

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ 4-(4-БЕНЗИЛОКСИФЕНИЛДИАЗЕНИЛ)ФТАЛОНИТРИЛА

А.Е. Погонин, И.Ю. Курочкин, А.Н. Бычкова, Т.В. Тихомирова

Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: pogoninaalexander@mail.ru, ivan.kurochkin.95@bk.ru, anna.bychkova150397@gmail.com, tararjkina@mail.ru

*Азокрасители представляют интерес благодаря своей богатой фотохимии и возможности использования в качестве молекулярных переключателей и молекулярных моторов. Азобензолы на основе фталонитрила могут рассматриваться и как прекурсоры для синтеза перспективных фталоцианинов с расширенным диапазоном светопоглощения. В настоящей работе с использованием теории функционала плотности (функционал B3LYP) оптимизированы геометрии различных изомеров и конформеров 4-(4-бензилоксифенилдиазенил)фталонитрила (BOPhDAPN). Проведенные квантово-химические расчеты с использованием двух наборов базисных функций (6-31++G** и pcseg-2), а также с учетом и без учета дисперсионных взаимодействий по методу Гримме, дают различные результаты в части определения наиболее энергетически выгодного конформера, а также в части возможности образования внутримолекулярных водородных связей в случае изогнутых цис-изомеров. Транс-изомеры с плоским азобензольным мотивом энергетически намного выгоднее цис-структур. Конформеры, отличающиеся различным положением бензильного заместителя относительно азобензольного фрагмента, имеют близкие энергии ($\Delta E \approx 3$ кДж·моль⁻¹). Также в работе проведено описание колебаний BOPhDAPN на основе анализа распределения потенциальной энергии (РПЭ) форм нормальных колебаний по естественным колебательным координатам. Отмечен сложный характер большинства колебаний BOPhDAPN. Положения полос в модельном ИК-спектре (B3LYP-D3/pcseg-2) хорошо согласуются с соответствующими значениями экспериментального спектра BOPhDAPN в твердой фазе. Проведена интерпретация экспериментальных электронных спектров поглощения растворов BOPhDAPN, для чего проведены TDDFT расчеты электронных переходов с использованием континуальной модели растворителя CPCM. Отмечено сходство в строении, ИК спектрах и электронных спектрах поглощения BOPhDAPN и 4-(4-гидроксифенилдиазенил)фталонитрила (HOPhDAPN), в котором вместо терминального бензильного фрагмента располагается один атом водорода. Структурные и спектроскопические данные, полученные в настоящей работе, будут полезны для проведения дальнейших исследований перспективных фталоцианинов.*

Ключевые слова: азокрасители, молекулярное строение, колебательные спектры, электронные спектры поглощения, конформационное многообразие, 4-(4-бензилоксифенилдиазенил)фталонитрил

MOLECULAR STRUCTURE AND SPECTRA OF 4-(4-BENZYLOXYPHENYLDIAZENYL)PHTHALONITRILE

A.E. Pogonin, I.Yu. Kurochkin, A.N. Bychkova, T.V. Tikhomirova

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy av. 7, Ivanovo, Russian Federation, 153000

E-mail: pogoninaalexander@mail.ru, ivan.kurochkin.95@bk.ru, anna.bychkova150397@gmail.com, tararjkina@mail.ru

Azo dyes are attracting wide attention due to their rich photochemistry and potential for use as molecular switches and molecular motors. Azobenzenes based on phthalonitrile are also considered as precursors for the synthesis of promising phthalocyanines with an extended light absorption range. The geometric characteristics of various isomers and conformers of 4-(4-benzyloxyphenyldiazenyl)phthalonitrile (BOPhDAPN) were studied using density functional theory (B3LYP). Calculations were carried out using Grimme dispersion corrections and without them. Calculations gave conflicting results regarding the determination of the most energetically favorable conformer, as well as regarding possibility of the formation of intramolecular hydrogen bonds in cis-isomers. Trans- isomers with planar azobenzene moieties are energetically much more favorable than cis structures. Conformers that differ in positions of the benzyl substituent relative to the azobenzene fragment have similar energies ($\Delta E \approx 3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Assignment of vibrational modes of BOPhDAPN was carried out via potential energy distribution analysis among internal coordinates. The complicated composition of most of the vibrational modes was noted. The positions of the bands in the model IR spectrum (B3LYP-D3/pcseg-2) are in good agreement with the corresponding values for the experimental spectrum. The experimental electronic absorption spectra of BOPhDAPN were interpreted, for which TDDFT calculations of electronic transitions were carried out. Similarities were noted for structural parameters, IR spectra and electronic absorption spectra of BOPhDAPN and 4-(4-hydroxyphenyldiazenyl)phthalonitrile (HOPhDAPN), in which instead of the large benzyl fragment there is hydrogen atom. The structural and spectroscopic data obtained in this work will be useful for further studies of perspective phthalocyanines.

Key words: azo dyes, molecular structure, vibrational spectra, electronic absorption spectra, conformational diversity, 4-(4-benzyloxyphenyldiazenyl)phthalonitrile

Для цитирования:

Погонин А.Е., Курочкин И.Ю., Бычкова А.Н., Тихомирова Т.В. Молекулярное строение и спектры 4-(4-бензилоксифенилдиазенил)фталонитрила. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 2. С. 101–111. DOI: 10.6060/rcj.2024682.14.

For citation:

Pogonin A.E., Kurochkin I.Yu., Bychkova A.N., Tikhomirova T.V. Molecular structure and spectra of 4-(4-benzyloxyphenyldiazenyl)phthalonitrile. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 2. P. 101–111. DOI: 10.6060/rcj.2024682.14.

ВВЕДЕНИЕ

Азокрасители $R_1-N=N-R_2$ привлекают большое внимание не только в качестве известных и популярных красителей [1–3], но и как перспективные составляющие умных материалов и устройств [4–11]. Например, азобензол (АВ) и его производные могут использоваться как фотоактивные фрагменты жидкокристаллических-полимерных систем [12, 13]. Огромные возможности по использованию таких веществ объясняется их богатой фотохимией и возможностью изменения оптических свойств в результате изомеризации, таутомеризации и конформационных переходов [14]. Одной из главных особенностей АВ является возможность обратимой фотоизомеризации, при которой вытянутый транс-изомер (E-) размером $\sim 9 \text{ \AA}$ переходит в скрученный цис-изомер (Z-) с меньшими габаритами $\sim 5 \text{ \AA}$ [15]. Данное свойство позволяет конвертировать энергию света в макроскопическое движение [16], что делает АВ и подобные соедине-

ния перспективными при разработке молекулярных переключателей, молекулярных моторов, устройств с оптической памятью и пр. [16–18].

Поскольку фталонитрилы являются основой молекул фталоцианинов [19–22], азобензолы с двумя циано-группами интересны как прекурсоры для синтеза фталоцианинов с расширенным диапазоном поглощения [23–25] – перспективными материалами при проведении фотодинамической терапии рака [24]. Для таких фталоцианинов характерно высокое конформационное разнообразие, которое в свою очередь обуславливается конформационными свойствами исходных фталонитрилов [22,26].

Целью настоящей работы является исследование молекулярной структуры и конформационного состава 4-(4-бензилоксифенилдиазенил)фталонитрила (BOPhDAPN, $C_{21}N_4H_{14}O$, $2NC-Ph-N=N-Ph-O-Benz$, рис. 1), получение экспериментальных ИК-спектров и электронных спектров поглощения, а также их интерпретация с использованием резуль-

татов квантово-химических расчетов. Стоит отметить, что большинство квантово-химических расчетов ведется для изолированных молекул. Моделируемые в таких случаях колебательные спектры находятся в неплохом согласии с соответствующими экспериментальными спектрами, зарегистрированными для образцов в твёрдом состоянии [27–31].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Квантово-химические расчеты выполнены в рамках метода теории функционала плотности (DFT) с использованием программы Gaussian 09 [32]. Предварительные расчеты оптимизации геометрии проводились с использованием функционала B3LYP [33,34] и набора базисных функций 6-31++G** [35–38]. Итоговые расчеты оптимизации геометрии и гармонических частот колебаний проводились с использованием B3LYP функционала с учётом дисперсионных поправок Grimme D3 [39] и набора базисных функций pcseg-2 [40]. Для расчетов по методу нестационарной теории функционала плотности (TDDFT) с использованием континуальной модели растворителя CPCM [41] (растворитель – дихлорметан (ДХМ)) применялся функционал CAM-B3LYP [42], причем дополнительная оптимизация геометрического строения не проводилась, а использовались результаты расчетов B3LYP-D3/pcseg-2.

Анализ электронной плотности в рамках квантовой теории атомов в молекулах QTAIM [43] проводился с использованием программы AIMAll [44]. Рассматривались следующие показатели: величины зарядов (q) на атомах; индексы делокализации электронной плотности (DI) между атомами, которые можно интерпретировать как значения порядков связей [45,46]; топологии функции электронной плотности $\rho(r)$, значения $\rho(r)$ и лапласиана $\nabla^2\rho(r)$ для оценки наличия/отсутствия водородных связей в системе. Необходимым условием образования водородной связи, в терминологии QTAIM анализа, является наличие критической точки (-3;1), при этом величины $\rho(r)$ и $\nabla^2\rho(r)$ должны лежать в диапазонах 0,002–0,035 а.е. и 0,024 до 0,139 а.е., соответственно [47].

Моделирование теоретических ИК-спектров проводилось с использованием функции Лоренца (полуширина 15 см^{-1}) на основе результатов квантово-химических расчетов. Описание колебательных мод выполнено на основе анализа распределения потенциальной энергии (РПЭ) форм нормальных колебаний по естественным колебательным координатам, выполненного с использованием

программы VibModule [48], а также на основе визуализации колебаний с помощью программы Chemcraft [49]. При описании колебаний учитывались работы, посвященные аналогичным соединениям [50–56].

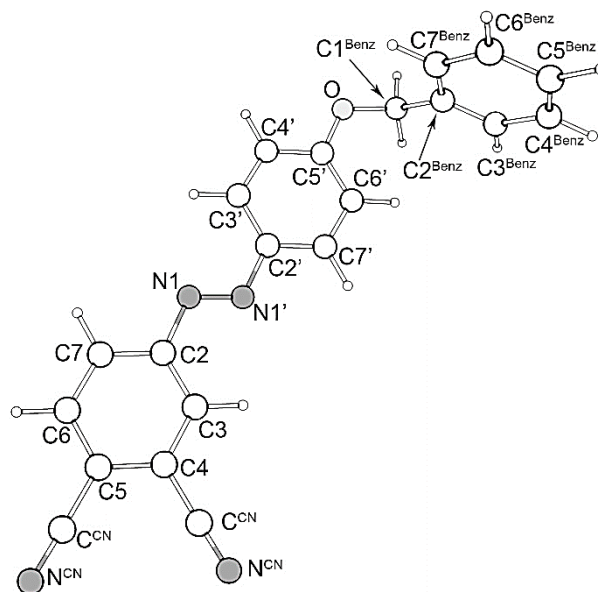


Рис. 1. Молекулярная структура и нумерация атомов молекулы BOPhDAPN

Синтез BOPhDAPN проведен с помощью методики, описанной в работе [23]. ИК спектры BOPhDAPN регистрировали на приборе Shimadzu IRAffinity-1S с использованием QATR-S приставки однократно нарушенного полного внутреннего отражения в области 400 – 4000 см^{-1} . Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали в спектральном диапазоне 300-1000 нм на спектрофотометре Unico 2800.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Молекулярное строение

Согласно B3LYP-D3/pcseg-2 расчетам транс-изомеры BOPhDAPN, характеризующиеся плоским азобензольным мотивом, являются энергетически более выгодными по сравнению с изогнутыми цис-структурами на ~ 55 кДж·моль $^{-1}$ (рис. 2-3). Похожие различия в величинах энергии E- и Z- изомеров наблюдаются для АВ, а также молекулы 4-(4-гидроксифенилдиазенил)фталонитрила (HOPhDAPN) [57], в котором вместо терминального бензильного фрагмента находится один атом водорода. При этом соответствующие межъядерные расстояния в BOPhDAPN незначительно отличаются от аналогичных в HOPhDAPN [57] (табл. 1). Наличие трех объемных фрагментов, способных вращаться вокруг связей C-C и C-O, приводит к тому, что цис-

структуры BOPhDAPN могут формировать кольцеобразную структуру (например, *zd*, рис. 3) за счет образования слабой внутримолекулярной водородной связи $N4^{CN} \cdots N4^{Benz}$ ($\rho(r)=0,006$ а.е., $\nabla^2\rho(r)=0,023$ а.е.), что понижает энергию такой системы на ~ 10 кДж/моль (B3LYP-D3/pcseg-2). Согласно AIM анализу, между атомами $N5^{CN}$ и $N5^{Benz}$ в структуре *zd* также находится критическая точка (-3;1), однако значения $\rho(r)$ и $\nabla^2\rho(r)$ низки – 0.003 и 0,013 а.е., соответственно. Необходимо отметить, что в структурах *zd* и *zh* (рис. 3), оптимизированных с помощью B3LYP/6-31++G** расчетов без использования дисперсионных поправок Гримме, данные внутримолекулярные водородные связи не обнаруживаются.

Плоское строение азобензольного фрагмента в BOPhDAPN, HOPhDAPN и АВ поддерживается наличием обширной делокализованной π -системы, охватывающей фенильные кольца и азомостик [56,58]. Причем взаимодействие азомостика $-N=N-$ с фрагментом $-Ph-O-Benz$ сильнее, чем соответствующее взаимодействие с участием фрагмента $-Ph-2CN$, что в том числе подтверждается значениями индексов делокализации электронной плотности в рамках теории AIM (табл. 1). В молекуле BOPhDAPN длина связи $N1'-C2'$ короче $N1-C2$ на 0,015 Å. Переход от E- к Z-изомеру приводит к ослаблению взаимодействия атомов азота с фенильными группами по π -системе и существенным изменениям межъядерных расстояний в азо-мостике [56]. В случае BOPhDAPN при переходе $b \rightarrow zb$ межъядерное расстояние $r_c(N1-N'1)$ уменьшается на 0,011 Å, величины длины связей $N1-C2$ и $N1'-C2'$ выравниваются, увеличиваясь на 0,010 Å и 0,022 Å, соответственно.

В случае АВ [55] и HOPhDAPN [57] потенциалы вдоль торсионных координат, описывающих вращение фенильных групп, являются довольно мягкими. Согласно B3LYP-D3/pcseg-2 расчетам, барьеры вращения фрагментов $-Ph-2CN$ и

$-Ph-O-Benz$ вокруг связей N-C в молекуле BOPhDAPN составляют 20 и 39 кДж·моль⁻¹, соответственно, что совпадает с аналогичными значениями для HOPhDAPN [57]. Энергетическая разница между конформерами, отличающимися расположением нитрильных групп по отношению к азогруппе (цисоидное расположение – модели *a-d*, трансоидное – *e-h*), не превышает 0,3 кДж/моль (рис. 2).

Для BOPhDAPN характерно проявление конформационного многообразия, связанного и с различным расположением группы $-O-Benz$. Конформеры *a-d* соответствуют минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), а энергетическая разница между ними не превышает 5 кДж·моль⁻¹. Расчеты с использованием различных наборов базисных функций дают отличные друг от друга представления о глобальном минимуме на ППЭ для BOPhDAPN. Согласно расчетам B3LYP/6-31++G** минимальной энергии соответствует модель *a* с расположением связи $C1^{Benz}-C2^{Benz}$ в плоскости азобензольного фрагмента, тогда как структура *b* с $\chi_c(C5'-O-C1^{Benz}-C2^{Benz})=-73^\circ$ выше по энергии на 3 кДж·моль⁻¹ (Рис. 1). Согласно B3LYP-D3/pcseg-2 расчетам, строение *b* энергетически более предпочтительно по сравнению с моделью *a*.

Согласно DLPNO-CCSD(T0) [59-62] /cc-pVTZ-расчетам энергии структур *a* и *b*, оптимизированных на уровне теории B3LYP-D3/pcseg-2, конформер *b* имеет более низкую энергию по сравнению с первым, разность энергий между ними составляет 3 кДж·моль⁻¹. DLPNO-CCSD(T0) (TightPNO) расчеты выполнены при использовании программы ORCA [63]. Вращение фенила бензильного фрагмента вокруг связи $C1^{Benz}-C2^{Benz}$ имеет низкие барьеры – 2 и 10 кДж·моль⁻¹ (согласно расчетам B3LYP-D3/pcseg-2 в случае рассмотрения соответствующих вращений в структурах *a* и *b*).

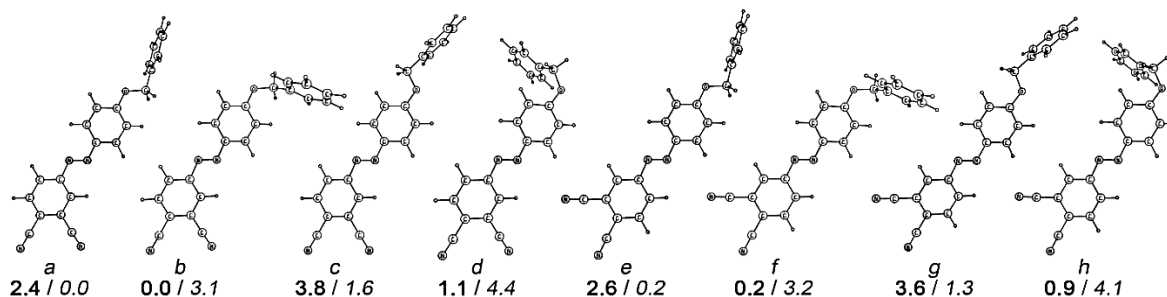


Рис. 2. Модели конформеров E-BOPhDAPN. **Жирным (курсивным) шрифтом** указаны соответствующие относительные энергии (кДж·моль⁻¹), полученные с использованием расчетов B3LYP-D3/pcseg-2 (B3LYP/6-31++G**)

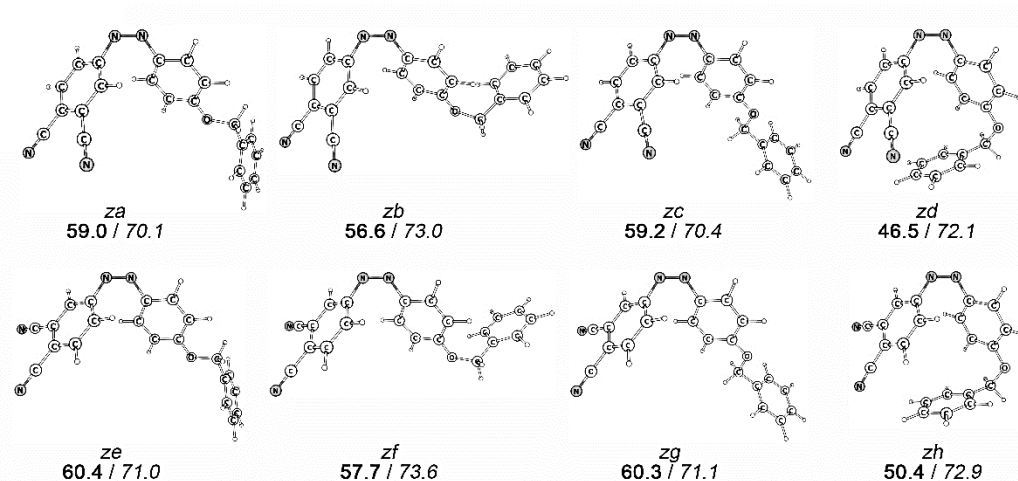


Рис. 3. Модели конформеров Z-BOPhDAPN. **Жирным (курсивным)** шрифтом указаны соответствующие относительные энергии (кДж·моль⁻¹), полученные с использованием расчетов **V3LYP-D3/pcseg-2** (V3LYP/6-31++G**)

Таблица 1

Межъядерные расстояния (Å) и индексы делокализации (DI) в молекулах BOPhDAPN, HOPhDAPN и AB согласно расчетам V3LYP-D3/pcseg-2

	BOPhDAPN		HOPhDAPN [57]	AB
	<i>a</i>	<i>b</i>		
$r_e(\text{N1-N1}')$, Å	1,253	1,253	1,252	1,248
$r_e(\text{N1-C2})$, Å	1,413	1,413	1,414	1,416
$r_e(\text{N1'-C2}')$, Å	1,398	1,398	1,400	1,416
$r_e(\text{C5'-O})$, Å	1,349	1,353	1,356	-
$r_e(\text{O-C1}^{\text{Benz}})$, Å	1,439	1,430	-	-
$r_e(\text{C1}^{\text{Benz}}\text{-C2}^{\text{Benz}})$, Å	1,500	1,511	-	-
$r_e(\text{C-C})$ ср, Å	1,396	1,396	1,396	1,392
$r_e(\text{C'-C}')$ ср, Å	1,395	1,394	1,393	1,392
$r_e(\text{C4'-C5}')$, Å	1,407	1,406	1,401	1,396
$r_e(\text{C5'-C6}')$, Å	1,398	1,397	1,395	1,390
$r_e(\text{C3'-C4}')$, Å	1,373	1,374	1,377	1,384
$r_e(\text{C6'-C7}')$, Å	1,387	1,386	1,384	1,389
$r_e(\text{C2'-C3}')$, Å	1,408	1,407	1,406	1,401
$r_e(\text{C2'-C7}')$, Å	1,395	1,396	1,397	1,395
DI(N1-N1')	1,85	1,85	1,86	1,89
DI(N1-C2)	1,06	1,06	1,06	1,05
DI(N1'-C2')	1,08	1,08	1,08	1,05

Колебательные спектры

Теоретические значения частот, интенсивностей и приближенное описание всех 114 колебаний BOPhDAPN в терминах внутренних колебательных координат приведены в табл. 2, S1. Большинство наблюдаемых полос в ИК спектре (рис. 4, S1, табл. 2) могут быть отнесены к отдельным колебательным переходам, однако РПЭ большинства нормальных колебаний по внутренним координатам в молекуле BOPhDAPN, так же как и в HOPhDAPN [56] и Ab [55, 56], имеет сложный ха-

рактер. Таким образом, многие колебания распространяются на крупные фрагменты молекулы или же на всю молекулу в целом. В связи с отмеченным выше сходством в строении молекул HOPhDAPN и BOPhDAPN, частоты колебаний в данных объектах близки друг к другу. Подробное сравнение соответствующих колебаний в HOPhDAPN и BOPhDAPN приведено в табл. S1 (<http://rcj-isuct.ru/article/view/6155/3539>).

Необходимо отметить, что ИК спектры, смоделированные на основе расчетов V3LYP-D3/pcseg-2 для моделей *a* и *b*, имеют ряд отличий

(рис. 4). Во-первых, это разное количество интенсивных полос в области 1250-1300 cm^{-1} : в спектре конформера *a* присутствует одна полоса 1279 cm^{-1} , в спектре *b* – две полосы 1258 и 1296 cm^{-1} . Это объясняется тем, что частоты и интенсивности колебаний ω_{75} и ω_{77} изменяются при переходе *b*→*a*. Колебание ω_{75} для обоих конформеров отнесено к растяжению связей C-O. Колебание $\omega_{77}=1252 \text{ cm}^{-1}$, характеризующееся низкой интенсивностью в спектре конформера *a*, представлено внеплоскостным деформационным движением атомов водорода, связанных с C1^{Benz} , и деформацией бензильного фрагмента. В случае конформера *b* заметный вклад в аналогичное колебание $\omega_{77}=1296 \text{ cm}^{-1}$ вносят координаты, описывающие растяжение связей C-O и связей C-C в фенильном фрагменте Ph'. Заметное изменение частоты отмечено и для колебания ω_{63} с существенным вкладом $\nu(\text{C-O})$, что приводит к смещению полосы в теоретическом ИК-спектре в области 1030 cm^{-1} на 30 cm^{-1} . Кроме того, разное расположение бензильной группы в структурах *b* и *a* отражается в изменении интенсивностей деформационных ножничного ω_{88} и веерного ω_{84} колеба-

ний метиленовой группы, что приводит к появлению полос 1415 и 1518 cm^{-1} в смоделированном ИК-спектре для конформера *a*. В то же время стоит отметить две области 900-960 и 1300-1370 cm^{-1} , в которых модельный спектр для конформера *b* хорошо согласуется с экспериментом: в экспериментальном спектре имеются слабые полосы 903 и 1314 cm^{-1} , которые могут быть отнесены к пикам 931 и 1357 cm^{-1} в теоретическом спектре *b*, отсутствующим в спектре конформера *a*. Анализируя отмеченные отличия и проводя сопоставление положений максимумов полос в экспериментально зарегистрированном и модельном спектрах, можно заключить, что теоретический спектр конформера *a* находится в лучшем согласии с экспериментальным (рис. 4, S1) по сравнению с аналогичным для структуры *b*. Это в том числе подтверждается при сравнении значений остаточной суммы квадратов и скорректированного R^2 для корреляционных зависимостей $\nu_{\text{эксп}}=k\omega_{\text{теор}}$ между полосами модельных (для структур *a* и *b*) и экспериментального спектров BOPhDAPN (рис. S1, <http://rcj-isuct.ru/article/view/6155/3539>).

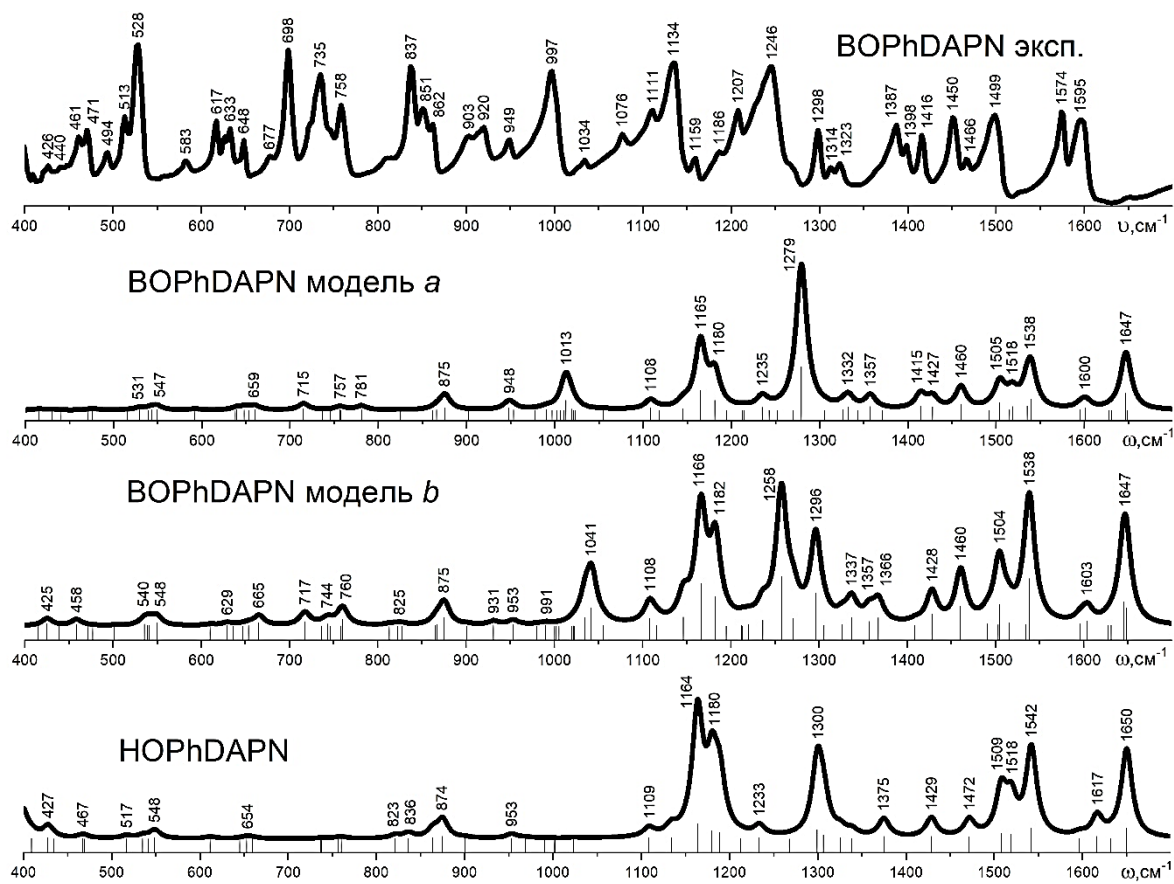


Рис. 4. Экспериментальный и теоретические (B3LYP-D3/pcseg-2) ИК-спектры BOPhDAPN в области 400-1700 cm^{-1} в сравнении с аналогичным теоретическим спектром для NOPhDAPN

Таблица 2

Отнесение основных^a полос в экспериментальном ИК-спектре к определенным типам колебаний для BOPhDAPN

I ^b	ω_i (теор) ^b	I _{IR i} ^c	Описание ^d	ν (эксп)
31	529,2	14,3	$\delta(\text{C4-CN}^{(4)}); \delta(\text{C-C-O}); \pi(\text{Ph}^{\text{Benz}}); \delta(\text{C-C-C});$	528
32	549,4	23,7	$\pi(\text{C4,5-CN}^{(4,5)});$	
39	715,0	40,7	$\tau(\text{Ph}^{\text{Benz}}); \pi(\text{C-H})^{\text{Benz}};$	698
41	756,5	20,6	$\pi(\text{C-H})^{\text{Benz}}; \delta(\text{C-C-C});$	735
44	781,0	26,5	$\pi(\text{C-H})^{\text{Benz}}; \pi(\text{Ph}^{\text{Benz}}); \nu(\text{C-C});$	758
45	875,8	40,3	$\nu(\text{C-C}); \delta(\text{C-C-C}); \delta(\text{C-C-O}); \delta(\text{C-O-C}); \pi(\text{C-H})^{\text{Benz}};$	837
49	866,2	15,3	$\pi(\text{C-H}); \pi(\text{C4'-H4'}); \pi(\text{C3'-H3'}); \pi(\text{C6'-H6'}); \pi(\text{C7'-H7'});$	
50	875,1	55,1	$\pi(\text{C-H}); \pi(\text{C6-H6}); \pi(\text{C7-H7});$	
59	1018,9	29,8	$\pi(\text{C-H})^{\text{Benz}}; \pi(\text{C5}^{\text{Benz}}\text{-H5}^{\text{Benz}}); \pi(\text{C6}^{\text{Benz}}\text{-H6}^{\text{Benz}}); \pi(\text{C4}^{\text{Benz}}\text{-H4}^{\text{Benz}});$	997
63	1012,6	209,5	$\nu(\text{O-C1}^{\text{Benz}}); \pi(\text{C-H})^{\text{Benz}};$	
68	1164,8	409,5	$\nu(\text{N-C}); \nu(\text{N1'-C2'}); \nu(\text{N1-C2}); \delta(\text{C-H}); \delta(\text{C7'-H7'}); \nu(\text{C-C});$	1134
75	1279,4	893,3	$\nu(\text{O-C}); \nu(\text{O-C5'}); \pi(\text{C1}^{\text{Benz}}\text{-H}); \delta(\text{C-H}); \nu(\text{C-C});$	1246
81	1332,4	73,8	$\delta(\text{C-H}); \delta(\text{C7'-H7'}); \delta(\text{C6'-H6'}); \delta(\text{C3'-H3'}); \delta(\text{C4'-H4'}); \nu(\text{C-C});$	1298
84	1414,3	91,5	$\pi(\text{C1}^{\text{Benz}}\text{-H});$	1387
86	1460,1	136,0	$\nu(\text{C-C}); \nu(\text{C6'-C7'}); \nu(\text{C3'-C4'}); \delta(\text{C-H}); \delta(\text{C6'-H6'}); \delta(\text{C7'-H7'}); \nu(\text{N1-N1'});$	1416
89	1504,1	154,9	$\nu(\text{N1-N1'}); \nu(\text{C-C}); \delta(\text{C-H}); \delta(\text{C3-H3});$	1450
91	1535,0	92,9	$\delta(\text{C-H})^{\text{Benz, Ph'}}; \delta(\text{C6}^{\text{Benz}}\text{-H6}^{\text{Benz}}); \delta(\text{C4}^{\text{Benz}}\text{-H4}^{\text{Benz}}); \nu(\text{C-C});$	1499
92	1539,5	234,3	$\delta(\text{C-H}); \nu(\text{C-C}); \nu(\text{N1-N1'});$	
93	1595,6	22,4	$\nu(\text{C-C}); \nu(\text{C2-C7}); \nu(\text{C5-C6}); \nu(\text{C2-C3}); \nu(\text{C4-C5}); \delta(\text{C-H});$	1574
94	1601,4	52,3	$\nu(\text{C-C}); \nu(\text{C5'-C6'}); \nu(\text{C2'-C3'}); \nu(\text{C2'-C7'}); \delta(\text{C-H});$	
97	1647,0	353,4	$\nu(\text{C-C}); \nu(\text{C3'-C4'}); \nu(\text{C6'-C7'}); \nu(\text{C2'-C7'}); \delta(\text{C-H})^{\text{Ph}};$	1595
99	2334,5	47,2	$\nu(\text{N-C}); \nu(\text{N5-C}^{\text{CN}(5)}); \nu(\text{C5-C}^{\text{CN}(5)});$	2228
100	2341,2	9,9	$\nu(\text{N-C}); \nu(\text{N4-C}^{\text{CN}(4)}); \nu(\text{C4-C}^{\text{CN}(4)});$	

^a приближенное описание всех 114 колебаний BOPhDAPN (конформеры *a* и *b*) в сравнении с описанием колебаний NOPhDAPN [56] приведено в табл. S1;

^b номер колебательной моды;

^c рассчитанные (B3LYP-D3/pcseg-2) величины частот (ω_i , см⁻¹);

^d рассчитанные (B3LYP-D3/pcseg-2) величины интенсивностей в ИК-спектрах (км·моль⁻¹);

^e приближенное описание колебательной моды в терминах внутренних колебательных координат составлено на основе РПЭ. Первой указана координата с наибольшим вкладом. Координаты с вкладом, не превышающим ~10%, не указаны. Обозначение «Координата-1: Координата-2, Координата-3»; означает, что смещение по координате-2 и координате-3 является частью общего смещения по координате-1. Используются следующие обозначения для колебательных координат: $\nu(\text{X-Y})$ - растяжение связи X-Y; δ - изгиб с сохранением плоскости фрагмента, указанного в скобках; π - изгиб фрагмента, указанного в скобках, вне плоскости; τ - торсионное колебание. Используются следующие обозначения для фрагментов: Ph - фенильный фрагмент, замещенный двумя циано-группами; Benz - бензильная группа; Ph' - фенильный фрагмент, замещенный -O-Benz группой; Ph^{Benz} - фенильный фрагмент, являющийся частью бензильной группы. Описание представлено для конформера *a*. Используется нумерация атомов, указанная на рис. 1.

Электронные переходы

Согласно TDDFT расчетам, для исходного АВ первый переход $n \rightarrow \pi^*$ ($\lambda=456$ нм) с участием неподеленных электронных пар атомов азота запрещен по симметрии и поэтому имеет силу осциллятора, равную нулю (рис. 5, табл. S2, <http://rcj-isuct.ru/article/view/6155/3539>). Электронный переход $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\lambda=322$ нм, рис. 5) характеризуется высокой интенсивностью поглощения. Неэквивалентное замещение атомов водорода двух фенильных колец на электроноакцепторные (-CN) и электронодонорные (-OH, -O-Benz) группы, приводит к понижению энергии нижней свободной МО (НСМО). Верхняя занятая МО (ВЗМО) при этом

изменяет свою энергию незначительно. Это приводит к батохромному смещению интенсивной полосы в электронных спектрах поглощения NOPhDAPN и BOPhDAPN (рис. 6). Если в случае симметричного АВ вклады орбиталей двух фенильных колец в ВЗМО и НСМО одинаковы, то для NOPhDAPN и BOPhDAPN несколько больший вклад в ВЗМО вносят орбитали фенильного фрагмента с электронодонорными заместителями, а в НСМО больший вклад у фенильного кольца с электроноакцепторными -CN группами. Стоит отметить, что состав и форма соответствующих граничных МО у NOPhDAPN и BOPhDAPN одинаковы,

что также приводит к практически идентичным спектрам поглощения (табл. S3, <http://rcj-isuct.ru/article/view/6155/3539>). Теоретические ЭСП BOPhDAPN для конформеров *a* и *b* являются практически идентичными. Смоделированные на основе TDDFT рас-

четов спектры находятся в хорошем согласии с экспериментально зарегистрированными ЭСП. Анализируя экспериментальные ЭСП (рис. 7) можно отметить, что природа растворителя слабо влияет на длину волны максимумов поглощения, которая получилась в диапазоне от 373 до 379 нм.

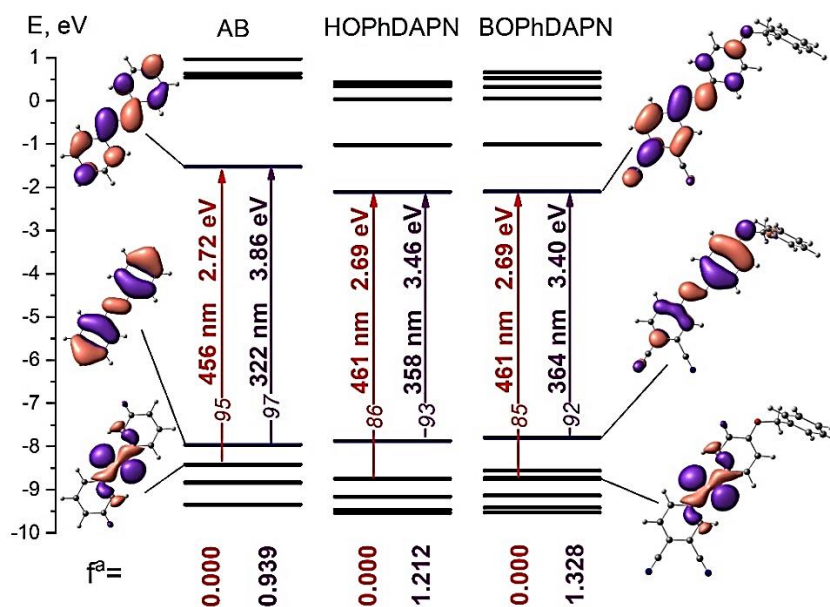


Рис. 5. Диаграммы энергий некоторых МО, состав МО и визуальное представление первых двух переходов (нм, эВ) для AB, HOPhDAPN и BOPhDAPN на основе результатов расчетов CAM-B3LYP-D3/pcseg-2 // B3LYP-D3/pcseg-2. Вклады (%) соответствующих электронных конфигураций в волновую функцию рассматриваемого электронного состояния выделены курсивом. f^a – силы осциллятора соответствующих переходов

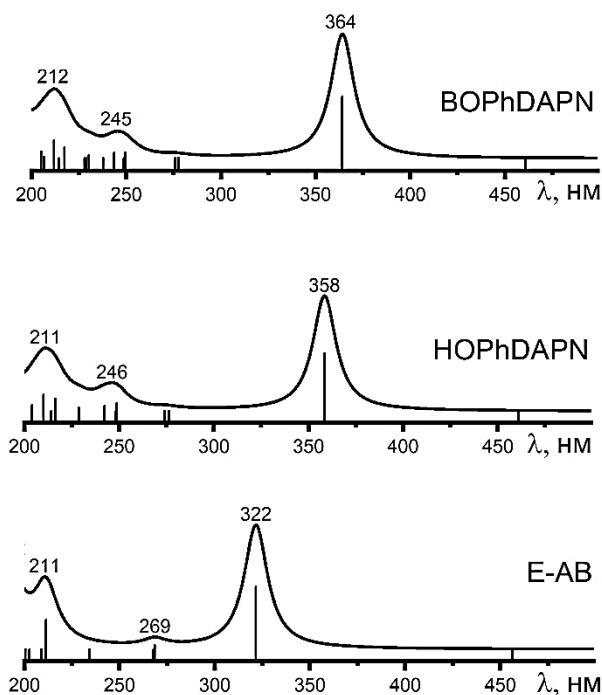


Рис. 6. Рассчитанные ЭСП соединений BOPhDAPN, HOPhDAPN и AB

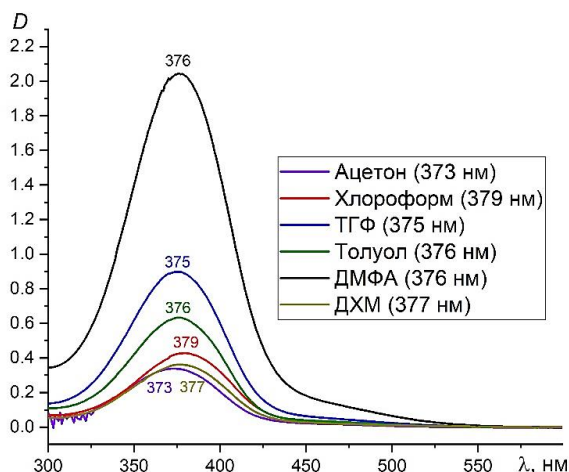


Рис. 7. ЭСП растворов BOPhDAPN в ацетоне, хлороформе, тетрагидрофуране (ТГФ), толуоле, N,N-Диметилформамиде (ДМФА), ДХМ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены изомерия и конформационное многообразие BOPhDAPN. Зарегистрированы и интерпретированы ИК-спектр и ЭСП BOPhDAPN. Большинство наблюдаемых полос в ИК спектре отнесены к отдельным колебательным переходам. При сравнении экспериментального и теоретических ИК-спектров BOPhDAPN получены масштабирующие коэффициенты $\sim 0,96$. Проведено сравнение структурных параметров и спектроскопических характеристик для BOPhDAPN и его структурных предшественников – BOPhDAPN и АВ.

ЭЛЕКТРОННОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

В файле электронного приложения приведены:

Табл. S1 <http://rcj-isuct.ru/article/view/6155/3539>. Рассчитанные значения частот, интенсивностей и приближенное описание колебаний для BOPhDAPN и HOPhDAPN.

Табл. S2 <http://rcj-isuct.ru/article/view/6155/3539>. Рассчитанные значения длин волн и сил осцилляторов, соответствующие энергиям переходов из основного состояния в возбужденные состояния для молекул АВ, HOPhDAPN, BOPhDAPN согласно TDDFT расчетам.

Табл. S3 <http://rcj-isuct.ru/article/view/6155/3539>. Изображение некоторых граничных МО АВ, HOPhDAPN, BOPhDAPN.

Рис. S1 <http://rcj-isuct.ru/article/view/6155/3539>. Корреляционные зависимости между положениями максимумов полос в экспериментальном и теоретических спектрах BOPhDAPN.

Кроме того, в электронном приложении приведены оптимизированные структуры, полученные в квантово-химических расчетах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00314.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Chudgar, R.J. *Azo Dyes*. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; John Wiley & Sons, Ltd, 2000 ISBN 9780471238966.
2. Ali, Y.; Hamid, A.S.; Rashid, U. *Biomedical Applications of Aromatic Azo Compounds*. Mini-Reviews Med. Chem. 2018, 18, 1548–1558.
3. Bafana, A.; Devi, S.S.; Chakrabarti, T. *Azo dyes: past, present and the future*. Environ. Rev. 2011, 19, 350–371, doi: 10.1139/a11-018.
4. Fedele, C.; Ruoko, T.-P.; Kuntze, K.; Virkki, M.; Priimagi, A. *New tricks and emerging applications from contemporary azobenzene research*. Photochem. Photobiol. Sci. 2022, 21, 1719–1734, doi: 10.1007/s43630-022-00262-8.
5. Giles, L.W.; Faul, C.F.J.; Tabor, R.F. *Azobenzene isomerization in condensed matter: lessons for the design of efficient light-responsive soft-matter systems*. Mater. Adv. 2021, 2, 4152–4164, doi: 10.1039/D1MA00340B.
6. Purkait, M.K.; Sinha, M.K.; Mondal, P.; Singh, R. Chapter 4 - Photoresponsive Membranes. In Stimuli Responsive Polymeric Membranes; Purkait, M.K., Sinha, M.K., Mondal, P., Singh, R., Eds.; Interface Science and Technology; Elsevier, 2018; V. 25, P. 115–144.
7. Natansohn, A.; Rochon, P. *Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers*. Chem. Rev. 2002, 102, 4139–4176, doi: 10.1021/cr970155y.
8. Manickasundaram, S.; Kannan, P.; Hassan, Q.M.A.; Palanisamy, P.K. *Azo dye based poly(alkyloxymethacrylate)s and their spacer effect on optical data storage*. J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2008, 19, 1045–1053, DOI: 10.1007/s10854-007-9450-y.

9. Beharry, A.A.; Woolley, G.A. Azobenzene photoswitches for biomolecules. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 4422–4437, doi: 10.1039/C1CS15023E.
10. Mohr, G.J.; Müller, H.; Bussemer, B.; Stark, A.; Carofiglio, T.; Trupp, S.; Heuermann, R.; Henkel, T.; Escudero, D.; González, L. Design of acidochromic dyes for facile preparation of pH sensor layers. *Anal. Bioanal. Chem.* 2008, 392, 1411–1418, doi: 10.1007/s00216-008-2428-7.
11. Shikhaliyev, N.Q.; Kuznetsov, M.L.; Maharramov, A.M.; Gurbanov, A. V.; Ahmadova, N.E.; Nenajdenko, V.G.; Mahmudov, K.T.; Pombeiro, A.J.L. Noncovalent interactions in the design of bis-azo dyes. *CrystEngComm* 2019, 21, 5032–5038, doi: 10.1039/C9CE00956F.
12. Shibaev, V.P.; Bobrovsky, A.Y. Liquid crystalline polymers: development trends and photocontrollable materials. *Russ. Chem. Rev.* 2017, 86, 1024, doi: 10.1070/RCR4747.
13. Venediktov, V.Y.; Nevskaya, G.E.; Tomilin, M.G. Liquid crystals in dynamic holography (review). *Opt. Spectrosc.* 2011, 111, 113–133, doi: 10.1134/S0030400X11070216.
14. Lee, H.Y.; Song, X.; Park, H.; Baik, M.-H.; Lee, D. Torsionally Responsive C3-Symmetric Azo Dyes: Azo-Hydrazone Tautomerism, Conformational Switching, and Application for Chemical Sensing. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 12133–12144, doi: 10.1021/ja105121z.
15. Benedini, L.A.; Sequeira, M.A.; Fanani, M.L.; Maggio, B.; Dodero, V.I. Development of a Nonionic Azobenzene Amphiphile for Remote Photocontrol of a Model Biomembrane. *J. Phys. Chem. B* 2016, 120, 4053–4063, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b00303.
16. Mikheev, Y.A.; Guseva, L.N.; Ershov, Y.A. Origin of the coloration and structure of azobenzene chromogen. *Russ. J. Phys. Chem. A* 2015, 89, 2036–2050, doi: 10.1134/S0036024415110138.
17. Jacquemin, D.; Preat, J.; Perpète, E.A.; Vercauteren, D.P.; André, J.-M.; Ciofini, I.; Adamo, C. Absorption spectra of azobenzenes simulated with time-dependent density functional theory. *Int. J. Quantum Chem.* 2011, 111, 4224–4240, doi: https://doi.org/10.1002/qua.22910.
18. Zapata, F.; Fernández-González, M.Á.; Rivero, D.; Álvarez, Á.; Marazzi, M.; Frutos, L.M. Toward an Optomechanical Control of Photoswitches by Tuning Their Spectroscopical Properties: Structural and Dynamical Insights into Azobenzene. *J. Chem. Theory Comput.* 2014, 10, 312–323, doi: 10.1021/ct4007629.
19. Вaшурин А.С., Бобров А.В., Ботнаръ А.А., Бычкова А.Н., Горнухина О.В., Гречин О.В., Ерзунов Д.А., Кованова М.А., Ксенофонтова К.В., Кузнецов В.В., Лефедова О.В., Латыпова А.Р., Литова Н.А., Марфин Ю.С., Пуховская С.Г., Тарасюк И.А., Тихомирова Т.В., Румянцев Е.В., Усольцев С.Д., Филиппов Д.В. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 76–97. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6840j. Vashurin A.S., Bobrov A.V., Botnar A.A., Bychkova A.N., Gornukhina O.V., Grechin O.V., Erzunov D.A., Kovanova M.A., Ksenofontova K.V., Kuznetsov V.V., Lefedova O.V., Latypova A.R., Litova N.A., Marfin Yu.S., Pukhovskaya S.G., Tarasyuk I.A., Tikhomirova T.V., Rumyantsev E.V., Usoltsev S.D., Filippov D.V. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 76–97. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607. 6840j.
20. Данилова Е.А., Галанин Н.Е., Исляйкин М.К., Майзлиш В.Е., Березина Г.Р., Румянцева Т.А., Суворова Ю.В., Знойко С.А., Кустова Т.В. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 111–119. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6826j. Danilova E.A., Galanin N.E., Islyaikin M.K., Maizlish V.E., Berezina G.R., Rumyantseva T.A., Suvorova Yu.V., Znoiko S.A., Kustova T.V. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 111–119. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607. 6826j.
21. Малясова А.С.; Кострова Е. *Рос. хим. ж.* 2022. Т. 66. С. 77–81, doi:10.6060/rcj.2022664.11. Malyasova, A.S.; Kostrova, E. *Ros. Khim. Zh.* 2022, 66, 77–81.
22. Tverdova, N. V.; Giricheva, N.I.; Maizlish, V.E.; Galanin, N.E.; Girichev, G. V. From conformational properties of 4-(4-Tritylphenoxy)phthalonitrile precursor to conformational properties of substituted phthalocyanines. *Macrocyclic Chem.* 2022, 15, 40–43, doi: 10.6060/mhc214086g.
23. Tikhomirova, T. V.; Gruzdeva, O.M.; Shaposhnikov, G.P. Synthesis and properties of 4-[(E)-(4'-R-phenyl)diazenyl]phthalonitriles and cobalt phthalocyanines obtained therefrom. *Russ. J. Gen. Chem.* 2015, 85, 2778–2785, doi: 10.1134/S1070363215120208.
24. Tikhomirova, T. V.; Znoiko, S.A.; Shaposhnikov, G.P. Synthesis and Properties of Metal Phthalocyanines Containing Azo Chromophores. *Russ. J. Gen. Chem.* 2018, 88, 1164–1171, doi: 10.1134/S1070363218060191.
25. Han, M.; Zhang, X.; Zhang, X.; Liao, C.; Zhu, B.; Li, Q. Azo-coupled zinc phthalocyanines: Towards broad absorption and application in dye-sensitized solar cells. *Polyhedron* 2015, 85, 864–873, doi:https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.10.026.
26. Tverdova, N. V.; Giricheva, N.I.; Maizlish, V.E.; Galanin, N.E.; Girichev, G. V. Molecular Structure, Vibrational Spectrum and Conformational Properties of 4-(4-Tritylphenoxy)phthalonitrile-Precursor for Synthesis of Phthalocyanines with Bulky Substituent. *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, doi: 10.3390/ijms232213922.
27. Kurochkin, I.Y.; Olshevskaya, V.A.; Zaitsev, A. V.; Giricheva, N.I.; Girichev, G. V. Vibrational Spectra of 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (H2TPP) and Platinum(II) 5,10,15,20-Tetra(phenyl)pentafluorophenylporphyrins (PtTPP and PtTF5PP). *Macrocyclic Chem.* 2021, 14, 334–341, doi: 10.6060/mhc224109g.
28. Sliznev, V. V.; Pogonin, A.E.; Ischenko, A.A.; Girichev, G. V. Vibrational Spectra of Cobalt (II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II) Etioporphyrins-II, MN4C32H36. *Macrocyclic Chem.* 2014, 7, 60–72, doi: 10.6060/mhc131058g.
29. Zavalishin, M.N.; Gamov, G.A.; Pimenov, O.A.; Pogonin, A.E.; Aleksandriiskii, V. V.; Usoltsev, S.D.; Marfin, Y.S. Pyridoxal 5'-phosphate 2-methyl-3-furoylhydrazone as a selective sensor for Zn²⁺ ions in water and drug samples. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2022, 432, 114112, doi: https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114112.
30. Pogonin, A.E.; Postnikova, D.A.; Shagurin, A.Y.; Belov, D. V.; Usoltsev, S.D.; Marfin, Y.S. Assignment of the vibrations of unsubstituted BODIPY and aza-BODIPY. *Macrocyclic Chem.* 2021, 14, 240–248, doi: 10.6060/mhc213973p.
31. Shagalov, E.V.; Pogonin, A.E.; Kiselev, A.N.; Syrбу, S.A.; Maizlish, V.E. New dinitrile: synthesis, structure, and spectra. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2023, 66, 22–32, doi: 10.6060/ivkkt.20236608.6809.
32. Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; et al. Gaussian 09, Revision D.01. 2009.
33. Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648–5652, doi: 10.1063/1.464913.
34. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785, doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.

35. Ditchfield, R.; Hehre, W.J.; Pople, J.A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* 1971, 54, 724–728, doi: 10.1063/1.1677490.
36. Hehre, W.J.; Ditchfield, K.; Pople, J.A. Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.* 1972, 56, 2257–2261, doi: 10.1063/1.1677527.
37. Hariharan, P.C.; Pople, J.A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theor. Chim. Acta* 1973, 28, 213–222, doi: 10.1007/BF00533485.
38. Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G.W.; Schleyer, P.V.R. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li–F. *J. Comput. Chem.* 1983, 4, 294–301, doi: https://doi.org/10.1002/jcc.540040303.
39. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 154104, doi: 10.1063/1.3382344.
40. Jensen, F. Unifying general and segmented contracted basis sets. segmented polarization consistent basis sets. *J. Chem. Theory Comput.* 2014, 10, 1074–1085, doi: 10.1021/ct401026a.
41. Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. *J. Comput. Chem.* 2003, 24, 669–681, doi: 10.1002/jcc.10189.
42. Yanai, T.; Tew, D.P.; Handy, N.C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* 2004, 393, 51–57, doi: 10.1016/j.cplett.2004.06.011.
43. Bader, R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; International Ser. of Monogr. on Chem; Clarendon Press, 1994; ISBN 9780198558651.
44. Keith, T.A. AIMAll 2017, <http://aim.tkgristmill.com/> accessed 14th May, 2.
45. Firme, C.L.; Antunes, O.A.C.; Esteves, P.M. Relation between bond order and delocalization index of QTAIM. *Chem. Phys. Lett.* 2009, 468, 129–133, doi: https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.12.004.
46. Baryshnikov, G. V.; Minaev, B.F.; Minaeva, V.A.; Podgornaya, A.T.; Ågren, H. Application of Bader’s atoms in molecules theory to the description of coordination bonds in the complex compounds of Ca²⁺ and Mg²⁺ with methyldiene rhodanine and its anion. *Russ. J. Gen. Chem.* 2012, 82, 1254–1262, doi: 10.1134/S1070363212070122.
47. Bushmarinov, I.S.; Lyssenko, K.A.; Antipin, M.Y. Atomic energy in the “Atoms in Molecules” theory and its use for solving chemical problems. *Russ. Chem. Rev.* 2009, 78, 283–302, doi: 10.1070/rc2009v078n04abeh004017.
48. Vishnevskiy, Y. V.; Zhabanov, Y.A. New implementation of the first-order perturbation theory for calculation of interatomic vibrational amplitudes and corrections in gas electron diffraction. *J. Phys. Conf. Ser.* 2015, 633, 012076, doi: 10.1088/1742-6596/633/1/012076.
49. Zhurko, G.A. Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. <https://www.chemcraftprog.com>.
50. Katon, J.E.; Lippincott, E.R. The vibrational spectra and geometrical configuration of biphenyl. *Spectrochim. Acta* 1959, 15, 627–650, doi: https://doi.org/10.1016/S0371-1951(59)80360-X.
51. Varsányi, G. *Vibrational spectra of benzene derivatives*; Academic Press: New York and London, 1969;
52. Gardner, A.M.; Wright, T.G. Consistent assignment of the vibrations of monosubstituted benzenes. *J. Chem. Phys.* 2011, 135, doi: 10.1063/1.3638266.
53. Stepanić, V.; Baranović, G.; Smrečki, V. Structure and vibrational spectra of conjugated acids of trans- and cis-azobenzene. *J. Mol. Struct.* 2001, 569, 89–109, doi: https://doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00967-4.
54. Gagliardi, L.; Orlandi, G.; Bernardi, F.; Cembran, A.; Garavelli, M. A theoretical study of the lowest electronic states of azobenzene: the role of torsion coordinate in the cis–trans photoisomerization. *Theor. Chem. Acc.* 2004, 111, 363–372, doi: 10.1007/s00214-003-0528-1.
55. Duarte, L.; Fausto, R.; Reva, I. Structural and spectroscopic characterization of E- and Z-isomers of azobenzene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 16919–16930, doi: 10.1039/C4CP00240G.
56. Pogonin, A.E.; Kurochkin, I.Y.; Malyasova, A.S.; Ksenofontova, K. V.; Koifman, O.I. Molecular Structure and Vibrational Spectra of 4-(4-Hydroxyphenylazo)phthalonitrile: DFT Study. *Macrocyclics* 2023, 16, 156–167, doi: 10.6060/mhc235113p.
57. Pogonin, A.E.; Kurochkin, I.Y.; Krasnov, A. V.; Malyasova, A.S.; Kuzmin, I.A.; Tikhomirova, T. V.; Girichev, G. V. Gas-Phase Structure of 4-(4-hydroxyphenylazo)phthalonitrile - Precursor for Synthesis of Phthalocyanines with Macrocyclic and Azo Chromophores. *Macrocyclics* 2024, doi: 10.6060/mhc245112p.
58. Giricheva, N.I.; Lebedev, I.S.; Fedorov, M.S.; Bubnova, K.E.; Girichev, G. V structural aspects of trans–cis isomerization of azobenzene, 4,4'-azopyridine, and azoxybenzene. *J. Struct. Chem.* 2021, 62, 1976–1987, doi: 10.1134/S0022476621120179.
59. Liakos, D.G.; Guo, Y.; Neese, F. Comprehensive Benchmark Results for the Domain Based Local Pair Natural Orbital Coupled Cluster Method (DLPNO-CCSD(T)) for Closed- and Open-Shell Systems. *J. Phys. Chem. A* 2020, 124, 90–100, doi: 10.1021/acs.jpca.9b05734.
60. Saitow, M.; Becker, U.; Riplinger, C.; Valeev, E.F.; Neese, F. A new near-linear scaling, efficient and accurate, open-shell domain-based local pair natural orbital coupled cluster singles and doubles theory. *J. Chem. Phys.* 2017, 146, 164105, doi: 10.1063/1.4981521.
61. Riplinger, C.; Neese, F. An efficient and near linear scaling pair natural orbital based local coupled cluster method. *J. Chem. Phys.* 2013, 138, 34106, doi: 10.1063/1.4773581.
62. Riplinger, C.; Sandhoefer, B.; Hansen, A.; Neese, F. Natural triple excitations in local coupled cluster calculations with pair natural orbitals. *J. Chem. Phys.* 2013, 139, 134101, doi: 10.1063/1.4821834.
63. Neese, F.; Wennmohs, F.; Becker, U.; Riplinger, C. The ORCA quantum chemistry program package. *J. Chem. Phys.* 2020, 152, 224108, doi: 10.1063/5.0004608.

Поступила в редакцию (Received) 28.04.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 09.06.2024