

## Аннотация

Мы показали с помощью DFT расчетов, что производные 2-(2'-аминофенил)бензотиазола являются подходящими фотокатализаторами в реакциях [2+2]фотоциклоприсоединения, протекающих через триплет-триплетный перенос энергии. Заместитель в молекуле rbt оказывает значительное влияние на результат реакции, что может быть связано с изменениями в вертикальном переходе  $S_1 \leftarrow S_0$  и эффективностью взаимодействия фотокатализатора с субстратом.

## Тема работы

Реакция [2+2] циклоприсоединения катализируемая 2-(2'-аминофенил)бензотиазолом и его производными.

## Состав коллектива

Пылова Екатерина, аспирант НГУ

Lasorne Benjamin (соавтор статьи)

Конченко Сергей Николаевич (научный руководитель)

Jaroschik Florian (научный руководитель)

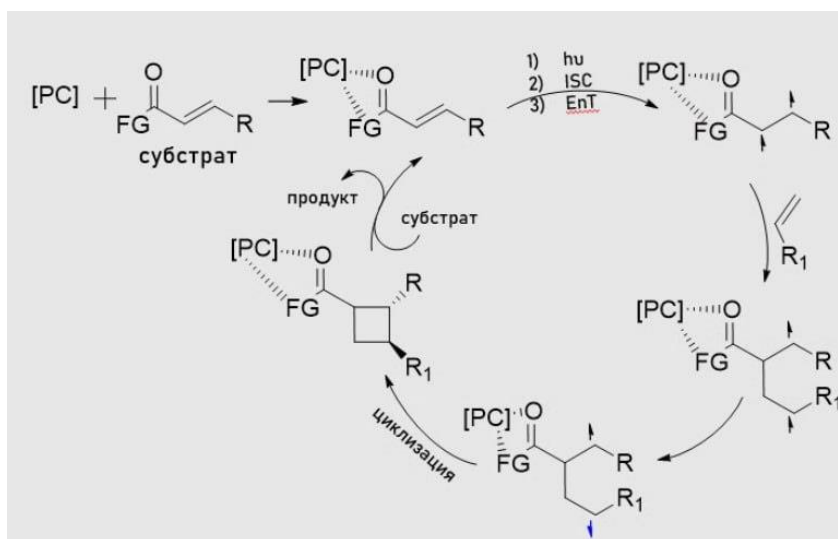
## Научное содержание

Это исследование сосредоточено на 2-арилбензотиазолах, которые легко доступны и широко используются в качестве строительных блоков органических соединений. Эти соединения нашли применение в качестве лигандов в комплексах переходных металлов [1-8] и в разработке биологически активных молекул, включая противораковые агенты и инструменты визуализации [9-16]. Кроме того, они служат светоизлучающими компонентами в химических сенсорах [17-20] и в люминесцентных материалах, таких как белые светоизлучающие OLED, в основе работы которых лежат такие явления как эмиссия индуцированная агрегацией (AIE) или внутримолекулярный перенос протона в возбужденном состоянии (ESIPT) [21-24]. 2-фенилбензотиазол легко модифицируется как в бензотиазольном, так и в арильном фрагментах. В частности, в литературе уже описано, депротонирование орто-положения арильной группы для синтеза фотоактивных металлокомплексов (Ir, Ru, Pd), которые используются в различных фотокаталитических процессах [25-33]. Более того, введение функциональных групп, таких как -OH, -SH или -NHR, во 2-е положение арильной группы привлекает внимание из-за их потенциала создания дополнительных участков координации металлов [34,35].

Мы обнаружили каталитические свойства 2-(2'-аминофенил)бензотиазола в реакции [2+2] фотоциклоприсоединения, поэтому дальнейшие шаги нашего исследования были посвящены изучению факторов влияющих на фотокаталитический процесс.

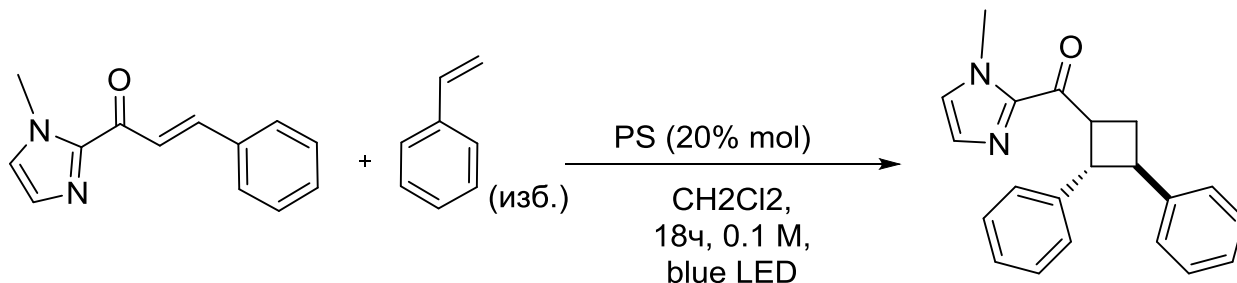
Сначала рассмотрим механизм каталитической реакции [2+2] фотоциклоприсоединения, описанный в литературе [36-38]. Он представлен на Схеме 1. На схеме представлен предполагаемый маршрут этой реакции, описанный в литературе. Процесс начинается с образования некоего интермедиата за счет нековалентных взаимодействий катализатора и субстрата. После облучение на длине волны поглощения фотокатализатора, он переходит в возбужденное  $S_1$  состояние, затем происходит интеркомбинационная конверсия и переход в состояние  $T_1$ . Дальше осуществляется триплет-триплетный перенос энергии, который ведет к образованию субстрата в

возбужденном бирадикальном состоянии. Основная роль фотокатализатора заключается в переводе субстрата в такое триплетное состояние, т.к. напрямую данный процесс не идет из-за слишком большой разницы в энергии между соответствующими  $S_0$  и  $S_1$  уровнями субстрата. Последующее присоединение к бирадикалу олефина, интеркомбинационная конверсия и циклизация приводит к образованию циклобутанового продукта.



**Схема 1.** Механизм реакции [2+2]фотоциклоприсоединения.

В качестве фотокатализаторов реакции (Схема 2) мы использовали производные pbt, в арильном кольце которых находились разные заместители (Таблица 1).



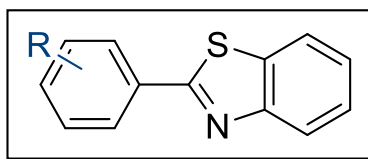
**Схема 2.** Реакция [2+2]фотоциклоприсоединения, изучаемая в данной работе.

### Полученные результаты

Все квантово-химические расчеты были выполнены с использованием теории функционала плотности (DFT), как это реализовано в программном пакете Gaussian 16.[39] Все оптимизации геометрии для основных состояний были выполнены на уровне теории PBE0-D3BJ/cc-pVTZ [40,41]. Вертикальные энергии перехода из основных состояний  $S_0$  в синглеты  $S_1$  были рассчитаны с помощью TD-PBE0/cc-pVTZ в равновесных геометриях  $S_0$ , в то время как энергии триплетов были рассчитаны с помощью TDA-PBE0/cc-pVTZ в оптимизированных равновесных геометриях  $T_1$ , с энергиями  $T_1$ , предоставленными относительно равновесных геометрий  $S_0$ , включая поправки на энергию нулевой точки (ZPE) (адиабатические переходы или, точнее, начала полос, учитывающие дифференциальный эффект ZPE).[42-47] Модель непрерывной сольватации (SMD) использовалась в согласованном реакционном поле (SCRF) для моделирования эффекта растворителя дихлорметана ( $\epsilon=8,93$ ). Все оптимизированные геометрии соответствуют равновесным геометриям основного состояния (действительные положительные частоты).

Нам удалось рассчитать переходы  $S_0-S_1$  и энергию триплетного уровня для субстрата и используемых катализаторов. Схема 2 отображает энергетическую диаграмму: катализаторы расположены по принципу от большего выхода циклобутанового продукта к меньшему выходу. Таблица 2 показывает более детальные данные, полученные из квантово-химических расчетов. Из этих данных можно сделать вывод, что хотя все производные pbt имеют энергию триплетта, которая позволяет выступать в качестве фотокатализатора реакции [2+2] фотоциклоприсоединения при облучении видимым светом, однако лучшими фотокатализаторами являются те, у которых наименьшие вертикальные переходы  $S_0-S_1$  и поглощение, которых находится в более красной области (Рисунок 1 и 2). Мы также оценили нековалентное взаимодействие субстрата и 2-NH<sub>2</sub>-pbt, 3-NH<sub>2</sub>-pbt и 4-NH<sub>2</sub>-pbt с помощью программного пакета CREST, в качестве предоптимизационного шага, а затем оптимизировали в Gaussian16. На рисунках 3-5 показан  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг между ароматическими частями субстрата и фотокатализатора. В зависимости от природы заместителей и их положения в арильной части  $\pi$ - $\pi$ -стэкинговые взаимодействия меняются, однако в любом случае не наблюдается существенной водородной связи между аминой группой и кето-группой субстрата. Орбитальные взаимодействия между субстратом и фотокатализатором пренебрежимо малы (Рисунок 6). Таким образом, мы показали, что производные 2-NH<sub>2</sub>-pbt с донорными заместителями при аминогруппе, являются подходящими фотокатализаторами реакции [2+2] фотоциклоприсоединения.

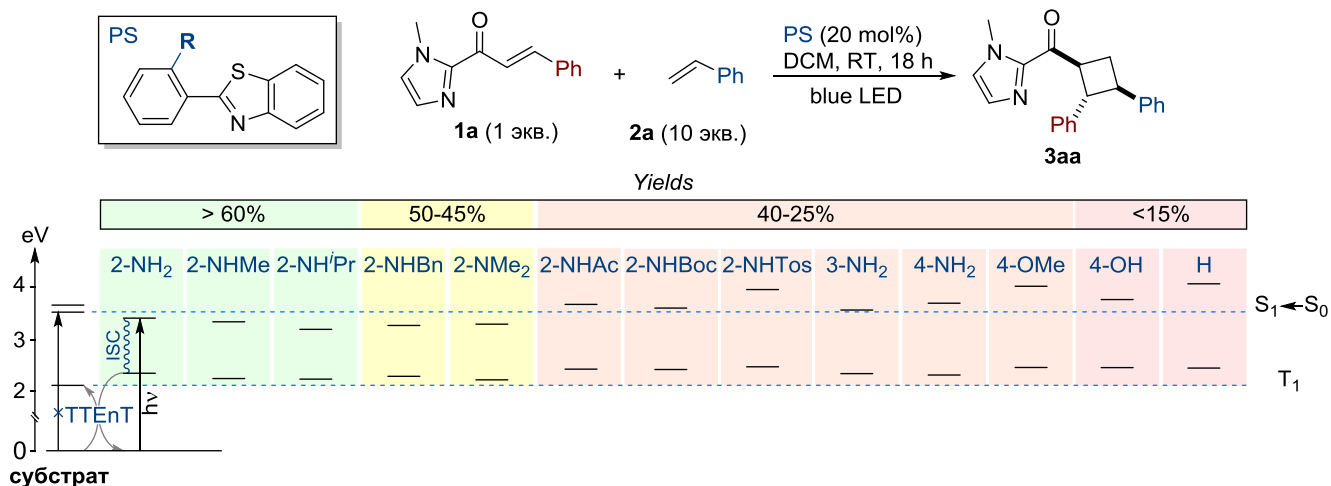
**Таблица 1.** Экспериментальное поглощение (нм), испускание (нм) и рассчитанные синглетные и триплетные энергии (ккал·моль<sup>-1</sup>) различных производных pbt.



R	$\lambda_{\text{max}}$ (abs)	$\lambda_{\text{max}}$ (em)	$S_1 \leftarrow S_0$	$S_1$	$T_1$	Выход реакции, %
H	298 <sup>[17a]</sup>	363 <sup>[17a]</sup>	94.1	80.2	58.8	15
2-OH	337 <sup>[17b]</sup>	517 <sup>a[17b]</sup>	87.2	76.3	57.6	15
2-OMe	308 <sup>[17c]</sup>	367 <sup>[17c]</sup>	92.9	77.7	57.6	30
2-NH <sub>2</sub>	365	430	79.0	70.4	55.1	60
3-NH <sub>2</sub>	298	415	82.8	71.7	54.9	27
4-NH <sub>2</sub>	332	395	85.5	73.8	54.5	26
2-NHMe	392 <sup>[17d]</sup>	458 <sup>[17d]</sup>	77.5	66.7	52.9	63
2-NH <sup>t</sup> Pr	395	450	74.4	66.6	52.7	70
2-NHBn	378 <sup>b[17e]</sup>	446 <sup>b[17e]</sup>	76.0	68.1	53.9	45
2-NMe <sub>2</sub>	300	550	76.6	59.7	52.3	44

2-NHAc	335 <sup>[17d]</sup>	565 <sup>a[17d]</sup>	85.3	74.4	56.9	34
2-NHTos	330 <sup>[17d]</sup>	555 <sup>a[17d]</sup>	91.6	76.6	57.8	30
2-NHBoc	340	540 <sup>a</sup>	84.4	74.1	56.7	40

[a] эмиссия соответствующая ESIPT-процессу, [b] в MeOH.



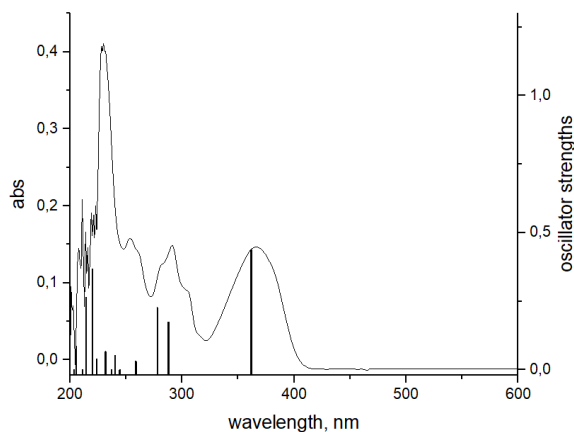
**Схема 2.** Анализ фотосенсибилизаторов на основе pbt в реакции [2+2] фотоциклоприсоединения с помощью рассчитанных переходов S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub>, триплетных уровней, и выходов реакции [2+2] фотоциклоприсоединения.

**Таблица 2.** Рассчитанные энергии, TD-DFT энергия вертикальных переходов S<sub>1</sub>, TDA-DFT (T<sub>1</sub>←S<sub>0</sub>) для оптимизированных геометрий.

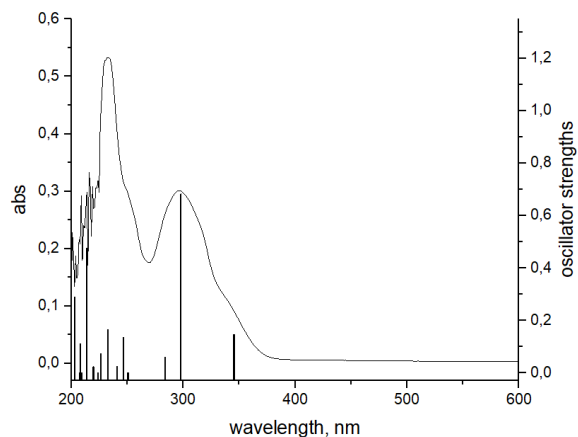
	E(SCF) / Хартри	Энергия вертикального перехода S <sub>1</sub> , эВ	Сила осциллятора	переход T <sub>1</sub> ←S <sub>0</sub> , эВ
2-NH <sub>2</sub> -pbt	-1008.55093697	3.4259	f=0.4381	2.7231
MeNH-pbt	-1047.82257961	3.2445	f=0.4174	2.5936
<sup>i</sup> PrNH-pbt	-1126.38459900	3.2265	f=0.4144	2.5761
pbt	-953.219845409	4.0819	f=0.7962	3.0462
3-NH <sub>2</sub> -pbt	-1008.54730779	3.5898	f=0.1468	2.8746
4-NH <sub>2</sub> -pbt	-1008.54175361	3.7067	f=1.0703	2.7698
HO-pbt	-1028.41268660	3.7791	f=0.5710	2.9585
MeO-pbt	-1067.65905662	4.0298	f=0.5160	3.2116
AcNH-pbt	-1161.10325775	3.6991	f=0.5274	2.9249
TosNH-pbt	-1827.10740201	3.9741	f=0.4114	3.6187
BocNH-pbt	-1354.13036680	3.6578	f=0.5113	2.9159
BnNH-pbt	-1278.69534337	3.2974	f=0.4414	2.6504

<b>Me<sub>2</sub>N-pbt</b>	-1087.07789541	3.3200	f=0.2429	2.7992
<b>субстрат</b>	-686.807169907	3.5049	f=0.0000	2.6446
<b>субстрат, переход S<sub>2</sub>←S<sub>0</sub>, eV</b>		3.6948	f=0.9942	

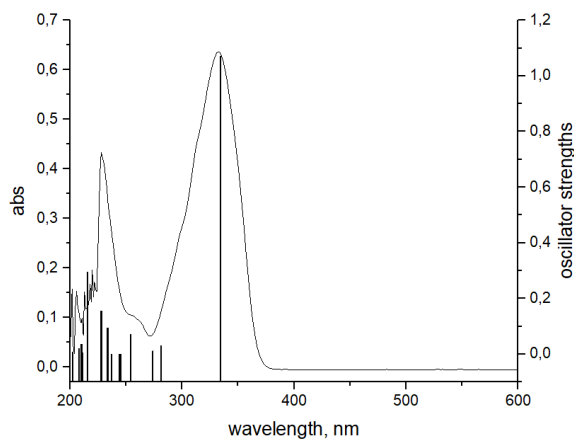
**2-NH<sub>2</sub>-pbt**



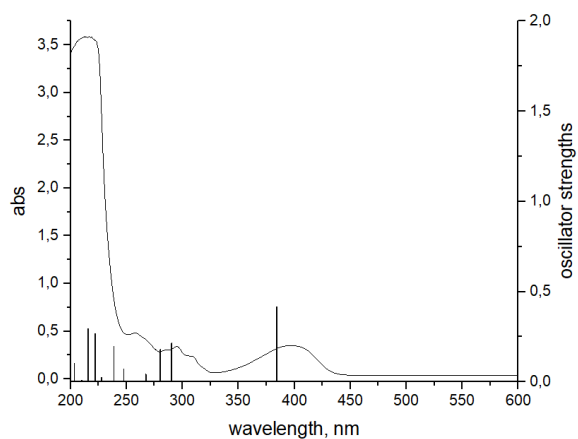
**3-NH<sub>2</sub>-pbt**



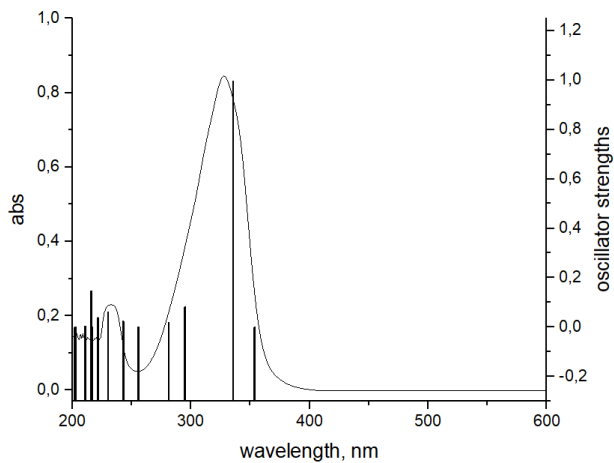
**4-NH<sub>2</sub>-pbt**



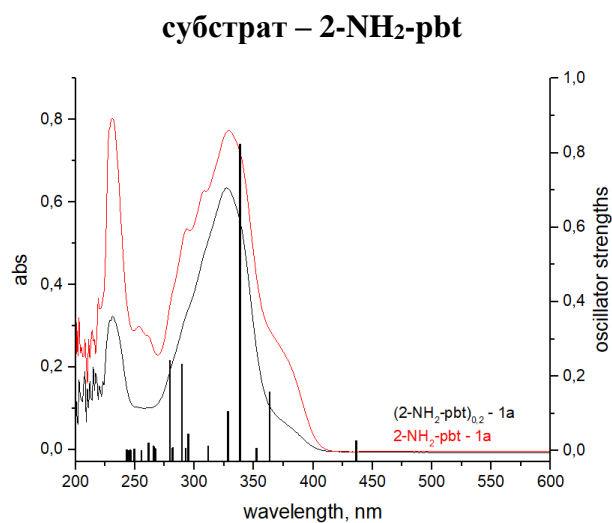
**2-<sup>i</sup>PrNH-pbt**



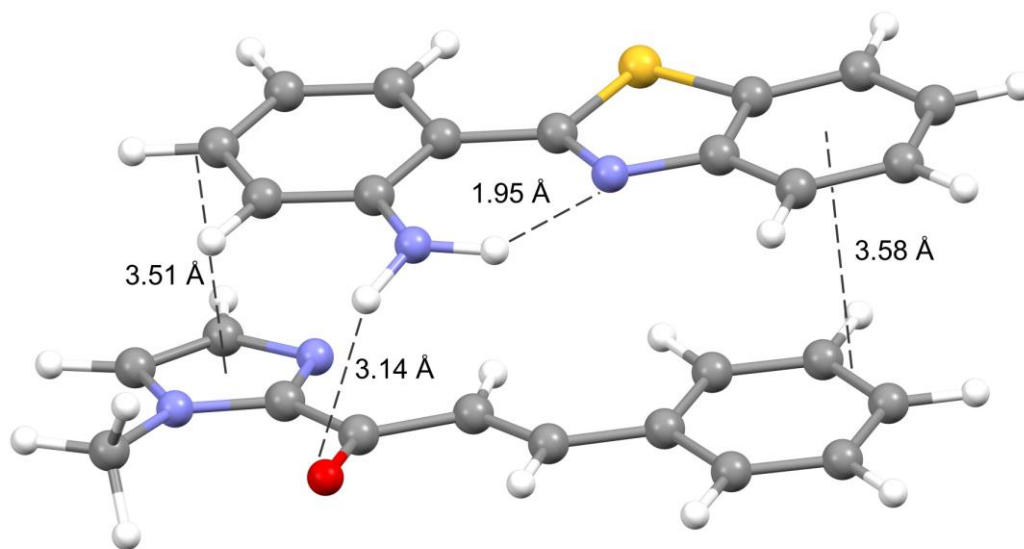
**субстрат**



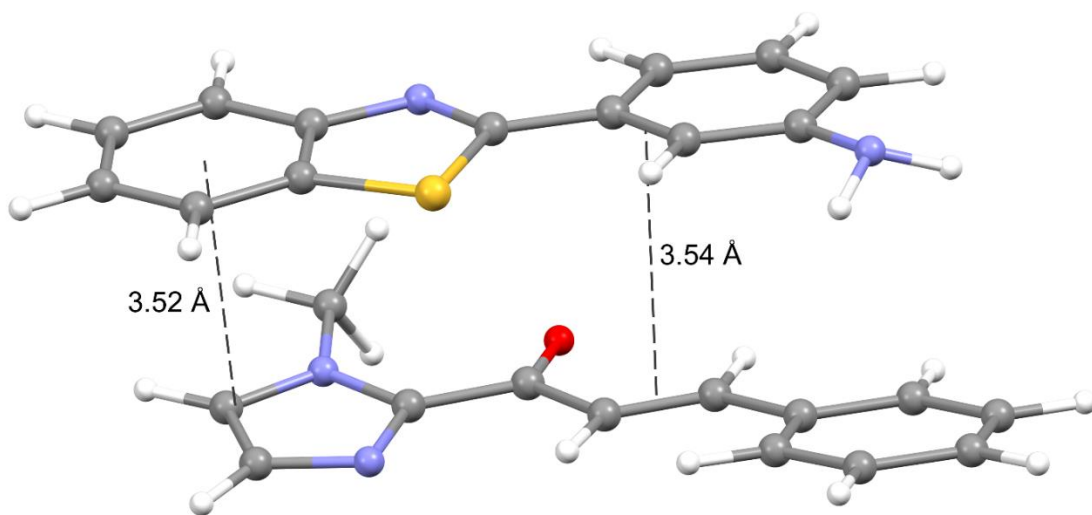
**Рисунок 1.** Кривые соответствуют экспериментальным спектрам поглощения с концентрацией  $c=2 \cdot 10^{-5}$  М в хлористом метиле, вертикальные полосы показывают положения и силы осцилляторов (правая ось Y) электронных переходов  $S_n \leftarrow S_0$  ( $n=1-10$ ) электронных переходов.



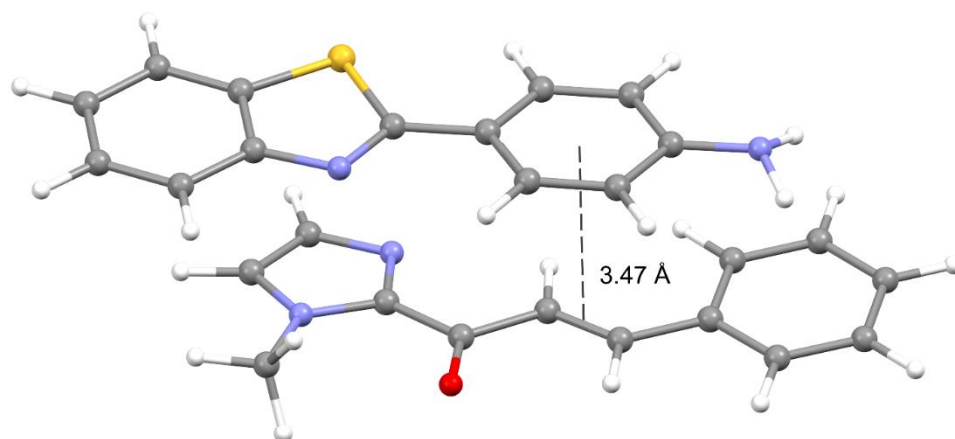
**Рисунок 2.** Кривые соответствуют экспериментальным спектрам поглощения с концентрацией  $c=2 \cdot 10^{-5}$  М в хлористом метиле, вертикальные полосы показывают положения и силы осцилляторов (правая ось Y) электронных переходов  $S_n \leftarrow S_0$  ( $n=1-10$ ) электронных переходов.



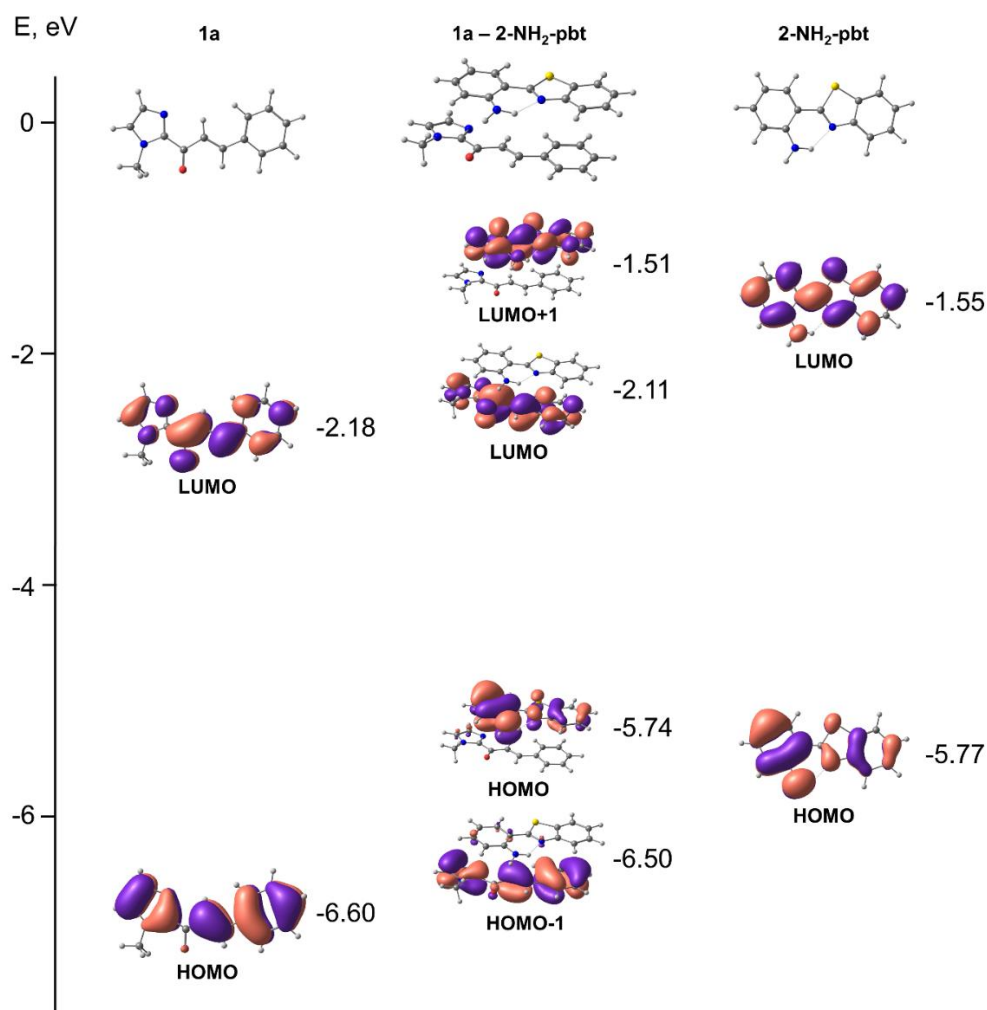
**Рисунок 3.** Оптимизированная структура 2-NH<sub>2</sub>-pbt-субстрат.



**Рисунок 4.** Оптимизированная структура 3-NH<sub>2</sub>-pbt-субстрат.



**Рисунок 5.** Оптимизированная структура 4-NH<sub>2</sub>-pbt-субстрат.



**Рисунок 6.** Соответствующие молекулярные орбитали в субстрате, субстрат – 2-NH<sub>2</sub>-pbt и 2-NH<sub>2</sub>-pbt.

### Эффект от использования

Использование ресурсов кластера позволило провести квантово-химические расчеты в программных пакетах CREST и Gaussian16. Эти данные удалось получить только благодаря узлам очереди dl560g10q ИВЦ НГУ.

### Перечень публикаций, содержащих результаты работы

Ekaterina Pylova, Benjamin Lasorne, Nathan McClenaghan, Gediminas Jonusauskas, Marc Taillefer, Sergey Konchenko, Alexis Prieto, Florian Jaroschik, Chem. Eur. J. 2024, e202401851.

### Список литературы

- [1] J. Ma, X. Zhang, X. Huang, S. Luo, E. Meggers, Nat. Protoc. 2018, 13, 605-632;
- [2] Y. Grell, N. Demirel, K. Harms, E. Meggers, Organometallics 2019, 38, 3852-3859;
- [3] V. A. Ilichev, T. V. Balashova, S. K. Polyakova, A. F. Rogozhin, D. S. Kolybalov, D. A. Bashirov, S. N. Konchenko, A. N. Yablonskiy, R. V. Romyantsev, G. K. Fukin, M. N. Bochkarev, Russ. Chem. Bull. 2022, 71, 298-305;



- [4] O. A. Mironova, A. A. Ryadun, T. S. Sukhikh, N. A. Pushkarevsky, S. N. Konchenko, *New. J. Chem.* 2023, 47, 3406-3416;
- [5] T. S. Sukhikh, R. M. Khisamov, S. N. Konchenko, *Symmetry* 2023, 15, 157;
- [6] M. Y. Afonin, P. A. Martynenko, D. S. Kolybalov, R. M. Khisamov, S. N. Konchenko, T. S. Sukhikh, *Inorg. Chem.* 2024, 63, 369-380;
- [7] S. Ibrahim, N. Naik, C. Shivamallu, H. L. Raghavendra, A. A. Shati, M. Y. Alfaifi, S. E. I. Elbehairi, R. G. Amachawadi, S. P. Kollur, *Inorg. Chim. Acta* 2024, 559, 121792;
- [8] M.-H. Wang, M.-Y. Tsai, Y.-C. Su, S.-T. Chiu, P.-H. Lin, J. Long, *Cryst. Growth Des.* 2024, 24, 422-431;
- [9] M. Sagnou, B. Mavroidi, A. Shegani, M. Paravatou-Petsotas, C. Raptopoulou, V. Psycharis, I. Pirmettis, M. S. Papadopoulos, M. Pelecanou, *J. Med. Chem.* 2019, 62, 2638-2650;
- [10] E. N. Djuidje, S. Sciabica, R. Buzzi, V. Dissette, J. Balzarini, S. Liekens, E. Serra, E. Andreotti, S. Manfredini, S. Vertuani, A. Baldisserotto, *Bioorg. Chem.* 2020, 101, 103960;
- [11] S. Mokesch, K. Cseh, H. Geisler, M. Hejl, M. H. M. Klose, A. Roller, S. M. Meier-Menches, M. A. Jakupec, W. Kandioller, B. K. Keppler, *Front. Chem.* 2020, 8, 209;
- [12] M. J. Ramaiah, D. Karthikeyan, S. Mathavan, R. B. R. D. Yamajala, S. Ramachandran, P. J. Vasavi, N. V. Chandana, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2020, 79, 103415;
- [13] Z. Zhan, Z. Su, L. Chai, C. Li, R. Liu, Y. Lv, *Anal. Chem.* 2020, 92, 8285-8291;
- [14] N. C. Kuznik, V. Solozobova, N. Jung, S. Gräßle, Q. Lei, E. M. Lewandowski, R. Munuganti, A. Zoubeydi, Y. Chen, S. Bräse, A. C. B. Cato, *ACS Chem. Biol.* 2021, 16, 2103-2108;
- [15] Q. Sun, Y. Wang, Q. Fu, A. Ouyang, S. Liu, Z. Wang, Z. Su, J. Song, Q. Zhang, P. Zhang, D. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 4841-4848; *Angew. Chem.* 2021, 133, 4891-4898;
- [16] Z.-H. Xu, H. Gao, N. Zhang, W. Zhao, Y.-X. Cheng, J.-J. Xu, H.-Y. Chen, *Anal. Chem.* 2021, 93, 1686-1692;
- [17] Y. Liu, B. Feng, X. Cao, G. Tang, H. Liu, F. Chen, M. Liu, Q. Chen, K. Yuan, Y. Gu, X. Feng, W. Zeng, *J. Anal. Chem.* 2019, 144, 5136-5142;
- [18] O. Sadek, L. A. Galán, F. Gendron, B. Baguenard, S. Guy, A. Bensalah-Ledoux, B. Le Guennic, O. Maury, D. M. Perrin, E. Gras, *J. Org. Chem.* 2021, 86, 11482-11491;
- [19] P. He, Y. Chen, X.-N. Li, Y.-Y. Yan, C. Liu, *Dalton Trans.* 2023, 52, 128-135;
- [20] P. He, Y. Chen, X.-N. Li, Y.-Y. Yan, C. Liu, *Chemosensors* 2023, 11, 177;
- [21] Y.-X. Hu, X. Xia, W.-Z. He, H.-J. Chi, Y. Dong, G.-Y. Xiao, Y.-L. Lv, X. Li, D.-Y. Zhang, *Dyes Pigm.* 2019, 166, 254-259;
- [22] D. Liu, Q. Ding, Y. Fu, Z. Song, Y. Peng, *Org. Lett.* 2019, 21, 2523-2527;
- [23] R. Paul, S. Chandra Shit, H. Mandal, J. Rabeah, S. S. Kashyap, Y. Nailwal, D. B. Shinde, Z. Lai, J. Mondal, *ACS Appl. Nano Mater.* 2021, 4, 11732-11742;
- [24] Y. Song, L. Hu, Q. Cheng, Z. Chen, H. Su, H. Liu, R. Liu, S. Zhu, H. Zhu, *J. Mater. Chem.* 2022, 10, 6392-6401;

- [25] C. Yang, F. Mehmood, T. L. Lam, S. L.-F. Chan, Y. Wu, C.-S. Yeung, X. Guan, K. Li, C. Y.-S. Chung, C.-Y. Zhou, T. Zou, C.-M. Che, *Chem. Sci.* 2016, 7, 3123-3136;
- [26] Z.-G. Niu, J. Chen, P. Tan, W. Sun, Y.-X. Zheng, G.-N. Li, J.-L. Zuo, *Dalton Trans.* 2018, 47, 8032-8040;
- [27] Z.-J. Yao, N. Lin, X.-C. Qiao, J.-W. Zhu, W. Deng, *Organometallics* 2018, 37, 3883-3892;
- [28] X.-C. Qiao, D.-C. Qiu, N. Lin, J.-W. Zhu, W. Deng, Z.-J. Yao, *Appl. Organomet. Chem.* 2019, 33, e4875;
- [29] J. Yang, F. Zhang, X. Dong, B. Yu, M. Zhang, D. Wei, Z. Li, B. Wei, C. Zhang, S. Li, G. Cao, B. Zhai, *New. J. Chem.* 2019, 43, 4272-4281;
- [30] V. Mdluli, S. Diluzio, J. Lewis, J. F. Kowalewski, T. U. Connell, D. Yaron, T. Kowalewski, S. Bernhard, *ACS Catal.* 2020, 10, 6977-6987;
- [31] D. Gómez de Segura, R. Lara, M. Martínez-Junquera, E. Lalinde, M. T. Moreno, *Dalton Trans.* 2022, 51, 274-285;
- [32] T. Kitamura, K. Yamanishi, S. Inoue, Y.-N. Yan, N. Yano, Y. Kataoka, M. Handa, T. Kawamoto, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2022, 2022, e202200259;
- [33] H. Zhang, C. Liu, J. Zhang, C.-x. Du, B. Zhang, *Organometallics* 2022, 41, 1381-1390;
- [34] M. A. Katkova, A. P. Pushkarev, T. V. Balashova, A. N. Konev, G. K. Fukin, S. Y. Ketkov, M. N. Bochkarev, *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 16611-16620;
- [35] T. V. Balashova, M. E. Burin, V. A. Ilichev, A. A. Starikova, A. V. Marugin, R. V. Romyantsev, G. K. Fukin, A. N. Yablonskiy, B. A. Andreev, M. N. Bochkarev, *Molecules* 2019, 24, 2376;
- [36] F. Strieth-Kalthoff, F. Glorius, *Chem.*, V. 6, 8, 2020, P. 1888-1903;
- [37] A. Prieto, F. Jaroschik, *Curr. Org. Chem.*, 2022, 26(1);
- [38] J. Großkopf, T. Kratz, T. Rigotti, and T. Bach, *Chem. Rev.*, 2022, 122, 2, 1626–1653;
- [39] Gaussian 16, Revision C.01: 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, D. Williams-Young, 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. Montgomery, Jr., 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 Inc., Wallingford CT, 2019;
- [40] M. J. G. Peach, D. J. Tozer, *J. Phys. Chem. A* 2012, 116, 9783-9789;
- [41] F. Trani, G. Scalmani, G. Zheng, I. Carnimeo, M. J. Frisch, V. Barone, *J. Chem. Theory Comput.* 2011, 7, 3304-3313;
- [42] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* 1989, 90, 1007-1023;

- [43] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* 1992, 96, 6796-6806;
- [44] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 1358-1371;
- [45] K. A. Peterson, D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* 1994, 100, 7410-7415;
- [46] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865-3868;
- [47] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* 2011, 32, 1456-1465.