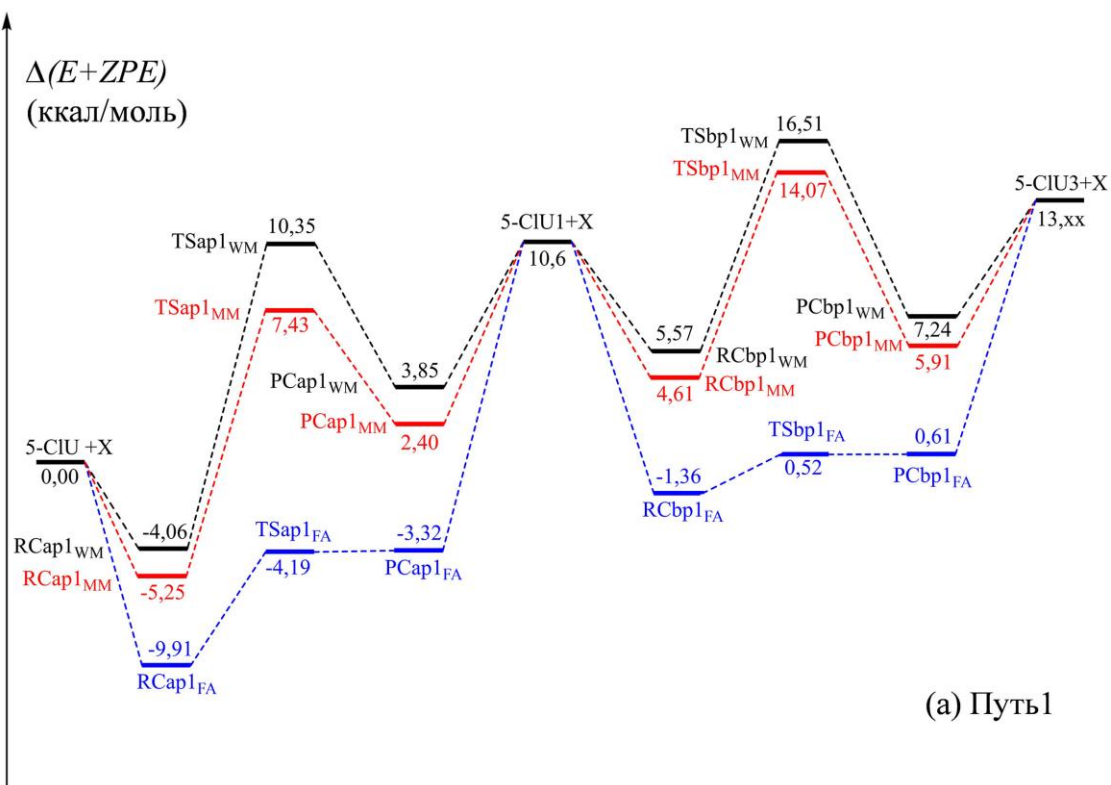
4.2.2 Механизм изомеризации 5-CIU, катализируемой одной молекулой растворителя

Для изучения влияния на процесс изомеризации 5-CIU были выбраны молекулы воды, метанола и муравьиной кислоты, обладающие каталитической активностью (без учета их фактической концентрации) и обозначенные X (X = WM, MM и FA). При воздействии катализатора профиль потенциальной энергии для процесса изомеризации 5-CIU в 5-CIU3 показан на рисунке 41, а изменения длины связей в зависимости от внутренних координат реакции (IRC) приведены на рисунке 42.

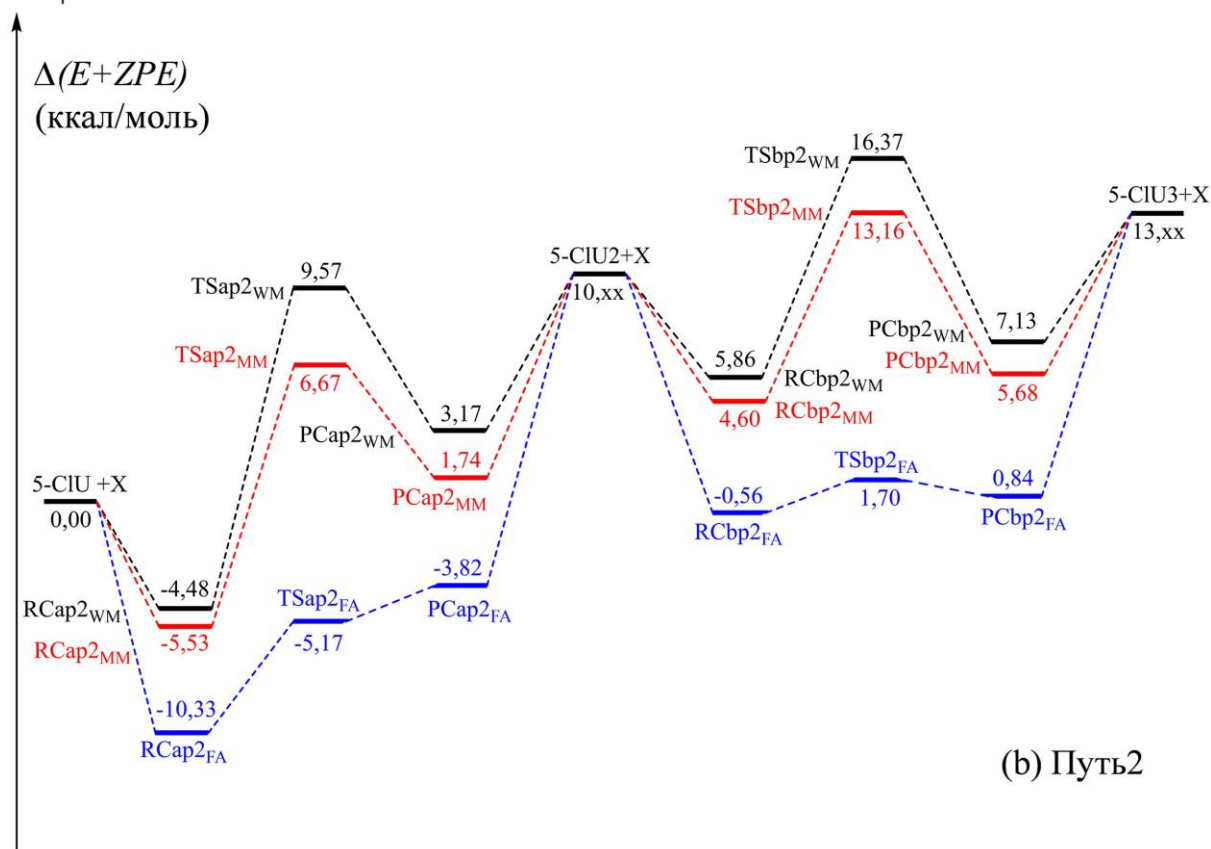
Структурные параметры, наблюдаемые в процессе изомеризации 5-CIU под воздействием воды в качестве катализатора, представлены на рисунке 43. При этом молекула воды (H₂O) сначала связывается с 5-CIU, образуя комплекс RCap1_{WM} или RCap2_{WM}. Добавление H₂O преобразует четырехчленное кольцо в шестичленное, что значительно снижает энергетический барьер реакции.

Как видно из таблицы 11, энергия RCap2_{WM} на 0,42 ккал/моль выше, чем у RCap1_{WM}. Путь 1 начинается с комплекса RCap1_{WM}, проходит через шестичленное (шестиатомное) переходное состояние TSap1_{WM} с барьером в 14,41 ккал/моль и образует комплекс PCap1_{WM}. Комплекс PCap1_{WM} дегидратируется с образованием моноенольной структуры 5-CIU1, которая затем связывается с водой, образуя комплекс RCbp1_{WM}. Этот комплекс RCbp1_{WM} через шестичленное переходное состояние TSbp1_{WM} с барьером в 10,94 ккал/моль образует комплекс PCbp1_{WM}, который после дегидратации образует структуру диенола 5-CIU3.

В этом процессе добавленная молекула воды сначала принимает водород от исходного реагента, а затем отдает свой водород на 5-CIU или 5-CIU1, тем самым реализуя другой механизм переноса водорода. Примечательно, что добавление молекулы воды незначительно изменило длины связи N₃-H₁₂ в переходном состоянии TSap1_{WM} и связи N₁-H₁₁ в переходном состоянии TSbp1_{WM} (длина связи N₃-H₁₂ увеличилась на 0,12 Å, а длина связи N₁-H₁₁ — на 0,07 Å), но углы связей изменились значительно.



(a) Путь1



(b) Путь2

Рисунок 41. Профиль потенциальной энергии процесса изомеризации 5-CIU, катализируемого различными молекулами [X = вода (WM), метанол (MM) и муравьиная кислота (FA)] в приближении M06-2X/6-311++G(3df,3pd), где путь 1(a); путь 2 (b).

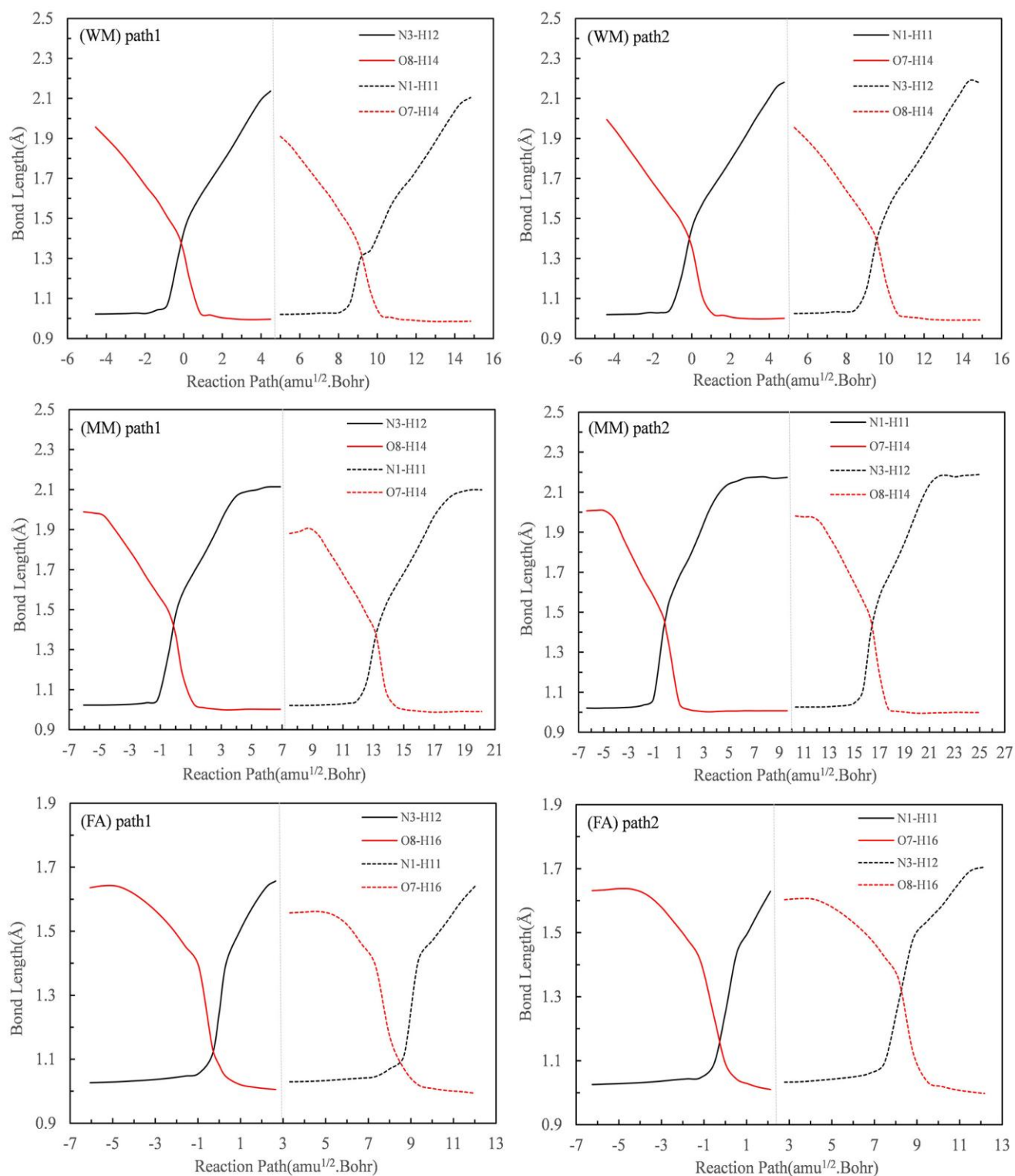


Рисунок 42. Изменение указанных длин связей (Å) от внутренней координаты реакции IRC ($\text{amu}^{1/2} \times \text{Bohr}$) для процесса изомеризации 5-ClU в присутствии катализатора X [X = вода (WM), метанол (MM) и муравьиная кислота (FA)] в приближении M06-2X/6-311++G (3df,3pd). Соответствие цвета изображения определенным связям указано на рисунке

Таким образом добавление молекулы воды изменяет не только механизм переноса водорода, но и строение промежуточной структуры, увеличивая количество атомов в кольце и уменьшая его напряжение.

Таблица 11. Изменения потенциальной энергии (ΔE , ккал/моль), потенциальной энергии с поправкой на энергию нулевых колебаний [$\Delta(E+ZPE)$, ккал/моль], внутренней энергии (ΔU , ккал/моль), энтальпии (ΔH , ккал/моль) и свободной энергии Гиббса (ΔG , ккал/моль) изомеризации 5-CIU, катализируемой водой, полученные при 298,15 К в приближении M06-2X/6-311++G(3df,3pd).

Виды структур	ΔE	$\Delta(E+ZPE)$	ΔU	ΔH	ΔG
<u>5-CIU+WM</u>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
RCap1 _{WM}	-6,15	-4,06	-3,94	-4,53	4,86
TSap1 _{WM}	11,47	10,35	9,42	8,83	20,63
PCap1 _{WM}	1,77	3,85	3,78	3,19	13,05
<u>5-CIU1+WM</u>	10,52	10,57	10,50	10,50	10,66
RCbp1 _{WM}	3,51	5,57	5,62	5,03	14,58
TSbp1 _{WM}	18,19	16,51	15,55	14,96	26,90
PCbp1 _{WM}	5,42	7,24	7,28	6,69	16,34
<u>5-CIU3+WM</u>	13,53	13,45	13,36	13,37	13,66
RCap2 _{WM}	-6,47	-4,48	-4,31	-4,90	4,37
TSap2 _{WM}	10,45	9,57	8,63	8,04	19,82
PCap2 _{WM}	1,30	3,17	3,14	2,55	12,31
<u>5-CIU2+WM</u>	10,55	10,37	10,34	10,34	10,48
RCbp2 _{WM}	3,87	5,86	5,90	5,31	14,99
TSbp2 _{WM}	17,40	16,37	15,40	14,81	26,80
PCbp2 _{WM}	5,15	7,13	7,10	6,50	16,35
<u>5-CIU3+WM</u>	13,53	13,45	13,36	13,37	13,66

В результате, по сравнению с некаталитической реакцией 5-CIU,

активационные барьеры в катализируемом водой пути 1 были снижены на 27,76 ккал/моль и 34,74 ккал/моль. Процесс реакции в пути 2, катализируемый водой, аналогичен пути 1 и не требует подробного рассмотрения.

Примечательно, что добавление молекулы воды незначительно изменило длину связи N_1-H_{11} в переходном состоянии $TSap2_{WM}$ и связи N_3-H_{12} в переходном состоянии $TSbp2_{WM}$ (длина связи N_1-H_{11} увеличилась на 0,11 Å, а длина связи N_3-H_{12} — на 0,11 Å), но углы связей изменились значительно. По сравнению с реакцией 5-ClU в газовой фазе без катализатора активационные барьеры на пути 2 при катализе водой были снижены на 27,91 ккал/моль и 34,49 ккал/моль соответственно.

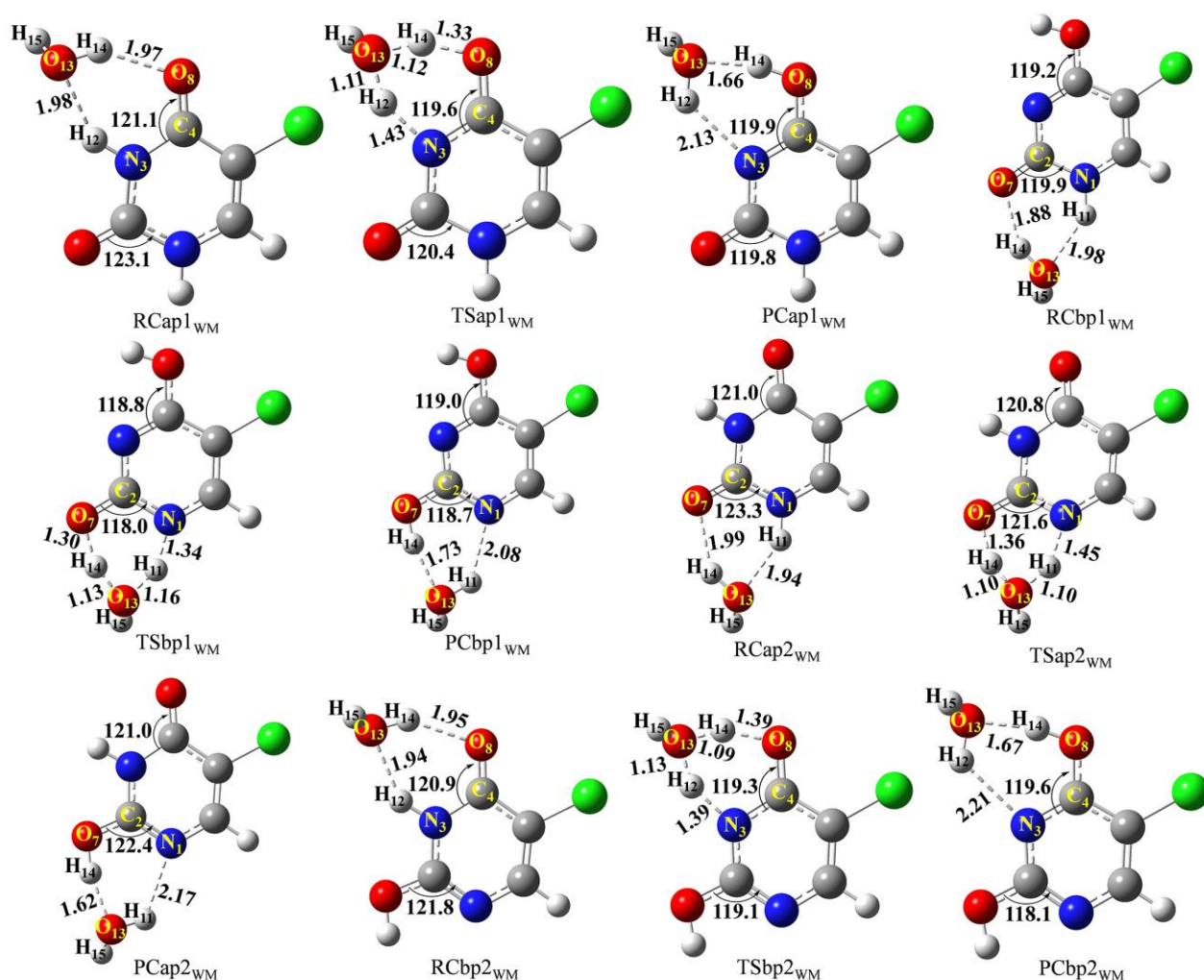


Рисунок 43. Результаты оптимизации геометрии возможных конформаций в приближении M06-2X/6-311++G(3df,3pd), при изомеризации 5-ClU,

катализируемой водой (длины связей указаны в Å, углы связей - в градусах)

Структурные параметры изомеризации 5-ClU под воздействием метанола представлены на рисунке 44, а энергетические значения стационарных точек приведены в таблице 12.

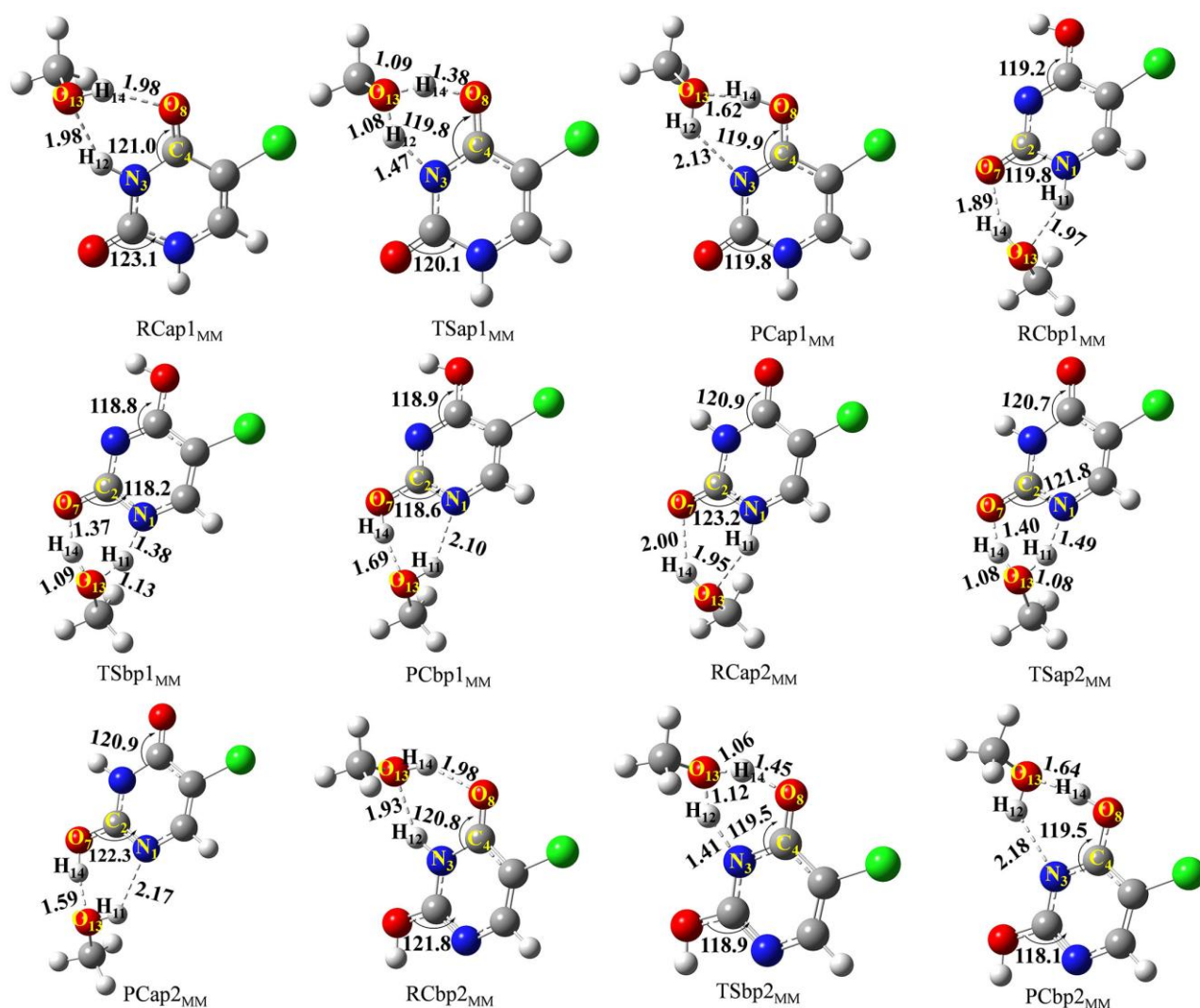


Рисунок 44. Результаты оптимизации геометрии возможных конформаций в приближении M06-2X/6-311++G(3df,3pd), при изомеризации 5-ClU, катализируемой метанолом (длины связей указаны в Å, углы связей - в градусах)

Как видно из рисунка 44, катализ изомеризации 5-ClU метанолом аналогичен каталитическому воздействию воды, приводя к переносу двух атомов водорода и образованию шестичленных (шестиатомных) циклических структур комплексов RCap1_{MM} и RCap2_{MM}. Потенциальная энергия RCap2_{MM} выше на 0,30 ккал/моль по сравнению с RCap1_{MM}. Путь 1 начинается с комплекса RCap1_{MM}, проходит через

два шестиатомных переходных состояния $TS_{ap1_{MM}}$ и $TS_{bp1_{MM}}$, с энергетическими барьерами 12,68 ккал/моль и 9,46 ккал/моль соответственно, и приводит к образованию продукта 5-CIU3.

Таблица 12. Изменения потенциальной энергии (ΔE , ккал/моль), потенциальной энергии с поправкой на энергию нулевых колебаний [$\Delta(E+ZPE)$, ккал/моль], внутренней энергии (ΔU , ккал/моль), энтальпии (ΔH , ккал/моль) и свободной энергии Гиббса (ΔG , ккал/моль) изомеризации 5-CIU, катализируемой метанолом, полученные в приближении M06-2X/6-311++G(3df,3pd) при 298,15 К.

Виды структур	ΔE	$\Delta(E+ZPE)$	ΔU	ΔH	ΔG
<u>5-CIU+MM</u>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
RCap1 _{MM}	-6,72	-5,25	-4,55	-5,14	4,41
TSap1 _{MM}	9,06	7,43	7,35	6,76	18,44
PCap1 _{MM}	1,02	2,40	2,91	2,32	12,22
<u>5-CIU1+MM</u>	10,54	10,58	10,51	10,51	10,67
RCbp1 _{MM}	2,98	4,61	5,13	4,55	14,66
TSbp1 _{MM}	16,13	14,07	13,88	13,29	25,49
PCbp1 _{MM}	4,61	5,91	6,47	5,88	15,65
<u>5-CIU3+MM</u>	13,38	13,29	13,20	13,20	13,50
RCap2 _{MM}	-7,02	-5,53	-4,84	-5,43	4,02
TSap2 _{MM}	7,86	6,67	6,49	5,90	17,93
PCap2 _{MM}	0,36	1,74	2,21	1,62	11,72
<u>5-CIU2+MM</u>	10,47	10,28	5,71	5,12	30,69
RCbp2 _{MM}	3,19	4,60	5,20	4,61	14,60
TSbp2 _{MM}	14,90	13,16	13,06	12,47	24,45
PCbp2 _{MM}	4,24	5,68	6,13	5,54	15,88
<u>5-CIU3+MM</u>	13,38	13,29	13,20	13,20	13,50

Добавление метанола не оказало значительного влияния на длины связей N_3-

H_{12} в $TSap1_{MM}$ и N_1-H_{11} в $TSbp1_{MM}$ (длина связи N_3-H_{12} увеличилась на $0,16 \text{ \AA}$, а связь N_1-H_{11} — на $0,11 \text{ \AA}$), однако углы связей изменились заметно. Угол связи $\angle N_3-C_4-O_8$ в $TSap1_{MM}$ увеличился на $12,9^\circ$, а угол $\angle N_1-C_2-O_7$ в $TSbp1_{MM}$ — на $12,5^\circ$. По сравнению с реакцией 5-CIU в газовой фазе, катализ метанолом в пути 1 снижает энергетические барьеры на $29,49$ ккал/моль и $36,22$ ккал/моль соответственно. Путь 2 начинается с образования комплекса $RCap2_{MM}$, затем проходит через два шестичленных переходных состояния $TSap2_{MM}$ и $TSbp2_{MM}$ с энергетическими барьерами $12,20$ ккал/моль и $8,56$ ккал/моль соответственно, и приводит к изомеризации с образованием продукта 5-CIU3. По сравнению с реакцией 5-CIU в газовой фазе, катализ метанолом по пути 2 снижает энергетические барьеры на $29,76$ ккал/моль и $36,50$ ккал/моль соответственно. Несмотря на близость механизмов катализа молекулами метанола и воды, с точки зрения энергетических барьеров катализ метанолом более эффективен, чем катализ водой. Это может быть связано с более выраженными кислотными свойствами метанола, позволяющими легче осуществлять процессы протонирования.

Структурные параметры возможных конформаций, участвующих в процессе изомеризации 5-CIU под действием муравьиной кислоты, показаны на рисунке 45, а энергетические значения приведены в таблице 13. Взаимодействие между молекулами муравьиной кислоты и 5-CIU приводит к образованию реакционных комплексов $RCap1_{FA}$ и $RCap2_{FA}$. Энергия стабилизации $RCap2_{FA}$ выше на $0,42$ ккал/моль по сравнению с $RCap1_{FA}$. Путь изомеризации 1 начинается с комплекса $RCap1_{FA}$, проходит через восьмиатомное (восьмичленное) переходное состояние $TSap1_{FA}$ с энергетическим барьером $5,72$ ккал/моль и приводит к образованию комплекса продукта $RCbp1_{FA}$. Комплекс $RCbp1_{FA}$ теряет молекулу воды, образуя структуру 5-CIU1, которая затем связывается с водой, формируя комплекс $RCbp1_{FA}$. Далее $RCbp1_{FA}$ проходит через восьмиатомное (восьмичленное) переходное состояние $TSbp1_{FA}$ с барьером $1,88$ ккал/моль, приводя к образованию комплекса $PCbp1_{FA}$, который после дегидратации образует структуру 5-CIU3. В этом процессе добавление молекулы муравьиной кислоты не оказывает значительного влияния на длины связей N_3-H_{12} в $TSap1_{FA}$ и N_1-H_{11} в $TSbp1_{FA}$ (длина связи N_3-H_{12} уменьшилась

на 0,06 Å, а связь N₁-H₁₁ — на 0,07 Å), но заметно изменило углы связей. Угол связи ∠N₃-C₄-O₈ в TSap1_{FA} увеличился на 14,0°, а угол ∠N₁-C₂-O₇ в TSbp1_{FA} увеличился на 14,0°. По сравнению с реакцией 5-CIU в газовой фазе, катализ муравьиной кислотой в пути 1 снижает энергетические барьеры на 36,45 ккал/моль и 43,80 ккал/моль.

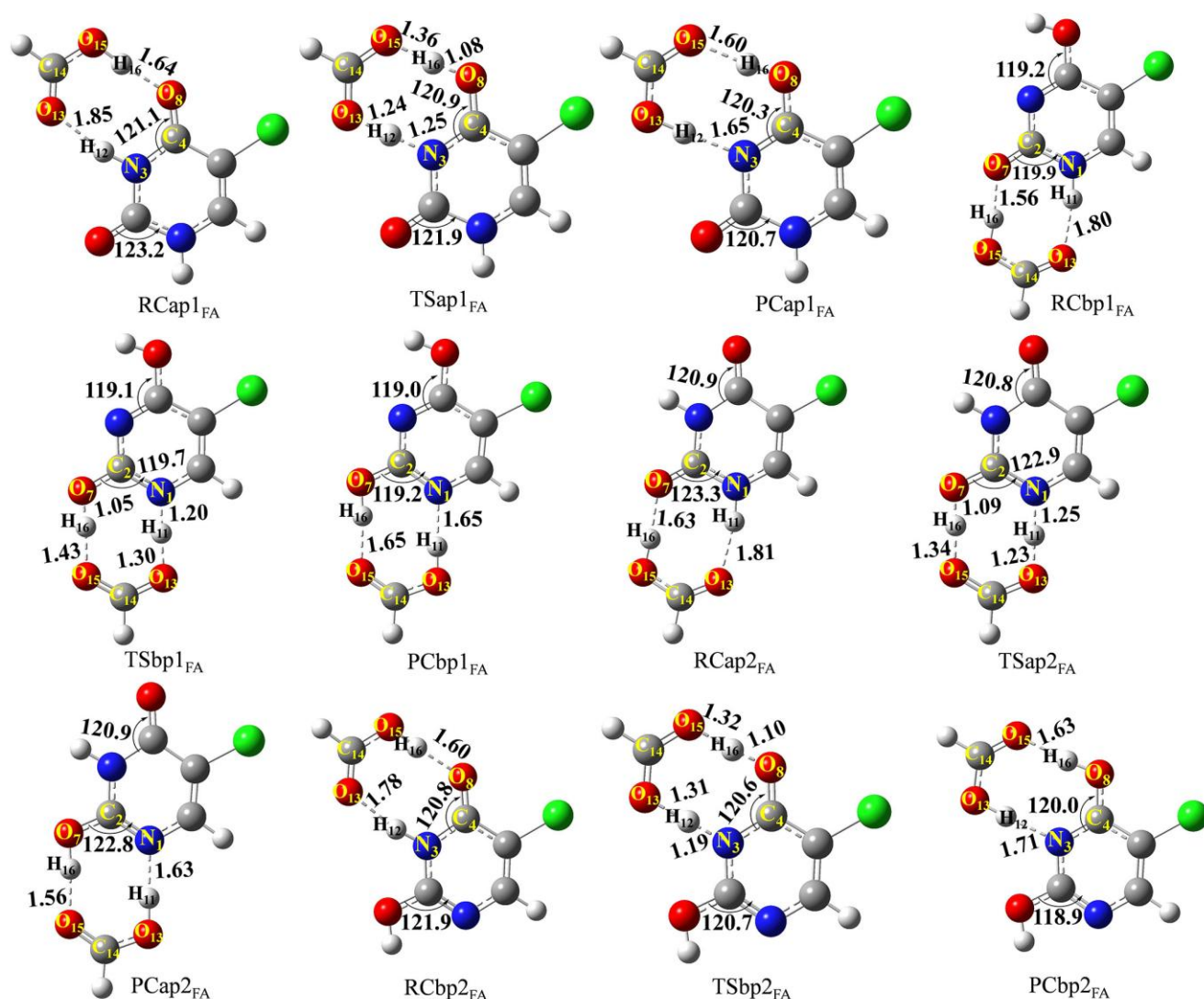


Рисунок 45. Результаты оптимизации геометрии возможных конформаций в приближении M06-2X/6-311++G(3df,3pd), при изомеризации 5-CIU, катализируемой муравьиной кислотой (длины связей указаны в Å, углы связей - в градусах)

Путь 2 начинается с комплекса RCap2_{FA}, проходит через два восьмиатомных (восьмичленных) переходных состояния TSap2_{FA} и TSbp2_{FA} с энергетическими

барьерами 5,16 ккал/моль и 2,26 ккал/моль соответственно, и в итоге приводит к изомеризации продукта 5-CIU3. По сравнению с прямой реакцией 5-CIU, катализ муравьиной кислотой во втором пути снижает энергетические барьеры на 36,80 ккал/моль и 42,80 ккал/моль.

Таблица 13. Изменения потенциальной энергии (ΔE , ккал/моль), потенциальной энергии с поправкой на энергию нулевых колебаний [$\Delta(E+ZPE)$, ккал/моль], внутренней энергии (ΔU , ккал/моль), энтальпии (ΔH , ккал/моль) и свободной энергии Гиббса (ΔG , ккал/моль) изомеризации 5-CIU, катализируемой муравьиной кислотой, полученные в приближении M06-2X/6-311++G(3df,3pd) при 298,15 К.

Виды структур	ΔE	$\Delta(E+ZPE)$	ΔU	ΔH	ΔG
5-CIU+FA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
RCap1 _{FA}	-10,82	-9,91	-9,18	-9,77	0,28
TSap1 _{FA}	-1,45	-4,19	-4,13	-4,73	7,59
PCap1 _{FA}	-4,18	-3,32	-2,88	-3,48	7,77
5-CIU1+FA	10,52	10,57	10,50	10,50	10,66
RCbp1 _{FA}	-2,24	-1,36	-0,84	-1,43	9,55
TSbp1 _{FA}	2,90	0,52	0,60	0,01	12,10
PCbp1 _{FA}	-0,27	0,61	1,05	0,45	11,70
5-CIU3+FA	13,47	13,39	13,30	13,30	13,59
RCap2 _{FA}	-11,33	-10,33	-9,67	-10,27	0,28
TSap2 _{FA}	-2,14	-5,17	-5,09	-5,68	6,41
PCap2 _{FA}	-4,46	-3,82	-3,39	-3,98	7,22
5-CIU2+FA	10,52	10,33	10,30	10,30	10,44
RCbp2 _{FA}	-1,38	-0,56	0,07	-0,53	10,03
TSbp2 _{FA}	4,88	1,70	1,74	1,15	13,54
PCbp2 _{FA}	0,01	0,84	1,31	0,71	11,92
5-CIU3+FA	13,47	13,39	13,30	13,30	13,59

На рисунке 41 в пути катализа муравьиной кислотой наблюдаются три случая, когда энергия переходных состояний (с учетом энергии нулевых колебаний) несколько ниже, чем у промежуточных соединений, что является обычным для расчетов явлением [279-282].

Таблица 14. Изменения потенциальной энергии (ΔE , ккал/моль), потенциальной энергии с поправкой на энергию нулевых колебаний [$\Delta(E+ZPE)$, ккал/моль], внутренней энергии (ΔU , ккал/моль), энтальпии (ΔH , ккал/моль) и свободной энергии Гиббса (ΔG , ккал/моль) изомеризации 5-CIU, катализируемой двумя молекулами воды при 298,15 К в приближении M06-2X/6-311++G(3df,3pd).

Виды структур	ΔE	$\Delta(E+ZPE)$	ΔU	ΔH	ΔG
5-CIU+2WM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
RCap1 _{2WM}	-14,13	-10,04	-9,86	-11,04	7,44
TSap1 _{2WM}	-0,19	0,52	-0,71	-1,90	19,96
PCap1 _{2WM}	-7,54	-3,71	-3,79	-4,98	14,23
5-CIU1+2WM	10,52	10,57	10,50	10,50	10,66
RCbp1 _{2WM}	-4,71	-0,72	-0,66	-1,84	16,46
TSbp1 _{2WM}	7,92	8,07	6,78	5,59	27,58
PCbp1 _{2WM}	-2,88	1,05	0,94	-0,24	18,84
5-CIU3+2WM	13,53	13,45	13,36	13,37	13,66
RCap2 _{2WM}	-14,69	-10,67	-10,51	-11,69	6,44
TSap2 _{2WM}	-1,59	-0,70	-1,96	-3,14	18,78
PCap2 _{2WM}	-7,71	-3,77	-4,00	-5,18	14,25
5-CIU2+2WM	10,55	10,37	10,34	10,34	10,48
RCbp2 _{2WM}	-4,64	-0,84	-0,74	-1,93	16,83
TSbp2 _{2WM}	5,57	6,29	5,04	3,86	25,81
PCbp2 _{2WM}	-3,59	0,22	0,12	-1,07	18,34
5-CIU3+2WM	13,53	13,45	13,36	13,37	13,66

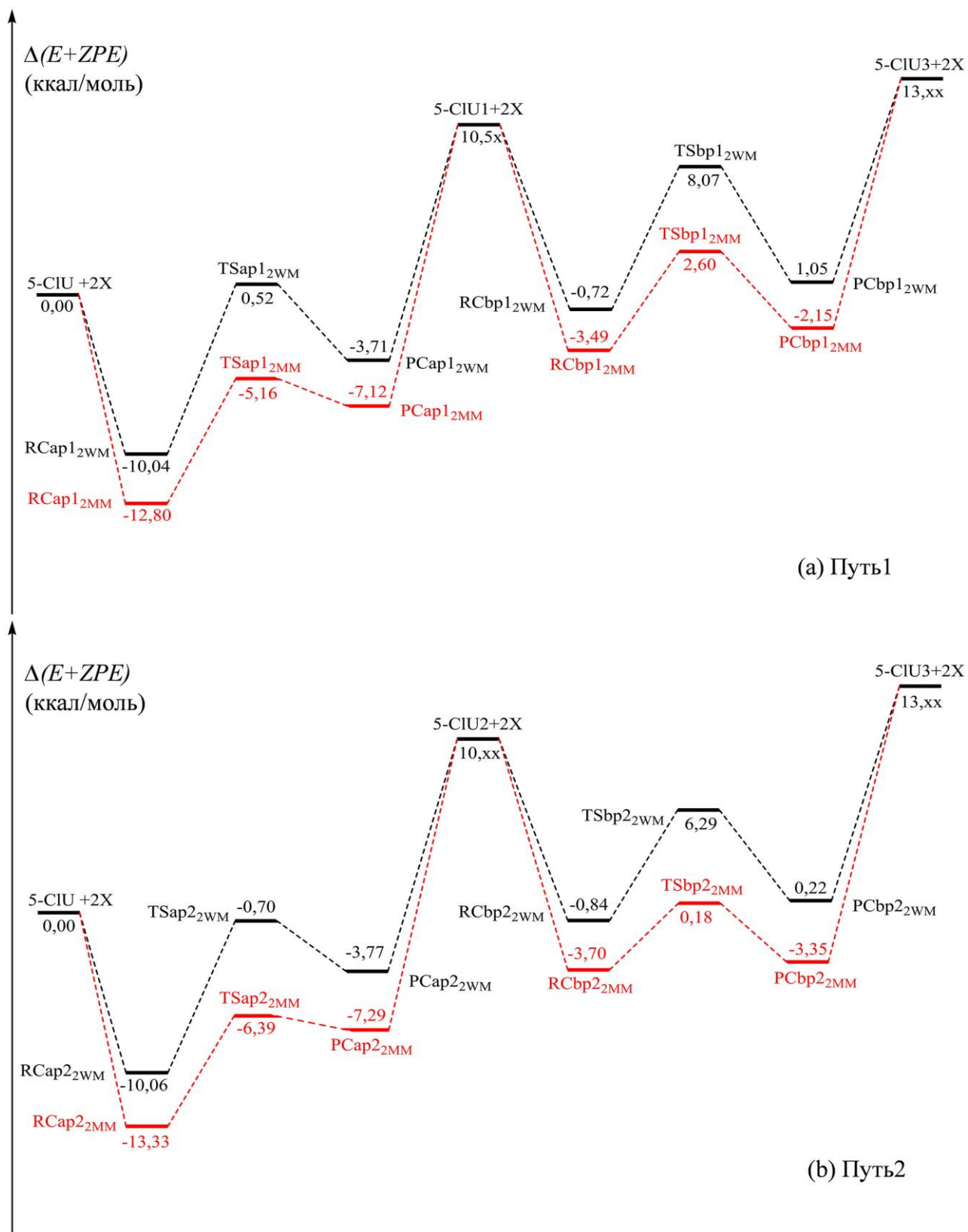


Рисунок 46. Профиль потенциальной энергии процесса изомеризации 5-CIU, катализируемого двумя молекулами воды (WM) и метанола (MM) в приближении M06-2X/6-311++G(3df,3pd), (длины связей указаны в (Å), углы связей – в градусах)

Таблица 15. Изменения потенциальной энергии (ΔE , ккал/моль), потенциальной энергии с поправкой на энергию нулевых колебаний [$\Delta(E+ZPE)$, ккал/моль], внутренней энергии (ΔU , ккал/моль), энтальпии (ΔH , ккал/моль) и свободной энергии Гиббса (ΔG , ккал/моль) изомеризации 5-CIU, катализируемых двумя молекулами метанола, полученные в приближении M06-2X/6-311++G(3df,3pd) при 298,15 К.

Виды	ΔE	$\Delta(E+ZPE)$	ΔU	ΔH	ΔG
5-CIU+2MM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
RCap1 _{2MM}	-15,63	-12,80	-11,97	-13,16	7,78
TSap1 _{2MM}	-4,24	-5,16	-4,67	-5,85	15,57
PCap1 _{2MM}	-9,59	-7,12	-5,92	-7,11	12,05
5-CIU1+2MM	10,54	10,58	10,51	10,51	10,67
RCbp1 _{2MM}	-6,37	-3,49	-2,27	-3,46	16,32
TSbp1 _{2MM}	4,01	2,60	3,03	1,84	23,37
PCbp1 _{2MM}	-4,83	-2,15	-1,04	-2,22	17,60
5-CIU3+2MM	13,38	13,29	13,20	13,20	13,50
RCap2 _{2MM}	-16,30	-13,33	-12,05	-13,24	6,44
TSap2 _{2MM}	-5,68	-6,39	-5,95	-7,13	14,52
PCap2 _{2MM}	-9,72	-7,29	-6,18	-7,37	11,92
5-CIU2+2MM	10,47	10,28	5,72	5,12	30,69
RCbp2 _{2MM}	-6,29	-3,70	-2,41	-3,60	15,87
TSbp2 _{2MM}	1,14	0,18	0,71	-0,48	20,68
PCbp2 _{2MM}	-5,71	-3,35	-2,13	-3,32	15,84
5-CIU3+2MM	13,38	13,29	13,20	13,20	13,50

Проведенная проверка результатов сделанных расчетов подтвердила их точность.

4.2.3 Механизм изомеризации 5-CIU, катализируемый двумя молекулами растворителя

Хотя результаты исследования показывают, что муравьиная кислота обладает наилучшей каталитической активностью, 5-CIU в газовой фазе образует четырехчленное переходное состояние, при добавлении воды и метанола — шестичленное переходное состояние, а при добавлении муравьиной кислоты — восьмичленное переходное состояние. Структурные искажения в процессе изомеризации значительно увеличивают энергетический активационный барьер.

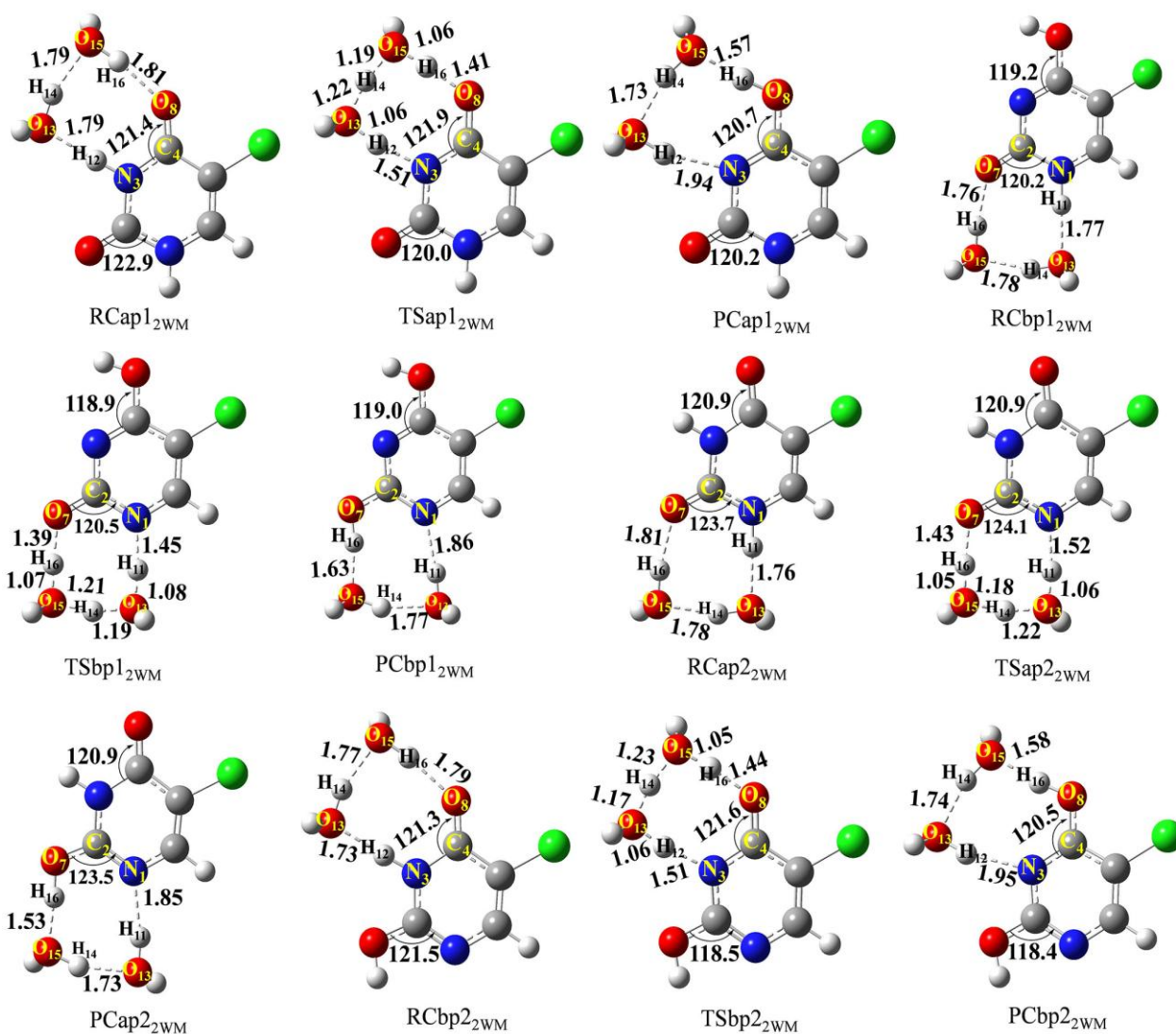


Рисунок 47. Результаты оптимизации геометрии возможных конформаций в приближении M06-2X/6-311++G(3df,3pd) при изомеризации 5-CIU, катализируемой двумя молекулами воды (длины связей указаны в Å, углы связей - в градусах)

Таким образом, в исследовании изомеризации, катализируемой водой и метанолом, мы использовали бимолекулярную модель с участием двух молекул растворителя, которые через амидную часть образуют восьмичленное переходное состояние посредством протонной миграции (межмолекулярный перенос протона), чтобы максимально уменьшить структурные искажения и снизить энергетический барьер в переходном состоянии изомеризации.

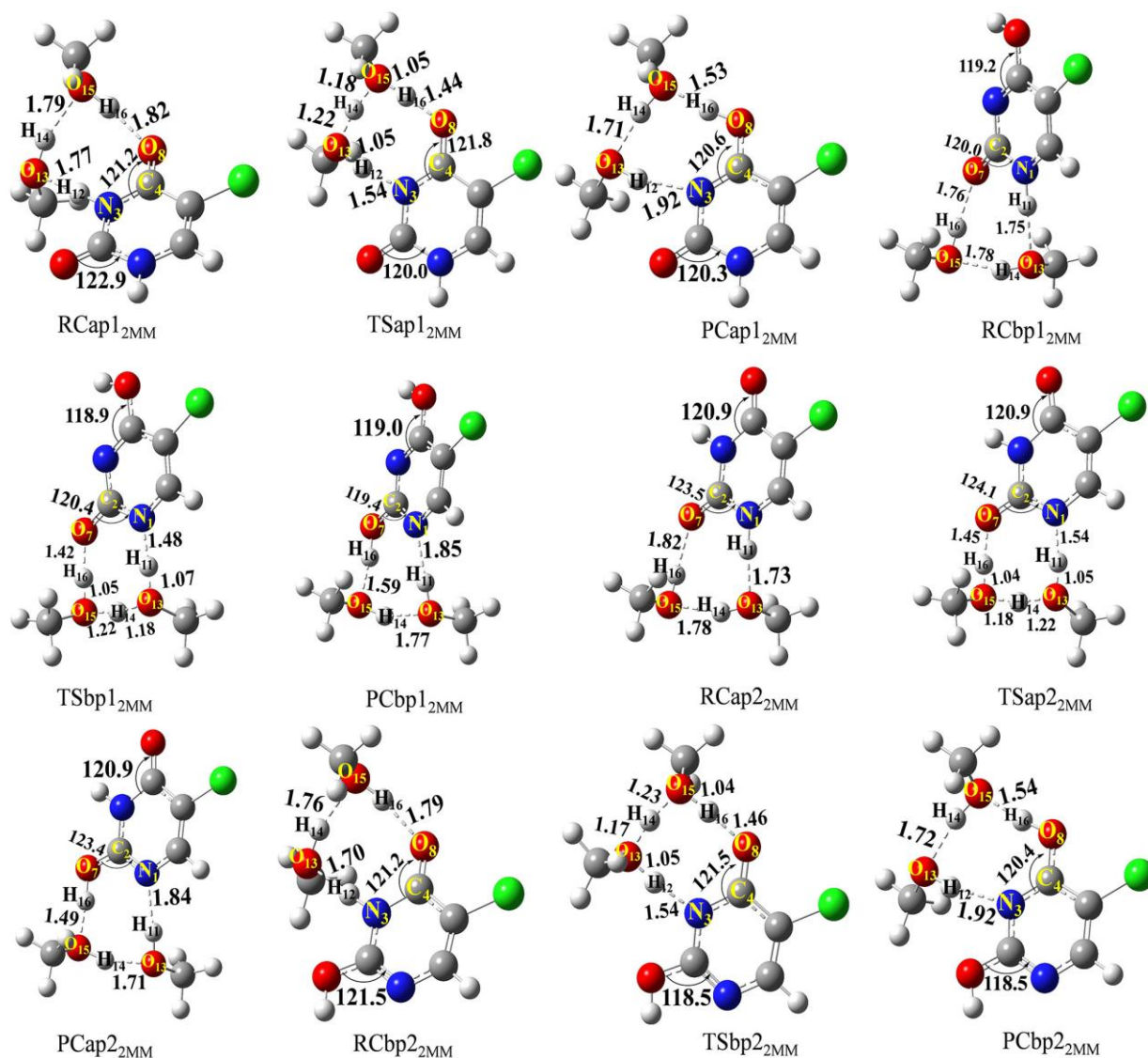


Рисунок 48. Результаты оптимизации геометрии возможных конформаций в приближении M06-2X/6-311++G(3df,3pd) при изомеризации 5-CIU, катализируемой двумя молекулами метанола (длины связей указаны в Å, углы связей - в градусах)

На рисунке 46 показан энергетический профиль процесса изомеризации 5-ClU в 5-ClU3. Анализ пути 1 показывает, что энергия активации для изомеризации, катализируемой двумя молекулами воды, составляет 10,56 ккал/моль и 8,79 ккал/моль, а для метанола — 7,64 ккал/моль и 6,09 ккал/моль соответственно. Для пути 2 энергии активации для изомеризации, катализируемой двумя молекулами воды, составляют 9,36 ккал/моль и 7,13 ккал/моль, а для метанола — 6,94 ккал/моль и 3,88 ккал/моль. В этих случаях образуются восьмичленные переходные состояния, однако их энергия активации выше, чем при катализе муравьиной кислотой. Таким образом, даже с учетом структурных искажений, можно считать, что муравьиная кислота является наилучшим катализатором для изомеризации 5-ClU в одинаковых условиях. Молекулярные структуры, участвующие в этом процессе, показаны на рисунках 47 и 48, а энергии приведены в таблицах 14 и 15.

Анализ состояния молекулярных орбиталей НОМО и LUMO объясняет свойства молекул с точки зрения их химической реактивности и электронных характеристик (рисунок 49).

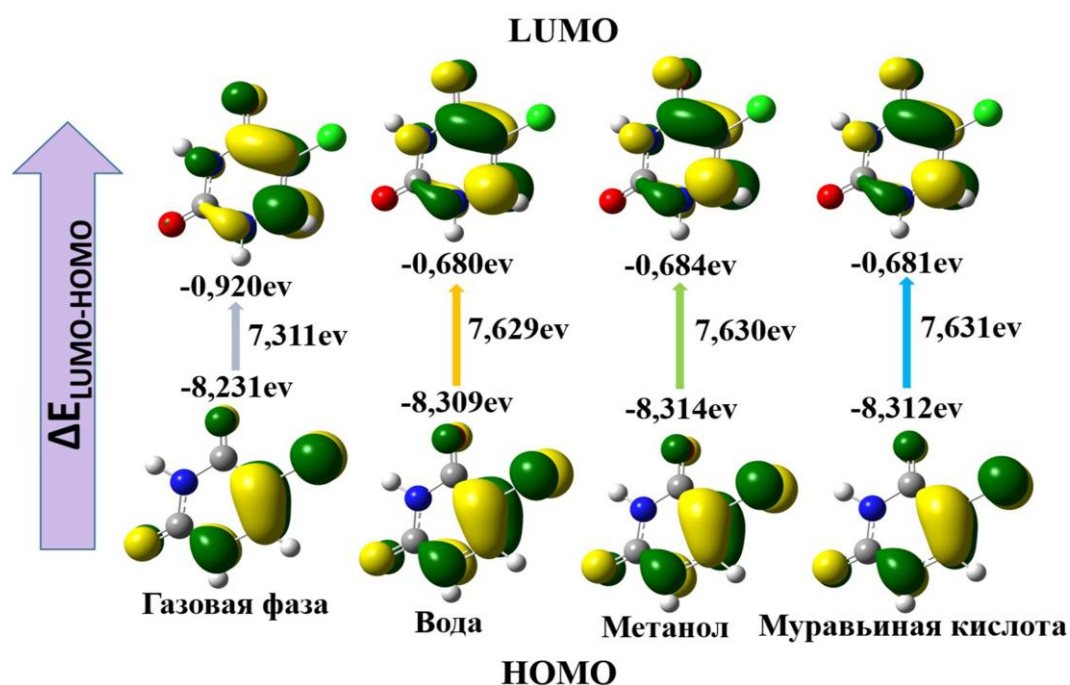


Рисунок 49. Состояние молекулярных орбиталей НОМО и LUMO для 5-ClU в газовой фазе и с использованием различных катализаторов (воды, метанола и муравьиной кислоты)

При переходе электронов с основного состояния S_0 на возбужденное состояние S_1 наблюдается уменьшение электронной плотности на атомах хлора и кислорода (O_7) и увеличение ее на ароматическом кольце. Энергетический зазор между орбиталями НОМО и LUMO для 5-ClU был рассчитан в газовой фазе, воде, метаноле и муравьиной кислоте и составляет 7,311 эВ, 7,629 эВ, 7,630 эВ и 7,631 эВ соответственно. С увеличением диэлектрической проницаемости растворителя разрыв между орбиталями увеличивается, что указывает на то, что для переноса электронов в этих условиях требуется больше энергии.

4.2.4 Кинетические закономерности процесса переноса протона в 5-хлорурациле

Полученные результаты показали, что различные молекулы катализаторов оказывают разное влияние на реакцию переноса протона в 5-ClU, что существенно отражается на энергоэффективности процесса. Скорость реакции является критически важным показателем для ее оценки, поэтому были рассчитаны константы скорости реакции при стандартных условиях [283]. Видно, что константы скорости реакций с катализатором (таблица 16) значительно выше, чем без катализатора.

Таблица 16. Константы скорости реакций при 298,15 К ($\text{л} \times \text{с}^{-1} \times \text{моль}^{-1}$)

Типы реакций	$k_{\text{путь1}}$	$k_{\text{путь2}}$
Без катализатора	$6,16 \times 10^{-19}$	$8,38 \times 10^{-19}$
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 результатов показали, что полученные константы скорости для реакции изомеризации 5-ClU по пути 1 увеличились при использовании приведенных катализаторов в 10^{19} - 10^{25} раз, а для

реакции по пути 2 - 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 составляла всего 1,5-2 раза, что свидетельствует об отсутствии значительных различий в энергетических показателях. Однако при катализе муравьиной кислотой константа скорости в направлении реализации пути 2 выше в 7,5 раз по сравнению с путем 1, что позволяет сделать вывод, что в этом случае доминирует механизм, соответствующий пути 2.

Исследование процесса изомеризации 5-CIU из дикетона в диенол с использованием M06-2X/6-311++G(3df,3pd) показало, что катализ растворителем (вода, метанол и муравьиная кислота) может значительно снизить барьер энергии активации перехода исходного соединения в 5-CIU3. Из-за различий в кислотности и молекулярной структуре самого катализатора муравьиная кислота проявляет максимальный каталитический эффект в эквивалентных условиях по сравнению с водой и метанолом, при этом изомеризация осуществляется предпочтительно по реакционному пути 2. Напротив, в условиях катализа водой и метанолом расчетные значения констант скорости реакции по пути 1 и пути 2 имеют близкие значения.

Исследованная нами с применением расчетных методов DFT адсорбция 5-хлорурацила (5-CIU) на наносорбентах V_nN_n различных размеров ($n = 12, 16, 20, 24$) показала, что 5-CIU стабильно адсорбируется на поверхности VN-структуры за счет образования водородных связей $N-H \cdots N$. По мере увеличения размера сорбента значения энергии адсорбционного взаимодействия ($E_{\text{ад}}$) монотонно изменяется от $-22,477$ ккал/моль до $-10,024$ ккал/моль. В инфракрасном спектре расчетная полоса валентных колебаний $N-H$ связи при адсорбции значительно смещается в длинноволновую область спектра (от 3480 см^{-1} в свободном состоянии до $3020-3160 \text{ см}^{-1}$ в адсорбированном), подтверждая, что процесс образования водородных связей с поверхностью сорбента значительно нарушает электронную структуру исходной связи $N-H$. Полученные результаты по адсорбции хлорурацила (5-CIU) подтверждают выводы, сделанные по каталитическому

влиянию воды, метанола и муравьиной кислоты на процесс изомеризации этого соединения и предоставляют дополнительную информацию для понимания физико-химического поведения молекулы 5-CIU, нанесенной на поверхность наноносителей.

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 положении C_7 и электроноакцепторной группы $-NO_2$ в положении 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 ($O-H\cdots N$) 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 (O₁-H₂...O₃) возбужденном состоянии молекулы 9,10-НВQ показала, что при постепенном увеличении полярности растворителя от циклогексана до ацетонитрила значение энергетической щели между НОМО к LUMO ($\Delta E_{\text{НОМО-LUMO}}$) 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-НВQ.
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-ClU (пути 1 и 2) снижаются на 36,45 и 43,80 ккал/моль, соответственно. При этом для маршрута 5-ClU → 5-ClU2 → 5-ClU3 (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-ClU → 5-ClU1 → 5-ClU3 (путь 1) в 7,5 раз. При использовании в качестве катализаторов изомеризации 5-ClU молекул воды и метанола расчеты показали практически равные возможности реализации обоих путей получения 5-ClU3.
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 экологического мониторинга.

Список литературы

1. Rini M., Pines D., Magnes B. Z., et al. Bimodal proton transfer in acid-base reactions in water // *J. Chem. Phys.* - 2004. - Vol. 121. - № 19. - P. 9593-9610.
2. Mohammed O. F., Pines D., Pines E., et al. Aqueous bimolecular proton transfer in acid–base neutralization // *Chem. Phys.* - 2007. - Vol. 34. - № 11-3. - P. 240-257.
3. Siwick B. J., Cox M. J., Bakker H. J., Long-range proton transfer in aqueous acid-base reactions // *J. Phys. Chem. B* - 2008. - Vol. 112. - № 2. - P. 378-389.
4. Hu J., Sun Y., Aryee A. A., et al. Mechanisms for carbon dots-based chemosensing, biosensing, and bioimaging: A review // *Anal. Chim. Acta* - 2022. - Vol. 1209. - P. 338885.
5. Esteves C. I. C., Fontes L. F. B., Borges A. F. N., et al. Push-pulling induces the excited-state intramolecular proton transfer in 2'-aminochalcones // *Dyes Pigm.* - 2022. - Vol. 202. - P. 110275.
6. Shukla A., Mai V. T. N., Divya V. V., et al. Amplified spontaneous emission from zwitterionic excited-state intramolecular proton transfer // *J. Am. Chem. Soc.* - 2022. - Vol. 144. - № 30. - P. 13499-13510.
7. Xin X., Zhao Y., Shi W., et al. Effects of twisted intramolecular charge transfer behavior on excited-state intramolecular proton transfer reactions of methyl benzoate derivatives in water solution // *J. Phys. Chem. A* - 2022. - Vol. 126. - № 31. - P. 5126-5133.
8. Tao M., Li Y., Huang Q., et al. Correlation between Excited-State Intramolecular Proton Transfer and Electron Population on Proton Donor/Acceptor in 2-(2'-Hydroxyphenyl) oxazole Derivatives // *J. Phys. Chem. Lett.* - 2022. - Vol. 13. - № 20. - P. 4486-4494.

9. Yan C. C., Liu Y. P., Yang W. Y., et al. Excited-State Intramolecular Proton Transfer Parent Core Engineering for Six-Level System Lasing Toward 900 nm // *Angew. Chem.* - 2022. - Vol. 134. - № 48. - P. e202210422.
10. Weller A., Über die Fluoreszenz der Salizylsäure und verwandter Verbindungen // *Naturwissenschaften* - 1955. - Vol. 42. - P. 175-176.
11. Zhao J., Yao H., Liu J., et al. New excited-state proton transfer mechanisms for 1,8-dihydroxydibenzo[a,h]phenazine // *J. Phys. Chem. A* - 2015. - Vol. 119. - № 4. - P. 681-688.
12. Tang X., Zhu X., Xu H., et al. Hydrogen-bond activated ESIPT in naphthalimide-based fluorescent probe for sensing volatile amines // *Spectrochim. Acta, Part A* - 2022. - Vol. 281. - P. 121567.
13. Sedgwick A. C., Wu L., Han H. H., et al. Excited-state intramolecular proton-transfer (ESIPT) based fluorescence sensors and imaging agents // *Chem. Soc. Rev.* - 2018. - Vol. 47. - № 23. - P. 8842-8880.
14. Wu X., Shi W., Yang Y., et al. Multi-targeted fluorescent probes for detection of Zn (II) and Cu (II) ions based on ESIPT mechanism // *Spectrochim. Acta, Part A* - 2023. - Vol. 287. - P. 122051.
15. Chen M., Chen X., Wang Y., et al. An ESIPT fluorescent probe for ultrarapid HClO detection during reagent-stimulated oxidative stress in cells and zebrafish // *Sens. Actuators, B* - 2022. - Vol. 371. - P. 132545.
16. Pan Y., Li Y., Sun X., et al. An “AIE+ESIPT” characteristic fluorescent probe for relay recognition of Cu²⁺ and H₂S and its application in food samples and cell imaging // *Dyes Pigm.* - 2023. - Vol. 210. - P. 110985.
17. Zhang Y., Shang C., Cao Y., et al. Insights into the photophysical properties of 2-(2'-hydroxyphenyl) benzazoles derivatives: Application of ESIPT mechanism on UV absorbers // *Spectrochim. Acta, Part A* - 2022. - Vol. 280. - P. 121559.
18. Tsentalovich Y. P., Snytnikova O. A., Forbes M. D. E., et al. Photochemical and thermal reactivity of kynurenine // *Exp. Eye Res.* - 2006. - Vol. 83. - № 6. - P. 1439-1445.

19. Che Z. L., Yan C. C., Wang X. D., et al. Organic near-infrared luminescent materials based on excited state intramolecular proton transfer process // *Chin. J. Chem.* - 2022. - Vol. 40. - № 20. - P. 2468-2481.
20. Dommett M., Rivera M., Crespo-Otero R., How inter-and intramolecular processes dictate aggregation-induced emission in crystals undergoing excited-state proton transfer // *J. Phys. Chem. Lett.* - 2017. - Vol. 8. - № 24. - P. 6148-6153.
21. Jiang G., Li F., Fan J., et al. Theoretical perspective for luminescent mechanism of thermally activated delayed fluorescence emitter with excited-state intramolecular proton transfer // *J. Mater. Chem. C* - 2020. - Vol. 8. - № 1. - P. 98-108.
22. Zhao G., Shi W., Xin X., et al. Solvent dependence of ESIPT process in 2-(2-carbonmethoxy-3, 4-dichloro-6-hydroxyphenyl) compounds // *J. Mol. Liq.* - 2022. - Vol. 354. - P. 118807.
23. Jia M., Song X., Yang X., et al. A time-dependent density functional theory study on the excited state behavior of a novel T₂(OH)B molecule // *J. Chin. Chem. Soc.* - 2020. - Vol. 67. - № 1. - P. 54-61.
24. Li J., Feng S., Feng X., et al. Revelation of ESIPT mechanism for the novel fluorescent system HNIBT in toluene and methanol solvents: A TDDFT study // *J. Chin. Chem. Soc.* - 2021. - Vol. 68. - № 1. - P. 59-66.
25. Chen Y., Piao Y., Feng X., et al. Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) luminescence mechanism for 4-N, N-diethylamino-3-hydroxyflavone in propylene carbonate, acetonitrile and the mixed solvents // *Spectrochim. Acta, Part A* - 2020. - Vol. 224. - P. 117416.
26. Zhong Y., Chen Y., Feng X., et al. Hydrogen-bond facilitated intramolecular proton transfer in excited state and fluorescence quenching mechanism of flavonoid compounds in aqueous solution // *J. Mol. Liq.* - 2020. - Vol. 302. - P. 112562.
27. Zhu L., Zhou Q., Cao B., et al. Theoretical reconsideration of the mechanism of the excited state proton transfer of indigo carmine in water // *J. Mol. Liq.* - 2022. - Vol. 347. - P. 118365.

28. Li C., Hu B., Liu Y., Unraveling the effect of two different polar solvents on the excited-state intramolecular proton transfer of 4'-methoxy-3-hydroxyflavone fluorescent dye // *Spectrochim. Acta, Part A* - 2020. - Vol. 225. - P. 117487.
29. Zhang M., Guo Y., Feng X., et al. Theoretical modeling of the hydrated serotonin in solution: Insight into intermolecular hydrogen bonding dynamics and spectral shift in the electronic excited states // *J. Mol. Liq.* - 2019. - Vol. 288. - P. 111093.
30. Shang C., Cao Y., Sun C., et al. Tuning fluorescence behavior and ESIPT reaction of 2-(2-Hydroxy-phenyl)-4 (3H)-quinazolinone by introducing different groups // *J. Lumin.* - 2021. - Vol. 235. - P. 118059.
31. Zhao G., Yang Y., Zhang C., et al. The theoretical study of excited-state intramolecular proton transfer of N, N-bis (salicylidene)-(2-(3''4'-diaminophenyl) benzothiazole) // *J. Lumin.* - 2021. - Vol. 230. - P. 117741.
32. Hao J., Yang Y., The effects of different heterocycles and solvents on the ESIPT mechanisms of three novel photoactive mono-formylated benzoxazole derivatives // *Org. Chem. Front.* - 2018. - Vol. 5. - P. 2234-2243.
33. Zhang Z., Chen Y. A., Hung W. Y., et al. Control of the Reversibility of Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) Reaction: Host-Polarity Tuning White Organic Light Emitting Diode on a New Thiazolo[5,4-d]thiazole ESIPT System // *Chem. Mater.* - 2016. - Vol. 28. - P. 8815-8824.
34. Frontiera R. R., Mathies R. A., Femtosecond stimulated Raman spectroscopy // *Laser Photonics Rev.* - 2011. - Vol. 5. - P. 102-113.
35. Han J., Can B., Li Y., et al. The role played by solvent polarity in regulating the competitive mechanism between ESIPT and TICT of coumarin (E-8-((4-dimethylamino-phenylimino)-methyl)-7-hydroxy-4-methyl-2H-chromen-2-one) // *Spectrochim. Acta, Part A* - 2020. - Vol. 231. - P. 118086.
36. Luo X., Yang Y., Li Y. Theoretical insights into ESIPT mechanism of the two protons system BH-BA in dichloromethane solution // *J. Mol. Liq.* - 2020. - Vol. 319. - P. 114145.
37. Han J., Yang Y., Exploring the ESIPT dynamical processes of two novel

chromophores: symmetrical structure CHC and asymmetric structure CHN // *Org. Chem. Front.* - 2018. - Vol. 5. - P. 1330-1341.

38. Zhao Y., Ding Y., Yang Y., et al. Fluorescence deactivation mechanism for a new probe detecting phosgene based on ESIPT and TICT // *Org. Chem. Front.* - 2019. - Vol. 6. - P. 597-602.

39. Liu Y., Zhao J., Wang Y., et al. Theoretical study of excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) mechanism for a fluorophore in the polar and nonpolar solvents // *J. Mol. Liq.* - 2017. - Vol. 233. - P. 303-309.

40. Yuan C., Li S., Wu Y., et al. Zn(II)-selective and sensitive fluorescent chemosensor based on steric constrains and inhibition of ESIPT // *Sens. Actuators, B* - 2017. - Vol. 242. - P. 1035-1042.

41. Das S., Ghosh S., Chattopadhyay N., Unprecedented high fluorescence anisotropy in protic solvents: Hydrogen bond induced solvent caging? // *Chem. Phys. Lett.* - 2016. - Vol. 644. - P. 284-287.

42. Zhang X., Guo L., Wu F. Y., et al. Development of Fluorescent Sensing of Anions under Excited-State Intermolecular Proton Transfer Signaling Mechanism // *Org. Lett.* - 2003. - Vol. 5. - P. 2667-2670.

43. Parthasarathi R., Subramanian V., Sathyamurthy N. Hydrogen bonding in phenol, water, and phenol-water clusters // *J. Phys. Chem. A* - 2005. - Vol. 109. - № 5. - P. 843-850.

44. Herrera B., Toro-Labbe A., The Role of Reaction Force and Chemical Potential in Characterizing the Mechanism of Double Proton Transfer in the Adenine-Uracil Complex // *J. Phys. Chem. A* - 2007. - Vol. 111. - P. 5921-5926.

45. Salaeh R., Prommin C., Chansen W., et al. The effect of protic solvents on the excited state proton transfer of 3-hydroxyflavone: A TD-DFT static and molecular dynamics study // *J. Mol. Liq.* - 2018. - Vol. 252. - P. 428-438.

46. Xu Y., Fei J., Li G., et al. Enhanced Photophosphorylation of a Chloroplast-Entrapping Long-Lived Photoacid // *Angew. Chem., Int. Ed.* - 2017. - Vol. 56. - P. 12903-

12907.

47. Zhao G., Wang T., Stereoselective Synthesis of 2-Deoxyglycosides from Glycals by Visible-Light-Induced Photoacid Catalysis // *Angew. Chem., Int. Ed.* - 2018. - Vol. 57. - P. 6120-6124.

48. Hakonen A., Hulth S., A high-performance fluorosensor for pH measurements between 6 and 9 // *Talanta*, - 2010. - Vol. 80. - P. 1964-1969.

49. Sicinska D., Truhlar D. G., Paneth P., Solvent-dependent transition states for decarboxylations // *J. Am. Chem. Soc.* - 2001. - Vol. 123. - P. 7683-7686.

50. Chen R., Li Q., Zhang Z., et al. Solvent effect on ESIPT process of N-(8-Quinoly) salicylaldimine: A DFT/TD-DFT calculation // *J. Photochem. Photobiol., A* - 2023. - Vol. 436. - P. 114335.

51. Liang X., Zhang Z., Fang H., Uncovering the dependence of ESIPT behaviors and fluorescence properties of two new benzothiazole-based fluorophores on solvent polarity: A TD-DFT study // *Spectrochim. Acta, Part A* - 2023. - Vol. 286. - P. 121991.

52. Sukpattanachoen C., Kungwan N., Theoretical insights of solvent effect on excited-state proton transfers of 2-aryl-3-hydroxyquinolone // *J. Mol. Liq.* - 2021. - Vol. 325. - P. 115035.

53. Zhang N., Liu D., Chen W., et al. Solvent effect on excited-state intramolecular proton transfer process based on 'naked' diazaborepins // *Comput. Theor. Chem.* - 2020. - Vol. 1185. - P. 112898.

54. Chansen W., Jen-Shiang K.Y., Kungwan N., A TDDFT molecular screening for fluorescence probe based on excited-state intramolecular proton transfer of 2'-hydroxychalcone derivatives // *J. Photochem. Photobiol. A* - 2021. - Vol. 410. - P. 113165.

55. Ma C., Yang Y., Li C., et al. TDDFT study of the double excited-state intramolecular proton transfer mechanism of 1, 3-bis (2-pyridylimino)-4,7-dihydroxyisoindole // *J. Phys. Chem. A* - 2015. - Vol. 119. - P. 12686-12692.

56. Vanderkelen L., Van Herreweghe J. M., Michiels C. W., Lysozyme inhibitors as tools

for lysozyme profiling: identification and antibacterial function of lysozymes in the hemolymph of the blue mussel // *Molecules*, - 2023. - Vol. 28. - № 20. - P. 7071.

57. Song Q., Xiao Y., Xiao Z., et al. Lysozymes in fish // *J. Agric. Food Chem.* - 2021. - Vol. 69. - № 50. - P. 15039-15051.

58. Lim S. L., Flütsch S., Liu J., et al. Arabidopsis guard cell chloroplasts import cytosolic ATP for starch turnover and stomatal opening // *Nat. Commun.* - 2022. - Vol. 13. - № 1. - P. 652.

59. Funk M. A., Plugging into the pump // *Science* - 2019. - Vol. 363. - № 6424. - P. 241-241.

60. Moffat K., Femtosecond structural photobiology // *Science* - 2018. - Vol. 361. - № 6398. - P. 127-128.

61. Chen Y., Wang H., Wan L., et al. 8-Hydroxyquinoline-substituted boron-dipyrromethene compounds: synthesis, structure, and OFF-ON-OFF type of pH-sensing properties // *J. Org. Chem.* - 2011. - Vol. 76. - № 10. - P. 3774-3781.

62. Majlan E. H., Rohendi D., Daud W. R. W., et al. Electrode for proton exchange membrane fuel cells: A review // *Renewable Sustainable Energy Rev.* - 2018. - Vol. 89. - P. 117-134.

63. Xiao F., Wang Y. C., Wu Z. P., et al. Recent advances in electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells and alkaline membrane fuel cells // *Advanced Materials* - 2021. - Vol. 33. - № 50. - P. 2006292.

64. Li R., Luan J., Zhang Y., et al. A review of efficient photocatalytic water splitting for hydrogen production // *Renewable Sustainable Energy Rev.* - 2024. - Vol. 206. - P. 114863.

65. Ganguly P., Harb M., Cao Z., et al. 2D nanomaterials for photocatalytic hydrogen production // *ACS Energy Letters* - 2019. - Vol. 4. - № 7. - P. 1687-1709.

66. Vassetti D., Pagliai M., Procacci P., Assessment of GAFF₂ and OPLS-AA general force fields in combination with the water models TIP₃P, SPCE, and OPC₃ for the

solvation free energy of druglike organic molecules // *J. Chem. Theory Comput.* - 2019. - Vol. 15. - № 3. - P. 1983-1995.

67. Wade A. D., Wang L. P., Huggins D. J., Assimilating radial distribution functions to build water models with improved structural properties // *J. Chem. Inf. Model.* - 2018. - Vol. 58. - № 9. - P. 1766-1778.

68. Man V. H., Wu X., He X., et al. Determination of van der Waals parameters using a double exponential potential for nonbonded divalent metal cations in TIP₃P solvent // *J. Chem. Theory Comput.* - 2021. - Vol. 17. - № 2. - P. 1086-1097.

69. Kim S., Sattorov M., Hong D., et al. Observing ice structure of micron-sized vapor-deposited ice with an x-ray free-electron laser // *Struct. Dyn.* - 2023. - Vol. 10. - №4.

70. Thangswamy M., Maheshwari P., Dutta D., et al. Evolution of confined ice nanostructures at different levels of pore filling: a synchrotron based X-ray diffraction study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2020. - Vol. 22. - № 25. - P. 14309-14317.

71. Alberti A., Martucci A., Proton transfer mediated by water: experimental evidence by neutron diffraction // *J. Phys. Chem. C* - 2010. - Vol. 114. - № 17. - P. 7767-7773.

72. Komatsu K., Hattori T., Klotz S., et al. Hydrogen bond symmetrisation in D₂O ice observed by neutron diffraction // *Nat. Commun.* - 2024. - Vol. 15. - № 1. - P. 5100.

73. Girard S. A., Knauber T., Li C. J., The cross-dehydrogenative coupling of C(sp³)-H bonds: a versatile strategy for C-C bond formations // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2014. - Vol. 53. - № 1. - P. 74-100.

74. Cheng Y., Peng Q., Fan W., et al. Room-temperature ligand-free Pd/C-catalyzed C-S bond formation: synthesis of 2-substituted benzothiazoles // *J. Org. Chem.* - 2014. - Vol. 79. - № 12. - P. 5812-5819.

75. Li C., Zhang W. T., Wang X. S., CuI-catalyzed C-N bond formation and cleavage for the synthesis of benzimidazo[1,2-a]quinazoline derivatives // *J. Org. Chem.*, - 2014. - Vol. 79. - № 12. - P. 5847-5851.

76. Chen C., Shang G., Zhou J., et al. Modular synthesis of benzimidazole-fused

- phenanthridines from 2-arylbenzimidazoles and O-dibromoarenes by a palladium-catalyzed cascade process // *Org. Lett.*, - 2014. - Vol. 16. - № 7. - P. 1872-1875.
77. Fukuyama T., Maetani S., Miyagawa K., et al. Synthesis of fluorenones through rhodium-catalyzed intramolecular acylation of biarylcarboxylic acids // *Org. Lett.* - 2014. - Vol. 16. - № 12. - P. 3216-3219.
78. Takamatsu K., Hirano K., Satoh T., et al. Synthesis of carbazoles by copper-catalyzed intramolecular C-H/N-H coupling // *Org. Lett.* - 2014. - Vol. 16. - № 11. - P. 2892-2895.
79. Smith A. B., Recent advances in the synthesis and chemistry of quinoline natural products // *Nat. Prod. Rep.* - 2017. - Vol. 34. - № 6. - P. 505-515.
80. Yu J., Mei H., et al. Recent advances in the synthesis and applications of quinoline derivatives // *Eur. J. Med. Chem.* - 2020. - Vol. 208. - P. 112831.
81. Li X., Zhang Y., et al. Progress in the synthesis and biological activities of quinoline derivatives // *Mini-Rev. Med. Chem.* - 2019. - Vol. 19. - № 2. - P. 109-127.
82. Zhang G. F., Liu X., Zhang S., et al. Ciprofloxacin derivatives and their antibacterial activities // *Eur. J. Med. Chem.* - 2018. - Vol. 146. - P. 599-612.
83. Zhang G. F., Zhang S., Pan B., et al. 4-Quinolone derivatives and their activities against Gram positive pathogens // *Eur. J. Med. Chem.* - 2018. - Vol. 143. - P. 710-723.
84. Hu Y. Q., Zhang S., Xu Z., et al. 4-Quinolone hybrids and their antibacterial activities // *Eur. J. Med. Chem.* - 2017. - Vol. 141. - P. 335-345.
85. Upadhyay K. D., Dodia N. M., Khunt R. C., et al. Synthesis and biological screening of pyrano [3,2-c] quinoline analogues as anti-inflammatory and anticancer agents // *ACS Med. Chem. Lett.* - 2018. - Vol. 9. - № 3. - P. 283-288.
86. Sharma P. C., Chaudhary M., Sharma A., et al. Insight view on possible role of fluoroquinolones in cancer therapy // *Curr. Top. Med. Chem.* - 2013. - Vol. 13. - № 16. - P. 2076-2096.
87. Zhang Z., Xiao X., Su T., et al. Synthesis, structure-activity relationships and preliminary mechanism of action of novel water-soluble 4-quinolone-3-carboxamides as

- antiproliferative agents // *Eur. J. Med. Chem.* - 2017. - Vol. 140. - P. 239-251.
88. Cannalire R., Barreca M. L., Manfroni G., et al. A journey around the medicinal chemistry of hepatitis C virus inhibitors targeting NS4B: from target to preclinical drug candidates // *J. Med. Chem.* - 2016. - Vol. 59. - № 1. - P. 16-41.
89. Fan Y. L., Wu J. B., Cheng X. W., et al. Fluoroquinolone derivatives and their anti-tubercular activities // *Eur. J. Med. Chem.* - 2018. - Vol. 146. - P. 554-563.
90. Zhang S., Xu Z., Gao C., et al. Triazole derivatives and their anti-tubercular activity // *Eur. J. Med. Chem.* - 2017. - Vol. 138. - P. 501-513.
91. Xu Z., Zhang S., Gao C., et al. Isatin hybrids and their anti-tuberculosis activity // *Chin. Chem. Lett.* - 2017. - Vol. 28. - № 2. - P. 159-167.
92. Hu Y. Q., Gao C., Zhang S., et al. Quinoline hybrids and their antiplasmodial and antimalarial activities // *Eur. J. Med. Chem.* - 2017. - Vol. 139. - P. 22-47.
93. Fan Y. L., Cheng X. W., Wu J. B., et al. Antiplasmodial and antimalarial activities of quinolone derivatives: An overview // *Eur. J. Med. Chem.* - 2018. - Vol. 146. - P. 1-14.
94. Sekgota K. C., Majumder S., Isaacs M., et al. Application of the Morita-Baylis-Hillman reaction in the synthesis of 3-[(N-cycloalkylbenzamido) methyl]-2-quinolones as potential HIV-1 integrase inhibitors // *Bioorg. Chem.* - 2017. - Vol. 75. - P. 310-316.
95. Luo Z. G., Tan J. J., Zeng Y., et al. Development of integrase inhibitors of quinolone acid derivatives for treatment of AIDS: an overview // *Mini-Rev. Med. Chem.* - 2010. - Vol. 10. - № 11. - P. 1046-1057.
96. Wang Z., Hu J., Yang X., et al. Design, synthesis, and evaluation of orally bioavailable quinoline-indole derivatives as innovative multitarget-directed ligands: Promotion of cell proliferation in the adult murine Hippocampus for the treatment of alzheimer's disease // *J. Med. Chem.* - 2018. - Vol. 61. - № 5. - P. 1871-1894.
97. Matada B. S., Pattanashettar R., Yernale N. G., A comprehensive review on the biological interest of quinoline and its derivatives // *Bioorg. Med. Chem.* - 2021. - Vol. 32. - P. 115973.

98. Bruvers Z. P., Zuika I. V., Mo self-consistent-field (scf) calculations of quinoline and its derivatives. 4. Theoretical examination of the formation of the mesoionic form of 8-mercaptoquinoline and its derivatives // *Chem. Heterocycl. Compd.* - 1980. - Vol. 16. - № 12. - P. 1243-1245.
99. Koścień E., Gondek E., Kityk A. V., Molecular dynamics modeling in quantum chemical calculations: Optical absorption spectra of 1,3-Dimethyl-1H-Pyrazolo [3,4-b] quinoline derivatives // *Spectrochim. Acta, Part A* - 2008. - Vol. 70. - № 5. - P. 1097-1103.
100. Küçük V., Altun A., Kumru M., Combined experimental and theoretical studies on the vibrational spectra of 2-quinolinecarboxaldehyde // *Spectrochim. Acta, Part A* - 2012. - Vol. 85. - № 1. - P. 92-98.
101. Csehi A., Illés L., Halász G. J., et al. The effect of chemical substituents on the functionality of a molecular switch system: a theoretical study of several quinoline compounds // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2013. - Vol. 15. - № 41. - P. 18048-18054.
102. Mao Z., Hu L., Dong X., et al. Highly sensitive quinoline-based two-photon fluorescent probe for monitoring intracellular free zinc ions // *Anal. Chem.* - 2014. - Vol. 86. - № 13. - P. 6548-6554.
103. Choi Y. W., Lee J. J., Kim C., A highly selective fluorescent chemosensor based on a quinoline derivative for zinc ions in pure water // *RSC Adv.* - 2015. - Vol. 5. - № 75. - P. 60796-60803.
104. Kumar C. S. C., Kumar A., Chandraju S., Spectroscopic (FT-IR, ¹H, ¹³C NMR and UV-vis) characterization and DFT studies of novel 8-((4-(methylthio)-2,5-diphenylfuran-3-yl) methoxy) quinoline // *Spectrochim. Acta, Part A* - 2015. - Vol. 150. - P. 602-613.
105. Ejuh G. W., Samuel N., Fridolin T. N., et al. Computational determination of the electronic and nonlinear optical properties of the molecules 2-(4-aminophenyl) quinoline, 4-(4-aminophenyl) quinoline, anthracene, anthraquinone and phenanthrene // *Mater. Lett.* - 2016. - Vol. 178. - P. 221-226.

106. Sureshkumar B., Mary Y. S., Resmi K. S., et al. Spectroscopic characterization of hydroxyquinoline derivatives with bromine and iodine atoms and theoretical investigation by DFT calculations, MD simulations and molecular docking studies // *J. Mol. Struct.* - 2018. - Vol. 1167. - P. 95-106.
107. Hamama W. S., Ibrahim M. E., Gooda A. A., et al. Efficient Synthesis, Antimicrobial, Antioxidant Assessments and Geometric Optimization Calculations of Azoles-Incorporating Quinoline Moiety // *J. Heterocycl. Chem.* - 2018. - Vol. 55. - № 11. - P. 2623-2634.
108. Park J., Lee J. H., Lim B., et al. Fine Tuning of the HOMO-LUMO Gap of 6-(Thiophen-2-yl) indolizino[3,2-c]quinolines and their Self-Assembly to Form Fluorescent Organic Nanoparticles: Rational Design and Theoretical Calculations // *ChemPhotoChem* - 2021. - Vol. 5. - № 1. - P. 58-67.
109. Liu X., Ding S., Wei Q., et al. DFT insights in to the hydrodenitrogenation behavior differences between indole and quinoline // *Fuel* - 2021. - Vol. 285. - P. 119039.
110. Ding S. J., Peng S. Z., Yan Z. J., et al. Charge effects on quinoline hydrodenitrogenation catalyzed by Ni-Mo-S active sites-A theoretical study by DFT calculation // *Pet. Sci.* - 2022. - Vol. 19. - № 1. - P. 339-344.
111. Plekan O., Grazioli C., Coreno M., et al. Investigation of quinoline derivatives by photoemission spectroscopy and theoretical calculations // *Chem. Phys.* - 2022. - Vol. 562. - P. 111657.
112. Zhao X., Zhang G., Wang J., et al. Ru Nanoclusters Supported on $Ti_3C_2T_x$ Nanosheets for Catalytic Hydrogenation of Quinolines // *ACS Appl. Nano Mater.* - 2022. - Vol. 5. - № 5. - P. 6213-6220.
113. Martinez M. L., Cooper W. C., Chou P. T., A novel excited-state intramolecular proton transfer molecule, 10-hydroxybenzo[h]quinoline // *Chem. Phys. Lett.* - 1992. - Vol. 193. - № 1-3. - P. 151-154.
114. Chou P. T., Wei C. Y., Photophysics of 10-hydroxybenzo[h]quinoline in aqueous solution // *J. Phys. Chem.* - 1996. - Vol. 100. - № 42. - P. 17059-17066.

115. Chou P. T., Chen Y. C., Yu W. S., et al. Excited-state intramolecular proton transfer in 10-hydroxybenzo[h]quinoline // *J. Phys. Chem. A* - 2001. - Vol. 105. - № 10. - P. 1731-1740.
116. Guo Z., Dong Z., Zhu R., et al. Synthesis and photophysical properties of complexes of Be (II) and Zn (II) with 10-hydroxybenzo[h]quinoline ligand // *Spectrochim. Acta, Part A* - 2007. - Vol. 68. - № 2. - P. 337-340.
117. Paul B. K., Guchhait N., TDDFT investigation of the potential energy surface for Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) reaction of 10-hydroxybenzo[h]quinoline: Topological (AIM) and population (NBO) analysis of the intramolecular hydrogen bonding interaction // *J. Lumin.* - 2011. - Vol. 131. - № 9. - P. 1918-1926.
118. Higashi M., Saito S., Direct simulation of excited-state intramolecular proton transfer and vibrational coherence of 10-hydroxybenzo[h]quinoline in solution // *J. Phys. Chem. Lett.* - 2011. - Vol. 2. - № 18. - P. 2366-2371.
119. Deperasińska I., Gryko D. T., Karpiuk E., et al. Low-Temperature Spectra of the Analogues of 10-Hydroxybenzo[h]quinoline as an Indication of Barrierless ESIPT // *J. Phys. Chem. A* - 2012. - Vol. 116. - № 49. - P. 12049-12055.
120. Piechowska J., Huttunen K., Wróbel Z., et al. Excited state intramolecular proton transfer in electron-rich and electron-poor derivatives of 10-Hydroxybenzo[h]quinoline // *J. Phys. Chem. A* - 2012. - Vol. 116. - № 39. - P. 9614-9620.
121. Chai S., Cong S. L., Excited state intramolecular proton transfer and substituent effect of 10-hydroxybenzo[h]quinoline: A time-dependent density functional theory study // *Comput. Theor. Chem.* - 2014. - Vol. 1034. - P. 80-84.
122. Marciniak H., Hristova S., Deneva V., et al. Dynamics of excited state proton transfer in nitro substituted 10-hydroxybenzo[h]quinolines // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2017. - Vol. 19. - № 39. - P. 26621-26629.
123. Li H., Yang C., Zhu X., et al. A simple ratiometric fluorescent sensor for fructose based on complexation of 10-hydroxybenzo[h]quinoline with boronic acid // *Spectrochim.*

Acta, Part A - 2017. - Vol. 180. - P. 199-203.

124. Chansen W., Salaeh R., Prommin C., et al. Theoretical study on influence of geometry controlling over the excited-state intramolecular proton transfer of 10-hydroxybenzo[h]quinoline and its derivatives // *Comput. Theor. Chem.* - 2017. - Vol. 1113. - P. 42-51.

125. He Y., Li C., Jia X., et al. A theoretical study on the effect of cyano group on the proton transfer process of 10-hydroxybenzo[h]quinoline // *J. Lumin.* - 2019. - Vol. 209. - P. 295-301.

126. Yang Y., Liu Y., Zhai H., et al. Fluorescent behaviors and reaction mechanism of 10-hydroxybenzo [h]quinolone on the detection of phenylboronic acid // *J. Lumin.* - 2020. - Vol. 223. - P. 117224.

127. Jeziarska A., Kizior B., Szyja B. M., et al. On the nature of inter-and intramolecular interactions involving benzo [h] quinoline and 10-hydroxybenzo[h]quinoline: Electronic ground state vs excited state study // *J. Mol. Struct.* - 2021. - Vol. 1234. - P. 130126.

128. Tang K. C., Chen C. L., Chuang H. H., et al. A genuine intramolecular proton relay system undergoing excited-state double proton transfer reaction // *J. Phys. Chem. Lett.* - 2011. - Vol. 2. - P. 3063-3068.

129. Peng C. Y., Shen J. Y., Chen Y. T., et al. Optically triggered stepwise double-proton transfer in an intramolecular proton relay: A case study of 1, 8-dihydroxy-2-naphthaldehyde // *J. Am. Chem. Soc.* - 2015. - Vol. 137. - P. 14349-14357.

130. Chen K. Y., Tsai H. Y., Lin W. C., et al. Synthesis, crystal structure, optical and electrochemical properties of 9,10-dihydroxybenzo[h]quinoline // *J. Chem. Sci.* - 2014. - Vol. 126. - P. 955-966.

131. Yang D., Wu J., Dong H., et al. Exploring excited-state proton transfer mechanism for 9,10-dihydroxybenzo[h]quinolone // *J. Phys. Org. Chem.* - 2018. - Vol. 31. - P. e3756.

132. *Nucleic acids in chemistry and biology* // *R. Soc. Chem.* - 2006.

133. Chai B., Wang S., Yu W., et al. Synthesis of novel strobilurin-pyrimidine derivatives and their antiproliferative activity against human cancer cell lines // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* - 2013. - Vol. 23. - № 12. - P. 3505-3510.
134. Lee S., Lim D., Lee E., et al. Discovery of carbohybrid-based 2-aminopyrimidine analogues as a new class of rapid-acting antimalarial agents using image-based cytological profiling assay // *J. Med. Chem.* - 2014. - Vol. 57. - № 17. - P. 7425-7434.
135. Zhang J. Q., Luo Y. J., Xiong Y. S., et al. Design, synthesis, and biological evaluation of substituted pyrimidines as potential phosphatidylinositol 3-kinase (PI3K) inhibitors // *J. Med. Chem.* - 2016. - Vol. 59. - № 15. - P. 7268-7274.
136. Balakrishnan P., Shanmugam S., Lee W. S., et al. Formulation and in vitro assessment of minoxidil niosomes for enhanced skin delivery // *Int. J. Pharm.* - 2009. - Vol. 377. - № 1-2. - P. 1-8.
137. Webb M. E., Marquet A., Mendel R. R., et al. Elucidating biosynthetic pathways for vitamins and cofactors // *Nat. Prod. Rep.* - 2007. - Vol. 24. - № 5. - P. 988-1008.
138. Parent A. A., Gunther J. R., Katzenellenbogen J. A., Blocking estrogen signaling after the hormone: pyrimidine-core inhibitors of estrogen receptor-coactivator binding // *J. Med. Chem.* - 2008. - Vol. 51. - № 20. - P. 6512-6530.
139. Shalaby A. A., Reactions of ethyl monohaloacetate and hydrazine hydrate with 4-cyano and 4-carbethoxypyridazin-3 (2H)-ones and their 3-mercapto derivatives. Syntheses of Furo, Thieno and Pyrazolo Pyridazines // *Journal für Praktische Chemie* - 1990. - Vol. 332. - № 1. - P. 104-108.
140. Deeb A., Bayoumy B., Yasmine F., et al. Pyridazine Derivatives and Related Compounds, Part 4. Pyrrolo [2,3-c] pyridazines and Furo [2,3-c] pyndazines, Synthesis and Some Reactions // *Zeitschrift für Naturforschung B* - 1992. - Vol. 47. - № 3. - P. 418-423.
141. Hiremath S. P., Jivanagi A. S., Purohit M. G., Synthesis and Biological Studies of Indolyl-pyridazines, -furans and-pyrroles // *ChemInform* - 1993. - Vol. 24. - № 40.
142. Steck E. A., Brundage R. P., Fletcher L. T., Pyridazine derivatives. I. Some

- amebacidal 3-pyridazones // *J. Am. Chem. Soc.* - 1953. - Vol. 75. - № 5. - P. 1117-1119.
143. Wipf P., Methot J. L., Silver (I)-catalyzed addition of zirconocenes to epoxy esters: A new entry to 1, 4-dicarbonyl compounds and pyridazinones // *Org. Lett.* - 1999. - Vol. 1. - № 8. - P. 1253-1255.
144. Overend W. G., Wiggins L. F., 56. The conversion of sucrose into pyridazine derivatives. Part I. 3-Sulphanilamido-6-methylpyridazine // *Journal of the Chemical Society (Resumed)* - 1947. - P. 239-244.
145. Guo W., Zhao M., Tan W., et al. Developments towards synthesis of N-heterocycles from amidines via C-N/C-C bond formation // *Org. Chem. Front.* - 2019. - Vol. 6. - № 13. - P. 2120-2141.
146. Mahfoudh M., Abderrahim R., Leclerc E., et al. Recent approaches to the synthesis of pyrimidine derivatives // *Eur. J. Org. Chem.* - 2017. - Vol. 2017. - № 20. - P. 2856-2865.
147. Aparna E. P., Devaky K. S., Advances in the solid-phase synthesis of pyrimidine derivatives // *ACS Comb. Sci.* - 2019. - Vol. 21. - № 2. - P. 35-68.
148. Hill M. D., Movassaghi M., New strategies for the synthesis of pyrimidine derivatives // *Chem. - Eur. J.* - 2008. - Vol. 14. - № 23. - P. 6836-6844.
149. Radi M., Schenone S., Botta M., Recent highlights in the synthesis of highly functionalized pyrimidines // *Org. Biomol. Chem.* - 2009. - Vol. 7. - № 14. - P. 2841-2847.
150. Gore R. P., Rajput A. P., A review on recent progress in multicomponent reactions of pyrimidine synthesis // *Drug Invent. Today* - 2013. - Vol. 5. - № 2. - P. 148-152.
151. Maji P. K., Synthesis of pyrimidine-annulated five-membered heterocycles: an overview // *Curr. Org. Chem.* - 2019. - Vol. 23. - № 20. - P. 2204-2269.
152. Ning C. G., Liu K., Luo Z. H., et al. Electron momentum spectroscopy study on valence electronic structures of pyrimidine // *Chem. Phys. Lett.* - 2009. - Vol. 476. - № 4-6. - P. 157-162.

153. Salgado A., Varela C., Collazo A. M. G., et al. Synthesis of [1,2,4]-triazolo [1,5-a] pyrimidines by Dimroth rearrangement of [1,2,4]-triazolo [4,3-a] pyrimidines: A theoretical and NMR study // *J. Mol. Struct.* - 2011. - Vol. 987. - № 1-3. - P. 13-24.
154. Weng J., Mei Q., Fan Q., et al. Bipolar luminescent materials containing pyrimidine terminals: synthesis, photophysical properties and a theoretical study // *RSC Adv.* - 2013. - Vol. 3. - № 44. - P. 21877-21887.
155. Champion C., Quinto M. A., Weck P. F., Electron-and proton-induced ionization of pyrimidine // *Eur. Phys. J. D* - 2015. - Vol. 69. - P. 1-5.
156. Sato R., Kitoh-Nishioka H., Ando K., et al. Electron transfer pathways of cyclobutane pyrimidine dimer photolyase revisited // *J. Phys. Chem. B* - 2018. - Vol. 122. - № 27. - P. 6912-6921.
157. Sinha N., Antony B., Electron and positron interaction with pyrimidine: A theoretical investigation // *J. Appl. Phys.* - 2018. - Vol. 123. - № 12.
158. Li Z., Zhou S., Yang Q., et al. Insight into the enhanced hydrogen evolution activity of 2, 4-diaminopyrimidine-doped graphitic carbon nitride photocatalysts // *J. Phys. Chem. C* - 2019. - Vol. 123. - № 4. - P. 2228-2237.
159. Vidal M., Pastenes C., Rezende M. C., et al. The inverted solvatochromism of protonated ferrocenylethenyl-pyrimidines: the first example of the solvatochromic reversal of a hybrid organic/inorganic dye // *Org. Chem. Front.* - 2019. - Vol. 6. - № 23. - P. 3896-3901.
160. Fahim A. M., Farag A. M., Synthesis, antimicrobial evaluation, molecular docking and theoretical calculations of novel pyrazolo [1,5-a] pyrimidine derivatives // *J. Mol. Struct.* - 2020. - Vol. 1199. - P. 127025.
161. Hans A., Schmidt P., Küstner Wetekam C., et al. Suppression of x-ray-induced radiation damage to biomolecules in aqueous environments by immediate intermolecular decay of inner-shell vacancies // *J. Phys. Chem. Lett.* - 2021. - Vol. 12. - № 30. - P. 7146-7150.
162. Hou B. S., Zhang Q. H., Li Y. Y., et al. In-depth insight into the inhibition

mechanism of pyrimidine derivatives on the corrosion of carbon steel in CO₂-containing environment based on experiments and theoretical calculations // *Corros. Sci.* - 2021. - Vol. 181. - P. 109236.

163. Obot I. B., Bahraq A. A., Alamri A. H., Density functional theory and molecular dynamics simulation of the corrosive particle diffusion in pyrimidine and its derivatives films // *Comput. Mater. Sci.* - 2022. - Vol. 210. - P. 111428.

164. Xu W. L., Wang X., Zhang G. A., Efficient inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by novel pyrimidine derivatives: Inhibitive effect evaluation and interface adsorption mechanism // *J. Mol. Struct.* - 2023. - Vol. 1291. - P. 136005.

165. Hassaballah A. I., El-Ziaty A. K., Ewies E. F., et al. Synthesis of pyrimidine ligand and its mononuclear metal (II)/(III) complexes: Spectroscopic characterization, thermal, DFT, molecular docking, antimicrobial and anticancer studies // *Inorg. Chem. Commun.* - 2023. - Vol. 155. - P. 110989.

166. Agrofoglio L. A., Gillaizeau I., Saito Y., Palladium-assisted routes to nucleosides // *Chem. Rev.* - 2003. - Vol. 103. - № 5. - P. 1875-1916.

167. Martenson J. A., Lipsitz S. R., Wagner Jr H., et al. Initial results of a phase II trial of high dose radiation therapy, 5-fluorouracil, and cisplatin for patients with anal cancer (E4292): an Eastern Cooperative Oncology Group study // *Int. J. Radiat. Oncol., Biol., Phys.* - 1996. - Vol. 35. - № 4. - P. 745-749.

168. Ortiz S., Alvarez-Ros M. C., Palafox M. A., et al. FT-IR and FT-Raman spectra of 6-chlorouracil: Molecular structure, tautomerism and solid state simulation. A comparison between 5-chlorouracil and 6-chlorouracil // *Spectrochim. Acta, Part A* - 2014. - Vol. 130. - P. 653-668.

169. Jiang Q., Blount B. C., Ames B. N., 5-Chlorouracil, a marker of DNA damage from hypochlorous acid during inflammation: A gas chromatography-mass spectrometry assay // *J. Biol. Chem.* - 2003. - Vol. 278. - № 35. - P. 32834-32840.

170. Meelua W., Wanjai T., Thinkumrob N., et al. A computational study of the reaction mechanism and stereospecificity of dihydropyrimidinase // *Phys. Chem. Chem.*

Phys. - 2023. - Vol. 25. - № 12. - P. 8767-8778.

171. Park W., Filatov M., Sadiq S., et al. A plausible mechanism of uracil photohydration involves an unusual intermediate // J. Phys. Chem. Lett. - 2022. - Vol.13. - № 30. - P. 7072-7080.

172. Zhang B. H., Kong J. J., Huang Y., et al. Benign perfluoroalkylation of uracils and uracil nucleosides via visible light-induced photoredox catalysis // Chin. Chem. Lett. - 2017. - Vol. 28. - № 8. - P. 1751-1754.

173. Keefer D., Thallmair S., Matsika S., et al. Controlling photorelaxation in uracil with shaped laser pulses: A theoretical assessment // J. Am. Chem. Soc. - 2017. - Vol. 139. - № 14. - P. 5061-5066.

174. Mai S., Richter M., Marquetand P., et al. Excitation of nucleobases from a computational perspective II: Dynamics // Photoinduced Phenomena in Nucleic Acids I: Nucleobases in the Gas Phase and in Solvents – 2015. - P. 99-153.

175. Improta R., Santoro F., Blancafort L., Quantum mechanical studies on the photophysics and the photochemistry of nucleic acids and nucleobases // Chem. Rev. - 2016. - Vol. 116. - № 6. - P. 3540-3593.

176. Singh U. P., Ghose R., Ghose A. K., Transition metal complexes of 5-chlorouracil // Transition Met. Chem. - 1988. - Vol. 13. - P. 50-52.

177. Suwaiyan A., Morsy M. A., Odah K. A., Room temperature fluorescence of 5-chlorouracil tautomers // Chem. Phys. Lett. - 1995. - Vol. 237. - № 3-4. - P. 349-355.

178. Tian S. X., Zhang C. F., Zhang Z. J., et al. How many uracil tautomers there are? Density functional studies of stability ordering of tautomers // Chem. Phys. - 1999. - Vol. 242. - № 2. - P. 217-225.

179. Sommerfeld T., Electron-induced chemistry of 5-chlorouracil // Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry - 2001. - Vol. 2. - № 11. - P. 677-679.

180. Sommerfeld T., Intramolecular electron transfer from dipole-bound to valence

orbitals: Uracil and 5-chlorouracil // *J. Phys. Chem. A* - 2004. - Vol. 108. - № 42. - P. 9150-9154.

181. Denifl S., Matejcik S., Ptasinska S., et al. Electron attachment to chlorouracil: A comparison between 6-ClU and 5-ClU // *J. Chem. Phys.* - 2004. - Vol. 120. - № 2. - P. 704-709.

182. Bao X., Sun H., Wong N. B., et al. Microsolvation effect, hydrogen-bonding pattern, and electron affinity of the uracil-water complexes $U-(H_2O)_n$ ($n = 1,2,3$) // *J. Phys. Chem. B* - 2006. - Vol. 110. - № 12. - P. 5865-5874.

183. Valdespino-Saenz J., Martínez A., Theoretical Study of Neutral, Anionic, and Cationic Uracil-Ag and Uracil-Au Systems: Nonconventional Hydrogen Bonds // *J. Phys. Chem. A* - 2008. - Vol. 112. - № 11. - P. 2408-2414.

184. Dolgounitcheva O., Zakrzewski V. G., Ortiz J. V., Anionic and neutral complexes of uracil and water // *J. Phys. Chem. A* - 1999. - Vol. 103. - № 39. - P. 7912-7917.

185. DeFusco A., Ivanic J., Schmidt M. W., et al. Solvent-induced shifts in electronic spectra of uracil // *J. Phys. Chem. A* - 2011. - Vol. 115. - № 18. - P. 4574-4582.

186. Radisic D., Ko Y. J., Nilles J. M., et al. Photoelectron spectroscopic studies of 5-halouracil anions // *J. Chem. Phys.* - 2011. - Vol. 134. - № 1.

187. Ortiz S., Palafox M. A., Rastogi V. K., et al. Simulation of a tetramer form of 5-chlorouracil: The vibrational spectra and molecular structure in the isolated and in the solid state by using DFT calculations // *Spectrochim. Acta, Part A* - 2013. - Vol. 110. - P. 404-418.

188. Sun S., Brown A., Simulation of the resonance Raman spectra for 5-halogenated (F, Cl, and Br) uracils // *J. Phys. Chem. A* - 2015. - Vol. 119. - № 17. - P. 3961-3971.

189. Akyuz S., Akyuz T., Investigation of adsorption of 5-Chlorouracil onto montmorillonite: An IR and Raman spectroscopic study // *Appl. Clay Sci.* - 2018. - Vol. 164. - P. 54-57.

190. Akalin E., Çelik S., Akyuz S., Molecular Modeling, Dimer Calculations,

Vibrational Spectra, and Molecular Docking Studies of 5-Chlorouracil // J. Appl. Spectrosc. - 2020. - Vol. 86. - P. 975-985.

191. Singh J. S., Khan M. S., Uddin S., A DFT study of vibrational spectra of 5-chlorouracil with molecular structure, HOMO-LUMO, MEPs/ESPs and thermodynamic properties // Polym. Bull. - 2023. - Vol. 80, - № 3. - P. 3055-3083.

192. Kleerekoper M., The role of fluoride in the prevention of osteoporosis // Endocrinology and Metabolism Clinics - 1998. - Vol. 27. - № 2. - P. 441-452.

193. Newbrun E., What we know and do not know about fluoride // J. Public Health Dent. - 2010. - Vol. 70. - № 3. - P. 227-233.

194. Horowitz H. S., The 2001 CDC recommendations for using fluoride to prevent and control dental caries in the United States // J. Public Health Dent. - 2003. - Vol. 63. - № 1. - P. 3-8.

195. Kaur K., Mittal S. K., et al. Viologen substituted anthrone derivatives for selective detection of cyanide ions using voltammetry // Anal. Methods - 2013. - Vol. 5. - № 20. - P. 5565-5571.

196. Cametti M., Rissanen K., Highlights on contemporary recognition and sensing of fluoride anion in solution and in the solid state // Chem. Soc. Rev. - 2013. - Vol. 42. - № 5. - P. 2016-2038.

197. Liu X. L., Mao M., Ren M. G., et al. Fluoride-sensing properties tuning of donor-substituted triarylboranes through varying donors: The fluorescent mode, the fluoride-binding affinity and the selectivity // Sens. Actuators B Chem., - 2014. - Vol. 200. - P. 317-324.

198. Zhou Y., Zhang J. F., Yoon J., Fluorescence and colorimetric chemosensors for fluoride-ion detection // Chem. Rev. - 2014. - Vol. 114. - № 10. - P. 5511-5571.

199. Langton M. J., Serpell C. J., Beer P. D., Anion recognition in water: recent advances from a supramolecular and macromolecular perspective // Angew. Chem. Int. Ed. - 2016. - Vol. 55. - № 6. - P. 1974-1987.

200. Shono H., Ohkawa T., Tomoda H., et al. Fabrication of colorless organic materials exhibiting white luminescence using normal and excited-state intramolecular proton transfer processes // *ACS Appl. Mater. Interfaces* - 2011. - Vol. 3. - № 3. - P. 654-657.
201. Paterson M. J., Robb M. A., Blancafort L., et al. Mechanism of an exceptional class of photostabilizers: a seam of conical intersection parallel to excited state intramolecular proton transfer (ESIPT) in o-hydroxyphenyl-(1, 3, 5)-triazine // *J. Phys. Chem. A*. - 2005. - Vol. 109. - № 33. - P. 7527-7537.
202. Gu B., Huang L., Mi N., et al. An ESIPT-based fluorescent probe for highly selective and ratiometric detection of mercury (II) in solution and in cells // *Analyst* - 2015. - Vol. 140. - № 8. - P. 2778-2784.
203. Yu X., Li Y., Cheng J., et al. Monolayer Ti₂CO₂: a promising candidate for NH₃ sensor or capturer with high sensitivity and selectivity // *ACS Appl. Mater. Interfaces* - 2015. - Vol. 7. - № 24. - P. 13707-13713.
204. Xiao B., Li Y., Yu X., et al. Protic vs Aprotic Solvent Effect on Proton Transfer in 3-Hydroxyisoquinoline: A Theoretical Study // *J. Phys. Chem. A*. - 2015. - Vol. 119. - № 49. - P. 11882-11890.
205. Xiao B., Cheng J., Yu X., Double-proton Transfer Mechanism in 1, 8-dihydroxydibenzo [a, c] phenazine: a TDDFT and ab Initio Study // *Theor. Chem. Acc.* - 2015. - Vol. 134. - P. 1-8.
206. Saravanan C., Easwaramoorthi S., Hsiow C. Y., et al. Benzoselenadiazole fluorescent probes—near-IR optical and ratiometric fluorescence sensor for fluoride ion // *Org. Lett.* - 2014. - Vol. 16. - № 2. - P. 354-357.
207. Wang F., Wu J., Zhuang X., et al. A highly selective fluorescent sensor for fluoride in aqueous solution based on the inhibition of excited-state intramolecular proton transfer // *Sens. Actuators B Chem.* - 2010. - Vol. 146. - № 1. - P. 260-265.
208. Jung H. S., Kim H. J., Vicens J., et al. A new fluorescent chemosensor for F⁻ based on inhibition of excited-state intramolecular proton transfer // *Tetrahedron Lett.* - 2009. - Vol. 50. - № 9. - P. 983-987.

209. Wu Y., Peng X., Fan J., et al. Fluorescence sensing of anions based on inhibition of excited-state intramolecular proton transfer // *J. Org. Chem.* - 2007. - Vol. 72. - № 1. - P. 62-70.
210. Dhanunjayarao K., Mukundam V., Venkatasubbaiah K., A highly selective ratiometric detection of F⁻ based on excited-state intramolecular proton-transfer (imidazole) materials // *J. Mater. Chem. C.* - 2014. - Vol. 2. - № 40. - P. 8599-8606.
211. Liu S., Zhang L., Zhou P., et al. HBT-based chemosensors for the detection of fluoride through deprotonation process: experimental and DFT studies // *RSC Adv.* - 2015. - Vol. 5. - № 26. - P. 19983-19988.
212. Higashi M., Saito S., Direct simulation of excited-state intramolecular proton transfer and vibrational coherence of 10-hydroxybenzo[h]quinoline in solution // *J. Phys. Chem. Lett.* - 2011. - Vol. 2. - № 18. - P. 2366-2371.
213. Schrieffer C., Barbatti M., Stock K., et al. The interplay of skeletal deformations and ultrafast excited-state intramolecular proton transfer: Experimental and theoretical investigation of 10-hydroxybenzo[h]quinoline // *Chem. Phys.* - 2008. - Vol. 347. - № 1-3. - P. 446-461.
214. Roberts E. L., Chou P. T., Alexander T. A., et al. Effects of organized media on the excited-state intramolecular proton transfer of 10-hydroxybenzo[h]quinoline // *J. Phys. Chem.* - 1995. - Vol. 99. - № 15. - P. 5431-5437.
215. Mutai T., Sawatani H., Shida T., et al. Tuning of excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) fluorescence of imidazo[1,2-a]pyridine in rigid matrices by substitution effect // *J. Org. Chem.* - 2013. - Vol. 78. - № 6. - P. 2482-2489.
216. Wang Q., Xie Y., Ding Y., et al. Colorimetric fluoride sensors based on deprotonation of pyrrole-hemiquinone compounds // *Chem. Commun.* - 2010. - Vol. 46. - № 21. - P. 3669-3671.
217. Zheng X., Zhu W., Liu D., et al. Highly selective colorimetric/fluorometric dual-channel fluoride ion probe, and its capability of differentiating cancer cells // *ACS Appl. Mater. Interfaces* - 2014. - Vol. 6. - № 11. - P. 7996-8000.

218. Liu S., Zhang L., Zhou P., et al. Distinctive fluoride fluorescent probes with ratiometric characteristics combine desilylation, hydrogen bond and ESIPT process: Spectral and mechanistic studies // *Sens. Actuators B Chem.* - 2018. - Vol. 255. - P. 401-407.
219. Piechowska J., Huttunen K., Wróbel Z., et al. Excited state intramolecular proton transfer in electron-rich and electron-poor derivatives of 10-Hydroxybenzo[h]quinoline // *J. Phys. Chem. A* - 2012. - Vol. 116. - № 39. - P. 9614-9620.
220. Hristova S., Dobrikov G., Kamounah F. S., et al. 10-Hydroxybenzo[h]quinoline: switching between single- and double-well proton transfer through structural modifications // *RSC Adv.* - 2015. - Vol. 5. - № 124. - P. 102495-102507.
221. Chen K. Y., Tsai H. Y., Lin W. C., et al. ESIPT fluorescent dyes with adjustable optical properties: Substituent and conjugation effects // *J. Lumin.* - 2014. - Vol. 154. - P. 168-177.
222. Yu X., Xiao B., Cheng J., et al. Theoretical design of near-infrared fluorescent sensor for F⁻ anion detection based on 10-Hydroxybenzo[h]quinoline backbone // *ACS omega* - 2019. - Vol. 4. - № 6. - P. 10516-10523.
223. Yu X., Xiao B., Li Q., et al. Sensing mechanism of HBT based F⁻ anion fluorescence sensor: A theoretical study // *Sens. Actuators B* - 2019. - Vol. 280. - P. 162-170.
224. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A.V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A.Jr. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, J.J. Heyd, E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P.

Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, Gaussian 09; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, (2009).

225. Kohn W., Sham L. J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev.* - 1965. - Vol. 140. - № 4A. - P. A1133.

226. Becke A. D., Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction // *J. Chem. Phys.* - 1992. - Vol. 96. - № 3. - P. 2155-2160.

227. Chemcraft (2014) vers. 1.8. <http://www.che-mcraftprog.com>.

228. Martinez M. L., Cooper W. C., Chou P. T., A novel excited-state intramolecular proton transfer molecule, 10-hydroxybenzo[h]quinoline // *Chem. Phys. Lett.* - 1992. - Vol. 193. - № 1-3. - P. 151-154.

229. Chansen W., Salaeh R., Prommin C., et al. Theoretical study on influence of geometry controlling over the excited-state intramolecular proton transfer of 10-hydroxybenzo[h]quinoline and its derivatives // *Comput. Theor. Chem.* - 2017. - Vol. 1113. - P. 42-51.

230. Miehlich B., Savin A., Stoll H., et al. Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and Lee, Yang and Parr // *Chem. Phys. Lett.* - 1989. - Vol. 157. - № 3. - P. 200-206

231. Feller D., The role of databases in support of computational chemistry calculations // *J. Comput. Chem.* - 1996. - Vol. 17. - P. 1571-1586.

232. Grimme S., Density functional theory with London dispersion corrections, Wiley Interdiscip. Rev.: *Comput. Mol. Sci.* - 2011. - Vol. 1. - P. 211-228.

233. Miertuš S., Scrocco E., Tomasi J., Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum. A Direct Utilizaion of ab initio Molecular Potentials for the Prevision of Solvent Effects // *Chem. Phys.* - 1981. - Vol. 55. - P. 117-129.

234. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R., Quantum Mechanical Continuum Solvation Models // *Chem. Rev.* - 2005. - Vol. 105. - P. 2999-3094.

235. Cheng L.Y., Proton transfer theoretical study catalyzed by 5-chlorouracil // *J. Phys. Org. Chem.* - 2024. - Vol. 37. - № 8. - P. e4638.
236. Wong M.W., Vibrational Frequency Prediction Using Density Functional Theory // *Chem. Phys. Lett.* - 1996. - Vol. 256. - P. 391-399.
237. Badger R. M., Bauer S. H., Spectroscopic Studies of the Hydrogen Bond. II. The Shift of the O-H Vibrational Frequency in the Formation of the Hydrogen Bond // *J. Chem. Phys.* - 1937. - Vol. 5. - P. 839-851.
238. Fukui K., The Path of Chemical Reactions-the IRC Approach, *Accounts // Chem. Res.* - 1981. - Vol. 14. - P. 363-368.
239. Yanai T., Tew D. P., Handy N. C., A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) // *Chem. Phys. Lett.* - 2004. - Vol. 393. - P. 51-57.
240. Roch L. M., Baldrige K. K., General optimization procedure towards the design of a new family of minimal parameter spin-component-scaled double-hybrid density functional theory // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2017. - Vol. 19. - P. 26191-26200.
241. Park K., Son H. J., Choe J. I., mPW1PW91 study for conformational isomers of methylene bridge-monosubstituted tetramethoxycalix [4] arenes // *J. Ind. Eng. Chem.* - 2014. - Vol. 20. - P. 3276-3282.
242. Josa D., Otero J. R., Lago E. M. C., ADFT study of substituent effects in corannulene dimers // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2011. - Vol. 13. - P. 21139-21145.
243. Freeman F., Mechanism of the cysteine sulfenic acid O-sulfenylation of 1,3-cyclohexanedione // *Chem. Commun.* - 2014. - Vol. 50. - P. 4102-4104.
244. Lu T., Chen F., Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer // *J. Comput. Chem.* - 2012. - Vol. 33. - P. 580-592.
245. Lu T., A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn // *J. Chem. Phys.* - 2024. - Vol. 161.
246. Humphrey W., Dalke A., Schulten K., VMD: visual molecular dynamics, *J. Mol.*

Graphics - 1996. - Vol. 14. - P. 33-38.

247. Karas L. J., Batista P. R., Viesser R. V., et al. Trends of intramolecular hydrogen bonding in substituted alcohols: A deeper investigation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2017. - Vol. 19. - P. 16904-16913.

248. Brown R. D., Godfrey P. D., McNaughton D., et al. Microwave spectrum of uracil // *J. Am. Chem. Soc.* - 1988. - Vol. 110. - № 7. - P. 2329-2330.

249. Beak P., White J. M., Relative enthalpies of 1, 3-dimethyl-2,4-pyrimidinedione, 2,4-dimethoxypyrimidine, and 4-methoxy-1-methyl-1,2-pyrimidinone: estimation of the relative stabilities of two protomers of uracil // *J. Am. Chem. Soc.* - 1982. - Vol. 104. - № 25. - P. 7073-7077.

250. Katritzky A. R., Baykut G., Rachwal S., et al. The tautomeric equilibria of thio analogues of nucleic acid bases. Part 1. 2-thiouracil: background, preparation of model compounds, and gas-phase proton affinities // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* - 1989. - Vol. 10. - P. 1499-1506.

251. Schoellhorn H., Thewalt U., Lippert B., Metal-stabilized rare tautomers of nucleobases. 2. 2-Oxo-4-hydroxo form of uracil: crystal structures and solution behavior of two platinum (II) complexes containing iminol tautomers of 1-methyluracil // *J. Am. Chem. Soc.* - 1989. - Vol. 111. - № 18. - P. 7213-7221.

252. Tsuchiya Y., Tamura T., Fujii M., et al. Keto-enol tautomer of uracil and thymine // *J. Phys. Chem.* - 1988. - Vol. 92. - № 7. - P. 1760-1765.

253. Yang Z., Rodgers M. T., Influence of halogenation on the properties of uracil and its noncovalent interactions with alkali metal ions. Threshold collision-induced dissociation and theoretical studies // *J. Am. Chem. Soc.* - 2004. - Vol. 126. - № 49. - P. 16217-16226.

254. Dąbkowska I., Gutowski M., Rak J., Interaction with glycine increases stability of a mutagenic tautomer of uracil. A density functional theory study // *J. Am. Chem. Soc.* - 2005. - Vol. 127. - № 7. - P. 2238-2248.

255. Sommerfeld T., Intramolecular electron transfer from dipole-bound to valence

orbitals: Uracil and 5-chlorouracil // *J. Phys. Chem. A* - 2004. - Vol. 108. - № 42. - P. 9150-9154.

256. Wieczorkiewicz P. A., Krygowski T. M., Szatyłowicz H. Intramolecular interactions in derivatives of uracil tautomers // *Molecules* - 2022. - Vol. 27. - № 21. - P. 7240.

257. Zhang J., Li X., The effect of water-mediated catalysis on the intramolecular proton-transfer reactions of the isomers of 5-chlorouracil: a theoretical study // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* - 2019. - Vol. 75. - № 5. - P. 554-561.

258. Suwaiyan A., Morsy M. A., Odah K. A., Room temperature fluorescence of 5-chlorouracil tautomers // *Chem. Phys. Lett.* - 1995. - Vol. 237. - № 3-4. - P. 349-355.

259. Orozco M., Hernández B., Luque F. J., Tautomerism of 1-methyl derivatives of uracil, thymine, and 5-bromouracil. Is tautomerism the basis for the mutagenicity of 5-bromouridine? // *J. Phys. Chem. B* - 1998. - Vol. 102. - № 26. - P. 5228-5233.

260. Hanus M., Kabeláč M., Nachtigallová D., et al. Mutagenic properties of 5-halogenuracils: correlated quantum chemical ab initio study // *Biochemistry* - 2005. - Vol. 44. - № 5. - P. 1701-1707.

261. Markova N., Enchev V., Timtcheva I., Oxo-hydroxy tautomerism of 5-fluorouracil: Water-assisted proton transfer // *J. Phys. Chem. A* - 2005. - Vol. 109. - № 9. - P. 1981-1988.

262. Palafox M. A., Tardajos G., Guerrero-Martínez A, et al. Relationships observed in the structure and spectra of uracil and its 5-substituted derivatives // *Spectrochim. Acta, Part A* - 2010. - Vol. 75. - № 4. - P. 1261-1269.

263. Palafox M. A., Rastogi V. K., Kumar H., et al. Tautomerism in 5-bromouracil: Relationships with other 5-haloderivatives and effect of the microhydration // *Spectrosc. Lett.* - 2011. - Vol. 44. - № 4. - P. 300-306.

264. Lukmanov T. I., Abdrakhimova G. S., Khamitov E.M., et al. Quantum-chemical calculations of the relative stability of the keto-enol tautomers of 5-chlorouracyl // *Russ. J. Phys. Chem. A* - 2012. - Vol. 86. - P. 1104-1108.

265. Lukmanov T., Ivanov S. P., Khamitov E.M., et al. Relative stability of keto-enol tautomers in 5, 6-substituted uracils: Ab initio, DFT and PCM study // *Comput. Theor. Chem.* - 2013. - Vol. 1023. - P. 38-45.
266. Kryachko E. S., Nguyen M. T., Zeegers-Huyskens T., Theoretical study of uracil tautomers. 2. Interaction with water // *J. Phys. Chem. A* - 2001. - Vol. 105. - № 10. - P. 1934-1943.
267. Dautova I. F., Ivanov S. P., Khursan S. L., Hydration effect on the stability of the keto-enol tautomers of 5-hydroxy-6-methyluracil // *J. Struct. Chem.* - 2009. - Vol. 50. - P. 1104-1113.
268. Rejnek J., Hanus M., Kabeláč M., et al. Correlated ab initio study of nucleic acid bases and their tautomers in the gas phase, in a microhydrated environment and in aqueous solution. Part 4. Uracil and thymine // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2005. - Vol. 7. - № 9. - P. 2006-2017.
269. Markova N., Enchev V., Ivanova G., Tautomeric equilibria of 5-fluorouracil anionic species in water // *J. Phys. Chem. A* - 2010. - Vol. 114. - № 50. - P. 13154-13162.
270. Zhao Y., Truhlar D. G., The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals // *Theor. Chem. Acc.* - 2008. - Vol. 120. - P. 215-241.
271. McGrath M. P., Radom L., Extension of Gaussian-1 (G1) theory to bromine-containing molecules // *J. Chem. Phys.* - 1991. - Vol. 94. - № 1. - P. 511-516.
272. Grimme S., Density functional theory with London dispersion corrections // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* - 2011. - Vol. 1, - № 2. - P. 211-228.
273. Badger R. M., Bauer S. H., Spectroscopic studies of the hydrogen bond. II. The shift of the O-H vibrational frequency in the formation of the hydrogen bond // *J. Chem. Phys.* - 1937. - Vol. 5. - № 11. - P. 839-851.
274. Wong M. W., Vibrational frequency prediction using density functional theory //

Chem. Phys. Lett. - 1996. - Vol. 256. - № 4-5. - P. 391-399.

275. Broda M. A., Buczek A., Kupka T., et al. Anharmonic vibrational frequency calculations for solvated molecules in the B3LYP Kohn-Sham basis set limit // Vib. Spectrosc. - 2012. - Vol. 63. - P. 432-439.

276. Fukui K., The path of chemical reactions-the IRC approach // Acc. Chem. Res. - 1981. - Vol. 14. - № 12. - P. 363-368.

277. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R., Quantum mechanical continuum solvation models // Chem. Rev. - 2005. - Vol. 105. - № 8. - P. 2999-3094.

278. Chou P. T., Martinez M. L., Cooper W. C., et al. Monohydrate catalysis of excited-state double-proton transfer in 7-azaindole // J. Phys. Chem. - 1992. - Vol. 96. - № 13. - P. 5203-5205.

279. Feyel S., Döbler J., Höckendorf R., et al. Activation of Methane by Oligomeric $(Al_2O_3)_x^+$ ($x=3,4,5$): The Role of Oxygen-Centered Radicals in Thermal Hydrogen-Atom Abstraction // Angew. Chem., Int. Ed. - 2008. - Vol. 47. - № 10. - P. 1946-1950.

280. Wu X. N., Zhao Y. X., Xue W., et al. Active sites of stoichiometric cerium oxide cations $(Ce_mO_{2m})^+$ probed by reactions with carbon monoxide and small hydrocarbon molecules // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2010. - Vol. 12. - № 16. - P. 3984-3997.

281. Zhao Y. X., Wu X. N., Ma J. B., et al. Experimental and Theoretical Study of the Reactions between Vanadium-Silicon Heteronuclear Oxide Cluster Anions with n-Butane // J. Phys. Chem. C - 2010. - Vol. 114. - № 28. - P. 12271-12279.

282. Ma J. B., Wu X. N., Zhao X. X., et al. Methane activation by $V_3PO_{10}^+$ and $V_4O_{10}^+$ clusters: A comparative study // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2010. - Vol. 12. - № 38. - P. 12223-12228.

283. Lu T., TSTcalculator, <http://sobereva.com/310> (accessed: October 2023).

Представленная диссертационная работа посвящена теоретическому исследованию процесса протонного переноса в производных бензо[h]хинолина и

5-хлорурациле. Огромный объем первичной информации, полученный в результате проведенных вычислений и ограничения по объему представляемого текста, не позволяют отобразить всю интересующую информацию. Все желающие ознакомиться с первичными результатами проведенных расчетов могут это сделать по ссылке: <https://files.sberdisk.ru/s/A3eZZZ71RWTUMzq>.

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>. (Q3, 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-NBQ для специфического распознавания фторид-ионов / L.Y. Cheng, А.Г. Чердниченко // 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. Чердниченко // VII Международный симпозиум «Innovations in Life Sciences». Сборник тезисов. - Белгород, 2025. - С. 370-371.