

02

Спектры РКР и механизмы тушения флуоресценции β -нитро-тетрафенилпорфирина

© Н.В. Ивашин, С.Н. Терехов

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
220072 Минск, Беларусь

e-mail: ivashin@imaph.bas-net.by

Поступила в редакцию 02.10.2018 г.

В окончательной редакции 02.10.2018 г.

Принята к публикации 12.11.2018 г.

С использованием спектроскопии резонансного комбинационного рассеяния (РКР) и методов теории функционала плотности проведено исследование возбужденных состояний и фотофизических характеристик β -нитро-тетрафенилпорфирина (TPP-NO₂). В спектрах РКР TPP-NO₂ в низкотемпературной матрице обнаружено появление новых линий, интенсивность которых зависит от состава матрицы и длины волны возбуждения. Расчет колебательных состояний TPP-NO₂ позволил связать дополнительные линии с асимметричными колебаниями нитро-группы и валентными СС-колебаниями ближайшего к ней фенильного кольца (Ph1). Активация данных колебаний связана с особенностями геометрии TPP-NO₂ в состоянии с переносом заряда (СТ) от Ph1 на порфириновый макроцикл. На основе анализа данных исследования спектров РКР и результатов расчетов с использованием функционалов CAM-B3LYP и wB97XD сделан вывод о том, что СТ-состояния не играют заметной роли в тушении флуоресценции TPP-NO₂, как это предполагалось ранее. Тушение флуоресценции связано с усилением каналов внутренней и интерконверсии за счет уменьшения энергетических зазоров $\Delta E(S_1 - T_1)$ и $\Delta E(S_1 - S_0)$, а также увеличения спин-орбитального взаимодействия между S_1 - и T_1 -состояниями. Показано, что для TPP-NO₂ характерна конформационная гетерогенность как в основном, так и в возбужденных состояниях, которая объясняет отсутствие моноэкспоненциальности кинетик затухания флуоресценции.

DOI: 10.21883/OS.2019.03.47368.288-18

Введение

Наличие нитрозаместителя в макроциклических соединениях способствует их конформационной лабильности в основном и в возбужденных состояниях за счет изменения положения данной группы по торсионной координате. Молекулярные системы, склонные к конформационной динамике, используются в качестве флуоресцентных сенсоров вязкости и полярности среды [1], а также при разработке принципиально новых фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии, позволяющих осуществлять контроль процесса разрушения раковой опухоли [2,3]. В этой связи значительный интерес представляет модификация за счет введения лабильных донорно-акцепторных групп физико-химических свойств тетрапиррольных соединений, которые широко используются в различных медико-биологических приложениях [4–6].

Известно, что присоединение нитрогруппы (или заместителя, содержащего нитрогруппу) к порфириновому макроциклу, как правило, сопровождается уменьшением времени жизни и квантового выхода флуоресценции [7–10]. Величина эффекта варьирует в широких пределах в зависимости от структуры порфирина, вязкости и полярности среды. Одна из возможных причин влияния нитрогруппы на фотофизику порфиринов может быть связана с наличием

у данных систем низколежащих СТ-состояний. Такой механизм тушения флуоресценции был предложен для *m*-нитро-октаэтилпорфирина [7], β -нитро-тетра-*p*-толипорфирина [8], β -нитро-тетрафенилпорфирина (TPP-NO₂) [9] и нитрофенилпроизводных октаэтилпорфирина [10]. Однако данное предположение не было основано на обнаружении спектральных признаков состояний с переносом заряда методами транзитной спектроскопии. В работе [10] оценка положения состояний с переносом заряда проводилась с учетом редокс-свойств порфирина и нитробензола, а в работе [9] были выполнены расчеты возбужденных состояний методом ZINDO/S. В последнем случае энергия СТ-состояний оказалась заметно выше энергии флуоресцентного состояния, и авторы предположили, что это связано с учетом в расчетах поляризующего влияния среды. В работе [11] для интерпретации структурных, спектральных и люминесцентных свойств ряда нитропроизводных TPP привлекались данные расчетов методами DFT и TDDFT. Проведенный анализ, однако, не позволил установить положение и природу СТ-состояний. В этих расчетах использовался функционал B3LYP без поправки на дальное действие, оптимизация геометрии в СТ-состояниях не проводилась.

Целью настоящей работы было выяснение механизмов тушения флуоресценции TPP-NO₂ (рис. 1) с использованием различных методов теории функционала

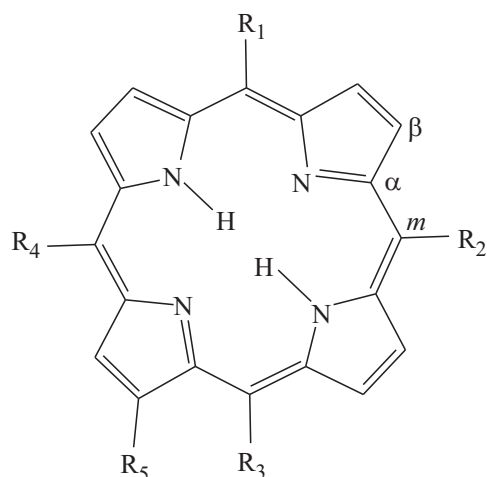


Рис. 1. Структура исследованных и обсуждаемых порфиринов: P — порфин; 1-PP — монофенилпорфирин; 2t-PP — 1,3-дифенилпорфирин; 3-PP — трифенилпорфирин; TPP — тетрафенилпорфирин; TPP-NO₂ — β-нитротетрафенилпорфирин. P: R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = R₅ = H; 1-PP: R₁ = Ph; R₂ = R₃ = R₄ = R₅ = H; 2t-PP: R₁ = R₃ = Ph, R₂ = R₄ = R₅ = H; 3-PP: R₁ = R₂ = R₃ = Ph, R₄ = R₅ = H; TPP: R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = Ph, R₅ = H; TPP-NO₂: R₁ = R₂ = R₃ = R₄ = Ph, R₅ = NO₂.

плотности, а также спектроскопии резонансного комбинационного рассеяния (РКР).

Методы

2-нитро-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (TPP-NO₂) был синтезирован В.Л. Малиновским согласно методике [12]. Спектральные измерения проводились в растворах при комнатной температуре и в стеклюющихся матрицах при температуре −196°C. Для их приготовления использовались смеси растворителей: тетрагидрофуран, диэтиловый эфир, этанол в соотношении 2:2:0.5 (ThDE); тетрагидрофуран, толуол, этанол в соотношении 3:1:0.5 (ThTE) и толуол, диэтиловый эфир, этанол в соотношении 2:2:1 (TDE).

Спектры РКР регистрировались на спектрометре T64000 Jobin-Yvon, снабженном CCD-камерой (Spectrum-1). Источником непрерывного возбуждения служили линии He–Cd (441.6 nm)- и аргонового (457.9 nm)-лазеров. Система импульсного возбуждения базировалась на Nd:YAG-лазере с длительностью импульсов ~ 15 ns. Он использовался для накачки лазера на Ti:Sa, или лазера на красителях с сумматором частот на основе кристалла KDP. Длину волны излучения этого лазера (энергия в импульсе до 1 mJ) можно было плавно перестраивать в диапазоне 410–440 nm. Погрешность определения частот не выходила за пределы ±1 cm⁻¹.

Расчеты выполнялись с использованием квантово-химического пакета программ Gaussian 09 (D.01) [13].

При оптимизации геометрии таутомеров и конформеров TPP-NO₂, его комплексов с молекулами растворителя и родственных соединений в основном и возбужденных S₁- и T₁-состояниях использовались функционалы B3LYP [14], CAM-B3LYP [15], DCP-B3LYP [16] и wB97XD [17]. Базисный набор варьировался от 6-31g(d) до 6-311++g(d,p). Функционалы DCP-B3LYP и wB97XD, как известно, позволяют скорректировать распределение электронной плотности на больших расстояниях от атомных центров и тем самым улучшить результаты расчетов различных ван-дер-ваальсовых комплексов. Увеличение базисного набора позволило добиться лучшего соответствия с экспериментальными данными при расчете колебаний TPP-NO₂. Рассчитанные методом B3LYP/6-311++g(d,p) частоты колебаний TPP-NO₂ корректировались с использованием поправочного коэффициента 0.97 [18]. Влияние среды на структуру и спектроскопические свойства TPP-NO₂ и родственных молекул рассчитывалось в рамках модели поляризуемого континуума (PCM) [19]. Расчет вертикальных переходов с учетом свойств среды проводился методами LR-PCM и SS-PCM [20]. В последнем случае учитывается влияние на поляризацию среды перераспределения электронной плотности при возбуждении.

Структура исследованных систем, молекулярные орбитали и векторы смещений ядер в процессе колебаний визуализировались с применением программ Molekel 4.3 [21] и GaussView [22].

Результаты и их обсуждение

Конформационная лабильность TPP-NO₂

В работе [9] структура TPP-NO₂ была рассчитана с использованием полуэмпирического метода PM3 в неограниченном по спину варианте (UHF/PM3). Как было показано нами ранее на примере обычных и стерически-затрудненных порфиринов [23,24], такой подход позволяет избежать альтернирования связей и понижения симметрии порфиринового макроцикла вследствие недостаточного учета эффектов электронной корреляции в случае применения методов в ограниченном по спину варианте. Проведенные нами расчеты геометрии TPP-NO₂ с использованием более корректных методов DFT показали, что метод UHF/PM3 недооценивает π-электронное взаимодействие между фенильными кольцами и порфириновым макроциклом. Следствием этого является различие в двугранных углах, характеризующих взаимное положение этих заместителей и порфиринового макроцикла. Для структуры, рассчитанной методом UHF/PM3, соответствующие двугранные углы заметно больше: для нитрогруппы — на ~ 40°, для фенильных колец на 7–30°. В этом случае порфириновый макроцикл имеет практически плоскую структуру. Для структур, оптимизированных с использованием функционалов B3LYP, DCP-B3LYP, CAM-B3LYP и wB97XD вне

зависимости от используемого базисного набора, макроциклы являются неплоскими (рис. 2). Наклон фенильных колец в сторону макроцикла усиливает стерические взаимодействия с пиррольными кольцами, которые компенсируются деформацией макроцикла. Как показали расчеты, в данном случае возможно искажение плоской структуры по типу волны (W) и седла (S). При этом данные конформации отличаются не только характером искажения макроцикла, но и расположением фенильных колец (рис. 2, *a, b*). Для W-конформации (рис. 2, *b*) каждая пара противоположных фенильных колец имеет одинаковый наклон по отношению к макроциклу, для S-конформации характерен наклон в противоположные стороны. S-конформация энергетически более выгодна: $\sim 240 \text{ cm}^{-1}$ в газовой фазе и 300 cm^{-1} в ДМФ (расчет методом V3LYP/6-31g(d) с учетом поправки на нулевые колебания).

Интересная особенность как S-, так и W-конформера состоит в том, что при комнатной температуре в растворе можно ожидать присутствия не одной такой конформации, а большого набора подобных структур, отличающихся положением нитрогруппы относительно пиррольного кольца (рис. 2, *a, c, d*). Они были обнаружены в расчетах, которые проводились по следующей схеме. Двугранный угол нитрогруппы α , характеризующий ее наклон к пиррольному кольцу, изменялся по сравнению с исходным на определенную величину. После этого он замораживался, проводилась оптимизация оставшихся координат и расчет колебаний. При изменении угла α в пределах 18° в обоих направлениях энергия молекулы возрастает не более чем на kT , при этом отрицательные частоты не обнаруживаются. Устойчивую структуру TPP-NO₂ в конформации, искаженной по типу деформации рифления, получить не удалось.

Расчеты NH-таутомерных форм TPP-NO₂ свидетельствуют о том, что энергетически более выгодным является таутомер с расположением протонов на кольцах без нитрогруппы (рис. 2, *a*). В дальнейшем, как и в работе [9], будем называть его O-таутомером, а другой таутомер — C-таутомером. Рассчитанное методом V3LYP/6-31g(d) различие в энергии таутомеров составляет $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ в газовой фазе, и оно последовательно увеличивается с ростом полярности растворителя: $\Delta E = 940 \text{ cm}^{-1}$ в ДМФ. Отмеченные выше особенности энергетики конформеров и таутомеров TPP-NO₂ подтверждаются проведенными расчетами с использованием функционалов CAM-B3LYP и wB97XD. В целом полученные данные позволяют предположить, что в растворе TPP-NO₂ присутствует преимущественно в виде O-таутомера, находится в конформации S-типа. При этом при комнатной температуре возможен их большой набор, отличающийся значением двугранного угла α .

Недавно в работе [11] на основе расчетов методом V3LYP/6-31g(d) был обнаружен ряд конформеров TPP-NO₂, названных конформерами промежуточного типа.

Их структура по мнению авторов является промежуточной между конформацией с искажением макроцикла по типу рифления и конформацией типа „седла“. Эти структуры близки к полученным нами W-конформерам, но энергетически менее выгодны: в газовой фазе на $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$.

В работе [9] на основании анализа спектров поглощения в растворе и низкотемпературной матрице было высказано предположение о наличии в растворе TPP-NO₂ заметной концентрации C-таутомера. Авторы обнаружили смещение всех полос поглощения в длинноволновую область на $\sim 10 \text{ nm}$ при понижении температуры и предположили, что при этом равновесие смещается в сторону O-таутомера. Проведенные нами расчеты электронных переходов конформеров и таутомеров TPP-NO₂ (табл. 1) такую интерпретацию не подтверждают.

Согласно результатам расчетов методом CAM-B3LYP, в газовой фазе четыре первых электронных перехода TPP-NO₂ формируются, как и в случае незамещенного TPP, с участием двух верхних заполненных и двух нижних вакантных π -орбиталей, локализованных преимущественно на порфириновом макроцикле. Переход от одного таутомера к другому не приводит к смещению всех переходов в одну сторону (табл. 1), что находится в противоречии с экспериментальными данными.

В принципе качественно расчетные данные позволяют связать изменение электронного спектра поглощения TPP-NO₂ при понижении температуры с уменьшением вклада конформеров с искажением макроцикла по типу „волны“. Вместе с тем предсказываемые расчетом спектральные сдвиги заметно меньше наблюдаемых на эксперименте.

Как можно видеть из представленных в табл. 1 данных, электронные переходы S-конформера испытывают высокую чувствительность к положению нитрогруппы. При этом все четыре перехода при уменьшении угла α смещаются в длинноволновую область, что хорошо соответствует поведению электронного спектра поглощения TPP-NO₂ при переходе от раствора к низкотемпературной матрице [9]. Это позволяет связать данные спектральные изменения с увеличением концентрации конформеров с меньшими значениями α . С чем это может быть связано?

Согласно расчетам, при уменьшении угла α возрастает неплоскостное искажение макроцикла, увеличивается дипольный момент молекулы TPP-NO₂ в направлении, перпендикулярном макроциклу, и возрастает энергия ее сольватации в растворе. Как известно, при понижении температуры в процессе приготовления низкотемпературной матрицы происходит усиление межмолекулярных взаимодействий и, следовательно, можно ожидать смещения конформационного равновесия в сторону тех конформеров, которые более склонны к такому взаимодействию. В нашем случае это конформеры с меньшими значениями угла α , для которых характерны меньшие значения энергии электронных переходов.

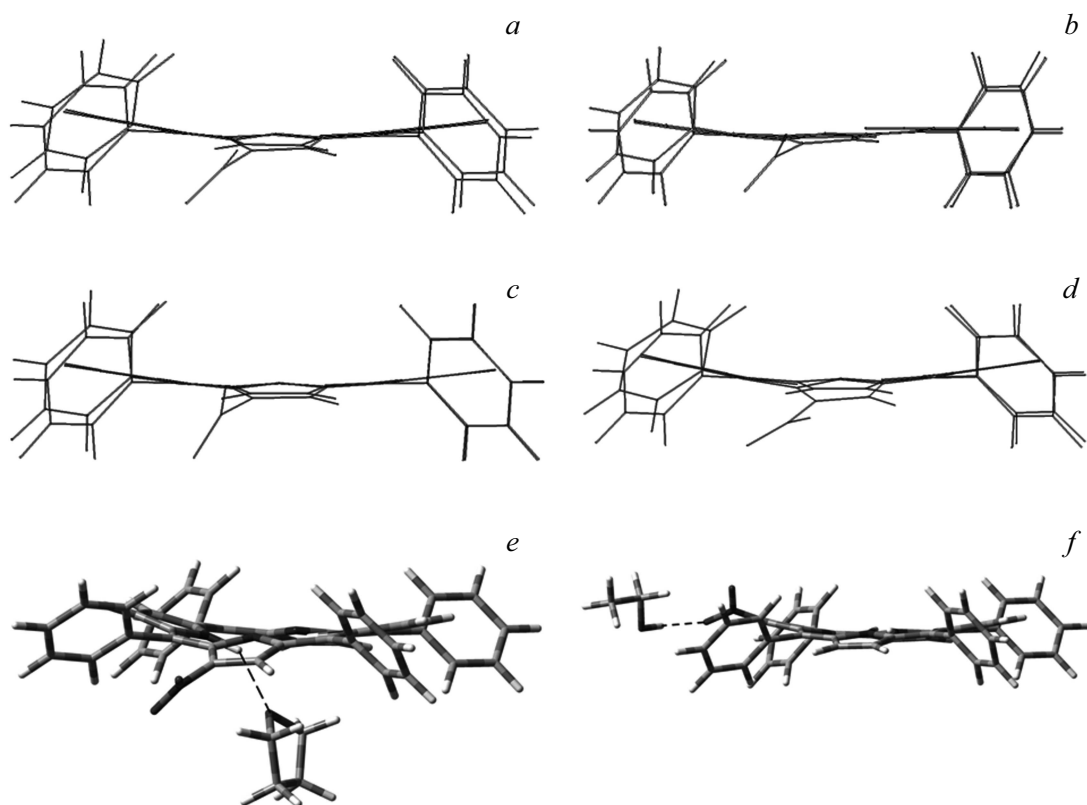


Рис. 2. Оптимизированные структуры конформеров TPP-NO₂ (CAM-B3LYP/6-31g(d) — расчет в газовой фазе) и его комплексов с молекулами этанола и тетрагидрофурана (расчет методом DCP-B3LYP/6-31+g(d,p)): S-конформация (a), W-конформация (b), конформер TPP-NO₂ в S-конформации с $\Delta\alpha = 18^\circ$ (c), конформер TPP-NO₂ в S-конформации с $\Delta\alpha = -18^\circ$ (d), комплекс TPP-NO₂ с молекулой ТГФ (e), комплекс TPP-NO₂ с молекулой этанола (f).

Таблица 1. Рассчитанные методом TDDFT/CAM-B3LYP/6-31g(d) значения длин волн (nm) и сил осцилляторов (в скобках) электронных переходов TPP и TPP-NO₂ в газовой фазе: S, W — конформации макроцикла по типу „седла“ и „волны“; C, O — тип таутомера (см. текст); конформеры S+18 и S-18 отличаются от конформера S поворотом нитрогруппы на $\sim 18^\circ$ в двух противоположных направлениях (см. текст)

Соединение	Конформация	Таутомер	$S_0 \rightarrow S_1$	$S_0 \rightarrow S_2$	$S_0 \rightarrow S_3$	$S_0 \rightarrow S_4$
TPP	S		587 (0.01)	534 (0.03)	365 (1.31)	356 (1.67)
TPP-NO ₂	S	C	586 (0.01)	548 (0.08)	377 (1.36)	364 (1.26)
TPP-NO ₂	W	O	599 (0.04)	540 (0.01)	373 (1.11)	364 (1.68)
TPP-NO ₂	S+18	O	597 (0.04)	540 (0.01)	370 (1.19)	363 (1.7)
TPP-NO ₂	S	O	605 (0.05)	544 (0.01)	375 (1.15)	367 (1.63)
TPP-NO ₂	S-18	O	614 (0.06)	548 (0.008)	379 (1.14)	371 (1.53)

Таблица 2. Рассчитанные методами B3LYP/6-31g(d), CAM-B3LYP/6-31g(d) и wB97XD/6-31g(d) значения длин волн (nm) и сил осцилляторов (в скобках) нижних локально возбужденных (LE) переходов и переходов с наибольшим вкладом возбуждений с переносом заряда (CT) TPP-NO₂ в ТГФ

Метод расчета	LE-1	LE-2	LE-3	LE-4	CT M → NO ₂	CT Ph1 → M
B3LYP/6-31g(d)	640 (0.14)	566 (0.016)	438 (1.30)	402 (0.49)	459 (0.08)	368 (0.20)
CAM-B3LYP/6-31g(d)	614 (0.10)	549 (0.009)	394 (1.75)	386 (1.53)	302 (0.10)	335 (0.01)
wB97XD/6-31g(d)	629 (0.1)	559 (0.015)	392 (1.82)	384 (1.55)	307 (0.36)	333 (0.02)

Переходы с переносом заряда и спектры РКР TPP-NO₂

Проведенные нами расчеты электронных переходов TPP-NO₂ с учетом растворителя (табл. 2) предсказывают два перехода с переносом заряда: с макроцикла на NO₂-группу (СТ/М \rightarrow NO₂) и с ближайшего к нитрогруппе фенильного кольца (Ph1) на макроцикл (СТ/Ph1 \rightarrow М). Эти переходы не соответствуют переходам с полным переносом заряда, поскольку и фенильное кольцо Ph1, и нитрогруппа не ортогональны макроциклу. Кроме того, эти переходы содержат вклады одноэлектронных возбуждений, соответствующих локальному возбуждению макроцикла. Однако после возбуждения такие переходы за счет изменения молекулярной структуры и релаксации среды могут быть трансформированы в состояния с практически полным разделением заряда.

Расчет методом V3LYP-6-31g(d) предсказывает положение СТ-перехода М \rightarrow NO₂ немного ниже двух локально возбужденных переходов LE-3 и LE-4, принимающих участие в формировании полосы Core. Переход с переносом заряда Ph1 \rightarrow М имеет заметно большую энергию (табл. 2). Расчеты методами SAM-V3LYP/6-31g(d) и wB97XD/6-31g(d) дают похожие результаты, заметно отличающиеся от полученных с использованием метода V3LYP-6-31g(d). В этих расчетах самым нижним СТ-переходом является переход, соответствующий переносу заряда с кольца Ph1 на макроцикл, и расположен он с коротковолновой стороны перехода LE-4. Методы SAM-V3LYP-6-31g(d) и wB97XD/6-31g(d) являются более предпочтительными при расчете электронных переходов с полным или значительным переносом заряда на большое расстояние [25]. В нашем случае как степень разделения заряда, так и расстояние его переноса невелики, и определение положения СТ-переходов требует привлечения дополнительных данных.

Такого рода информация может быть получена с использованием РКР-спектроскопии. В случае, когда длина волны возбуждения РКР находится в области полосы поглощения с вкладом СТ-перехода, можно ожидать проявления в спектре новых колебаний, обусловленных спецификой изменения структуры молекулы в результате соответствующего значительного перераспределения электронной плотности [26]. Нами было проведено исследование спектров РКР растворов TPP-NO₂ при комнатной температуре и в стеклюющихся смесях при температуре 77 К (рис. 3, 4). Сравнительный анализ полученных данных позволил выявить появление в спектрах TPP-NO₂, зарегистрированных в низкотемпературной матрице, новых линий, а также перераспределение интенсивности линий при изменении длины волны возбуждения. Из рис. 4 видно, что в области 1300–1600 cm⁻¹ в матрицах ThDE и ThTE наблюдаются интенсивные линии 1538, 1578 и 1364 cm⁻¹. Их интенсивность существенно зависит от длины волны возбуждения и состава низкотемпературной матрицы. В то же время в спектрах TPP-NO₂ в растворах при

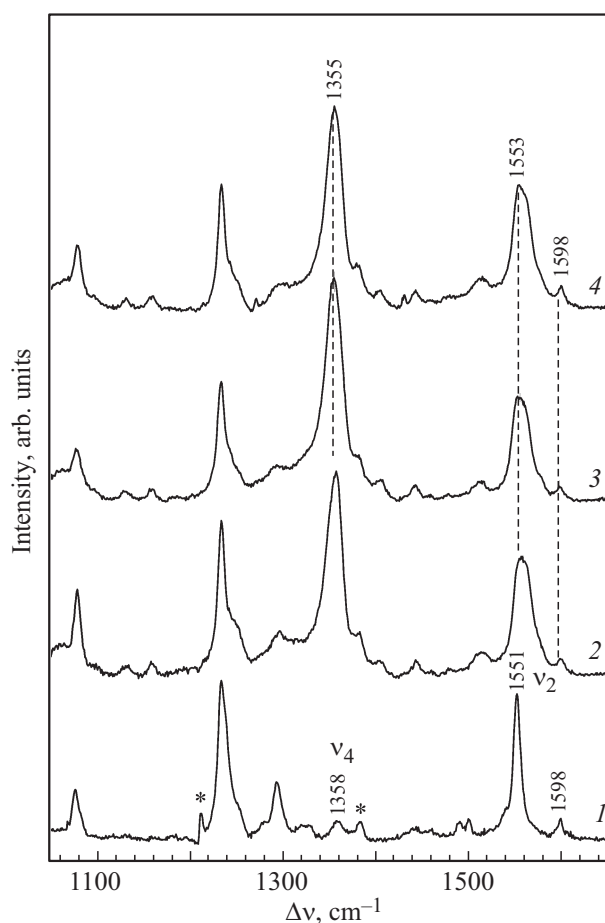


Рис. 3. Спектры РКР: H₂TPP в толуоле (1); TPP-NO₂ в толуоле (2), в ДМФ (3), в ThTE (4). Спектры зарегистрированы при температуре 295 К, $\lambda_{\text{возб}} = 441.6$ nm.

Таблица 3. Отнесение колебаний, активных в спектрах РКР TPP-NO₂ в области 1300–1600 cm⁻¹ по данным расчета методом V3LYP/6-311++g(d,p) в газовой фазе

ν, cm^{-1} РКР		ν, cm^{-1} расчет	Отнесение
раствор	матрица		
1598	1597	1589	$\nu_s(\text{CC})_{\text{Ph}}$
	1578	1565	$\nu_{as}(\text{CC})_{\text{Ph}}$
1553	1554	1543	$\nu_2: \nu(\text{C}_\beta\text{C}_\beta) + \nu(\text{C}_\alpha\text{C}_m)$
	1538	1523	$\nu_{as}(\text{NO}_2) + \gamma(\text{NO}_2) + \delta(\text{NO}_2)$
	1364	1346	$\nu_s(\text{NO}_2) + \nu(\text{C}_\alpha\text{C}_\beta) + \nu(\text{C}_\alpha\text{N}) + \delta\text{NH}$
1355	1353	1339	$\nu_4: \nu(\text{C}_\alpha\text{C}_\beta) + \nu(\text{C}_\alpha\text{N}) + \nu_s(\text{NO}_2)$

комнатной температуре (рис. 3) и в смеси TDE при низкой температуре (рис. 4, кривые 3a, 3b) такие эффекты отсутствуют.

В табл. 3 приведены результаты расчета колебаний TPP-NO₂ в наиболее энергетически выгодной S-конформации методом V3LYP/6-311++g(d,p). На их основе предложено отнесение линий в спектре РКР TPP-NO₂ в толуоле, близких по своему положению линиям,

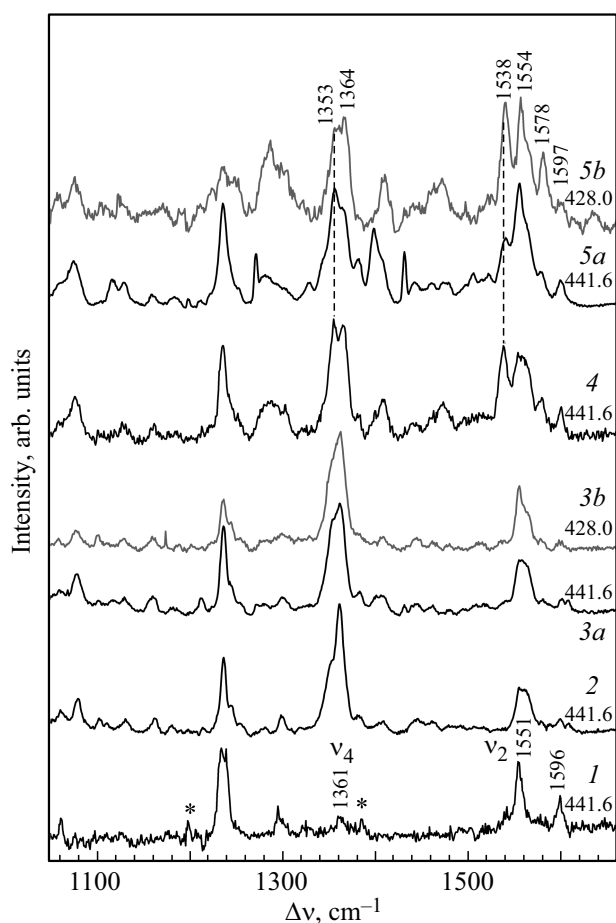


Рис. 4. Спектры РКР: H_2TPP в толуоле (1); TPP-NO_2 в толуоле (2), в TDE (3a, b), в ThTE (4), в ThDE (5a, b). Спектры зарегистрированы при температуре 77 K.

которые появляются в низкотемпературной матрице. Линия 1553 cm^{-1} соотносена с $\text{C}_\beta\text{C}_\beta$ - и $\text{C}_\alpha\text{C}_m$ -колебаниями, а линия 1355 cm^{-1} с $\text{C}_\alpha\text{C}_\beta$ - и CN -колебаниями, аналогом которых являются колебания ν_2 и ν_4 в молекуле TPP соответственно [27]. Линия 1598 cm^{-1} связана с CC -колебаниями фенильных колец. Близость частот линий в растворе при комнатной температуре и дополнительных линий в низкотемпературных матрицах ThDE и ThTE позволяет связать последние не только с активацией новых колебаний при поглощении в области СТ-переходов, но и с изменением структуры и частот колебаний TPP-NO_2 в результате усиления взаимодействий с молекулами растворителя или изменения конформационного состава TPP-NO_2 при понижении температуры и формировании матрицы.

Присутствие в смесях, которые использовались при приготовлении низкотемпературных матриц, этанола и тетрагидрофурана, привело к необходимости исследования межмолекулярных взаимодействий TPP-NO_2 с молекулами данных растворителей. Было установлено, что молекула этанола образует водородную связь с нитрогруппой TPP-NO_2 (рис. 2, f) Моделирование взаи-

модействия TPP-NO_2 с ТГФ показало, что в этом случае происходит образование устойчивого комплекса по типу водородной связи с участием одного из пиррольных колец TPP-NO_2 . При этом в области расположения данного кольца наблюдается заметное усиление искажения макроцикла по типу „седла“ (рис. 2, e). Расчет колебаний комплексов TPP-NO_2 с молекулами этанола и тетрагидрофурана не выявил заметных изменений частот ν_2 и ν_4 , которые могли бы приводить к появлению новых линий в низкотемпературной матрице. Это, как показали проведенные расчеты, не имеет место также для *S*-таутомера и *W*-конформера TPP-NO_2 и его *S*-конформации при изменении двугранного угла α в пределах $\pm 18^\circ$.

Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что отнесение дополнительных линий РКР TPP-NO_2 в низкотемпературной матрице к аналогам колебаний ν_2 и ν_4 , которые регистрируются при $\pi\pi$ -возбуждении, маловероятно. Ниже мы остановимся на результатах модельных расчетов, которые позволяют связать их с колебаниями, активируемыми благодаря особенностям изменения структуры TPP-NO_2 в одном из СТ-состояний.

Согласно данным расчета колебаний TPP-NO_2 , новые линии 1538 и 1578 cm^{-1} в спектре РКР в низкотемпературной матрице можно отнести к асимметричным колебаниям NO -связей и CC -колебаниям фенильных колец соответственно (табл. 3). При возбуждении в полосу *Sore* в спектрах РКР TPP и TPP-NO_2 активны такие CC -колебания фенильных колец, при которых изменения длины связей CC происходят симметрично относительно плоскости макроцикла. С ними мы связываем линию 1598 cm^{-1} в спектрах данных соединений как в растворе, так и в низкотемпературной матрице. В последнем случае активируются и соответствующие антисимметричные колебания, соотношение интенсивностей которых зависит от длины волны возбуждения. Наличие нитрогруппы способствует тому, что как антисимметричные, так и симметричные CC -колебания фенильных колец имеют неодинаковые вклады на кольцах при небольшом отличии в частоте колебаний. Среди них по данным расчета присутствует антисимметричное колебание с преимущественным вкладом CC -колебаний на ближайшем к нитрогруппе фенильном кольце (Ph1). Как следует из анализа распределения электронной плотности соответствующих молекулярных орбиталей, активации данного колебания следует ожидать при возбуждении спектра РКР в полосу с вкладом СТ-перехода $\text{Ph1} \rightarrow \text{M}$.

Для подтверждения этого предположения и выяснения причины активации антисимметричных NO -колебаний были проведены расчеты по оптимизации геометрии TPP-NO_2 в СТ-состоянии $\text{Ph1}^+\text{M}^-$. Предварительные результаты показали, что стабилизации данного состояния способствует ориентации кольца Ph1 перпендикулярно плоскости порфиринового макроцикла, а нитрогруппы — параллельно этой плоскости, что соответствует колебательной моде с частотой $\sim 70\text{ cm}^{-1}$. Первое обстоятельство способствует большей степени разделения

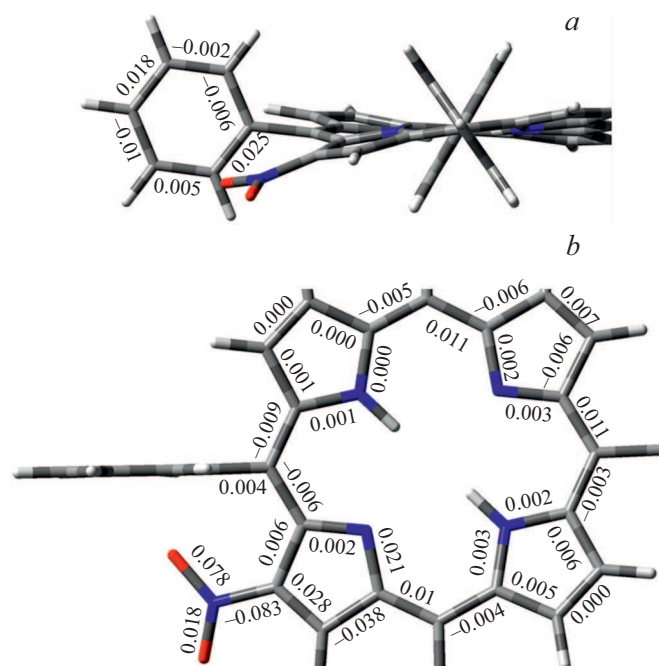


Рис. 5. Структура TPP-NO₂ в газовой фазе в состоянии с переносом заряда Ph1 → М по данным расчета методом TDDFT/B3LYP/6-31g(d). Приведены также значения изменения длин связей ближайшего к нитрогруппе фенильного кольца (а) и макроцикла (b) TPP-NO₂ по сравнению с основным состоянием TPP-NO₂.

заряда, второе — уменьшению энергии СТ-состояния за счет дестабилизации локализованной на кольце Ph1 заполненной орбитали, которая принимает участие в возбуждении с переносом заряда.

Оптимизация геометрии в данном СТ-состоянии была проведена с использованием функционала B3LYP с целью избежать смешивания СТ-состояния с локально возбужденными состояниями. В качестве исходной геометрии была выбрана структура TPP-NO₂ в основном состоянии, за исключением двугранных углов нитрогруппы и фенильного кольца Ph1, которые были изменены для ускорения процедуры оптимизации и уменьшения вероятности трансформации СТ-состояния в локально возбужденное. С этой же целью при проведении процедуры оптимизации все двугранные углы, за исключением тех, которые характеризуют положение нитрогруппы относительно макроцикла, были заморожены.

Результаты оптимизации структуры TPP-NO₂ в состоянии Ph1⁺M⁻ представлены на рис. 5, а, б. Как можно видеть, большое изменение длины C-C-связей фенильного кольца Ph1 (рис. 5, а) носит асимметричный характер относительно плоскости порфиринового макроцикла, что позволяет объяснить активацию колебания с частотой 1578 см⁻¹ в спектре РКР (табл. 3). Обращает на себя внимание существенная асимметрия в изменении длины NO-связей (рис. 5, б). Обе связи заметно удлиняются, при этом ближайшая к фенильному кольцу Ph1 — на 0.059 Å больше, а соответствующий

атом О располагается на расстоянии всего 2.23 Å от ближайшего атома углерода Ph1, что обусловлено наличием на нем положительного заряда. Также маленькое расстояние между одним из атомов O-нитрогруппы и фенильным кольцом (2.37 Å) было получено нами в модельных расчетах комплекса катион-радикальной формы бензола и нитропроизводной пиррола методом uwB97XD/6-311++g(2d,2p).

В состоянии Ph1⁺M⁻ меняются не только длины NO-связей, но и положение NO₂-группы относительно пирролининового кольца. В основном состоянии она заметно выходит из плоскости кольца по координате, соответствующей неплоскому колебанию нитрогруппы γ (NO₂). В состоянии Ph1⁺M⁻ соответствующий двугранный угол уменьшается на ~ 7.5°. Кроме того, на ~ 2° уменьшается валентный угол, характеризующий деформационные плоские колебания NO₂-группы (δ NO₂). Все эти координаты присутствуют в форме колебания с частотой 1523 см⁻¹ с максимальным вкладом валентных асимметричных смещений NO-связей (табл. 3). Это обстоятельство и отмеченные выше особенности изменения длины NO-связей в СТ-состоянии позволяют объяснить появление в спектре РКР TPP-NO₂ в низкотемпературной матрице дополнительной линии при 1538 см⁻¹.

Заметное увеличение длины обеих CN-связей в состоянии Ph1⁺M⁻ (рис. 5, б) способствует активации при возбуждении в соответствующую полосу поглощения и симметричных CN-колебаний нитрогруппы. Согласно данным расчета, их максимальные вклады имеют колебания с частотами 1346 и 1339 см⁻¹, которые мы соотносим с линиями 1364 и 1353 см⁻¹ спектра РКР TPP-NO₂ в низкотемпературной матрице. Форма колебания с частотой 1339 см⁻¹ содержит также заметные вклады C_αC_β-связей и в значительной мере подобна таковой для колебания ν_4 TPP. Его проявления в спектре РКР можно ожидать как при возбуждении в полосу Core, так и в полосу с вкладом СТ-перехода Ph1 → М. В форме колебания с частотой 1346 см⁻¹ также присутствуют вклады CN- и C_αC_β-связей, однако они плохо соответствуют изменениям геометрии TPP-NO₂ в локально возбужденных состояниях. В них по сравнению с состоянием Ph1⁺M⁻ изменения длины NO-связей существенно меньше. Это объясняет подобие в поведении при варьировании длины волны возбуждения и состава низкотемпературной матрицы интенсивности линии 1364 см⁻¹ и линий 1538 и 1578 см⁻¹ (рис. 4).

Увеличение интенсивности линий 1364, 1538, 1578 см⁻¹ в спектре РКР при уменьшении длины волны возбуждения от 441.6 до 428.0 nm (рис. 4, кривые 5а, 5б) указывает на то, что переход с вкладом электронного возбуждения с переносом заряда Ph1 → М расположен в коротковолновой области относительно полосы Core. Такое взаимное положение электронных переходов в области полосы Core предсказывается лишь расчетами с использованием функционалов CAM-B3LYP и wB97XD.

Для объяснения зависимости интенсивности линий 1364, 1538, 1578 cm^{-1} от состава смеси (рис. 4, кривые 3а, 4, 5а), используемой для приготовления низкотемпературной матрицы, были проведены расчеты электронных переходов TPP-NO₂ в различных растворителях с учетом изменения поляризации среды в результате электронного возбуждения (метод SS-PCM). Как можно видеть из приведенных в табл. 4 данных, с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя энергия перехода с СТ-вкладом последовательно уменьшается. Следовательно, для регистрации линий 1364, 1538, 1578 cm^{-1} необходимо уменьшать длину волны возбуждения. На эксперименте этот эффект наблюдается при переходе от ThDE- к ThTE-матрице, усредненное значение диэлектрической проницаемости для которой больше. В составе матрицы TDE доминирует толуол и диэтиловый эфир, значения диэлектрической проницаемости для которых заметно меньше по сравнению с тетрагидрофураном. В этом случае можно ожидать более коротковолнового расположения СТ-перехода относительно полосы Core и соответственно его меньшей интенсивности за счет уменьшения смешивания с локально возбужденными состояниями. По-видимому, это обстоятельство, а также использованные нами длины волн возбуждения не способствовали проявлению в спектре РКР TPP-NO₂ в матрицы TDE дополнительных линий (рис. 4, кривые 3а, 3б).

Как уже отмечалось выше, дополнительные линии 1364, 1538, 1578 cm^{-1} не обнаруживаются в спектре РКР TPP-NO₂ при комнатной температуре. По-видимому, это связано с тем, что в этих условиях усиливается конформационная динамика, которая способствует переходу молекулы в локально возбужденное состояние и/или другую конформационную форму. Кроме того, при повышении температуры, как известно, возрастает вероятность разрушения ядерного волнового пакета, возникающего при возбуждении, за счет взаимодействия с собственными колебаниями и средой, что также уменьшает сечение комбинационного рассеяния [26].

О влиянии нитрогруппы на флуоресцентные свойства TPP-NO₂

Анализ спектров РКР TPP-NO₂ позволил нам из различных вариантов проведения расчетов электронных переходов отдать предпочтение методам нестационарной теории функционала плотности с функционалами CAM-B3LYP и wB97XD. Такие расчеты предсказывают довольно высокое положение переходов с переносом заряда (табл. 2, 4). По этой причине в самом нижнем электронном переходе вклад возбуждений с переносом заряда отсутствует. Такая картина не зависит от базисного набора, сохраняется в случае проведения расчетов в средах с высокой диэлектрической проницаемостью. Проведенные расчеты электронных переходов для конформаций, отличающихся значением угла α ($\pm 18^\circ$),

Таблица 4. Рассчитанные методом TDDFT/CAM-B3LYP/6-31g(d)/LR-PCM значения энергии переходов (eV) TPP-NO₂ в области полосы Core в вакууме, ТГФ и ДМФ (в скобках приведены значения, рассчитанные с использованием метода SS-PCM)

Среда	$S_0 \rightarrow S_3$	$S_0 \rightarrow S_4$	$S_0 \rightarrow S_5$ (СТ)
Вакуум	3.31	3.38	3.72
Толуол		3.19 (3.36)	3.71 (3.70)
ТГФ	3.15	3.21 (3.35)	3.70 (3.67)
ДМФ		3.20 (3.34)	3.68 (3.64)

также не выявили примешивания СТ-вкладов во флуоресцентное состояние.

Оптимизация геометрии TPP-NO₂ в СТ-состояниях с использованием функционала CAM-B3LYP оказалась проблематичной по причине их смешивания с локально возбужденными состояниями. По этой причине оценка взаимного положения СТ-состояний и нижнего локально возбужденного состояния в их минимумах была проведена другим путем. Вначале структура TPP-NO₂ в этих состояниях была оптимизирована методом TDDFT/B3LYP/6-31g(d). Затем эти геометрические параметры были использованы в соответствующих расчетах энергии данных состояний (без оптимизации геометрии, LR-PCM) с функционалом CAM-B3LYP. Такие расчеты для TPP-NO₂ в ДМФ предсказывают положение СТ-состояний на 1.22 (Ph^+M^-) и 1.26 eV (M^+NO_2^-) выше локально возбужденного S_1 -состояния.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что падение квантового выхода и времени жизни флуоресценции TPP-NO₂ [9] не связано с наличием у данной молекулы возбужденных состояний с переносом заряда. На наш взгляд, это падение может быть соотнесено с усилением каналов излучательной и безызлучательной дезактивации S_1 -состояния при присоединении нитрогруппы к TPP. Ниже мы покажем это на примере данных, полученных для TPP-NO₂ в растворе ДМФ, где было зафиксировано уменьшение τ_s TPP-NO₂ по сравнению с TPP в ~ 11.6 раз [9].

Сравнение значений излучательной константы скорости k_f для TPP-NO₂ ($(3.5 \pm 0.6) \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$) [9] и TPP ($(7.1 \pm 0.7) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$) [28] свидетельствует о ее увеличении (с учетом ошибки определения) в 3.8–6.5 раз у TPP-NO₂, что качественно согласуется с ростом силы осциллятора вертикального перехода $S_0 \rightarrow S_1$ по расчетным данным. По сравнению с TPP увеличивается (в 4.2–7.6 раз) и константа скорости интеркомбинационной конверсии k_{isc} : TPP — $(6.25 \pm 0.93) \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ [28]; TPP-NO₂ — $(3.5 \pm 0.53) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ [9]. Проведенная в работе [28] оценка константы скорости внутренней конверсии TPP в ДМФ дает значение, равное $(9 \pm 0.9) \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. В предположении ее неизменности и с учетом приведенных выше значений изменения k_{isc} и k_f значения τ_s для TPP-NO₂ составляют от 1.8 до 3.2 ps, что

Таблица 5. Рассчитанные энергетические зазоры $\Delta E(S_0 - S_1)$ (cm^{-1}) между S_0 - и S_1 -состояниями порфина (P) и его различных фенилпроизводных (рис. 1) в толуоле по данным оптимизации геометрии методами CAM-B3LYP/6-31g(d) и TDDFT/CAM-B3LYP/6-31g(d): k_{ic} (s^{-1}) — константа скорости внутренней конверсии в толуоле [28]

Соединение	$\Delta E(S_0 - S_1)$	$\Delta E_{\text{отн}}$	k_{ic}
P	17781	0	$2.0 \cdot 10^6$
1-PP	17542	239	$2.5 \cdot 10^6$
2t-PP	17287	494	$4.3 \cdot 10^6$
3-PP	17041	740	$4.8 \cdot 10^6$
TRP	16765	1016	$8.3 \cdot 10^6$

меньше в 3.8–6.7 раза по сравнению с TRP. Улучшение соответствия с экспериментальными данными требует предположения об увеличении также и k_{ic} при переходе к TRP-NO₂. Какие для этого есть основания?

Константы скорости внутренней конверсии и интерконверсии зависят от энергетических зазоров между S_1 - и соответствующими нижележащими состояниями в соответствии с выражением $k_{ic} = A \exp(-\beta \Delta E)$ [29]. Как было показано выше, для TRP-NO₂ в основном состоянии характерна конформационная гетерогенность. Проведенные нами соответствующие расчеты структуры и колебаний показали, что такие конформеры устойчивы и в возбужденных T_1 - и S_1 -состояниях. По этой причине расчет энергетических щелей $\Delta E(S_0 - S_1)$ и $\Delta E(T_1 - S_1)$ проводился в предположении, что в процессе безызлучательной дезактивации TRP-NO₂ его конформация сохраняется. В расчетах это обеспечивалось замораживанием соответствующих двугранных углов, определяющих форму молекулы в S_1 -состоянии. Для определения параметра β мы воспользовались значениями k_{ic} , полученными для порфина и его фенилпроизводных с различным (1–4) количеством фенильных групп в мезоположениях [28] (рис. 1). Энергетические зазоры между S_0 - и S_1 -состояниями ($\Delta E(S_0 - S_1)$) в их минимумах были рассчитаны после проведения соответствующей процедуры оптимизации геометрии (табл. 5). Полученное после обработки этих данных значение β составило 0.0013.

Для TRP-NO₂ в ДМФ рассчитанное значение $\Delta E(S_0 - S_1)$ для конформера с наименьшей энергией составило 13917 cm^{-1} , что на 2700 cm^{-1} меньше, чем для TRP, и соответствует увеличению k_{ic} в ~ 33 раза. С учетом этого обстоятельства и принимая во внимание верхнюю оценку изменения k_f и k_{isc} для TRP-NO₂ по сравнению с TRP (см. выше), расчет τ_s для TRP-NO₂ в ДМФ дает значение, равное 1.2 ns, которое в ~ 10 раз меньше по сравнению с TRP, что находится в очень хорошем соответствии с экспериментальными данными. Для TRP-NO₂ в толуоле рассчитанное значение $\Delta E(S_0 - S_1)$ равно $\sim 15273 \text{ cm}^{-1}$, что соответствует уменьшению k_{ic}

по сравнению с ДМФ в 5.8 раз. По экспериментальным данным [9] она уменьшается в 6.3 раза.

Аналогичным образом расчеты энергии T_1 -состояния TRP и TRP-NO₂ в ДМФ позволили оценить значения энергетического зазора между S_1 - и T_1 -состояниями. При нитрозамещении он уменьшается на $\sim 1270 \text{ cm}^{-1}$. В предположении, что спин-орбитальное взаимодействие между этими состояниями для TRP и TRP-NO₂ одинаково, а параметр $\beta = 0.0013$ (см. выше), такое уменьшение энергетического зазора между S_1 и T_1 -состояниями дает увеличение k_{isc} в ~ 5 раз, что меньше значения, использованного выше при расчете τ_s TRP-NO₂ в ДМФ. Приведенные ниже данные позволяют связать это с тем обстоятельством, что увеличение k_{isc} у TRP-NO₂ по сравнению с TRP обусловлено не только уменьшением $\Delta E(S_1 - T_1)$, но и увеличением спин-орбитального взаимодействия между данными состояниями.

При расчете энергетических зазоров $\Delta E(S_1 - T_1)$ TRP-NO₂ нами была обнаружена их слабая чувствительность к полярности растворителя (не более 70 cm^{-1}). Кроме того, как оказалось, в этом случае величина $\Delta E(S_1 - T_1)$ с ростом полярности растворителя не уменьшается, а увеличивается. Такое поведение не может объяснить увеличение k_{isc} в 1.8 раза при переходе от толуола к ДМФ по экспериментальным данным [9]. Можно предположить в связи с этим, что большее влияние на k_{isc} при изменении полярности растворителя оказывает матричный элемент спин-орбитального взаимодействия между S_1 - и T_1 -состояниями. При увеличении полярности среды уменьшается угол α и увеличивается электронная плотность на нитрогруппе, содержащей атомы O и N, которые, как известно, способствуют тушению флуоресценции по механизму внутреннего эффекта тяжелого атома. Кроме того, при этом увеличивается также sp^3 -характер атома углерода, связанного с нитрогруппой, за счет ее выхода из плоскости пиррольного кольца (см. выше), что также благоприятствует усилению спин-орбитального взаимодействия. По этим же причинам различия в величине спин-орбитального взаимодействия можно ожидать и для $(\pm\alpha)$ -конформеров TRP-NO₂. Проведенные нами оценочные расчеты для TRP-NO₂ в растворе с $\epsilon = 7.6$ показали, что для $(\pm\alpha)$ -конформеров отличаются также энергетические зазоры $\Delta E(S_1 - T_1)$ и $\Delta E(S_1 - S_0)$. С различием всех этих параметров для $(\pm\alpha)$ -конформеров, на наш взгляд, можно связать отсутствие моноэкспоненциальности кинетик затухания флуоресценции TRP-NO₂ в таких растворителях как *n*-гексан, бензол, толуол и ацетон [9]. Отсутствие этого эффекта в ДМФ, по видимому, обусловлено его большей вязкостью, которая не способствует структурной гетерогенности. Кроме того, поскольку молекула ДМФ содержит группу C=O, этому могут способствовать ее межмолекулярные взаимодействия с TRP-NO₂ (подобные отмеченным выше для ТГФ).

Проведенное исследование показало, что изменение флуоресцентных параметров TRP при введении в β -положение нитрогруппы, их зависимость от полярности

и вязкости среды не обусловлены наличием возбужденных состояний с переносом заряда, поскольку они расположены существенно выше флуоресцентного состояния. Эффект нитрозамещения в данном случае обусловлен другими факторами, которые воздействуют на дезактивацию флуоресцентного состояния за счет излучения, интер- и внутренней конверсии. Данные проведенного исследования могут быть использованы при разработке модификаций известных фотосенсибилизаторов фотодинамической терапии тетрапиррольного типа с целью придания им дополнительно свойств сенсоров, реагирующих на изменение физико-химических параметров раковой клетки в процессе ее разрушения.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГКПНИ „Фотоника, опто- и микроэлектроника 1.4.01“. Авторы благодарят за предоставленную возможность проведения расчетов Вычислительный центр НАН Беларуси.

Список литературы

- [1] *Kuimova M.K.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. V. 14. P. 12671–1268.
- [2] *Ysniauskas A., Balaz M., Anderson H.L., Kuimova M.K.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 7548–7554.
- [3] *Лермонтова С.А., Григорьев И.С., Шильягина Н.Ю., Пескова Н.Н., Балабаева И.В., Ширманова М.В., Клапшина Е.Г.* // *Журн. общ. химии.* 2016. Т. 86. № 6. С. 1000–1009; *Lermontova S.A., Grigoryev I.S., Shilyagina N.Yu., Peskova N.N., Balalabaeva I.V., Shirmanova M.V., Klapshina L.G.* // *Russian J. General Chemistry.* 2016. V. 86. N 6. P. 1330–1338.
- [4] *Kou J., Dou D., Yang L.* // *Oncotarget.* 2017. V.8. N 46. P. 81591–81603.
- [5] *Rajora M.A., Loua J.W.H., Zheng G.* // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. N 21. P. 6433–6469.
- [6] *Bottari G., Trukhina O., Incea M., Torres T.* // *Coord. Chem. Rev.* 2012. V. 256. P. 2453–2477.
- [7] *Дворников С.С., Качура Т.Ф., Кнюкшто В.Н., Кузмицкий В.А., Соловьев К.Н., Шушкевич И.К.* // *Опт. Спектр.* 1986. Т. 1. № 6. С. 1228–1234; *Dvornikov S.S., Kachura T.F., Knyukshto V.N., Kuzmitskii V.A., Solovov K.N., Shushkevich I.K.* // *Opt. Spectr.* 1986. V. 61. P. 768–773.
- [8] *Gust D., Moore T.A., Luttrull D.K., Seely G.R., Bittersmann E., Bensasson R.V., Rougee M., Land E.J., Schryver F.C.D., Auweraer M.* // *Photochem. Photobiol.* 1990. V. 51. N 4. P. 419–426.
- [9] *Chirvony V.S., van Hoek A., Schaafsma T.J., Pershukovich P.P., Filatov I.V., Avilov I.V., Shishporenok S.I., Terekhov S.N., Malinovskii V.L.* // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 9714–9724.
- [10] *Knyukshto V., Zenkevich E., Sagun E., Shulga A., Bachilo S.* // *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 304. N 3–4. P. 155–166.
- [11] *Farley C., Aggarwal A., Singh S., Dolor A., To P., Falber A., Crossley M., Drain C.M.* // *J. Comput. Chem.* 2017. V. 39. № 18. P. 1129–1142.
- [12] *Baldwin M.Y., Crossley J.F., DeBernardis J.F.* // *Tetrahedron.* 1982. V. 38. N 5. P. 685–692.
- [13] *Gaussian 09, Revision A.1, 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., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery Jr. J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam N.J., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* *Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.*
- [14] *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. N 7. P. 5648–5652.
- [15] *Yanai T., Tew D.P., Handy N.C.A.* // *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 393. P. 51–57.
- [16] *Torres E., DiLabio G.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. V. 3. P. 1738–1744.
- [17] *Grimme S.* // *J. Comput. Chem.* 2006. V. 27. P. 1787–1799.
- [18] *Merrick J.P., Moran D., Radom L.* // *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. P. 11683–11700.
- [19] *Miertu S., Scrocco E., Tomasi J.* // *Chem. Phys.* 1981. V. 100. P. 117–129.
- [20] *Caricato M., Mennucci B., Tomasi J., Ingrosso F., Cammi R., Corni S., Scalmani G.* // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. P. 124520.
- [21] *Flükiger P., Lüthi H.P., Portmann S., Weber J.* *Molekel 5.4.0.8.* Swiss Center for Scientific Computing, Manno, Switzerland, 2009.
- [22] *Dennington R.D.II, Keith T., Millam J., Eppinnett K., Hovell W.L., Gilliland R.* 2008 *GaussView, Version 5.0* Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS.
- [23] *Ивашин Н.В., Пархоц О.П., Семейкин А.С., Ларссон С.* // *ЖПС.* 1999. Т. 66. № 4. С. 522–527; *Ivashin N.V., Parkhots O.P., Semeikin A.S., Larsson S.* // *Zh. Prikl. Spektrosk.* 1999. V. 66. P. 522–527.
- [24] *Ивашин Н.В., Пархоц О.П.* // *Опт. Спектр.* 2004. Т. 97. № 3 С. 381–392; *Ivashin N.V., Parkhots O.P.* // *Opt. Spectr.* 2004. V. 97. N 3. P. 357–368.
- [25] *Laurent A.D., Jacquemin D.* // *Int. J. Quantum Chem.* 2013. V. 113. P. 2019–2039.
- [26] *Myers A.B.* // *Chem. Rev.* 1996. V. 96. N 3. P. 911–926.
- [27] *Gladkov L.L., Solovyov K.N.* // *Spectr. Lett.* 1986. V. 19. P. 905–911.
- [28] *Mandal A.K., Taniguchi M., Diers J.R., Niedzwiedzki D.M., Kirmaier C., Lindsey J.S., Bocian D.F., Holten D.* // *J. Phys. Chem. A.* 2016. V. 120. N 49. P. 9719–9731.
- [29] *Siebrand W.J.* // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 46. P. 440–447.