



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 26–32

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 26–32

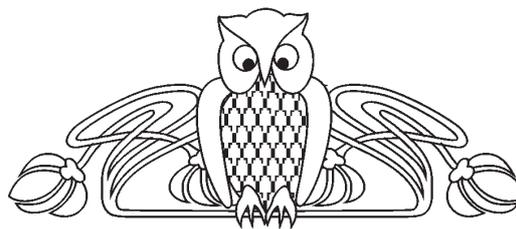
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-26-32>

Научная статья

УДК 544.15+544.183.25+547.772+547.814.1

Оценка реакционной способности некоторых хроменопиразолов методами квантовой химии



И. Е. Меняйло, М. В. Пожаров , Т. В. Захарова, А. Ю. Кострицкий, И. А. Демешко

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Меняйло Илья Евгеньевич, студент 2-го курса Института химии, menyilo.ilya1997@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1884-006X>

Пожаров Михаил Владимирович, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии, pozharovmv@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2914-7260>

Захарова Тамара Витальевна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии, zacharova_tv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5898-7299>

Кострицкий Александр Юрьевич, аспирант кафедры органической и биоорганической химии Института химии, alexandrkostritskiy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9154-3005>

Демешко Илья Александрович, студент 4-го курса Института химии, ilha.demeshko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0258-3321>

Аннотация. В статье приводятся результаты расчета индексов реакционной способности девяти замещенных хроменопиразолов, которые могут выступать в качестве лигандов для светоизлучающих комплексных соединений. Выбранные соединения содержат несколько потенциальных центров координации (атомы азота пиразольного цикла и атомы кислорода хроменового фрагмента), а также имеют дополнительные хромофорные группы, способствующие потенциальному переносу энергии возбуждения лигандов на ионы металла. Для расчетов использовалась программа Gamess Firefly v8.1.0 и базисный набор 6-311 G. Согласно результатам расчета, установлено, что у всех веществ наиболее вероятным центром нуклеофильной атаки является атом углерода хроменового цикла (C₇), а наиболее вероятными центрами электрофильных атак у веществ атомы углерода хроменового цикла (C₂) и карбамидной группы (C₂₇). Показано, что введение заместителей первого рода в хроменовый цикл, а также добавление заместителя второго рода (карбамидной и тиоамидной группы) в пиразольный фрагмент повышает электроноакцепторные и понижает электронодонорные свойства исследуемых молекул. Из исследованных соединений наилучшими электроноакцепторными свойствами обладает 5-гидрокси-3-(5-метил-5Н-пиразол-3-ил)-2Н-хромен-2-он, а наилучшими электронодонорными свойствами – 3-(5-метил-5Н-пиразол-3-ил)-2Н-хромен-2-он, который, вероятно, лучше всего подходит для создания высокоэффективных органических светоизлучающих диодов.

Ключевые слова: хроменопиразолы, неэмпирические методы расчёта, индексы реакционной способности, электронодонорные свойства

Для цитирования: Меняйло И. Е., Пожаров М. В., Захарова Т. В., Кострицкий А. Ю., Демешко И. А. Оценка реакционной способности некоторых хроменопиразолов методами квантовой химии // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 1. С. 26–32. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-26-32>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Quantum chemical analysis of reactivity of several chromenopyrazoles

I. E. Menyailo, M. V. Pozharov , T. V. Zacharova, A. Yu. Kostritskiy, I. A. Demeshko

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Ilya E. Menyailo, menyilo.ilya1997@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1884-006X>

Mikhail V. Pozharov, pozharovmv@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2914-7260>

Tamara V. Zacharova, zacharova_tv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5898-7299>

Aleksandr Yu. Kostritskiy, alexandrkostritskiy@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9154-3005>

Ilya A. Demeshko, ilha.demeshko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0258-3321>



Abstract. The article presents the results of quantum chemical calculation of reactivity indices of nine substituted chromenopyrazoles that can be potentially used as ligands for light emitting complex compounds. The molecules chosen for our study contain several potential complexation centers (nitrogen atoms of pyrazol ring and oxygen atoms of chromene fragment) as well as additional chromophoric groups capable of facilitating the excitation energy transfer from ligand to central ion. The molecular geometry was optimized using Hartree-Fock method and 6-311 G basis set implemented in Firefly v. 8.1.0 software package. According to calculation results, the most probable center of nucleophilic attack is C₇ carbon atom of chromene fragment, while the most probable centers of electrophilic attack are C₃ carbon atom of chromene fragment and C₂₇ carbon atom of carbamid group. Addition of bromine and hydroxyl groups to chromene fragment as well as carbamid or thioamid group to pyrazol ring decreased the electron donor properties and increased the electron acceptor properties of studied molecules. 5-hydroxy-3-(5-methyl-5H-pyrazol-3-yl)-2H-chromene-2-one is the best electron acceptor while 3-(5-methyl-5H-pyrazol-3-yl)-2H-chromene-2-one is the best electron donor. The best candidate among studied compounds for electron-donor substances that can be used as a basis for efficient organic light-emitting diode is 3-(5-methyl-5H-pyrazol-3-yl)-2H-chromene-2-one.

Keywords: chromenopyrazoles, ab initio calculations, reactivity indices, electron donor properties

For citation: Menyailo I. E., Pozharov M. V., Zacharova T. V., Kostrickiy A. Yu., Demeshko I. A. Quantum chemical analysis of reactivity of several chromenopyrazoles. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 1, pp. 26–32 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-1-26-32>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Хромены – широкий класс гетероциклических соединений, содержащих два сопряженных шестичленных кольца и атом кислорода. Хромены встречаются в природе у растений семейств сельдереевых, рутовых, бобовых [1], кроме того, их получают синтетически из реакции салицилового альдегида с уксусным ангидридом. Хромены широко применяют в различных областях медицины, в частности, для создания противоопухолевых препаратов [2] и лекарств для борьбы с сердечно-сосудистыми заболеваниями [1].

Пиразолы – класс гетероциклических соединений, содержащих два атома азота в гетероцикле. Пиразолы получают при взаимодействии 1,3-дикарбонильных соединений или их скрытых форм с гидразином или гидроксиламином в мягких условиях. Пиразолы применяют для создания антибактериальных препаратов [3] и твердого ракетного топлива [4].

Хроменопиразолы – это гетероциклические соединения, состоящие из хромена и пиразола, получение которых происходит в микроволновом реакторе, в растворе этанола при повышенном давлении (20 атм.) и повышенной температуре (160°).

В настоящее время идёт интенсивное изучение хроменопиразолов, что говорит об актуальности работы, так как они имеют большой спектр применения: их используют для создания непсихоактивных препаратов для борьбы с рассеянным склерозом [5], для создания противовирусных средств [6], противовоспалительных и обезболивающих препаратов [7]. Также хроменопиразолы используют в качестве электроноакцепторных ядер в органических диодах, полученные диоды имеют большой квантовый выход [8].

В данной работе представлены расчёты некоторых реакционных индексов хроменопиразолов, полученных с помощью неэмпирических методов расчёта. Выбор молекул был обусловлен тем, что подобные соединения могут использоваться для создания светоизлучающих комплексов, в том числе медицинского значения.

Материалы и методы

Для расчетов использовалась программа Gamess Firefly v8.1.0 [9,10] и базисный набор 6-311 G [11].

Исследуемые молекулы хроменопиразолов 1–9 представлены на рис. 1.

Результаты и их обсуждение

Значения сродства к электрону (СКЭ) и потенциала ионизации (ПИ) веществ были рассчитаны по следующим формулам:

$$\text{СКЭ} = E_{\text{ан}} - E_{\text{нейтр}}$$

$$\text{ПИ} = E_{\text{кат}} - E_{\text{нейтр}}$$

где $E_{\text{ан}}$ – энергия аниона, $E_{\text{нейтр}}$ – энергия нейтрально заряженной молекулы, $E_{\text{кат}}$ – энергия катиона.

Благодаря этим значениям можно предсказать электроноакцепторные и электронодонорные свойства соединений. Чем меньше величина ПИ, тем сильнее выражены электронодонорные свойства, а чем больше СКЭ, тем ярче выражены электроноакцепторные свойства. Рассчитанные значения энергии образования исследуемых хроменопиразолов, а также величины СКЭ и ПИ представлены в табл. 1.

Все значения энергии отрицательны, поэтому можно сказать, что исследуемые молекулы термодинамически устойчивы, а среди них наиболее устойчивым является соединение **6** (–3892,520 а.е.э.).

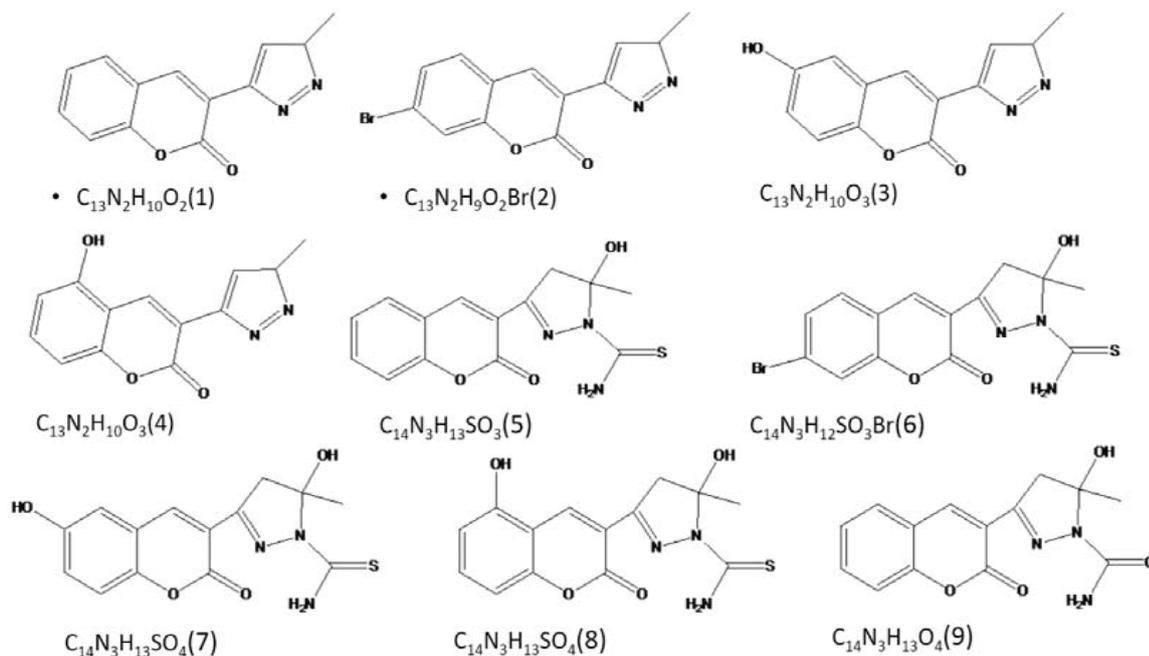


Рис. 1. Структура изучаемых молекул хроменопиразолов
 Fig. 1. Structure of studied chromenopyrazole molecules

Таблица 1 / Table 1

Энергетические характеристики рассчитанных молекул
Formation energy, ionization potential and electron affinity of studied molecules

Соединение Compound	Энергия образования, а.е.э. Formation energy, Hartree	ПИ, эВ Ionization potential, eV	СКЭ, эВ Electron affinity, eV
1	-756,6000	-2,224	4,149
2	-3326,070	0,954	7,768
3	-831,5789	1,171	7,696
4	-831,5785	1,179	7,762
5	-1323,170	0,179	6,944
6	-3892,520	-0,086	107,7
7	-1398,030	0,091	7,824
8	-1398,020	0,067	7,000
9	-1000,540	0,487	8,480

Соединение **1** обладает слабыми электроноакцепторными свойствами (4,149 эВ), но значения ПИ и СКЭ говорят о том, что эта молекула электроноизбыточна, поэтому она может отдавать лишние электроны электрофилу, например иону металла, этим и объясняются его электронодонорные свойства.

Соединение **2** обладает более сильными электроноакцепторными свойствами (7,768 эВ), чем соединение **1**, это можно объяснить тем, что в его состав входит атом брома, что приводит к большей делокализации электронной плотности, вследствие этого молекула уже не будет также

хорошо отдавать электроны, как соединение **1**, а наоборот, будет стремиться присоединить себе электроны.

Введение группы -ОН в хромоновый фрагмент молекулы **3** так же приводит к делокализации, как и введение атома брома, в соединении **2**. В результате электроноакцепторные свойства будут выражены сильнее, а электронодонорные слабее.

Соединение **4** отличается от соединения **3** только расположением -ОН группы, и из табл. 1 видно, что это практически не влияет на рассматриваемые свойства.



Таким образом, согласно результатам расчетов добавление заместителя 1-го рода в хроменовую часть соединения **1** будет приводить к ослаблению электронодонорных свойств и увеличению электроноакцепторных свойств.

Судя по значениям ПИ и СКЭ, молекула соединения **5** обладает более сильными электроноакцепторными свойствами (6,944 эВ) и слабыми электронодонорными свойствами (0,179 эВ), чем молекула соединения **1** (4,149 и -2,224 эВ соответственно). Различия в свойствах между соединениями можно объяснить тем, что в соединении **5** есть больше донорных функциональных групп, что и приводит к большей делокализации электронной плотности по всей молекуле.

При введении атома брома в хроменовую часть молекулы **5** происходит перераспределение электронной плотности по всей молекуле, что приводит к её стабилизации. У соединения **6** наибольшее значение СКЭ (107,7 эВ) и отрицательное значение ПИ (-0,086 эВ), что также свидетельствует о стабильности молекулы. По сравнению с другими соединениями, молекула **6** должна быть самой устойчивой, что подтверждается значением энергии образования соединения (-3892,520 а.е.э.). Раз молекула стабильна, то она будет обладать слабыми электронодонорными и слабыми электроноакцепторными свойствами.

При введении группы -ОН в ароматическое кольцо хроменового фрагмента (**7** и **8**) также наблюдается повышение значения ПИ (0,091 эВ и 0,067 эВ) и уменьшение СКЭ (7,824 эВ и 7,000 эВ), однако в меньшей степени чем в молекуле **6**.

Соединение **9** обладает более сильными электроноакцепторными свойствами (8,944 эВ) и слабыми электронодонорными свойствами (0,487 эВ), чем соединение **5** (6,944 эВ и 0,179 эВ соответственно). Различия свойств объясняется тем, что в соединении **5** находится тиокарбонильная группа, а в соединении **9** – карбонильная группа. Оба заместителя являются заместителями 2-го рода, однако карбонильная группа будет сильнее оттягивать на себя электронную плотность, а значит соединение будет обладать более выраженными акцепторными свойствами и менее выраженными донорными свойствами по сравнению с соединением **5**.

Таким образом, добавление заместителя 1-го рода в хроменовую часть молекулы **5** приводит к большей стабилизации молекулы. Замена тиокарбамидной группы на более активный заместитель 2-го рода (карбамидную группу) уси-

ливает электроноакцепторные свойства и ослабляет электронодонорные свойства соединений.

Еще одним из широко используемых индексов реакционной способности веществ являются индексы Фукуи [12]. Они характеризуют склонность выбранного атома в составе соединения изменять свою электронную плотность. Чем больше значение индекса Фукуи, тем больше реакционная способность атома. Индексы Фукуи рассчитываются по следующим формулам:

$$f(+) = P(N + 1) - P(N),$$

$$f(-) = P(N) - P(N - 1),$$

где $P(N)$ – заселенность атома в нейтральной молекуле (кластере), а $P(N - 1)$ и $P(N + 1)$ заселенности атома в катионе и анионе молекулы (кластера) соответственно. Чем больше величина $f(+)$ для атома, тем большая вероятность нуклеофильной атаки со стороны контрагента. Чем больше величина $f(-)$ для атома, тем большая вероятность электрофильной атаки со стороны контрагента.

Для удобства описания индексов Фукуи рассчитанные соединения были разделены на две группы. Общее строение молекулы веществ первой группы (содержащих заместители только в хроменовом фрагменте) приведено на рис. 2. Рассчитанные значения индексов Фукуи для этих соединений приведены в табл. 2.

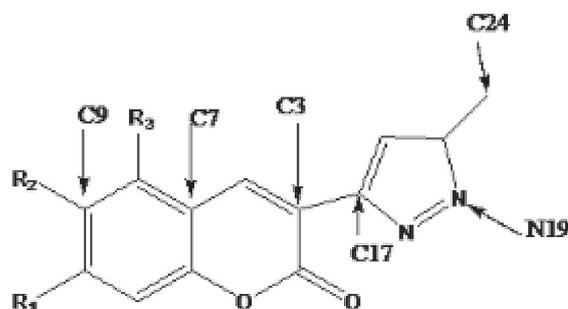


Рис. 2. Общее строение молекул хроменопиразолов первой группы ($R_1 = \text{H}$ (**1**, **3**, **4**); Br (**2**). $R_2 = \text{H}$ (**1,2,4**), OH (**3**). $R_3 = \text{H}$ (**1,2,3**), OH (**4**))

Fig. 2. Common structure of the first group of chromenopyrazoles ($R_1 = \text{H}$ (**1**, **3**, **4**); Br (**2**). $R_2 = \text{H}$ (**1,2,4**), OH (**3**). $R_3 = \text{H}$ (**1,2,3**), OH (**4**))

Согласно результатам расчета, в соединении **1** электрофильной атаке подвергаются атомы C_3 , C_7 , C_{24} и N_{19} , причем наиболее вероятной целью для электрофильных частиц является атом C_3 . В то же время нуклеофильная атака направляется на атомы C_7 , C_9 и C_{17} , причем вероятность атаки атома C_7 самая большая.



Таблица 2 / Table 2

Индексы Фукуи для соединений первой группы
Fukui indices for the first group of molecules

Атом Atom	Соединение Compound	$f(+)*1000$	$f(-)*1000$
C ₃	1	-82,00	38,32
	2	-82,27	40,52
	3	-85,87	39,52
	4	-83,17	38,26
C ₇	1	73,40	29,01
	2	66,66	31,42
	3	66,00	29,75
	4	83,94	25,14
C ₉	1	26,16	0,879
	2	23,33	-1,815
	3	9,552	-3,23
	4	14,47	-3,321
C ₁₇	1	21,21	-68,05
	2	20,71	-66,96
	3	21,27	-66,41
	4	23,1	-65,86
N ₁₉	1	-14,93	15,89
	2	-14,43	16,15
	3	-14,80	15,94
	4	-15,13	15,69
C ₂₄	1	6,12	29,28
	2	5,881	29,47
	3	6,076	29,54
	4	6,26	29,08

Для соединения **2** значения индексов $f(-)$ больше, чем у соединения **1** и, следовательно, атомы C₃, C₇, C₂₄ и N₁₉ будут больше подвергаться электрофильным атакам, в то время как значение индексов $f(+)$ меньше, таким образом, вероятность нуклеофильной атаки атомов C₇, C₉ и C₁₇ будет меньше, чем в соединении **1**.

В соединении **3** по сравнению со **2** изменение реакционной способности наблюдается только на атоме C₉, что объясняется его непосредственной связью с группой -ОН, поэтому он будет хуже подвергаться нуклеофильным атакам.

Вместе с тем для соединения **4** вероятность атаки на атом C₇ будет максимальной из-за отрицательного индуктивного эффекта группы -ОН, находящейся в орто-положении относительно атома C₇.

Общее строение молекулы веществ второй группы (содержащих заместителей по атому азота

пиразольного фрагмента) приведено на рис. 3. Рассчитанные значения индексов Фукуи для этих соединений приведены в табл. 3.

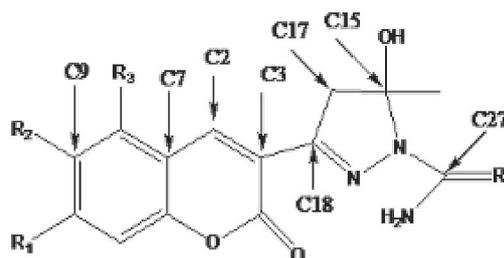


Рис. 3. Общее строение молекул хроменопиразолов второй группы (R₄ = S(5,6,7,8), O(9); R₁ = H(5, 7, 8, 9); Br(6). R₂ = H(5,6,8,9); OH(7). R₃ = H(5,6,7,9); OH(8))

Fig. 3. Common structure of the second group of chromenopyrazoles (R₄ = S(5,6,7,8), O(9); R₁ = H(5, 7, 8, 9); Br(6). R₂ = H(5,6,8,9); OH(7). R₃ = H(5,6,7,9); OH(8))

Таблица 3 / Table 3

Индексы Фукуи для второй группы веществ
Fukui indices for the second group of molecules

Атом Atom	Соединение Compound	$f(+)*1000$	$f(-)*1000$
C ₂	7	-130,1	32,78
C ₃	6	-63,78	48,02
	8	-63,97	33,90
C ₇	5	74,37	16,68
	6	73,19	29,21
	7	69,82	-60,37
	8	76,87	16,47
	9	73,27	-169,4
C ₉	5	21,04	0,323
	6	18,3	0,017
	8	12,40	-2,126
	9	22,31	-196,8
C ₁₅	5	3,274	53,46
	6	3,292	56,93
	9	7,502	80,28
C ₁₇	5	-897,1	915,9
	7	10,07	2,517
C ₁₈	7	11,07	23,50
C ₂₇	5	7,159	55,43
	6	7,765	79,42
	7	7,311	19,38
	8	7,277	59,93
O ₂₈	9	-36,07	435,9



Из-за введение в пиразольный фрагмент тиаамидной и гидроксильной групп вероятные центры электрофильных и нуклеофильных атак соединения **5** и соединения **1** будут отличаться. Для соединения **5** атомы C₇ и C₉ наиболее подвержены нуклеофильной атаке, в то время как электрофильной атаке наиболее подвержены атомы C₁₇, C₁₅ и C₂₇.

Для соединения **6** из-за влияния атома Br наиболее вероятным центром электрофильной атаки станут атомы C₂₇, C₃ и C₁₅. Значения $f(+)$ почти не изменились и поэтому вероятные центры нуклеофильных атак остались теми же. Замена атома брома на группу -ОН приводит к значительному уменьшению вероятности электрофильной атаки на атоме C₂₇ в соединении **7**, но вместе с тем увеличивает вероятность электрофильной атаки по атомам C₂ и C₁₈. Атом C₉ также перестаёт быть наиболее вероятным центром нуклеофильной атаки из-за его связи с группой -ОН, однако вероятность нуклеофильной атаки увеличивается у атома C₁₇.

Изменение положения группы -ОН для соединения **8** делает вероятность атаки на атом C₇ максимальной из-за влияния группы -ОН, находящейся в орто-положении относительно атома C₇. Также атом C₂₇ становится наиболее вероятным центром электрофильной атаки, в отличие от соединения **7**. Замена тиаамидной группы на амидную приводит к изменению наиболее вероятного центра электрофильной атаки – им становится атом O₂₈, в отличие от соединения **5**, это можно объяснить тем, что кислород будет сильнее оттягивать на себя электронную плотность, чем сера. Вероятные центры нуклеофильных атак, в сравнении с соединением **5**, не изменятся.

Выводы

На основании расчетов индексов реакционной способности Фукуи установлены места предполагаемых нуклеофильных и электрофильных атак молекул девяти замещенных хроменопиразолов. Согласно результатам расчетов, у всех молекул чаще всего нуклеофильным атакам подвергается атом C₇, а электрофильным – атомы C₃ и C₂₇.

Соединение **4** обладает наилучшими электроноакцепторными, а соединение **1** – наилучшими электронодонорными свойствами среди рассчитанных молекул. Для создания органического диода лучше всего использовать соединения с хорошими электронодонорными свойствами, среди всех изученных веществ лучше всего подходит соединение **1**.

Согласно результатам расчетов потенциала ионизации и сродства к электрону, добавление заместителя первого рода (-Br, -ОН) в хроменовую часть соединения **1** будет приводить к ослаблению электронодонорных свойств и увеличению электроноакцепторных свойств. Добавление заместителя первого рода в хроменовую часть молекулы **5** будет способствовать большей стабилизации молекулы. Замена карбамидной группы на более сильный заместитель второго рода будет приводить к усилению электроноакцепторных свойств и ослаблению электронодонорных свойств молекулы.

Список литературы

1. Абышев А. З., Нгуен К. Б. Природные ковалентно комбинированные производные 2Н-1-бензопиран-2-она // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2017. Вып. 2. С. 226–234.
2. Магедов И. В., Евдокимов Н. М., Пржевальский Н. М. Новые мультикомпонентные методы синтеза соединений с противораковой активностью // Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии. 2009. № 1. С. 115–127.
3. Персидская Д. И., Поваров И. Г., Ефимов В. В., Любашкин А. В., Субоч Г. А., Товбис М. С. Синтез 4-амино-3-метоксиметил-5-(4-хлорфенил)-1Н-пиразола и его сульфонилирование // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2018. Т. 11, № 3. С. 369–376. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0083>
4. Ефимов В. В., Андреева А. В., Любашкин А. В., Товбис М. С. Синтез новых производных пиразола // Решетневские чтения. 2016. Т. 2. С. 334–336.
5. Cumella J., Hernandez-Folgado L., Giron R., Sanchez E., Morales P., Hurst D.P., Gomez-Canas M., Gomez-Ruis M., Pinto D. C.G.A., Goya P., Reggio P. H., Martin M. I., Fernandez-Ruis J., Silva A. M. S., Jagerovic N. Chromenopyrazoles: non-psychoactive and selective CB1 cannabinoid agonists with peripheral antinociceptive properties // Chem. Med. Chem. 2012. Vol. 5, iss. 7, no. 3, pp. 452–463. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201100568>
6. Bakthadoss M., Agarwa V. Synthesis of Highly Functionalized Tricyclic Chromenopyrazole Frameworks via Intramolecular Azomethine Imine 1,3-Dipolar Cycloaddition (IAIDC) // Chemistry Select. 2018. Vol. 3, iss. 24. P. 6960–6964. <https://doi.org/10.1002/slct.201801269>
7. Singh S., Oyagawa C. R. M., Macdonald C., Grimsey N. L., Glass M., Vernall A. J. Chromenopyrazole-based High Affinity, Selective Fluorescent Ligands for Cannabinoid Type 2 Receptor // ACS Med. Chem. Lett. 2019. Vol. 10, iss. 2. P. 209–214. <https://doi.org/10.1021/acsmchemlett.8b00597>
8. Godumala M., Yoon J., Lee C., Jeong J-E., Park S., Woo H. Y., Cho M. J., Choi D. H. Chromenopyrazole-based bipolar host materials for solution-processable thermally activated delayed fluorescence OLEDs exhibit



- ing high efficiency and low roll-off // *Chem. Commun.* 2019. Vol. 55. P. 12952–12955. <https://doi.org/10.1039/C9CC05983K>
9. Alex A. Granovsky. Firefly version 8. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (дата обращения: 18.03.2021).
10. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* 1993. Vol. 14. P. 1347–1363. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
11. Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72. P. 650–654. <https://doi.org/10.1063/1.438955>
12. Крылов Е. Н., Вирзум Л. В., Смелова Т. В., Иванова Ю. М. Функция Фукуи как индекс реакционной способности монозамещенных бензола в реакции ароматического нитрования // *Химия и химическая технология.* 2012. Т. 55, № 2. С. 37–43.
- Ruis M., Pinto D. C.G.A., Goya P., Reggio P. H., Martin M. I., Fernandez-Ruis J., Silva A. M. S., Jagerovic N. Chromenopyrazoles: non-psychoactive and selective CB1 cannabinoid agonists with peripheral antinociceptive properties. *Chem. Med. Chem.*, 2012, vol. 5, iss. 7, no. 3, pp. 452–463. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201100568>
6. Bakhthadoss M., Agarwal V. Synthesis of Highly Functionalized Tricyclic Chromenopyrazole Frameworks via Intramolecular Azomethine Imine 1,3-Dipolar Cycloaddition (IAIDC). *Chemistry Select*, 2018, vol. 3, iss. 24, pp. 6960–6964. <https://doi.org/10.1002/slct.201801269>
7. Singh S., Oyagawa C. R. M., Macdonald C., Grimsey N. L., Glass M., Vernall A. J. Chromenopyrazole-based High Affinity, Selective Fluorescent Ligands for Cannabinoid Type 2 Receptor. *ACS Med. Chem. Lett.*, 2019, vol. 10, iss. 2, pp. 209–214. <https://doi.org/10.1021/acsmchemlett.8b00597>
8. Godumala M., Yoon J., Lee C., Jeong J-E, Park S., Woo H. Y., Cho M. J., Choi D. H. Chromenopyrazole-based bipolar host materials for solution-processable thermally activated delayed fluorescence OLEDs exhibiting high efficiency and low roll-off. *Chem. Commun.*, 2019, vol. 55, pp. 12952–12955. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/C9CC05983K>
9. Alex A. Granovsky. Firefly version 8. Available at: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (accessed 18 March 2021).
10. Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.*, 1993, vol. 14, pp. 1347–1363. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
11. Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *J. Chem. Phys.*, 1980, vol. 72, pp. 650–729. <https://doi.org/10.1063/1.438955>
12. Krylov E. N., Virzum L. V., Smelova T. V., Ivanova Yu. M. Fukui function as a reactivity index of benzene monoderivatives engaging in aromatic nitration. *Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*, 2012, vol. 55, no. 2, pp. 37–43 (in Russian).

References

Поступила в редакцию 20.10.21; одобрена после рецензирования 25.11.21; принята к публикации 04.12.21
The article was submitted 20.10.21; approved after reviewing 25.11.21; accepted for publication 04.12.21