

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ


КАФЕДРА МЕДИЦИНСКОЙ ФИЗИКИ

Направление: 03.04.02 Физика
Профиль: Медицинская физика

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ
ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЯ 1,2-ДИ(4-ПИРИДИЛ)ЭТИЛЕНА

Студент 2 курса группы 06-019


«16» 06 2022 г.


_____ (Шайдуллина А.Ф.)

Научный руководитель

к.ф.-м.н., доцент

«16» 06 2022 г.


_____ (Туранов А.Н.)

Научный консультант

к.ф.-м.н., доцент

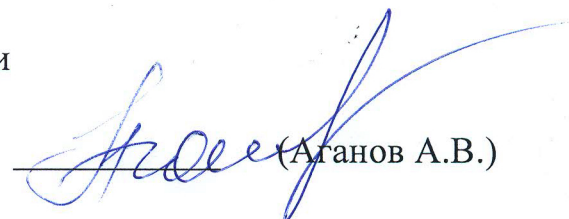
«16» 06 2022 г.


_____ (Савостина Л.И.)

Заведующий кафедрой медицинской физики

д.х.н., профессор

«16» 06 2022 г.


_____ (Аганов А.В.)

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА МЕДИЦИНСКОЙ ФИЗИКИ

Направление: 03.04.02 Физика
Профиль: Медицинская физика

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ
ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИЯ 1,2-ДИ(4-ПИРИДИЛ)ЭТИЛЕНА**

Студент 2 курса группы 06-019

«__» _____ 2022 г. _____ (Шайдуллина А.Ф.)

Научный руководитель

к.ф.-м.н., доцент

«__» _____ 2022 г. _____ (Туранов А.Н.)

Научный консультант

к.ф.-м.н., доцент

«__» _____ 2022 г. _____ (Савостина Л.И.)

Заведующий кафедрой медицинской физики

д.х.н., профессор

«__» _____ 2022 г. _____ (Аганов А.В.)

Казань-2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	5
1.1. Электронная спектроскопия.....	5
1.1.1. Определение электронной спектроскопии.....	5
1.1.2. Поглощение света в УФ и видимой области	7
1.1.3. Регистрация электронных спектров.....	10
1.2. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	12
1.2.1. Введение в теорию ЯМР	12
1.2.2. Одномерная ЯМР спектроскопия.....	15
1.2.3. Константа экранирования и химический сдвиг	17
1.3. Квантово-химический метод исследования	19
1.3.1. Приближения Хартри-Фока и Кона-Шэма.....	20
1.3.2. Поверхность потенциальной энергии. Адиабатическое приближение.....	23
1.3.3. Поиск переходного состояния	24
1.4. Объект исследования	27
ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	35
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	49
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	51

ВВЕДЕНИЕ

Лиганд 1,2-ди(4-пиридил)этилен (DPE) привлекателен тем, что может быть использован в координационных соединениях. Наличие непредельной углерод-углеродной ($C=C$) связи дает возможность фотоизомеризации и, основываясь на связях между ионами металлов и данного лиганда, можно получить такие кристаллические структуры, называемые твердыми металлорганическими каркасами. Благодаря их структурным особенностям, включая большие полости и площади поверхности, открыт широкий спектр применений в таких областях, как доставка лекарств, химическое зондирование, нелинейная оптика и биомедицинская визуализация. Одним из главных преимуществ таких материалов является гибкость кристаллических структур, позволяющая осуществлять обмен различными растворителями в химии "хозяин-гость" [1,2].

В исследовании процесса фотоизомеризации лиганда DPE использовались методы электронной, ЯМР спектроскопия и методы квантовой химии.

Электронные спектры поглощения необходимы при исследовании атомов, ионов и молекул для изучения их уровней энергии, вероятностей переходов и других характеристик. В электронной спектроскопии поглощения мы можем получить информацию как от ультрафиолетовой, так и от видимой области. В УФ-области спектра лежат резонансные линии нейтральных, одно- и/или двукратно ионизированных атомов, а также спектральные линии, испускаемые возбужденными конфигурациями высокоионизированных атомов. Преимуществами метода являются: высокая чувствительность и специфичность метода, возможность изучения веществ, растворов с низкой концентрацией и то, что во время эксперимента можно отслеживать, происходит ли разрушение образца.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) – один из основных методов физико-химического анализа, используемый для

однозначной идентификации структуры молекул, исследования внутримолекулярных движений, межмолекулярных взаимодействий в растворах и полимерных цепочках. Спектроскопия ЯМР используется для исследования структуры молекул.

Перечисленные выше обстоятельства в совокупности позволили сформулировать цели и задачи данного исследования.

Целью работы является исследование процесса фотоизомеризации лиганда 1,2-ди(4-пиридил)этилен методами электронной, ЯМР спектроскопии и методами квантовой химии.

Для этого были выполнены следующие задачи:

Экспериментальные: регистрация и анализ ЯМР и электронных спектров поглощения;

Моделирование: оптимизация геометрии всех исследуемых молекул, поиск переходного состояния и определения барьера активации реакции *цис-транс* изомеризации.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Электронная спектроскопия

1.1.1. Определение электронной спектроскопии

Поглощение света веществом и образование возбужденных состояний в дальнейшем приводит к различным физическим процессам. Это излучательные и безызлучательные процессы в молекулах. Все возможные реакции и физические процессы, происходящие при взаимодействии света с веществом, можно объяснить диаграммой Яблонского (рисунок 1). Протекание фотохимических реакций и их результат определяются некоторыми закономерностями. Эти принципы представляют следующее: 1) химическое изменение системы может быть вызвано только поглощаемым ею светом; 2) количество образовавшегося вещества в результате реакции пропорционально количеству энергии света; 3) и каждый квант света активирует одну молекулу поглощающего вещества [3].

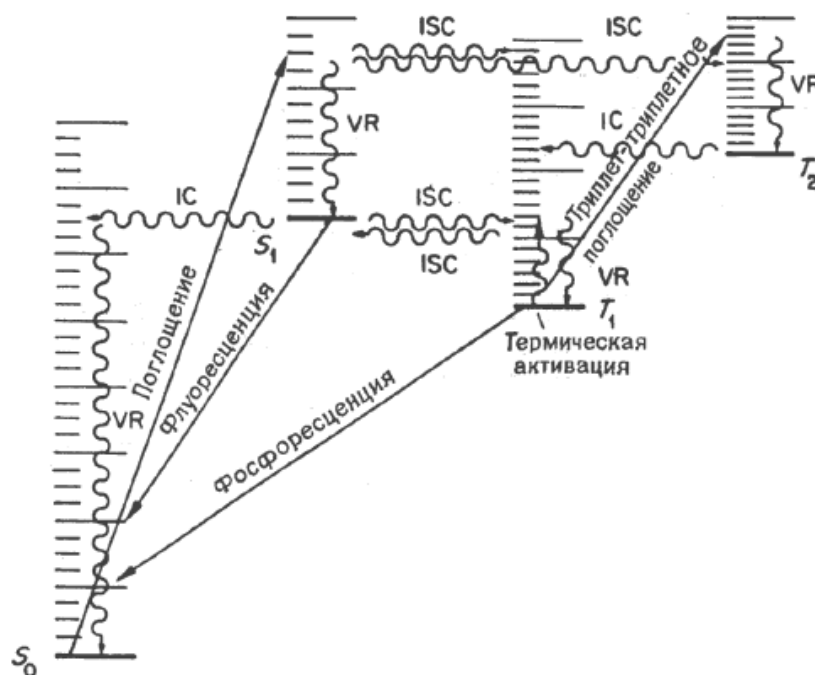


Рисунок 1 - Диаграмма Яблонского (VR – колебательная релаксация, IC – внутренняя конверсия, ISC – интеркомбинационная конверсия)

Электронная спектроскопия – это чувствительный метод исследования, который удобен для определения спектров поглощения, пропускания или испускания. Электронная спектроскопия включает в себя такие методы, как молекулярная электронная спектроскопия, Оже-спектроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, ультрафиолетовая спектроскопия и другие.

В фотохимических реакциях важной количественной характеристикой эффективного использования световой энергии является квантовый выход. Квантовый выход образования продукта в ходе реакции это есть отношением численности образовавшегося продукта ΔN к количеству света, поглощенного веществом, I_a :

$$\Phi = \frac{\Delta N}{I_a} \quad (1)$$

В общем случае значение квантового выхода зависит от времени, в течение которого проводится эксперимент. Поэтому вводят более строгое определение квантового выхода образовавшегося продукта, что есть отношение скорости образования продукта W_R к скорости поглощения им света $I_a = W_a$ в единицу времени:

$$\Phi = \frac{W_R}{W_a} \quad (2)$$

Здесь Φ – дифференциальный квантовый выход реакции, который связан с интегральным квантовым выходом выражением:

$$\Phi_R = \frac{\int_0^t \Phi dt}{t} \quad (3)$$

Также следует отметить, что кроме квантового выхода существует химический выход. Химический выход представляет собой отношение количества продукта, которое образовалось в результате реакции, к количеству прореагировавшего исходного вещества. Следовательно,

химический выход тем выше, чем выше реакционная способность фотохимической реакции [3].

1.1.2. Поглощение света в УФ и видимой области

В данной работе рассматривалась электронная спектроскопия поглощения для ультрафиолетовой (УФ) и видимой области. УФ-спектроскопию применяют для идентификации и анализа полимеров для соединений, содержащих хромофорные группы. Это, в частности, полиены, ароматические полимеры, содержащие π -связи и особенно сопряженные системы, а также полимеры с карбонильными группами.

Характеристические линии поглощения многих циклических (бензол, нафталин) и гетероциклических соединений (например, пиридин, фуран) зависят от степени сложности ароматических связей и расположения π -электронной системы. Циклические соединения принято называть также ароматическими. Это позволяет распознавать различные соединения одного и того же ряда.

Метод электронной спектроскопии используют также для определения содержания в полимерах различных примесей следов веществ, дающих характеристические линии поглощения в исследуемой УФ и видимой области спектра.

Вследствие проникновения света в среду возможно уменьшение его скорости и интенсивности. Результатом второй формы взаимодействия света со средой называют поглощение. Молекула или ее часть, которая может быть возбуждена посредством поглощения света в видимой и ближней УФ-области, называется хромофором.

Ультрафиолетовая область является коротковолновой областью спектра. Весь диапазон УФ-спектра принято делить на ближний УФ с длиной

волны от 400 нм до 300 нм, примыкающий к видимой области (400-800 нм), дальний УФ (300-200 нм) и вакуумный (200-50 нм).

Абсорбционная УФ-спектроскопия изучает спектры поглощения. Поглощение энергии происходит с наибольшей вероятностью только в том случае, если количество поглощенной энергии соответствует разности энергий квантованных состояний.

Поглощение света описывается законом Ламберта-Бугера-Бера, который гласит, что ослабление света прямо пропорционально его интенсивности и концентрации поглощающего вещества. При перпендикулярном падении параллельного пучка света на плоскую поверхность твердого тела (или жидкости, или газа в кювете) уменьшение интенсивности $-dI$ в тонком слое dx составит:

$$\frac{dI}{I} = -\epsilon c dx \quad (4)$$

В литературе предпочитают десятичный логарифм, тогда после интегрирования закон Бугера-Ламберта-Бера принимает следующий вид:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon c x = D, \quad (5)$$

где ϵ – коэффициент экстинкции, c – концентрация поглощающего вещества, x – толщина поглощающего слоя.

При фотохимических реакциях, чтобы привести молекулу в возбужденное состояние необходима достаточная энергия, которая представляется в виде видимого или УФ света. Безусловно, возбужденное состояние может сильно различаться от основного состояния. Следует отметить, что каждое соединение имеет одно основное состояния, однако возбужденных состояний может быть несколько. Поэтому количество реакций молекул в возбужденном состоянии больше чем в основном [4].

Таким образом, поглощение световой энергии в видимой и УФ-области связано с различным типом электронных переходов. Поглощение света в видимой области происходит из-за переходов электронов внешней

электронной оболочки. Валентные электроны молекул образуют внешнюю оболочку и остаются ответственными за оптические спектры.

Как следует из литературных источников [3-7], последний электрон в молекуле может находиться на связывающих (σ и π), разрыхляющих (σ^* или π^*) и несвязывающих (n) молекулярных орбиталях. Связывающие молекулярные орбитали принято называть основным состоянием, разрыхляющие – возбужденным состоянием. Заметим, что молекулярные орбитали σ и π -типа могут быть как связывающие, так и становятся разрыхляющими. Благодаря переход из основного σ или π состояния в возбужденное σ^* или π^* происходит поглощение света в УФ области. Переходы σ - σ^* и π - π^* продемонстрированы на рисунке 2.

Электроны, находящиеся в несвязывающих молекулярных орбиталях не участвуют в образовании новых связей. Электроны в несвязывающих орбиталях локализованы в конкретных атомах и их энергия в молекуле соответствует энергии в изолированном атоме.

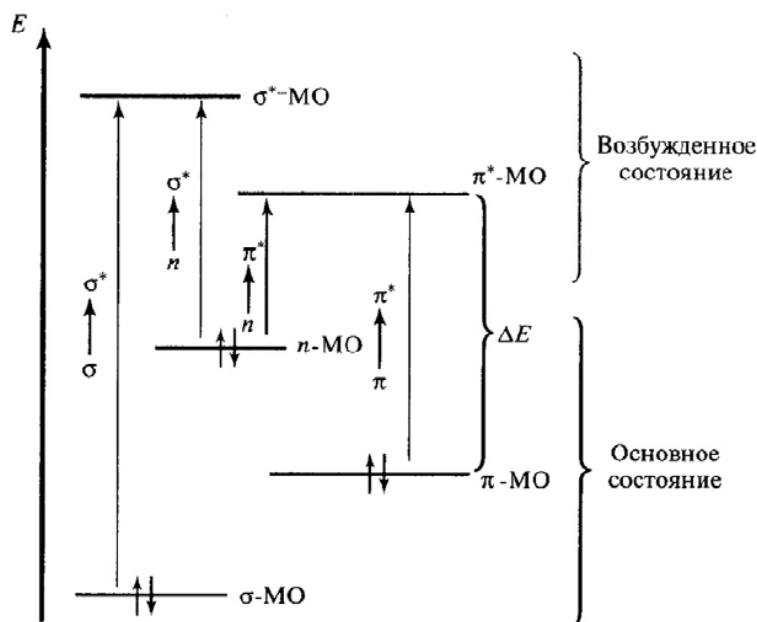


Рисунок 2 – Схема молекулярных орбиталей органических соединений и электронных переходов между ними [4]

Как видно из рисунка 2, различные переходы электронов требуют неодинаковые затраты энергий. Если сравнить уровни основного состояния, уровень σ и π -орбиталей находится ниже от положения n несвязывающей орбитали. В основном состоянии σ , π и n орбитали обычно заняты электронами. Из-за перехода электронов на свободные σ^* и π^* -орбитали происходит поглощение света веществом и образуется новый продукт фотохимической реакции.

Как отмечалось, для перехода электронов в возбужденное состояние требуется больше энергии. Таковыми являются соединения, где происходит энергозатратный σ - σ^* переход. Для электронов молекул с сопряженными и циклическими связями характерны π - π^* переходы (разрешающие переходы). Они относятся к поглощению в видимой области или ближнем УФ. Слабые запрещенные переходы n - σ^* и n - π^* типичны для молекул, содержащие непредельные гетероатомы.

1.1.3. Регистрация электронных спектров

Прибор для регистрации электронных спектров поглощения в УФ и видимом диапазоне включает такие элементы, как источник излучения, монохроматор, кюветы, заполняемый исследуемым веществом, растворенный в растворителе, компьютер (рисунок 3).

В качестве источника излучения используют источник со сплошным спектром излучения (например, лампу накаливания). Для изучения поглощения в УФ области наиболее распространенными источниками являются водородные лампы с диапазоном волн от 165 нм до 500 нм.

Датчиком для регистрации сигнала служат фотоумножители или фотоэлементы. В детекторе световой сигнал, преобразованный в электрический, передается компьютеру, и на экране записывается спектр.

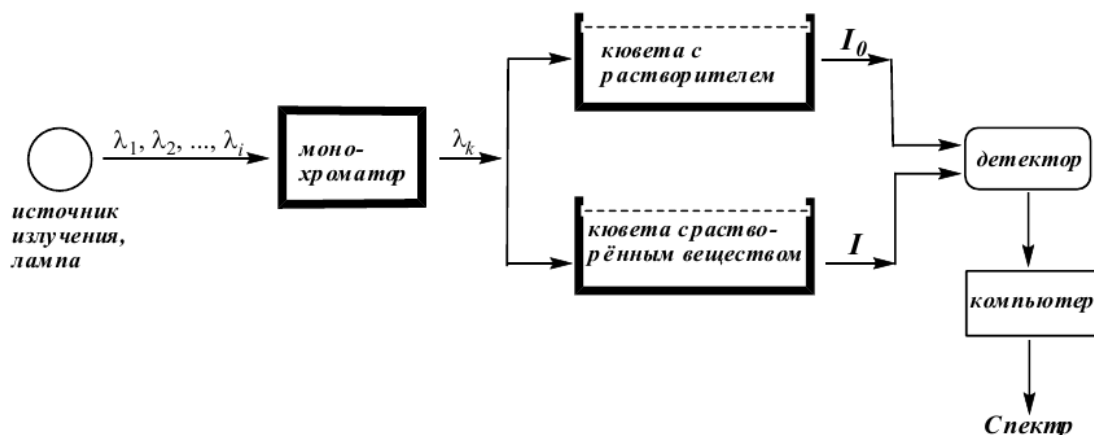


Рисунок 3 - Принципиальная схема работы оптического спектрофотометра

Следующий элемент – монохроматор. Монохроматор представляет собой оптическую систему, предназначенную для выделения из всего спектра источника спектра излучение с определенной длиной волны, то есть для пространственного разделения света различных длин волн. В качестве монохроматора можно применить призмы с разными плотностями или дифракционную решетку. В УФ-области используют кварцевые призмы, а в видимом диапазоне – стекло.

Кювета для спектрофотометра изготавливается из кварцевого материала, так как кварц является таким материалом, который хорошо пропускает ультрафиолетовый свет, в отличие от стекла.

Для обозначения спектра используют некоторые термины.

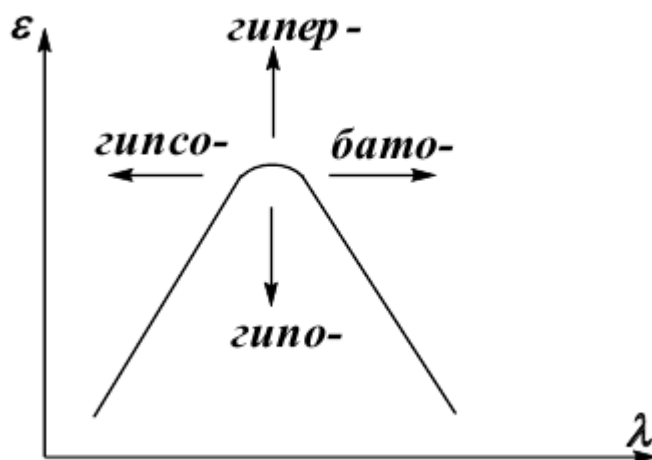


Рисунок 4 - Виды изменения полосы поглощения электронных спектров поглощения

Гиперхромный сдвиг – направление увеличения интенсивности полосы поглощения.

Гипохромный сдвиг – направление уменьшения интенсивности полосы поглощения.

Батохромный сдвиг – сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область, красный сдвиг

Гипсохромный сдвиг – сдвиг полосы поглощения в область меньших длин волн, синий сдвиг.

1.2. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

1.2.1. Введение в теорию ЯМР

В данном разделе будет рассмотрен метод ЯМР спектроскопии, который был использован для исследования *транс-цис* фотоизомеризации с последующим образованием циклической структуры.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) основан на явлении резонансного поглощения или излучения энергии электромагнитного поля веществом, которое содержит ядра с ненулевым спиновым моментом, определяемое условием:

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}, \quad (6)$$

где ν – частота поглощения, B_0 – индукция постоянного магнитного поля, γ – гиромагнитное соотношение, устанавливающее взаимосвязь магнитного и механического моментов ядра, характеризует конкретное ядро.

Рассмотрим протон – это элементарное ядро, который обладает магнитным моментом. У ядер, имеющих угловой момент P , вследствие вращения заряда появляется магнитный момент μ . Данные величины связаны между собой соотношением $\mu = \gamma P$.

Условие резонанса осуществляется тогда, когда происходит облучение системы радиочастотным (РЧ) полем с частотой равной частоте ν_1 для стимуляции переходов с разных энергетических уровней ядер. Переходы становятся возможны при выполнении следующего условия:

$$h\nu_1 = \Delta E \quad (7)$$

Переходы ядер с нижнего уровня на верхний возбужденный уровень соответствуют поглощению энергии, а с верхнего уровня на нижний – испусканию энергии. Так как на нижнем уровне, обычно, ядра находятся в избыточном количестве, то преобладает процесс поглощения энергии облучающего радиочастотного поля. Интенсивность наблюдаемого сигнала поглощения пропорциональна разности населенностей уровней, следовательно, и полному числу спинов в образце (или концентрации ядер). Если же населенности равны, то сигнал не наблюдается, тогда говорят, что имеет место насыщение.

Из условия резонанса следует, что частота поглощения пропорциональна индукции постоянного магнитного поля. Тогда можно сделать вывод о том, что спектры ЯМР можно регистрировать двумя способами: первый – изменением индукции магнитного поля при фиксированной частоте, второй – изменением частоты облучения при неизменном магнитном поле B_0 . Резонансная частота зависит от нескольких факторов: от типа ядра, химического окружения ядер и от пространственного положения ядер в магнитном поле.

В соответствии с квантовой теорией, магнитный момент и угловой момент квантованы, и их нельзя объяснить классической физикой. В квантовой механике для характеристики атомного ядра используют фундаментальное свойство, называемое спином. Спин определяет число разрешенных ориентаций магнитного момента в магнитном поле при поглощении ядром дополнительной энергии. Тогда магнитный момент можно представить в следующем виде: $\mu = \gamma \hbar I$, где I – спин. Ядерные спины

должны быть целыми или полуцелыми. Ориентация углового момента в пространстве дискретна, поэтому его проекция на какую-либо ось характеризуется набором дискретных значений магнитного квантового числа m : $m = I, I - 1, \dots, -I$. Такие состояния углового момента вырождены, то есть неразличимы. Энергии этих спиновых уровней становятся не вырожденными, система находится в постоянном магнитном поле. Тогда уровни энергий имеют различные заселенности за счет взаимодействия ядерного магнитного момента с постоянным полем.

ЯМР в квантово-механическом представлении можно описать следующим образом. Если ядро с магнитным моментом μ поместить в магнитное поле с B_0 , то спин гамильтониана такой системы имеет вид:

$$H = -\mu \cdot B \quad (8)$$

Поскольку $\mu = \gamma \hbar I$, то гамильтониан системы преобразуется в:

$$H = -\gamma \hbar \cdot B \cdot I \quad (9)$$

Исходя из вышесказанного о равенстве собственных значений оператора I и магнитного квантового числа m , следует, что собственные значения H или же энергии этих уровней E равны:

$$E = \gamma \hbar m B \quad (10)$$

Для наблюдения перехода между энергетическими уровнями необходимо системе подать какое-то внешнее возмущение. К примеру, это может быть достигнуто путем воздействия осцилирующего магнитного поля, нужное направление которого можно установить, опираясь на свойства операторов спина и собственных функций ядра со спином I .

Для экспериментального наблюдения явления ЯМР необходимо, чтобы в системе произошло нарушение термодинамического равновесия. Такое нарушение между спиновой системой и решеткой и внутри спиновой системы происходит из-за взаимодействия переменного радиочастотного поля с макроскопической намагниченностью образца, которая возникает под

действием постоянного магнитного поля. Когда ядра, обладающие магнитным моментом, попадают в постоянное магнитное поле, в первую очередь происходит формирование макроскопической намагниченности образца. Далее, намагниченность начинает прецессировать вокруг направления поля с частотой ларморовской прецессии. При этом между вектором намагниченности и направлением постоянного поля образуется угол. Если к постоянному магнитному полю приложить переменное радиочастотное магнитное поле с частотой, то в некоторой точке прецессии на ядра будет действовать комбинация этих полей, которая стремится изменить угол (рисунок 5) [8].

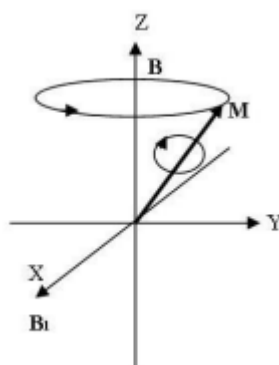


Рисунок 5 – Формирование макроскопической намагниченности

1.2.2. Одномерная ЯМР спектроскопия

В работе для ЯМР исследований применялась одномерная ^1H спектроскопия. Рассмотрим подробнее данный метод.

Поскольку в современных спектрометрах используется исключительно импульсная последовательность (NMR FT- ЯМР с Фурье преобразованием), рассмотрим реализацию эксперимент ЯМР в самом классическом представлении (рисунок 6). Базовая и простая импульсная последовательность одномерного ЯМР исследования представляет собой 90-градусный импульс, после подачи которого макроскопическая намагниченность системы M_z поворачивается на плоскость XOY в направлении к оси y , обуславливая возникновение намагниченности M_y .

Здесь ось z соответствует направлению внешнего магнитного поля B_0 . Как только начинается изменение вектора намагниченности, релаксация старается вернуть компоненты вектора намагниченности в исходное положение. Тогда наблюдается два процесса. Один из них – это продольная или спин-решеточная релаксация (T_1 релаксация), то есть происходит восстановление намагниченности z -компоненты до равновесного значения M_z . Продольная релаксация – это процесс, во время которого спиновая система высвобождает свою энергию в окружающую среду.

Второй процесс связан с поперечной релаксацией – релаксацией поперечной составляющей вектора намагниченности. Магнитные моменты спинов прецессируют с собственными ларморовскими частотами вокруг оси z , что приводит к их расфазировке, в результате которой компонента M_y спадает до нуля с характеристическим временем T_2 , временем поперечной или спин-спиновой релаксации. При этом индуцируется сигнал в приемной катушке, расположенной перпендикулярно постоянному магнитному полю. Сигнал называется спадом свободной индукции (ССИ).

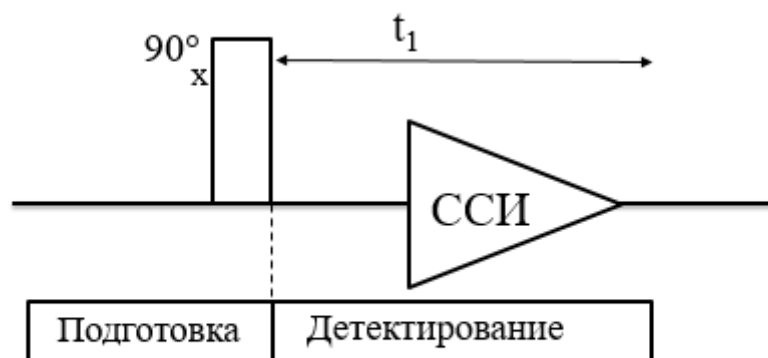


Рисунок 6 – Импульсная последовательность для одномерного ЯМР спектра

Несмотря на некоторую связь между продольной и поперечной релаксациями, эти две релаксации имеют разные механизмы и физическое значение.

Скорости процессов спин-решеточной и спин-спиновой релаксации определяются $1/T_1$ и $1/T_2$ соответственно с характерными временами релаксации T_1 и T_2

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1} \quad (11)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y - M_0}{T_2} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (12)$$

В практике для улучшения соотношения сигнал/шум эксперимент повторяется несколько раз с интервалами равными 1-5 T_1 . Затем сигналы суммируются. После суммирования данных производится Фурье-преобразование для получения конечного одномерного спектра.

Также стоит отметить диапазон сигналов для одномерного спектра на ядрах водорода. В протонном спектре максимальное расстояние между сигналами не превышает 10 м.д.

1.2.3. Константа экранирования и химический сдвиг

При помощи ЯМР спектров можно получить химические сдвиги ядер, определить взаимное расположение ядер и геометрическую структуру.

ЯМР спектроскопия широко используется для различных исследований химических веществ. Данный метод позволяет отличать некоторые ядра, которые находятся в определенном окружении в молекуле, от других ядер того же типа. Выяснили, что способ распределения электронов в химических связях в молекулах влияет на резонансные частоты отдельных ядер одного типа. Поэтому значение резонансной частоты конкретного ядра зависит от молекулярной структуры. Такой эффект вызван различным химическим окружением ядер в молекуле. Его называют химическим сдвигом резонансной частоты или просто химическим сдвигом [8].

Одной из причин существования химического сдвига являются электроны C – H связи. Приложенное магнитное поле взаимодействует с электронными облаками, которые окружают ядро. Тогда конечное воздействующее на исследуемое ядро магнитное поле оказывается меньше приложенного. Этот эффект называют магнитным экранированием ядра, который понижает значение магнитного поля B_0 на величину σB_0 , где σ – это константа экранирования для данного протона:

$$B_{\text{лок}} = B_0(1 - \sigma) \quad (13)$$

Константа экранирования пропорциональна электронной плотности 1s-орбитали атома водорода, а для σB_0 – это величина вторичного поля. Под действием эффекта экранирования резонансный пик ядра сместится вправо.

В случае молекул необходимо рассмотреть циркуляцию магнитного момента по всей молекуле. Поэтому здесь присутствие других ядер вызывает симметричность/асимметричность электронного окружения ядра. Тогда индуцированная циркуляция магнитного поля создает диамагнитный эффект. Под термином диамагнитный эффект понимается противоположное поле основному. Диамагнитное поле в систему вносят s-электроны. Чем больше плотность s-электронов вокруг ядра, тем меньше напряженность поля, которую испытывает ядро. Такое уменьшение можно рассматривать как возникновение парамагнитного момента, усиливающее внешнее поле. В парамагнитный момент вносят вклад p и d электроны, которые симметричны относительно ядра [9]. Тогда константу экранирования в молекулах можно показать, как сумму этих двух параметров:

$$\sigma = \sigma_{\text{диа}} + \sigma_{\text{пара}} \quad (14)$$

Или можно представить как:

$$\sigma = \sigma_a + \sigma_s + \sigma_p + \sigma_d \quad (15)$$

Химический сдвиг показывает положение пика функциональной группы и выражается в миллионных долях и является безразмерной

величиной. Его знак отрицателен, когда сигнал расположен справа от стандарта, и положителен, когда слева. Значение параметра химического сдвига для конкретной функциональной группы зависит и от резонансной частоты выбранного стандарта:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{образец}} - \nu_{\text{стандарт}}}{\nu_{\text{стандарт}}} \quad (16)$$

1.3. Квантово-химический метод исследования

Квантовая химия – это направление химии, рассматривающее строение и свойства химических соединений, реакционную способность, кинетику и механизм химических реакций на основе квантовой механики, то есть находится на стыке квантовой физики (квантовой механики) и химии. Она занимается рассмотрением химических и физических свойств веществ на атомарном уровне (моделях электронно-ядерного строения и взаимодействия, представленных с точки зрения квантовой механики).

Квантово-механические методы исследования отличаются тем, что можно рассмотреть объект исследования как математическую модель. Благодаря этому возможно упрощенно описать систему, в которой исключаются сложные или незначительные детали и учитываются только основные моменты и свойства объекта. Расчеты полной энергии молекулярной системы DPE для всех изомеров и циклической структуры с оптимизацией геометрии, поиски барьера активации реакции проводились с использованием квантово-механических методов: полуэмпирическим, неэмпирическим и методом функционала плотности.

Для описания химической системы, необходимо учесть некоторые моменты взаимодействия ядер и атомов между собой: движение электронов в поле ядер, взаимодействие электронов между собой, релятивистское увеличение массы электронов вблизи ядра, квантовые эффекты

неопределенности положения и импульса, спиновые и другие эффекты. Поскольку не удастся принять к сведению все возможные случаи, задачу намного упрощает введение иерархии математических моделей, которые учитывают наиболее важные и простые моменты.

В зависимости от степени аппроксимирования параметров в приближенном решении уравнения Шредингера для сложных систем квантово-химические разделяются на эмпирические, полуэмпирические и метод функционала плотности.

1.3.1. Приближения Хартри-Фока и Кона-Шэма

Метод Хартри-Фока (*ab initio*) предполагает некоторые приближения, где рассматривается изолированная молекула, которая не испытывает внешнего воздействия. Поэтому для описания такой системы вводят следующую математическую модель [10]:

1. Учитываются только притяжения электронов к ядрам и отталкиванием электронов друг от друга, пренебрегая остальные физические эффекты;
2. Молекула находится в стационарном состоянии, то есть изменение энергии не зависит от времени;
3. Ядра атомов считаются неподвижными и их координаты точно определены.

Формула теории Хартри-Фока [11]:

$$H_i(i)\psi_i(i) + \sum_{j=1}^n (2\psi_i(i) \int \frac{\psi_j^2(j)}{r_{12}} dr_2 - \psi_j(i) \int \frac{\psi_j(j)\psi_i(j)}{r_{12}} dr_2) = \varepsilon_i\psi_i(i), \quad (17)$$

$$(i = 1, 2, \dots, n)$$

Физический принцип уравнения заключается в уменьшении электростатической энергии отталкивания на величину, равную величине обменной энергии, поскольку среднее расстояние между электронами больше по принципу Паули.

Теория функционала плотности (DFT) отличается от других уровней теории тем, что система описывается не волновой функцией, а электронной плотностью, определяемой как: $\rho(r) = \int \dots \int |\Phi_e|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 \dots d\sigma_N$
 Φ_e – здесь многоэлектронная волновая функция системы, σ_i - совокупность спиновых и пространственных координат электронов. Таким образом, $\rho(r)$ есть функция только трех пространственных координат r точки, в которой $\rho(r)$ дает вероятность обнаружения какого-либо из электронов молекулы. Ее можно рассматривать как плотность «электронного газа», образующего «электронное облако» молекулы.

Полную энергию атома рассчитывают, как сумму его кинетической и потенциальной энергии взаимодействия электронов с ядром, а также друг с другом. Первый член в выражении представляет собой функционал электронной плотности.

$$E = E_k[\rho(r)] + E_n[\rho(r)] \quad (18)$$

Метод функционала плотности основан на двух теоремах: об описании любого основного состояния только электронной плотностью и о вариативности метода. Если свойство любого состояния может быть выражено через электронную плотность, то энергетическая плотность системы будет составлять суммы из кинетической энергии, потенциальной энергии электронно-ядерных взаимодействий и энергии межъядерного взаимодействия [10].

В молекулах с нечетным числом электронов невозможно разместить попарно все электроны на соответствующие молекулярные орбитали. В этом случае система будет содержать неспаренные электроны. Подобное состояние молекулярной системы называют состоянием с открытой оболочкой. Очевидно, что подобные состояния могут возникнуть и в системах с четным числом электронов при возбуждении одного или нескольких электронов на виртуальные молекулярные орбитали. Для таких

систем в квантовой химии используются неограниченные методы, как для неэмпирических методов – UHF, так и в методе DFT–UKS.

Метод нахождения волновой функции, при котором пространственные части одноэлектронных спин-орбиталей варьируются независимо, называется неограниченным методом Хартри-Фока (НХФ, unrestricted Hartree-Fock method, UHF). Преимуществом данного метода является то, что он хорошо описывает системы с неспаренными электронами. Аналогичный метод есть и в теории Кона-Шэма - unrestricted Kohn-Sham method (UKS) [12].

Теория Кона-Шэмана или же метод функционала плотности (DFT) получило широкое распространение. Здесь нелокальная обменная энергия описывается локальным обменным функционалом. Хотя такое упрощение приводит к некоторым погрешностям, введение точного Хартри-Фоковского обменного оператора позволяет решить эту проблему. Результаты показали, что такой метод позволяет описать химические системы с хорошей точностью, особенно, если использовать его в комбинации с некоторыми другими обменными функционалами.

В расчетах методом DFT на сегодняшний день можно использовать множество разных функционалов. Одним из популярных параметрических функционалов является B3LYP – смешанный функционал, включающий три компоненты обменного функционала (точный Хартри-Фоковский обменный оператор, функционалы Бекке и Слейтера, а корреляционную часть определяют комбинации функционалов Ли-Янга-Парра (LYP) и Воско Вилка-Нусара (VWN)) [13]. Широта использования данного функционала связано с хорошим соотношением получаемых теоретических данных с экспериментальными. Гибридный функционал имеет свои преимущества перед «чистыми» функционалами, несмотря на то, что появляются некоторые погрешности в попытках сведения нелокальной обменной энергии в локальный функционал. Использование Хартри-Фоковского обмена делает возможным учёт этой нелокальности, но это приводит к увеличению времени

вычислений, поэтому функционал B3LYP, требующий больше времени для расчётов.

Для расчета возбужденных состояний создан специальный вариант DFT, так называемая время-зависимая теория возмущений (TD-DFT, time-dependent DFT), который в настоящее время рассматривается как один из наиболее перспективных методов оценки энергий возбуждения и позволяет рассчитывать спектры поглощения.

1.3.2. Поверхность потенциальной энергии. Адиабатическое приближение

Обычно фотохимические реакции приводит к изменению геометрии молекулы путем перестройки атомов реагента за время проведения эксперимента. Чтобы описать перестройку атомов, необходимо решить уравнение Шредингера, зависящее от времени, что является непростой задачей и для простых молекул. Однако можно сделать адиабатическое приближение, учитывая небольшую скорость перестройки атомов, что является разделением электронного и ядерного движений [14]. Такой подход заметно упрощает задачу. Представим гамильтониан системы:

$$\hat{H} = T_e(r) + T_Q(q) + V(r, q) \quad (19)$$

Здесь $T_e(r)$ и $T_Q(q)$ – операторы кинетической энергии электронов и ядер соответственно, $V(r, q)$ – оператор кулоновского взаимодействия электронов и ядер, r – координаты электронов, q – координаты ядер.

Стационарное уравнение Шредингера для молекулы:

$$H\Phi(r, q) = E\Phi(r, q) \quad (20)$$

Воспользовавшись тем, что скорость движения ядер намного меньше движения электронов, считаем ядра неподвижными, а конфигурацию электронов быстро “подстраиваемыми”. Также стоит отметить, что адиабатическое приближение позволяет эффективно разделить электронные

и ядерные движения молекул. Следовательно, координаты ядер рассматриваются как параметры, а не переменные.

$$[T_e(r) + V(r, q)]\Psi(r, q) = U(q)\Psi(r, q) \quad (21)$$

Можем говорить о том, что каждое значение q имеет набор решений $U_k(q)$ и совокупность собственных функций $\Psi_k(r, q)$. Решение уравнения (20) можно представить в виде (22):

$$\Phi(r, q) = \sum_k \eta_k(q)\Psi_k(r, q) \quad (22)$$

Здесь $\eta_k(q)$ - коэффициент разложения, который также зависит от координат ядер. После интегрирования уравнения Шредингера (20), получаем систему уравнений для ядерных функций (22):

$$[T_q(q) + U_m(q) - E]\eta_m(q) = \sum_k A_{mk}\eta_k(q) \quad (23)$$

Где A_{mk} – это матричный элемент оператора \hat{A} , которого в литературе еще называют «оператором неадиабатичности», и определяется выражением:

$$A_{mk} = -\langle \Psi_m | T_Q | \Psi_k \rangle + \sum_N \frac{1}{\mu_N} \frac{1}{\eta_k} \nabla_{qN} \eta_k \langle \Psi_m | \nabla_{qN} | \Psi_k \rangle \quad (24)$$

Учитывая, что адиабатическое приближение есть правая сторона выражения (23), полная волновая функция будет иметь вид

$$\Phi_m(r, q) = \sum_k \eta_m(q)\Psi_m(r, q) \quad (25)$$

1.3.3. Поиск переходного состояния

Далее в тексте $U_k(q)$ – адиабатическое термо, является собой сумму энергии электронов при определенном расположении ядер и электронов. Такая функция представляет некую сложную поверхность, которую принято называть адиабатической потенциальной поверхностью или поверхностью

потенциальной энергии (ППЭ). Структура этой поверхности определяет характер и скорость химической реакции. Различным химическим реакциям будет соответствовать локальные минимумы энергий, чем ниже расположен локальный минимум, чем меньше энергия, тем устойчивее это состояние. Неглубокие локальные минимумы при наличии одного колебательного состояния соответствуют квазистабильным промежуточным химическим структурам. Когда молекула из одной химической структуры переходит в другую - это можно определить, как перемещение энергии по потенциальной поверхности и переход из N -мерного пространства в $N+1$ [14].

Энергия молекулы, в том числе энергия переходного состояния, его химическая структура зависят от выбора геометрии, то есть от расположения атомов в молекуле и их внутренних координат. Под внутренними координатами понимают длину связей между атомами, валентный и двугранный угол, с помощью которых строится z -матрица. Выбранная геометрия молекулы считается правильной, когда после процесса оптимизации будет достигнуто наименьшее значение энергии. Для поиска такой конфигурации используют простые (линейные) методы, которые учитывают только наклон потенциальной поверхности, то есть первую производную, или более сложный, где учитывается и кривизна ППЭ.

Актуальной задачей является поиск переходного состояния между двумя конфигурациями одной молекулы. Переходное состояние – это точка с наибольшим значением энергии на пути химической реакции между исходным состоянием и продуктом. С точки зрения трансформаций молекулярной системы осуществляется переход с одного минимума в другой минимум. Полная информация механизма реакции должна включать в себя некоторую информацию: о составе, стереохимии, строении и относительной энергии переходного состояния.

Поиск переходного состояния осуществляется по поверхности потенциальной энергии. Для того, чтобы построить ППЭ, удобно воспользоваться внутренними координатами. Обычно правильно

подобранная геометрия молекулы включает реакционную координату – это направление, вдоль которого волновая функция молекулярной системы меняется особенно сильно при переходе от реагента к продукту.

На рисунке 7 наглядно изображен вид поверхности потенциальной энергии элементарной химической реакции, который имеет два локальных минимума и две долины со стороны реагента и образовавшегося продукта, в ходе реакции молекулярная система проходя через долину проходит через седловую точку и дальше по долине спускается к локальному минимуму. На данной картине изображена реализация реакции обмена: реагентами выступают A и BC , продукты – AB и C . Здесь сплошными линиями обозначаются пересечения потенциальных полей, штриховая линия характеризует движение по долине реагента и продукта, которые встречаются в седловой точке, обозначенный крестиком.

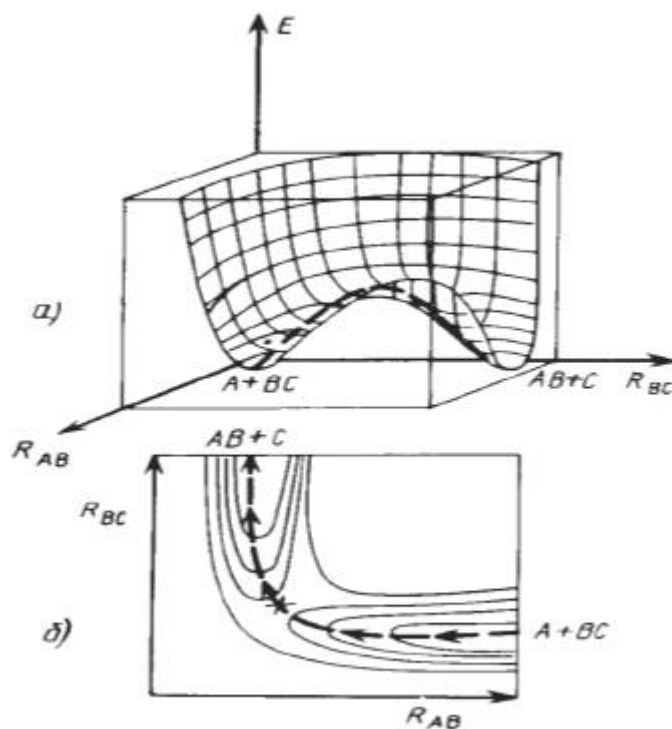


Рисунок 7 – Схематический вид поверхности потенциальной энергии (а) и двумерная карта реакции (б) [14]

Потенциальный барьер реакции определяется разницей между энергиями реагента/продукта и седловой точкой. Данный потенциальный барьер является барьером активации реакции, энергия (E_A) которой описана в уравнении Аррениуса:

$$k = k^0 e^{-E_A/(KT)} \quad (26)$$

Следует отметить, что поиск переходного состояния идет по такой долине, где плоскость является путем реакции минимальной энергии.

Путь химической реакции можно охарактеризовать:

1) минимальным энергетическим реакционным путем, который определяется линией на ППЭ;

2) путем наискорейшего спуска – градиентная линия, которая выходит из седловой точки;

3) внутренней координатой реакции – это есть путь наискорейшего спуска (Intrinsic Reaction Coordinate - IRC). Данный метод удобен для проверки нахождения правильного переходного состояния путем расчетов по внутренним координатам. Согласно работам Фукуи [15,16], скорость в любой данной точке вдоль пути реакции равна нулю.

1.4. Объект исследования

В этом разделе представляется некоторая информация об объекте исследования и приводятся данные об исследовании его фотоизомеризации, и практическом применении лиганда для создания различных материалов.

Молекула 1,2-ди(4-пиридил)этилен (лиганд DPE) – гетероциклическая молекула, имеющая в каждом ароматическом кольце по одному азоту N. Молекула может иметь разную химическую структуру. Это *тран*-, *цис*-изомеры и циклическая структура с отрывом двух водородов или без отрыва, что стоит выяснить (рисунок 8). В работе 1983 года говорится, что молекула,

а именно *транс*-изомер имеет плоскую форму и максимальное отклонение от плоскости равно 0.007 Å [17].

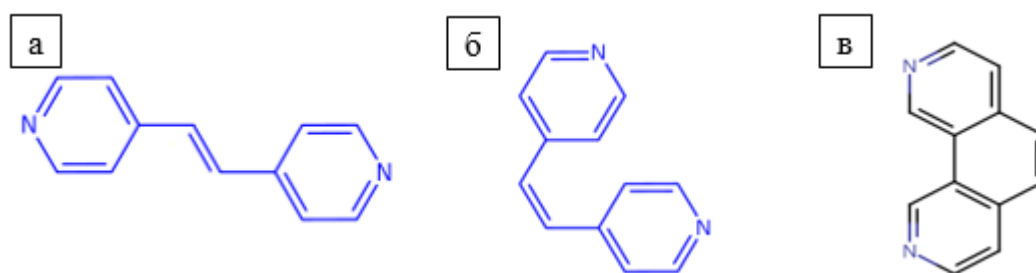


Рисунок 8 – Изомеры лиганда DPE: а-*транс*-изомер, б-*цис*-изомер, в-циклическая структура

Интерес к DPE вызван наличием у данной молекулы C=C двойной связи, что подразумевает возможность его *транс-цис* фотоизомеризацию и дальнейшего образования циклической структуры. N-гетероциклические соединения имеют биологическое, фармацевтическое и промышленное значение. DPE можно использовать при исследовании озонного состава. Молекула – замещенный алкен - вступает в реакцию с микрограммовыми количествами озона с образованием озонида, который при гидролизе дает пиридин-4-альдегид. Выступает как метод отбора проб и определения содержания O₃ в атмосфере. Способ включал сбор атмосферного O₃ в растворе 1,2-ди-(4-пиридил)этилена в ледяной уксусной кислоте[18].

Были проведены некоторые исследования по влиянию на гербицидную активность введения между пиридиновыми кольцами паракватами и дикватами, которая способна действовать в качестве мостика для переноса электронов. Диксон и другие в своей работе расширили данную теорию на молекулы с этиленовым мостиком, расположенным между пиридиновыми кольцами параквата. DPE применялась в гербицидных испытаниях с различными солями. Результаты показали, что соединения слабо активны или неактивны против растений. Это свидетельствует о том, что получившиеся соединения не восстанавливаются при соответствующих потенциалах до катионов-радикалов, которые стабильны в водном растворе и

которые количественно окисляются. Также авторы отмечают, что растворы с DPE меняли свет [19].

Кинетика фотоизомеризации DPE как гетероциклической структуры интересует многих исследователей как и процесс *цис-транс* изомеризации с последующей циклизацией стирилпирида и стильбена. В работе научной группы [20] DPE было рассмотрено в сравнении со стирилпиридином и стильбеном. Было показано, что скорости затухания у DPE происходит быстрее в нанокристаллах, чем в соответствующих растворах ацетонитрила. Скорость распада возбужденного состояния нанокристаллов и микрокристаллов заметно выше, чем у соответствующего раствора. Кроме того, сравнение кинетики трех молекул в растворе ацетонитрила и нанокристаллов и микрокристаллов показывает, что скорость распада SP является самой быстрой, в то время как скорость DPE является наименьшей независимо от фазы раствора или фазы нанокристаллов.

Многие исследователи в качестве объекта исследования рассматривают *транс*-изомер DPE. Координационная химия многоядерных полипиридильных комплексов широко изучалась с целью разработки возможных применений, например, в установках для сбора света [21]. Комплексы бензойной, квадратной и малеиновой кислот с *транс*-1,2-ди(4-пиридил)этиленом также часто использовались в синтезе супрамолекулярных синтонов. Супрамолекулярные синтоны устанавливают концептуальную взаимосвязь между кристаллографией и органическим синтезом. Авторами были проведены DFT расчеты и детальный вибрационный анализ DPE и его металлических комплексов. В работе Янг и др. [22] рассчитали ИК-колебательные спектры DPE, сообщив только спектральные волновые числа. В исследовании представлены результаты расчетов DFT/BLYP, B3LYP, B3PW91 для DPE. Авторы исследования дали оптимальную молекулярную геометрию и колебательные режимы свободного DPE. А также сообщили об ИК-спектрах галогенидных комплексов цинка (II) DPE, чтобы иметь возможность сравнить их колебательные значения с колебательными

значениями лиганда. Расчеты были проведены с помощью программного пакета Gaussian, были использованы функционалы Бекке 3-Ли-Янг-Парра (B3LYP), Ли-Янг-Парра (BLYP) и Пердю-Ванга (B3PW91) и базисный набор 6-311G*. Результаты показали, что в комплексе молекулы DPE координируются с цинком. Эти сдвиги в частоте были суммированы для доступных режимов DPE [23]. Создания нового комплекса с DPE отмечается и в работе других научных групп, которые провели гетеротермальный синтез DPE с другим веществом для создания нового класса полимерных каркасов. Соединение $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с DPE [24]

В следующей работе авторы рассматривают *транс*-изомер DPE как один из подходящих вариантов для создания координационных столбчатых слоев, которые впервые были построены из 2D нейтральных атомов и скреплены множеством дипиридилных мостиков-лигандов в качестве столбов [26].

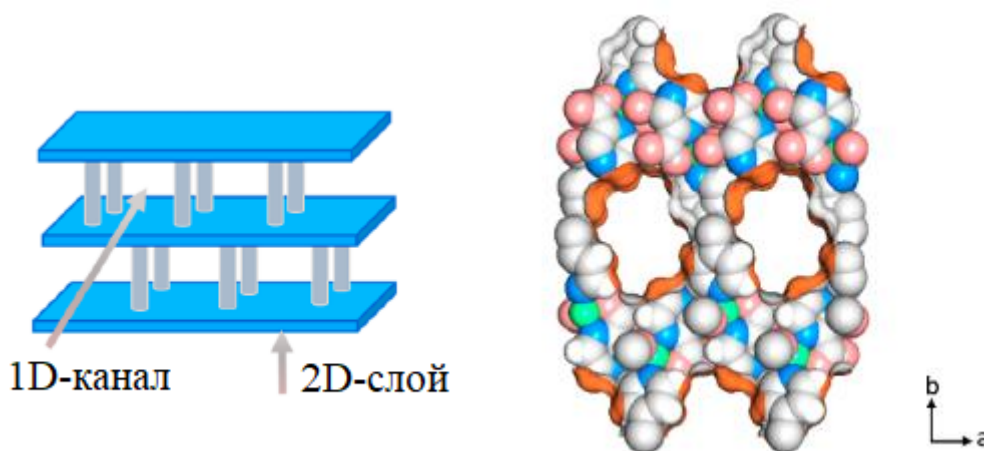


Рисунок 9 – Слева – схематическое изображение металлорганического каркаса, справа – координационный столбчатый слой с *транс*-изомером DPE (молекула отмечена оранжевым цветом) [25]

Стоит отметить, что такие материалы могут быть эффективны в разделении ацетилена из потока этилена при переработке нефтехимической продукции. Такая особая структура металлорганических каркасов благодаря размерам пор, позволяет улавливать углекислый газ. Сообщается о том, что координационный полимер с DPE может хранить диоксид углерода и метан.

Исследователями были проведены квантово-химические расчеты на основе первых принципов с использованием кода Castep пакета Material Studio [26]. DFT-D расчеты выполнялись для учета взаимодействий ван-дер-Ваальса с помощью корреляции обмена Пердю–Берка–Эрнцерхофа (PBE). В эксперименте обнаружилось, что кристаллическая структура синтезированного порошка представляет собой двумерный лист с размером каналов в диапазоне от 4 Å до 11 Å, а фиксированная другая ширина составляет 11 × 6 Å. Также авторы ожидают, что теплота адсорбции ацетилена в новом материале будет равна 31,3 кДж/моль из-за сильнейшего эффекта удержания в самом маленьком канале. Однако авторы путем вычислений выяснили, что платформа такого координационного полимера будет недостаточно эффективно сдерживать метан из-за больших размеров пор.

Если супрамолекулярная система с Н-связью содержит светочувствительные элементы, молекулярные фазовые переходы могут быть индуцированы с помощью фотоизлучения. Среди фотохромных молекул азобензол и его производные являются популярными строительными блоками для формирования поверхностного фотопаттерна из-за их способности подвергаться эффективным и обратимым фотохимическим реакциям между двумя стабильными изомерами, обладающими заметно отличающимися свойствами. Поэтому авторы предметом исследования выбрали DPE, его *транс*-изомер может быть четко разрешен. Соединение представляет собой 4 группы карбоновых кислот со структурой *транс*-изомера и *транс*-DPE. После добавления к раствору транс-NN4A (молекула с 4 группами карбоновых кислот), содержащий 1,2-ди(4-пиридил)этилен, образуется новая прямоугольная сетка (рисунок 10).

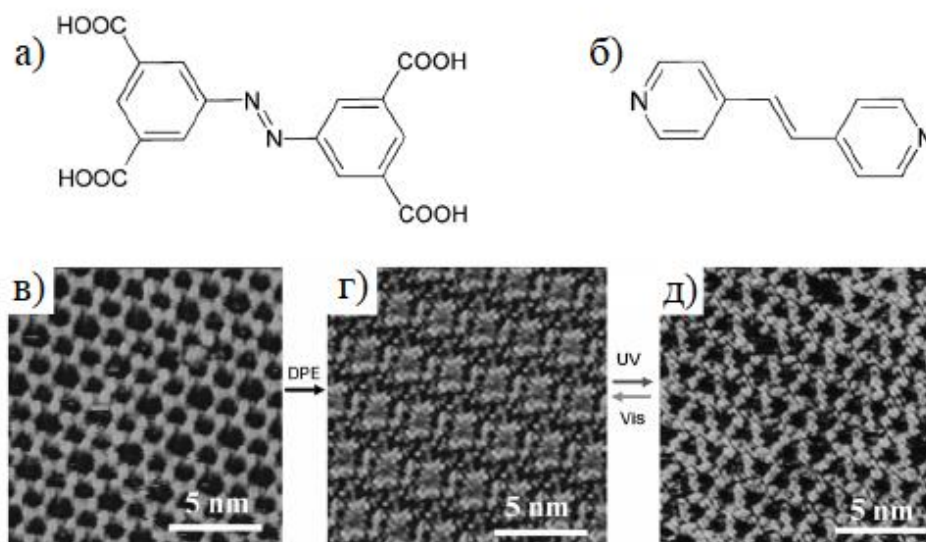


Рисунок 10 – а – химическая структура с 4 карбоксильными группами, б- химическая структура DPE, СТМ-изображение молекул, г-совместно собранная конструкция из NN4A/DPE, д-изомеризованная структура архитектуры NN4A/DPE при облучении УФ светом [28]

Вновь образованная сеть является результатом совместной адсорбции NN4A и DPE в соотношении 1:2, в котором каждый N-атом DPE взаимодействует с карбоксильной группой NN4A через водородную связь, и две молекулы DPE связываются с двумя молекулами NN4A, образуя основную структуру из NN4A/DPE [27].

Поскольку NN4A и DPE являются светочувствительными соединениями, которые могут быть обратимо преобразованы между *транс*- и *цис*-изомерами путем облучения УФ и видимым светом, фотоизомеризация в системе NN4A / DPE предоставляет некоторые сложности. При облучении ультрафиолетовым светом (365 нм) хорошо упорядоченные прямоугольные сети преобразуются в зигзагообразную структуру с треугольными полостями (рисунок 10в). Авторы говорят, как NN4A, так и DPE изомеризуются из *транс*-конформации в *цис*-конформацию при воздействии УФ света. Однако в данном случае архитектура зигзаг построена с помощью *цис*-NN4A и *транс*-DPE. Самосборные структуры подвергаются обратимому фазовому превращению в ответ на фотоизлучение, изменения электронного потенциала

и температуры или комплексообразование с ионами металлов. Как отмечалось ранее, структурные изменения в обратимых супрамолекулярных системах часто являются частичными и незначительными. Однако эти незначительные изменения могут привести к значительному эффекту переключения, контролируя вход и выход других компонентов в исходных супрамолекулярных структурах [27].

В работе об исследованиях координационных полимеров по созданию материалов с DPE в качестве донора и марганцем в комплексе с нитробензойной и метилбензойной кислотами авторы проверяли кристаллические структуры на магнитные свойства. Сначала изучалась фазовая чистота комплексов. Для этого проводился термогравиметрический анализ (TG/DTA), который показал незначительную потерю веса порошков. Далее проводилась проверка на магнитную восприимчивость при изменении температуры от 2 до 300К, которая показала антиферромагнитную связь между парамагнитными центрами с магнитным сверхобменом между соседними ионами Mn(II), которая передается через карбоксилатные взаимодействия, где 2-D слои получались посредством взаимодействия водородных связей [29].

Супрамолекулярной химии координационных полимеров серебра (I) (взаимодействия с водородными связями, взаимодействия с π - π -связыванием) уделяется большое внимание не только из-за его способности образовывать комплексы с координационными числами от двух до шести, что приводит к множеству различных архитектур, но и из-за их потенциальных в качестве противомикробных, люминесцентных, проводящих и магнитных материалов и использовании для хранения газа. При исследовании в ИК спектроскопии такого полимера с DPE обнаружено расширение, указывающее на появление в решетке молекул воды [30].

Многие исследователи отмечают создания новых супрамолекулярных материалов с DPE, так как такие кристаллические структуры могут способствовать фармакологическим свойствам многих лекарственных

средств. Научная группа из Греции изучала серию сокристаллов DPE с насыщенными жирными или олефиновыми дикарбоновыми кислотами, полученные образцы охарактеризовали с помощью монокристаллической рентгеновской кристаллографии. Образцы с различной длиной кислот в качестве сообразователей были получены в виде монокристаллов либо путем медленного испарения растворителя, либо гидротермально. Цепи были образованы либо с помощью прочных циклических связей (дифторхлорметан), либо с помощью сильных водородных связей и дополнительно связаны между собой слабыми нековалентными взаимодействиями, чтобы было возможным получение трехмерных протяженных структур. Это, в свою очередь, повлияло на то, что температура плавления всех сокристаллов была либо выше, чем у его чистых отдельных компонентов, либо между ними. Симметричные кислоты генерировали centrosymmetric структуры, тогда как асимметричная кислота индуцировала образование полярной структуры. Более того, кислоты с плоской конформацией переносят олефиновые связи молекул, принадлежащих соседним цепям, на более близкое расстояние (от 3,83 Å до 4,60 Å), чем те, которые не обладают такой планарностью. Также фотохимическая реакция циклоприсоединения была вызвана не во всех соединениях [31].

ГЛАВА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для наблюдения *транс-цис* изомеризации были записаны электронные и ЯМР спектры.

В проведенном эксперименте для записи электронного спектра использовался спектрометр Varian Cary 100, УФ лампа для облучения на длине волны 365 нм, лиганд DPE ($C_{16}H_8N_4O_{11}S_2Na_2$) и в качестве растворителя брали ацетонитрил (C_2H_3N).

Молярная концентрация вещества в растворе вычислялась по формуле:

$$c = \frac{1000 m}{MV},$$

где концентрация поглощающегося вещества $c = 6 * 10^{-5}$ моль/л.

В ходе эксперимента сначала записывался спектр лиганда DPE в ацетонитриле, затем раствор начинали облучать на длине волны 365 нм. Постепенно время облучения увеличивали. По полученным результатам (рисунок 11) можно сказать, что изначально лиганд DPE находился в *транс*-изомеризации, этому соответствует полоса поглощения на длине волны 290-300 нм. В процентном соотношении наличие *транс*-изомера в растворе, по литературным данным, составляет 97%. В процессе облучения интенсивность полосы поглощения *транс*-конформации постепенно уменьшается и переходит в *цис*-конформацию, о чем свидетельствует гипсохромный сдвиг максимума полосы поглощения. Впоследствии облучения появляется пик на длине волны 240 нм, соответствующий полосе поглощения циклической структуре с тремя кольцами лиганда DPE с отрывом протона. По теоретическим предсказаниям полоса поглощения циклической структуры с протонами должна быть на длине волны 500 нм, которой не наблюдается в нашем эксперименте. В процессе облучения длительностью 1 час и 30 минут полоса поглощения *транс*-конформации уменьшается и полностью переходит в *цис*-изомер, а затем в циклическую структуру.

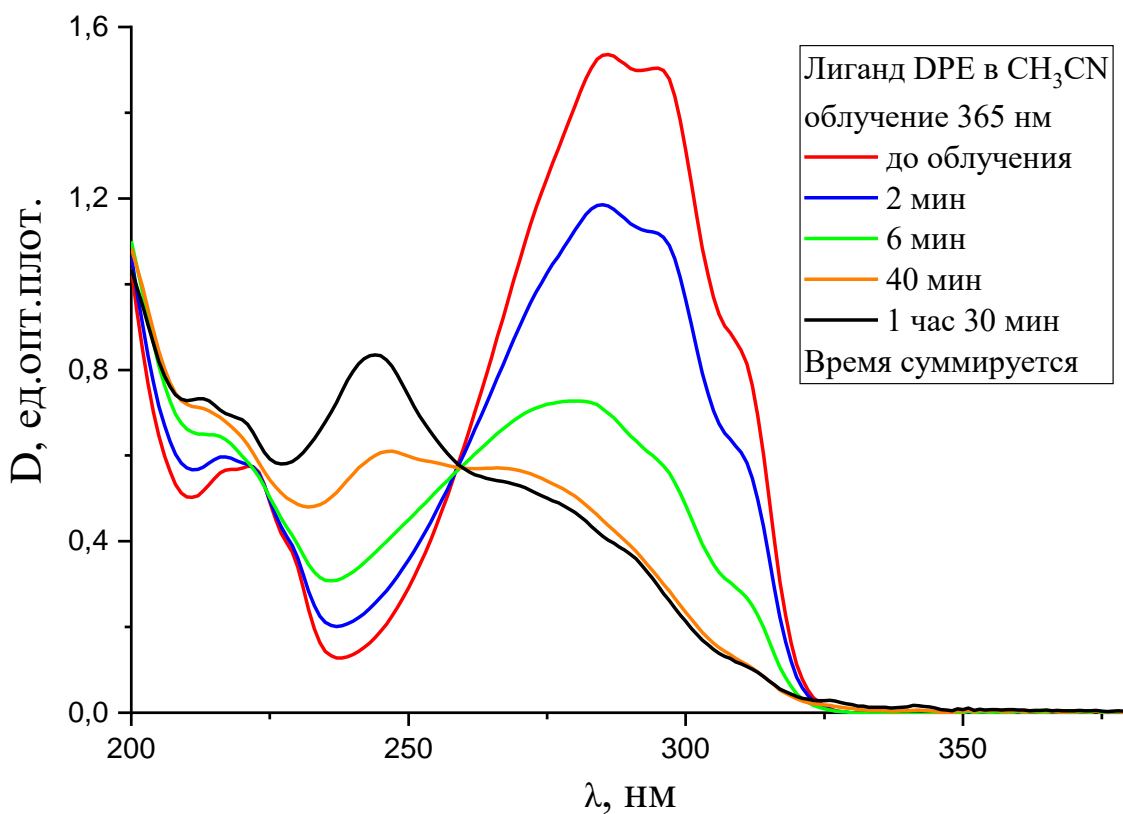


Рисунок 11 – Электронный спектр лиганда в ацетонитриле при облучении на длине волны 365 нм

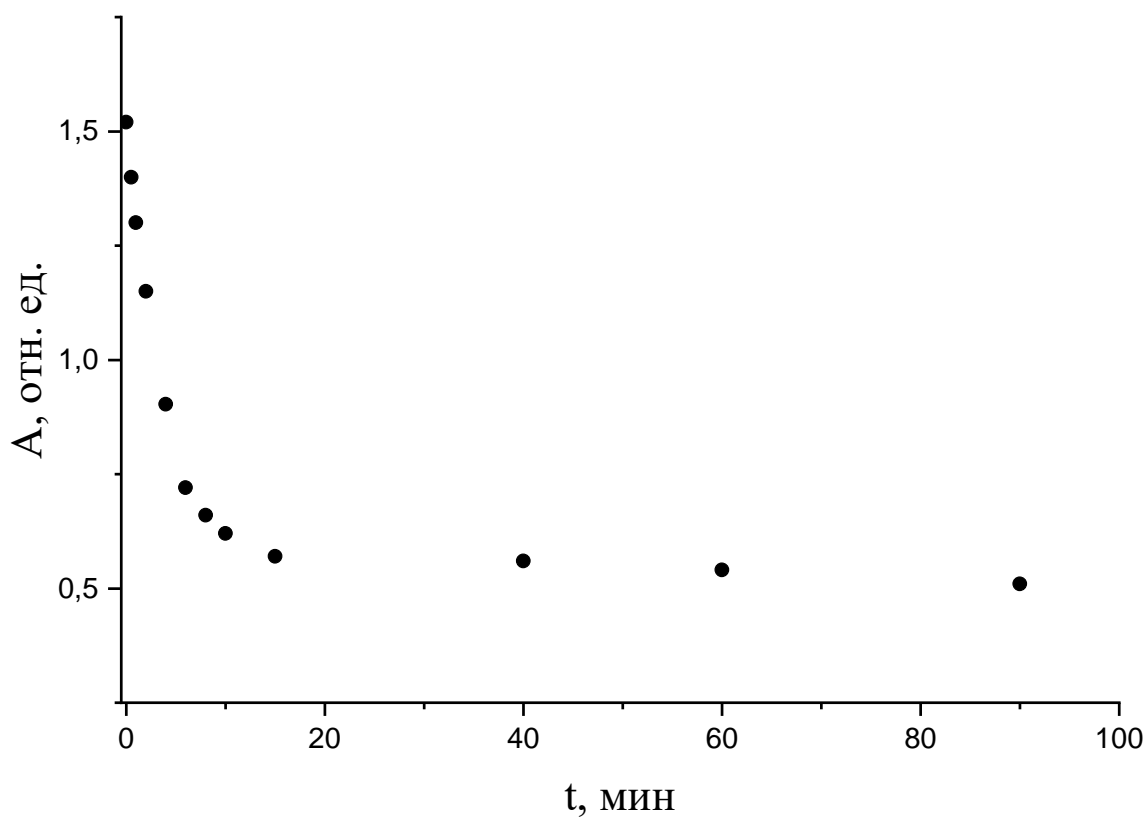


Рисунок 12 – Изменение интенсивности полосы поглощения *транс-цис* изомеров от времени облучения

В рисунке 12 представлен график зависимости амплитуды спектров от времени после облучения. По графику можно сказать, что амплитуда поглощенного света уменьшается экспоненциально.

Процесс *цис*-, *транс*- изомеризации исследовался также методом ЯМР спектроскопии. Были записаны одномерные ЯМР спектры на протонах лиганда DPE в растворе дейтрированного ацетона (C_3D_6O) при комнатной температуре на спектрометре фирмы Bruker с рабочей частотой 400 МГц (рисунок 13). Спектр до облучения соответствует протонам *транс*-конформации лиганда DPE, которые пронумерованы черным шрифтом (рисунок 14). Далее происходит облучение раствора с лампой на длине волны 365 нм. В процессе облучения интенсивность линий *транс*-изомеризации уменьшалась, появились линии, соответствующие *цис*-изомеризации, интенсивность которых продолжало расти с увеличением времени облучения, нумерация протонов *цис*- конформации которой указаны красным цветом.

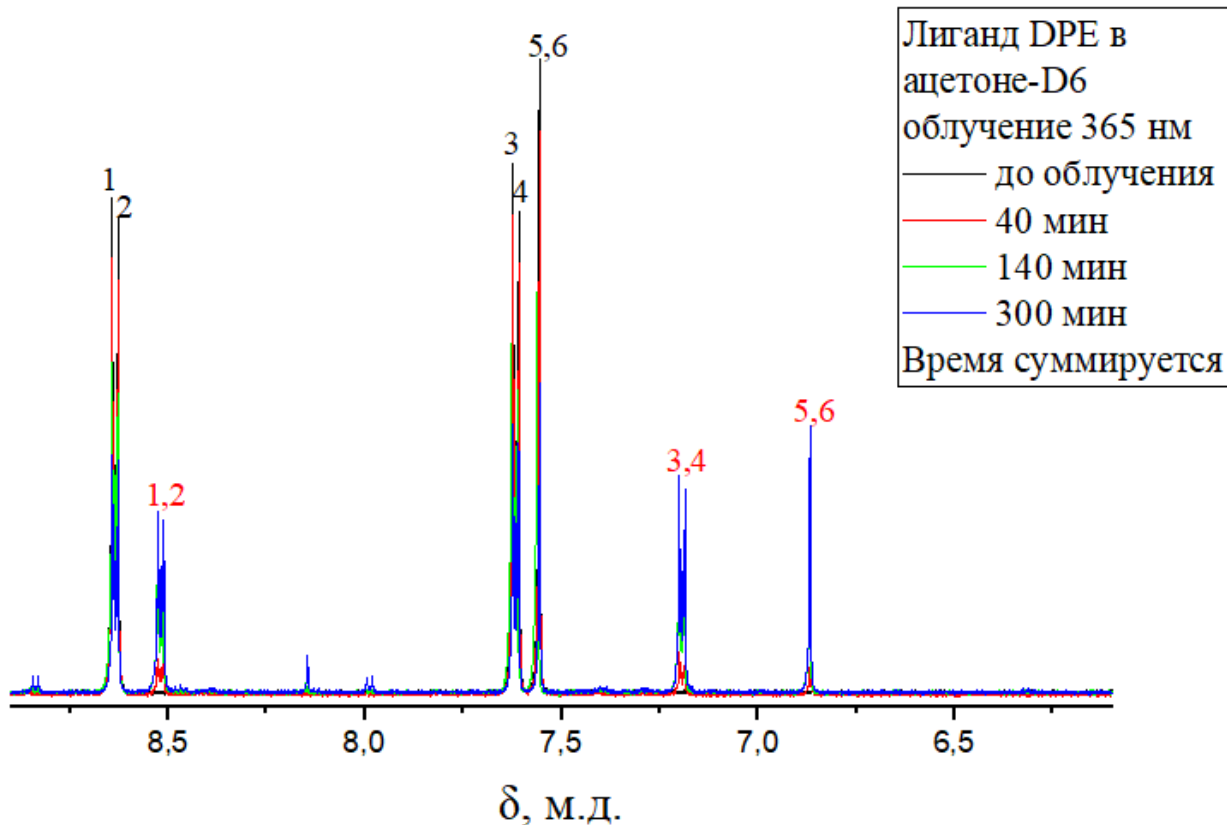


Рисунок 13 – Одномерный ЯМР спектр на протонах лиганда DPE при облучении УФ лампой

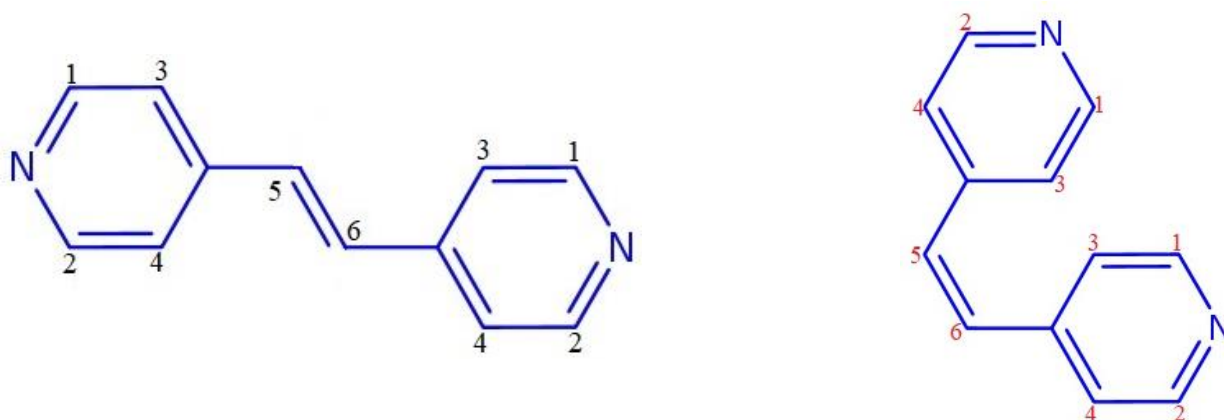


Рисунок 14 – Молекулярная структура *транс*- и *цис*- изомеров лиганда DPE

Для циклической структуры исследуемой молекулы был проведен расчет в программе ACD Labs, который приводит такой протонный спектр для циклической структуры с тремя кольцами (рисунок 15). На спектре, кроме линий от 7 м.д. до 9 м.д. имеются линии около 10 м.д. В проведенных ЯМР исследованиях в процессе облучения наблюдалось появление сигналов, которые можно отнести к протонам циклической структуры DPE. На рисунке 17 представлен одномерный ЯМР спектр на протонах *цис*-, *транс*- изомеров DPE, а также циклической структуры с отрывом протонов. Данный спектр является суммарным результатом ультрафиолетового облучения лампой на длине волны $\lambda=365$ нм в течение 300 минут.

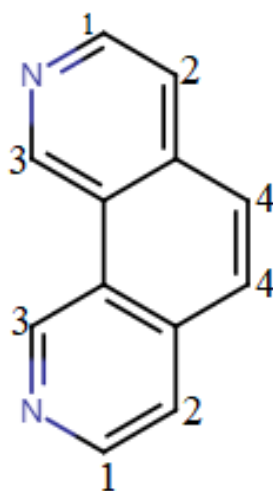


Рисунок 15 – Пронумерованная циклическая структура DPE с отрывом протонов

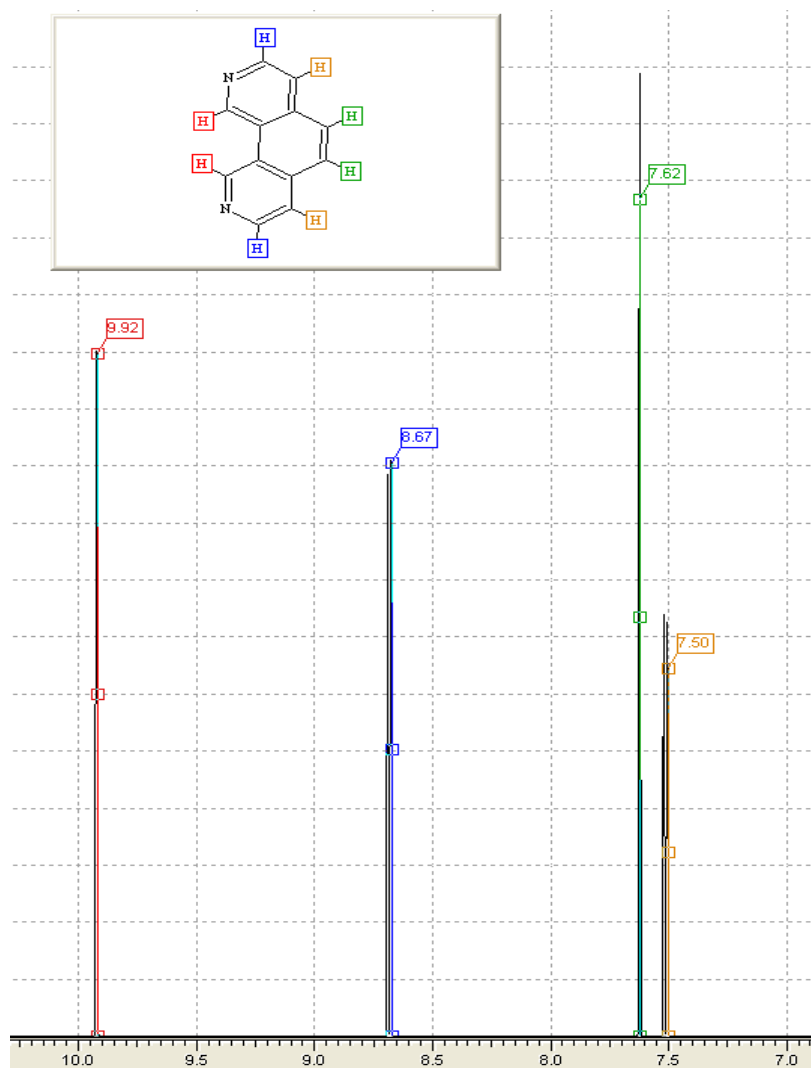


Рисунок 16 – Одномерный протонный ЯМР спектр для циклической структуры DPE, рассчитанный в программе ACD Labs

На экспериментальном спектре (рисунок 17) показан полный одномерный ЯМР спектр на протонах лиганда DPE, где указаны номера ^1H для циклической структуры из рисунка 16. Анализируя данный спектр, можно определить химические сдвиги для водородов циклической структуры молекулы. Химические сдвиги для каждого протона для всех изомеров DPE приведены в таблице 1. Также можно отметить, что отношение интегральных интенсивностей сигналов для циклической структуры протонов с нумерациями 1, 2, 3, и 4 соотносится как 1:1:1:1.

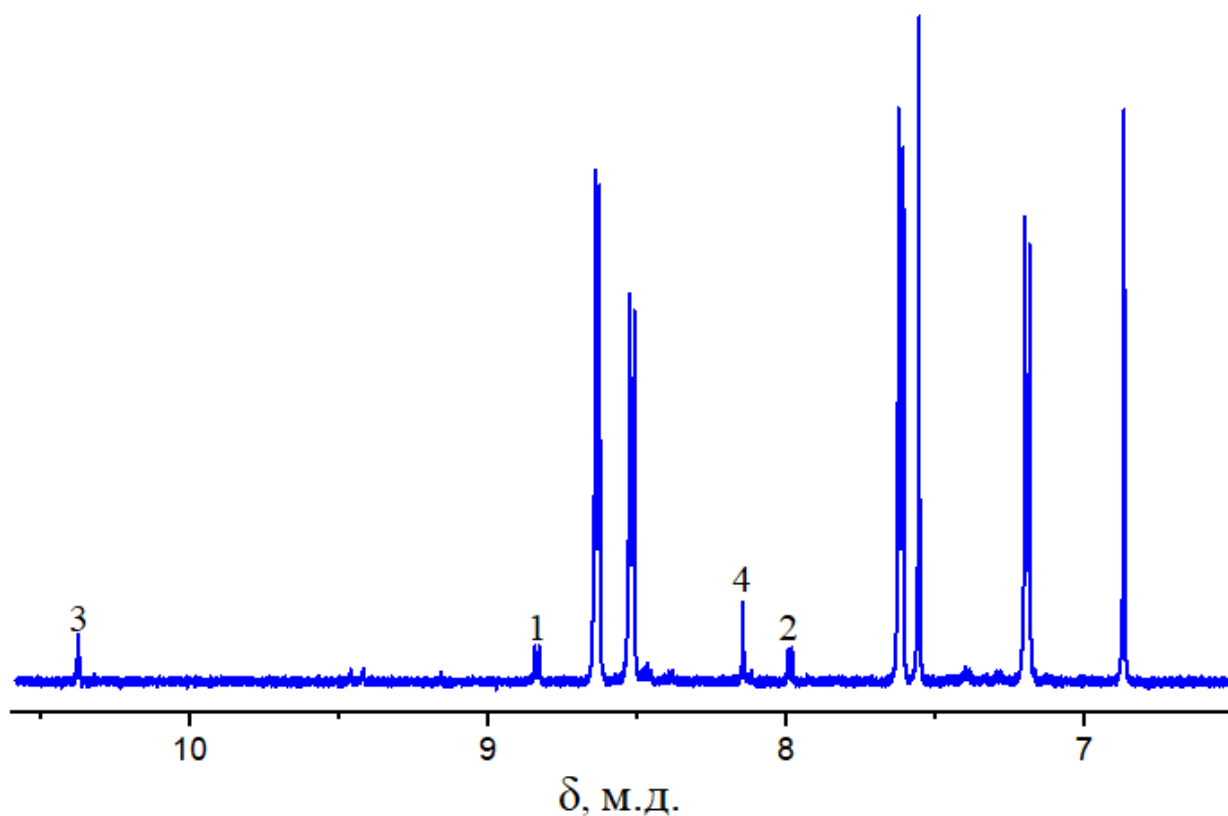


Рисунок 17 – Одномерный ЯМР спектр на протонах лиганда DPE после облучения УФ лампой на длине волны 365 нм 300 мин. Нумерацией отмечены протоны, соответствующие циклической структуре DPE

Таблица 1 – Химические сдвиги для изомеров DPE, полученный с помощью ЯМР спектроскопии

Протоны	<i>транс</i> -изомер	<i>цис</i> -изомер	Протоны	циклическая структура
H _{1,2}	8.63 м.д. (2H, J= 6.0)	8.52 д (2H, J= 6.0)	H ₁	8.84 м.д. (2H, J=5.6 Гц)
	8.63 м.д. (2H, J= 2.8)	8.52 д (2H, J= 2.8)		

Продолжение таблицы 1

$H_{3,4}$	7.62 м.д. (2H, $J=6.0$ Гц) 7.62 м.д. (2H, $J= 2.8$ Гц)	7.19 м.д. (2H, $J= 6.0$ Гц) 7.19 м.д. (2H, $J= 2.8$ Гц)	H_2	7.62 м.д. (2H, $J=6$ Гц)
$H_{5,6}$	7.56 м.д. с (2H)	6.87 м.д. с (2H)	H_3	10.38 м.д. с (2H)
-	-	-	H_4	7.99 м.д. с (2H)

Квантово-химические расчеты были проведены в программном пакете ORCA [32] с различными уровнями теории: полуэмпирическими, неэмпирическими и методом функционала плотности с полной оптимизацией геометрии изомеров исследуемой молекулы (рисунок 18). Также были рассчитаны полные энергии для *цис*- и *транс*- изомеров DPE с разными методами квантовой химии. При вычислениях использовались такие функционалы как BP, B3LYP[13], PBE, а также с базисами 3-21G, 6-311G, def2-SVP, def2-TZVP. Результат показали, что устойчивым состоянием является *транс*-изомер.

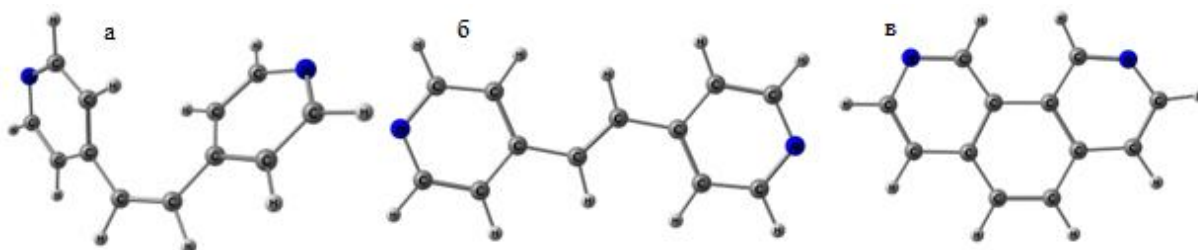


Рисунок 18 - Оптимизированные геометрии всех изомеров DPE: а-*цис*-изомер, б-*транс*- изомер, в- циклическая структура

Результаты расчетов полных энергий представлены в табл.1 и в табл.2. Диаграмма, составленная из разности энергий между *цис*- и *транс*-изомерами в зависимости от различных уровней теории (рисунок 19),

показала, что для дальнейших вычислений геометрии переходного состояния был выбран метод функционала плотности с функционалом B3LYP и базисом def2-SVP. Разность энергий между данными конформациями максимальная $\Delta E=0,24$ эВ, что очень близко к данным научной группы с $\Delta E=0,36$ эВ[11], рассчитанным с B3LYP/6-31G*[33].

Таблица 2 – Полные энергии *транс*- и *цис*- изомеров, посчитанные полуэмпирическим методом и методом *ab initio*

Методы	Полу-эмпирический	<i>Ab initio</i> (UHF)			
		3-21G	6-311G	SVP	TZVP
	PM3				
E (<i>trans</i> -изомер), эВ	-1841,54	- 15400,0763	- 15483,5137	- 15475,4576	- 15492,4461
E (<i>cis</i> -изомер), эВ	-1841,38	- 15399,9525	- 15483,3423	- 15475,2794	- 15492,2596
ΔE , эВ	0,17	0,124	0,1714	0,1782	0,1864

Таблица 3 - Полные энергии *транс*- и *цис*- изомеров, рассчитанных методом функционала плотности

Методы	DFT (UKS)				
	BP SVP	BP TZVP	B3LYP SVP	B3LYP TZVP	PBE TZVP
E (<i>trans</i> -изомер), эВ	-15575,41135	-15592,15762	-15565,6723	-15582,6253	-15572,4534
E (<i>cis</i> -изомер), эВ	-15575,17461	-15591,92904	-15565,4325	-15582,39668	-15572,2303
ΔE , эВ	0,2368	0,2372	0,24	0,22862	0,2231

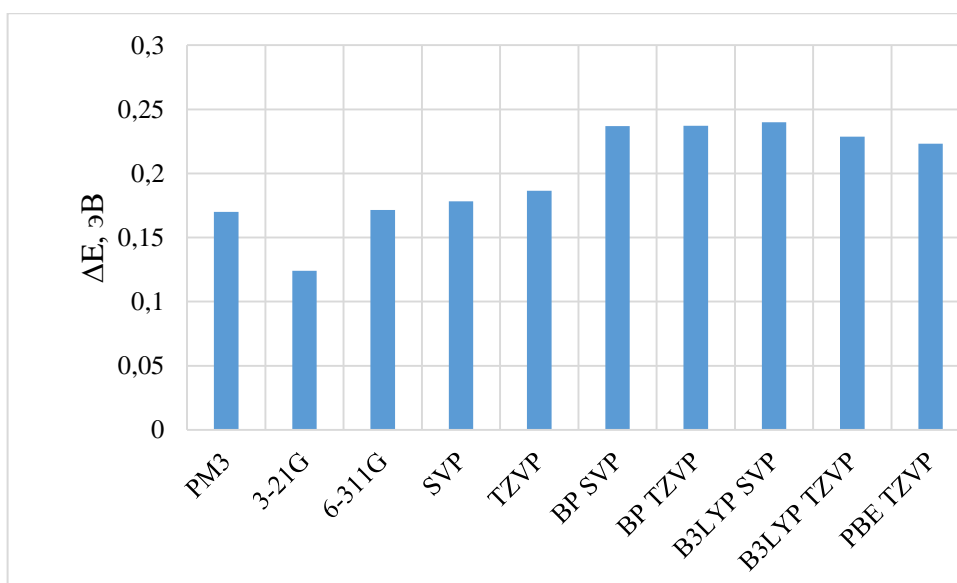


Рисунок 19 – Диаграмма зависимости разности энергий между *цис*- и *транс*- изомерами в зависимости от уровня теории

На рисунке 20 представлена картина зарядового распределения в *транс*- и *цис*- изомерах DPE. Симметрично расположенные атомы азота заряжены отрицательно, поэтому при изменении конфигурации в *цис*-изомере между двумя атомами появляются силы отталкивания.

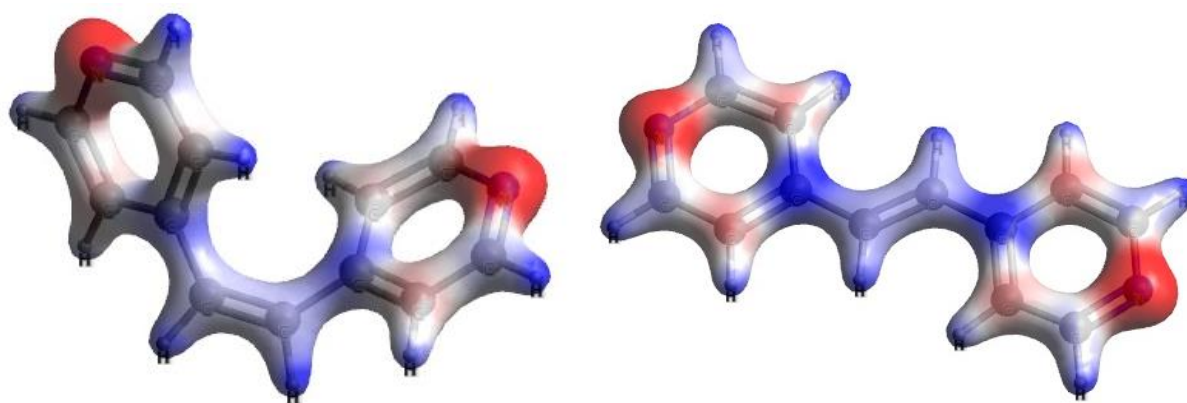


Рисунок 20 – Электронные плотности *транс* и *цис*- изомеров DPE

На рисунке 21 представлен электронный спектр лиганда DPE рассчитанный в программном пакете ORCA. Расчеты проводились методом функционала плотности (DFT) с использованием функционала BPE и базиса def2-TZVP. Электронный спектр поглощения, вычисленный в тех же условиях и методом с учетом растворителя (ацетонитрил), представлен на рисунке 22.

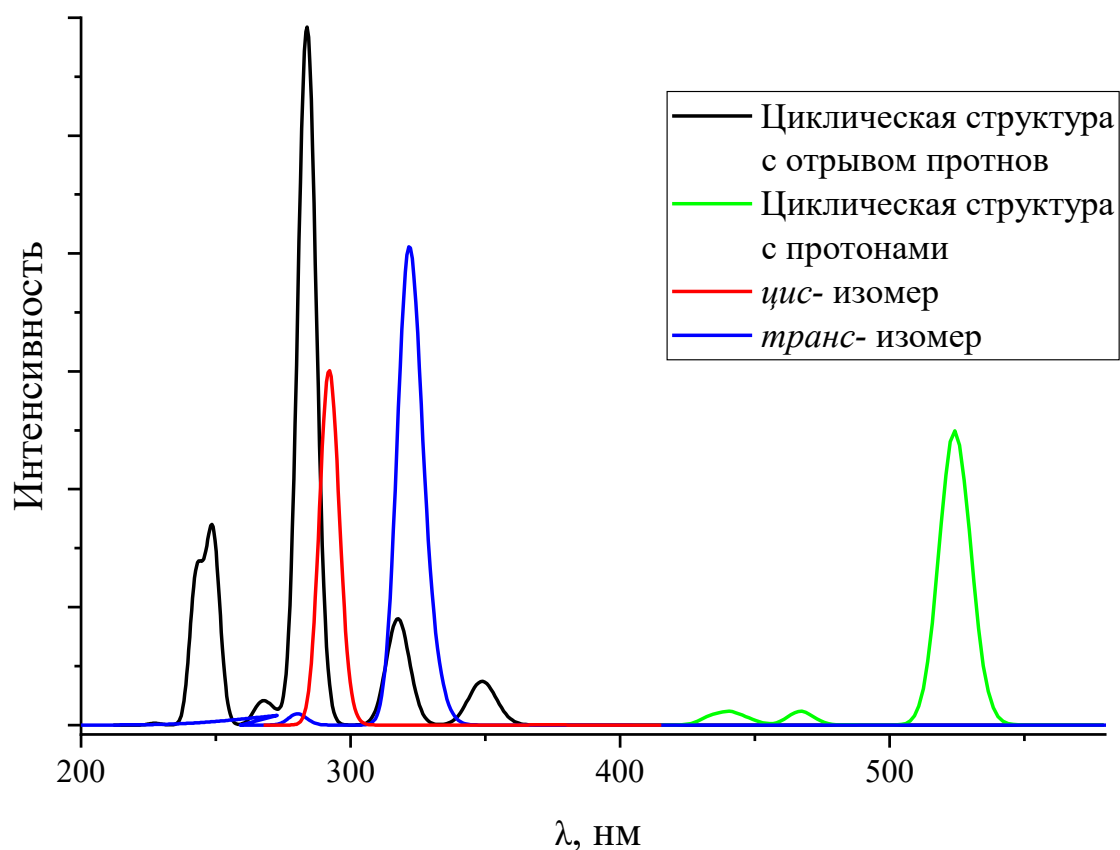


Рисунок 21 – Электронный спектр поглощения *цис*-, *транс*- изомеров и циклической структуры с отрывом протонов и с протонами лиганда DPE рассчитанный в программном пакете ORCA

Анализируя полученные спектры, можно определить положение полосы поглощения *цис*- изомера, находящейся на длине волны 297 нм, полоса поглощения *транс*-изомера находится на длине волны 300 нм. Расчеты показывают, что наиболее интенсивно циклическая структура с отрывом протонов поглощает на длине 280, интенсивное поглощения цикла с протонами приходится на 525 нм, что согласуется с литературными данными. Таким образом, теоретические расчеты показали, что максимумы полос поглощения из расчета находятся в таком же диапазоне волн, что и на эксперименте.

Рассматривая спектр поглощения с учетом растворителя (ацетонитрил) (рисунок 22), можно заметить, что полосы поглощения *транс* и *цис* изомеров близки по значениям к данным предыдущего спектра, 303 нм и 296 нм

соответственно. Дегидрированный цикл (цикл с отрывом протонов) наиболее интенсивно поглощает на 288 нм. Цикл с протонами имеет широкую полосу поглощения от 216 нм до 241 нм.

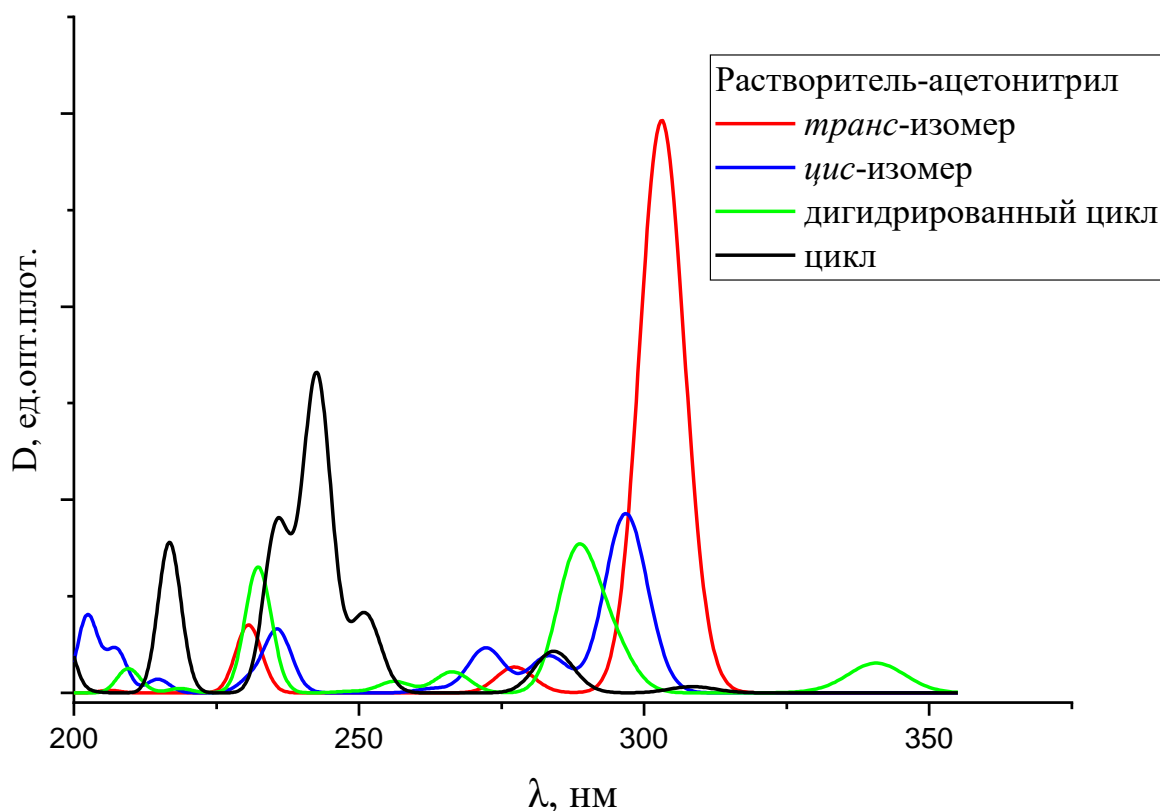


Рисунок 22 – Электронный спектр поглощения лиганда DPE с ацетонитрилом

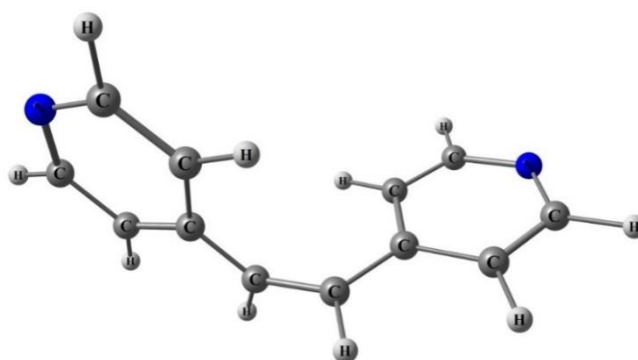


Рисунок 23 – Геометрия переходного состояния между *цис* и *транс* изомерами, найденный в программном пакете ORCA

Для того чтобы оценить барьер активации реакции перехода *цис-транс* изомеризации, была найдена геометрия переходного состояния (рисунок 23). Переходное состояние – это максимальная точка на пути химической реакции между *цис*- и *транс*-изомерами, где атомы принимают

определенную конфигурацию. Это подтверждается расчетами внутренних координат реакции. Нахождение переходного состояния позволило определить барьер реакции между переходным состоянием и *цис*-изомером, что соответствует $E=2,1128$ эВ, и между переходным состоянием и *транс*-конформацией $E=2,3523$ эВ (рисунок 24).

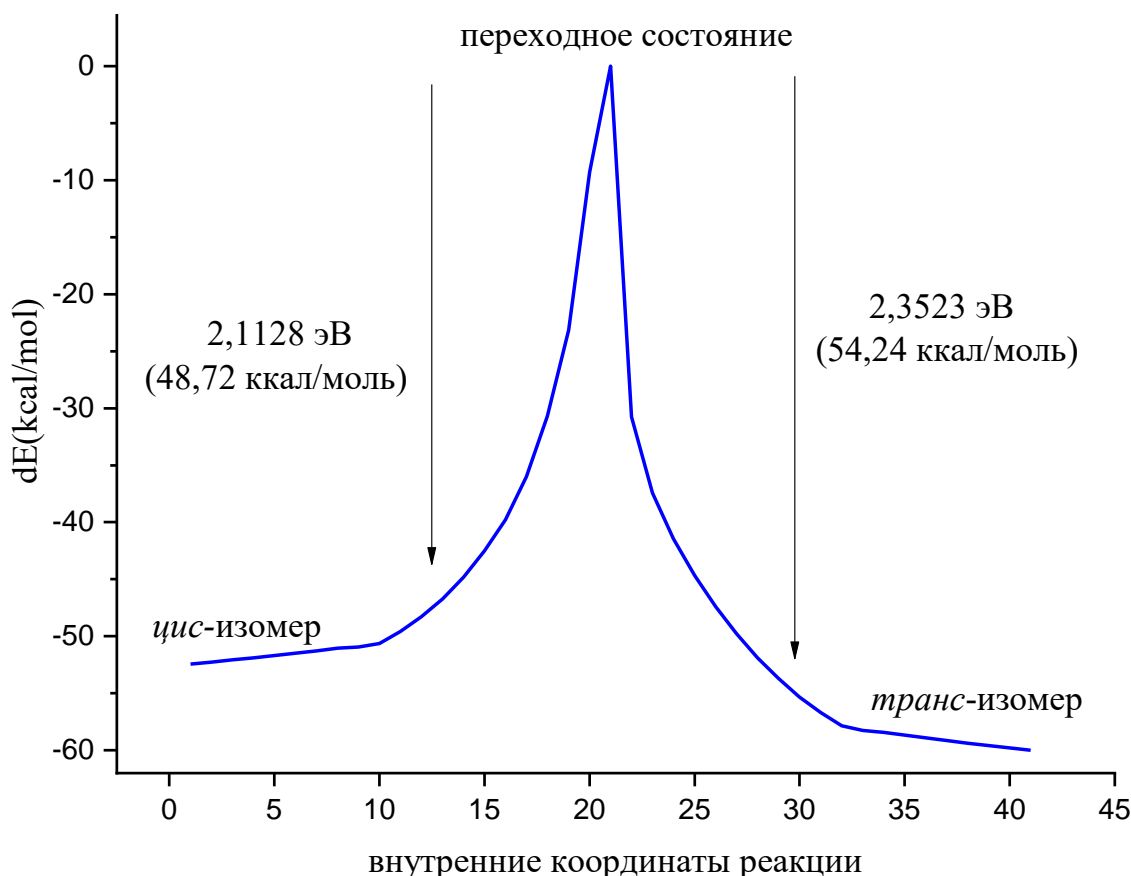


Рисунок 24 – График пути *цис-транс* изомеризации DPE

Также были проведены квантово-химические расчеты ЯМР спектров для сравнения с экспериментальными данными. Расчеты проводились с использованием функционала RKS PBE и базисами def2-TZVP, IGLO-II/IGLO-III [34]. Для сверхтонких вычислений важно учитывать то, что обычно следует использовать базовые наборы, которые обладают большей гибкостью в основной области. Данные базисы используются именно для расчета ЯМР спектров. Опираясь на то, что реперной точкой (стандартом) в эксперименте было значение химического сдвига тетраметилсилана, были найдены химические сдвиги для ядер молекулы. Одномерный ЯМР спектр на

протонах *цис*-изомера лиганда DPE представлен на рисунке 25, одномерный протонный спектр *транс*-изомера изображен на рисунке 26

В таблице 4 отражены теоретические и экспериментальные данные для сравнения химических сдвигов, посчитанных разными базисами. Расчеты проводились в программном пакете ORCA методом функционала плотности функционалом RKS PBE и базисами IGLO-II и IGLO-III, значения химических сдвигов отмечены звездочкой.

Таблица 4 – Сравнение экспериментальных и расчетных химических сдвигов протонов *транс* и *цис* изомеров

номера протонов	эксперимент.	теоретические	эксперимент.	теоретические
	δ , м.д. (<i>транс</i> -изомер)		δ , м.д. (<i>цис</i> -изомер)	
1,2	8.63	9,033	8.52	8,778; 9,074
	8.63	(8,53)*	8.52	(8,282; 8,571)*
3,4	7.62	7,485	7.19	7,48; 7,171
	7.62	(7,034)*	7.19	(7,075; 5,117)*
5,6	7.56	7,703	6.87	6,935
		(7,279)*		(6,585)*

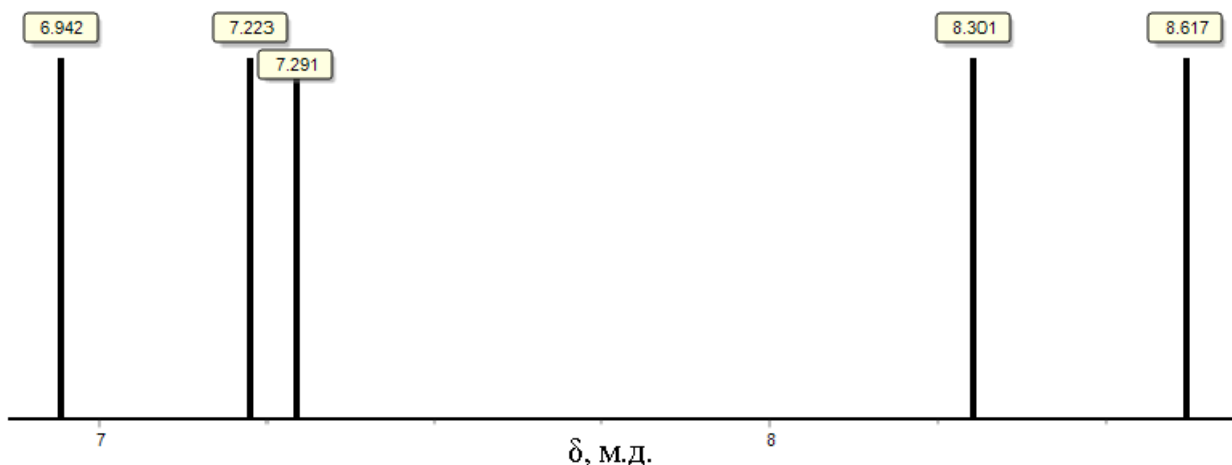


Рисунок 25 – Одномерный ЯМР спектр на протонах *цис*-изомера DPE, полученный квантово-химическими расчетами

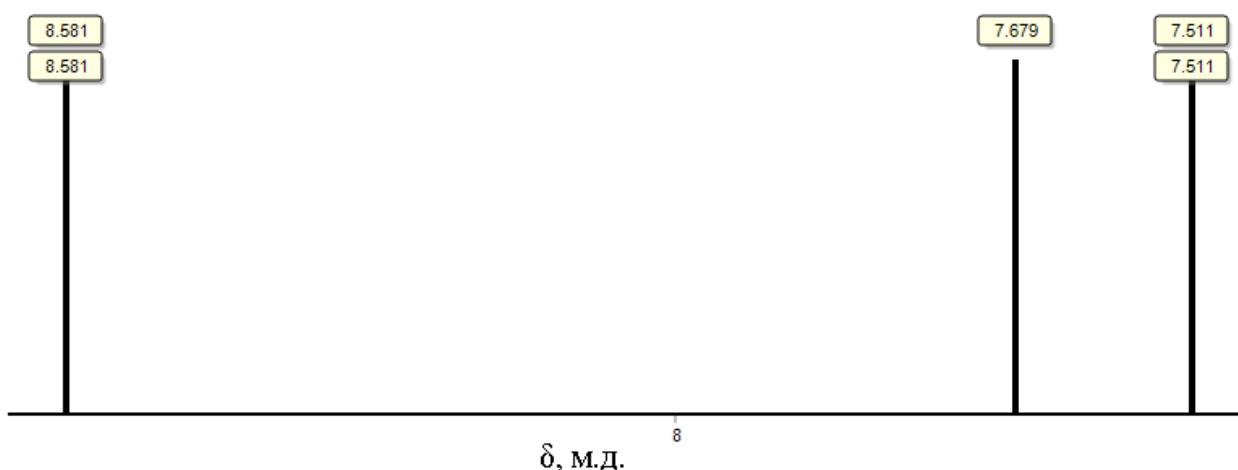


Рисунок 26 – Одномерный ЯМР спектр на протонах *транс*-изомера DPE, полученный квантово-химическими расчетами

В таблице 5 представлены экспериментальные и теоретические химические сдвиги для протонов циклической структуры, рассчитанный в программном пакете ORCA методом функционала плотности функционалом RKS PBE и базисами def2-TZVP, IGLO-II. Результаты показывают, что подобранные функционалы и базисы хорошо описывают эксперимент, полученные значения химических сдвигов близки по значениям.

Таблица – 5 Сравнение экспериментальных и расчетных данных химических сдвигов для циклической структуры с отрывом протонов

нумерация протонов	δ , м.д. (экспериментальное)	δ , м.д. (теоретическое)
1	8,84	8,76
2	7,62	7,43
3	10,38	10,27
4	7.99	7,719

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведено исследование процесса фотоизомеризации лиганда DPE. Для этого были записаны одномерные ЯМР спектры на протонах DPE, зарегистрированы электронные спектры поглощения молекулы, которые показали, что при облучении растворов УФ светом, молекула из одной конформации переходит в другую.

С помощью теоретических расчетов, основанных на методах квантовой химии, было проделано следующее:

- найдены оптимальные структуры *цис*-, *транс*-изомеров и циклической структуры;
- рассчитаны электронные спектры поглощения для всех исследуемых изомеров;
- Получена геометрия переходного состояния, и проведен расчет в рамках метода внутренней координаты реакции;
- определен энергетический барьер реакции *транс-цис* изомеризации.

Таким образом, в работе проводилось анализ и сравнение экспериментальных и теоретических данных. Установлена высокая фоточувствительность 1,2-ди(4-пиридил)этилена, изучена его *транс-цис* фотоизомеризация с последующим образованием циклического продукта.

Список публикаций автора

- A1. Шайдуллина, А.Ф. Фотоизомеризация 1,2-ди(4-пиридил)этилена / А.Ф. Шайдуллина // VIII Международный молодежный научный медицинский форум «Белые цветы», посвященный 120-летию студенческого научного общества имени Ирины Андреевны Студенцовой сборник статей по итогам конференции. – Казань: под общей редакцией проректора Казанского ГМУ д.м.н., проф. Д.И. Абдулганиевой, 2021. – стр. 355-356.
- A2. Шайдуллина, А.Ф. Ультрафиолетовая спектроскопия фотоизомеров замещенного азобензола / А.Ф. Шайдуллина // Итоговая научно-образовательная конференция студентов Казанского федерального университета 2021 года, Казань. – Сборник тезисов – Стр. 1017.
- A3. Фотоизомеризация 1,2-ди(4-пиридил)этилена в растворах / А.Ф. Шайдуллина, М.Ю. Волков, Л.И. Савостина, А.Н. Туранов // Материалы XIII Школы-конференции молодых учёных «КоМУ-2021» 2021 года, Ижевск. – Сборник тезисов – Стр. 122.
- A4. Шайдуллина, А.Ф. Исследование фотоизомеризации 1,2-ди(4-пиридил)этилена экспериментальными методами и квантово-химическими расчетами / А.Ф. Шайдуллина // IX Международный молодежный научный медицинский форум «Белые цветы». – Казань: под общей редакцией проректора Казанского ГМУ д.м.н., проф. Д.И. Абдулганиевой, 2022. – стр. 271-272.
- A5. Шайдуллина, А.Ф. Исследование *цис-транс* изомеризации 1,2-ди(4-пиридил)этилена / А.Ф. Шайдуллина // Итоговая научно-образовательная конференция студентов Казанского федерального университета 2022 года, Казань. – Сборник тезисов. – 2022. – принято в печать.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhu, W. Revealing the Charge-Transfer Interactions in Self-Assembled Organic Cocrystals: Two-Dimensional Photonic Applications / W. Zhu, R. Zheng, X. Fu [et al.] – Текст : непосредственный // J. Angew. Chem. – 2015. – Vol. 54 № 1. – P. 1-6.
2. Shepherd, N.D. Structurally photo-active metal–organic frameworks: Incorporation methods, response tuning, and potential applications / N. D. Shepherd, D. M. D’Alessandro – Текст : непосредственный // J. Chem. Phys. Rev. – 2021. – Vol. 2 № 011301. – P. 1-15.
3. Мельникова, М.Я. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия. Учебное пособие / Мельникова М.Я., Иванов В.Л. – Москва : Изд-во Моск. ун-та, 2004. – 125 с. – Текст : непосредственный.
4. Беккера, Г.О. Введение в фотохимию органических соединений / О.Г. Беккера, А.В.Ельцова – Ленинград: Химия, 1976. – 384 с. – Текст : непосредственный.
5. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии / О.В. Свердлова – 2-е изд. – Ленинград: Химия, 1985. – 248 с. – Текст : непосредственный.
6. Иоффе Б.В. Физические методы определения строения органических молекул / Б.В. Иоффе, Р.Р. Костиков, В.В. Разин - Ленинград: Изд-во Ленинградского ун-та, 1976. – 344 с. – Текст : непосредственный.
7. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии - Структурные методы и оптическая спектроскопия: учебник для хим. спец. вузов / Л.В. Вилков, Ю.А. Пентин – Москва : Высшая школа, 1987. – 288 с. – Текст : непосредственный.
8. Гюнтер, Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР / Х. Гюнтер; пер. с англ. – Москва : Мир, 1984. – 478 с. – Текст : непосредственный.

9. Дероум, Э. Современные методы ЯМР для химических исследований / Э. Дероум. Пер. с англ. – Москва : Мир, 1992. – 401 с. – ISBN 5-03-001750-x – Текст : непосредственный.
10. Игнатов С.К. Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности. Часть 1. Обзор современных методов электронной структуры и теории функционала плотности : учеб.-метод. материал / С.К. Игнатов – Нижний Новгород, 2006. – 82 с. – Текст : непосредственный.
11. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn and L. J. Sham – Текст : непосредственный // Phys. Rev. – 1965. – Vol. 140 № 4A. – P. 1133-1138.
12. Hohenberg, H. Inhomogeneous Electron Gas / Hohenberg, H., Kohn W. – Текст : непосредственный // Phys. Rev. – 1964. – Vol. 136. – P. B864-B871.
13. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke – Текст : непосредственный // J. Chem. Phys. – 1992. – Vol. 98. – P. 5648-5652.
14. Аминова Р.М. Поверхности потенциальной энергии молекулярных систем. Квантовохимические методы анализа ППЭ.: учебное пособие / Р.М. Аминова – Казань : Казанский государственный университет, 2008. – 125 с. – Текст : непосредственный.
15. Fukui, K. A Formulation of the Reaction Coordinate / K. Fukui – Текст : непосредственный // J. Phys. Chem. – 1970. – Vol. 74 № 23. – P. 4161-1463.
16. Fukui, K. The path of chemical-reactions – The IRC approach/ K. Fukui – Текст : непосредственный // Acc. Chem. Res. – 1981. – Vol. 14. – P. 363-368.
17. Ashwell G.J. Structure of 1,2-Di(4-pyridyl)ethylene-7,7,8,8-Tetracyano-p-quinodimethane (1:1), C₁₂H₁₀N₂.C₁₂H₄N₄ / G.J. Ashwell, D. A. Kennedy,

- I. W. Nowel – Текст : непосредственный // Acta Cryst. – 1983. – Vol. C39. – P. 733-734.
18. Specific Spectrophotometric Determination of Ozone in the Atmosphere Using 1,2-Di-(4-Pyridyl)Ethylene / D.W. Bradley – Текст : непосредственный // J. Anal. Chem. – 1966. – Vol. 38 № 11. – P. 1529-1532.
 19. Dickeson J. E. Chemical Constitution and Activity of Bipyridylum Herbicides. Part V.1 Diquaternary Salts of trans-1,2-Di-(4-pyridyl)ethylene / J. E. Dickeson, L. A. Summers – Текст : непосредственный // J. Chem. Soc. (C) – 1969. – Vol. 12. – P. 1643-1645.
 20. Unprecedentedly Ultrafast Dynamics of Excited States of C=C Photoswitching Molecules in Nanocrystals and Microcrystals / J. Pang, Z. Deng, S. Sun, G. [et al.] – Текст : непосредственный // J. Phys. Chem. Lett. – 2021. – Vol. 12 № 1. – P. 41-48.
 21. Hauser, T.R. Specific spectrophotometric determination of ozone in the atmosphere using 1,2-di(4-pyridyl)ethylene / T.R. Hauser, D.W. Bradley – Текст : непосредственный // Anal. Chem. – 1996. Vol. 38 № 11. – P. 1529-1532.
 22. A surface-enhanced hyper-Raman and surface-enhanced Raman scattering study of trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene adsorbed onto silver film over nanosphere electrodes. Vibrational assignments: Experiment and theory / W.H. Yang, J. Hulteen, G.C. Schatz, R.P.V. Duyne – Текст : непосредственный // J. Chem. Phys. – 1996. – Vol. 104 № 11. – P. 4313-4323.
 23. Ozhamam, Z. HF and DFT studies and vibrational spectra of 1,2-bis(2-pyridyl) ethylene and its zinc (II) halide complexes / Z. Ozhamam, M. Yurdakul, S. Yurdakul – Текст : непосредственный // Vibrational Spectroscopy. – 2007. – Vol. 43. – P. 335-343.
 24. Liu, D. Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of Two Zinc Coordination Polymers of 1,2-Di(4-pyridyl)ethylene and

- Benzenedicarboxylate / D. Liu, H.X. Li, Y. Chen [et all] – Текст : непосредственный // Chin. J. Chem. – 2008. – Vol. 26 № 12 – P. 2173-2178.
25. Engineering the Pore Size of Pillared-Layer Coordination Polymers Enables Highly Efficient Adsorption Separation of Acetylene from Ethylene / F. Zheng, L. Guo, B. Gao, [et all] – Текст : непосредственный // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2019. – Vol. 11. – P. 28197-28204.
26. Quantum Espresso: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini [et all] // J. Phys.: Condens. Matter – 2009. – Vol. 21. – P. 395502.
27. Zhang, X. M. Reversible Phase Transformation at the Solid–Liquid Interface: STM Reveals / X. M. Zhang, Q. D. Zeng, C. Wang – Текст : непосредственный // Chem. Asian J. – 2013. – Vol. 8. – P. 2330-2340.12.
28. Two-dimensional networks of an azobenzene derivative: bi-pyridine mediation and photo regulation / X. M. Zhang, S. Wang, Y. T. Shen [et all]. – Текст : непосредственный // J. Nanoscale. – 2012. – Vol. 4. – P. 5039-5042.
29. Preparation, Crystal Structure and Magnetic Properties of Two 1,2-Di(4-pyridyl)ethylene-Bridged Manganese(II) Complexes / X. Yu, W. Weng, X. Guo, Y. Zheng – Текст : непосредственный // J Inorg Organomet Polym. – 2013. – Vol. 23. – P. 1451-1458.
30. Wang, C.C. Synthesis and Crystal Structure of Three MixedLigand Silver(I) Complexes Constructed from 1,2-Di(4-Pyridyl)ethylene and Different Organic Carboxylate Anions / C. C. Wanga, P. Wanga – Текст : непосредственный // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2013. – Vol. 39 № 2. – P. 194-200.
31. Crystal Structure, Thermal Behavior, and Photochemical Reactivity of a Series of Co-Crystals of trans-1,2-Bis(4-pyridyl) Ethylene with Dicarboxylic Acids / K. Tsaggeos, N. Masiera, A. Niwicka [et all] – Текст : непосредственный // J. Cryst. Growth Des. – 2012. – Vol. 12. – P. 2187-2194.

32. Unveiling the Photophysical and Photochemical Reaction Process of Naproxen via Ultrafast Femtosecond to Nanosecond Laser Flash Photolysis / R. Liang, S. Sun, G. Huang, M. D. Li – Текст : непосредственный // J. Chem. Res. Toxicol. – 2019. – Vol. 32. – P. 613-620.
33. Neese, F. The ORCA program system Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2012. – Vol. 2 № 1. - P. 73-78.
34. Kutzelnigg, W. NMR, Basic Principles and Progress / W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler // – Heidelberg: Berlin Springer, 1990. – P.165. – Текст : непосредственный.