

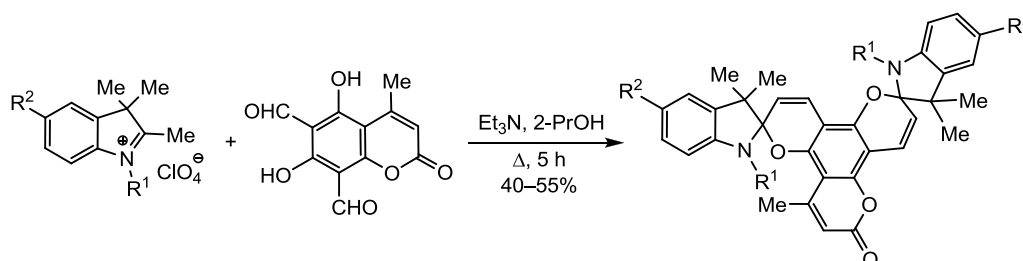
Синтез и фотохромные свойства бисспиропиранов на основе 5,7-дигидрокси-4-метил-6,8-диформилкумарина

Ольга Г. Николаева^{1*}, Ольга Ю. Карлутова¹, Александр С. Чепрасов²,
Анатолий В. Метелица¹, Игорь В. Дороган¹, Александр Д. Дубоносов²,
Владимир А. Брень¹

¹ Южный федеральный университет,
пр. Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону 344090, Россия;
e-mail: dubon@ipoc.sfedu.ru

² Южный научный центр РАН,
пр. Чехова, 41, Ростов-на-Дону 344006, Россия;
e-mail: aled@ipoc.sfedu.ru

Поступило 15.01.2015
Принято 11.02.2015



Осуществлен синтез новых несимметричных бисспиропиранов индолинового ряда на основе 5,7-дигидрокси-4-метил-6,8-диформилкумарина. В зависимости от характера заместителей в положениях 1 и 5 индолинового фрагмента полученные соединения могут существовать в растворах в спиро- или мероцианиновых формах, либо в виде таутомерной смеси этих форм. УФ облучение циклических форм приводит к фотоокрашиванию, связанному с обратимым раскрытием одного или двух спирофрагментов. Широкая варьируемость спектрально-кинетических свойств бисспиропиранов при наличии флуоресценции фотоиндуцируемых форм позволяет рассматривать их в качестве молекулярных переключателей с абсорбционной и флуоресцентной сигнальными функциями и возможностью практического применения.

Ключевые слова: 5,7-дигидрокси-4-метил-6,8-диформилкумарин, мероцианин, спиропиран, квантово-химические расчеты, фотохромизм.

Фотохромные спиропираны представляют собой перспективные материалы для создания устройств оптической записи информации, молекулярных переключателей и хемосенсоров.^{1–6} Их фотоиницированные перегруппировки включают обратимую диссоциацию связи $S_{\text{спиро}}-O$ циклического изомера и последующую Z/E изомеризацию в метастабильную мероцианиновую форму. Последняя может быть превращена в исходную спироформу при облучении видимым светом. Ранее было показано, что спиропираны, содержащие конденсированный бензопираноновый фрагмент, обладают не только фотохромными, но и флуоресцентными свойствами.^{7–14}

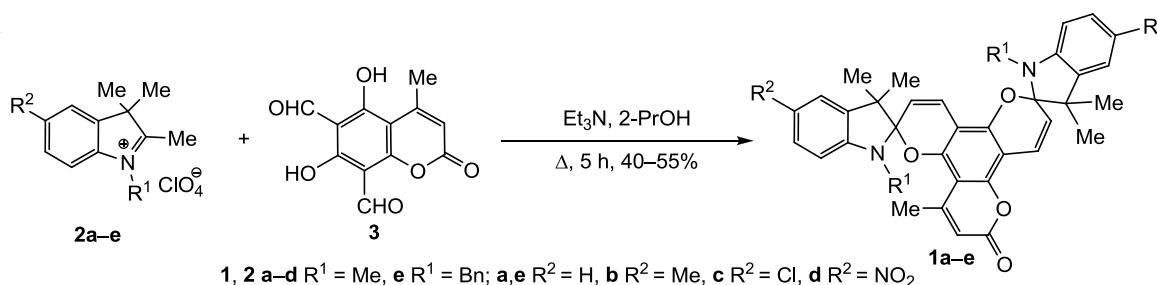
В настоящей статье описаны синтез, а также результаты исследования строения и фотохромизма индолиновых бисспиропиранов кумаринового ряда, для которых можно ожидать возрастания поглощательной способности циклических форм вследствие увели-

чения пространственной протяженности молекулярной системы.^{2,4}

Бисспиропираны **1a–e** были синтезированы конденсацией перхлоратов $3H$ -индолия **2a–e** с 5,7-дигидрокси-4-метил-6,8-диформилкумарином (**3**)¹⁵ в присутствии триэтиламина в качестве основания со средними выходами (схема 1). В основном состоянии полученные соединения могут находиться в спироциклической форме **1S** или в различных мероцианиновых формах с одним или двумя раскрытыми циклами **1SM**, **1MS**, **1MM**, а также образовывать соответствующие изомеры при облучении (схема 2).

Строение соединений **1a–e** установлено спектроскопией ЯМР ¹N в дейтерохлороформе и подтверждено данными элементного анализа. Расположение и характер сигналов протонов метильных групп в положении 3 и N -метильных групп индолиновых фрагментов свидетельствуют о том, что соединения **1a,b** находятся

Схема 1



преимущественно в полностью открытой мероцианиновой форме **1MM**. В спектрах ЯМР ^1H соединений **1a,b** наблюдаются двенадцатипротонные синглетные сигналы при 1.79 и 1.76 м. д. соответственно и шести-протонные синглетные сигналы при 3.56 и 3.54 м. д. соответственно. Сигналы метиновых протонов диенового мостика этих соединений проявляются в виде двух дублетов в интервалах 7.94–8.00 и 8.82–8.88 м. д.

Соединения **1c,e** существуют в виде таутомерной смеси спиро- и мероцианиновых форм. В сильно-полюлярной области спектров ЯМР ^1H , наряду с сигналами при 1.12–1.20 и 2.70 м. д., соответствующими двум парам сигналов протонов магнитно-неэквивалентных геминальных метильных и *N*-метильной групп (для соединения **1c**) индолинового цикла в спироциклической форме, присутствуют два сигнала при 1.77–1.81 и 3.52 м. д. этих же групп в мероцианиновой форме. Сигналы протонов спироциклической формы Н-3',11' проявляются в виде двух дублетов при 5.58–5.74 м. д. Кроме того, в области 8.91 и 8.77 м. д. наблюдаются сигналы протонов диенового мостика мероцианиновой формы в виде двух дублетов. Определенное по интенсивности сигналов соотношение спироциклической **1S** и мероцианиновых форм составляет 1:6 (соединение **1c**) и 1:7 (соединение **1e**). Однако данные спектроскопии ЯМР не позволяют оценить конкретный вклад таутомеров **1SM**, **1MS**, **1MM** в установившееся равновесие.

Соединение **1d** существует преимущественно в спироциклической форме **1S**: две пары сигналов протонов магнитно-неэквивалентных геминальных метильных групп регистрируются в области 1.16–1.34 м. д., две пары сигналов диастереотопных протонов при двойной связи Н-3',11' пиранового цикла – в виде двух дублетов при 5.55 и 5.65 м. д., сигналы протонов Н-4',12' проявляются в виде двух дублетов при 6.90 и 7.41 м. д.

Достаточно чувствительным методом исследования таутомерного равновесия является электронная спектроскопия поглощения, поскольку спироциклические формы должны обладать поглощением в УФ области спектра, а мероцианиновые – в видимой области.^{1,2} Наличие характеристических полос в спектрах поглощения бисспиропиранов **1a–e** в толуоле (табл. 1) указывает на то, что в толуольных растворах всех этих соединений существует равновесие между циклическими **1S** и мероцианиновыми **1SM**, **1MS**, **1MM** изомерами. Однако, в согласии с данными спектров ЯМР, положение равновесия принципиально зависит от природы заместителей в индолиновых фрагментах молекул. Соединение **1a**, не имеющее заместителя в положении 5 индолинового фрагмента, а также соединение **1b** ($R^2 = \text{Me}$) характеризуются интенсивными максимумами в области 473–561 нм, соответствующими поглощению мероцианиновых форм **1SM**, **1MS**,

Схема 2

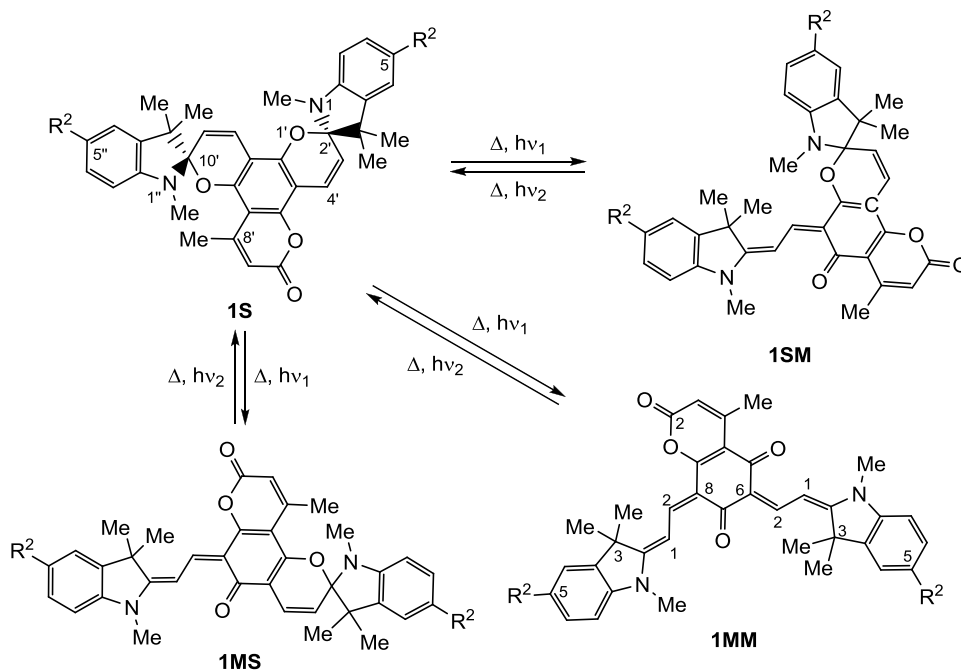


Таблица 1. Спектрально-кинетические характеристики соединений **1a–e** в толуоле*

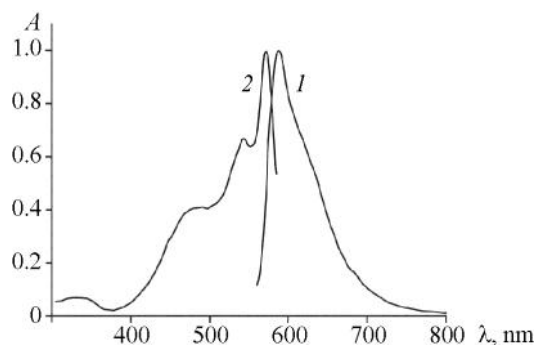
Соединение	Спироформа 1S		Мероцианиновая форма 1M			
	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм	$\varepsilon(\lambda_{\max}^{\text{abs}})$, л·м ⁻¹ ·см ⁻¹	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{ex}}$, нм	$\lambda_{\max}^{\text{flu}}$, нм	τ^{B} , с
1a	319, 338	11400, 10750	473, 524, 557	475, 543, 571	588, 625 пл	2110
1b	326, 339 пл	11500, 11000	476, 528, 561	460 пл, 492, 543	595, 635 пл	2430
1c	298, 310 пл, 337 пл	9240, 8730, 8130	475, 526, 559	482, 530 пл, 568	584, 630 пл	660
1d	312 пл, 350	23330, 38720	482, 537, 570	482, 543, 573	590, 640	90
1e	299, 315 пл, 339 пл	17300, 15800, 11850	475, 526, 560	475 пл, 540 пл, 571	588, 625 пл, 640 пл	840

* $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ – Длина волны максимального поглощения; $\varepsilon(\lambda_{\max}^{\text{abs}})$ – коэффициент экстинкции при максимальном поглощении; $\lambda_{\max}^{\text{ex}}$ – длина волны возбуждения флуоресценции; $\lambda_{\max}^{\text{flu}}$ – длина волны максимума полосы флуоресценции; τ^{B} – постоянная времени термического релаксационного процесса.

1MM. Напротив, в случае соединения **1d** с электроноакцепторной 5-нитрогруппой длинноволновое поглощение практически полностью отсутствует, что свидетельствует о преобладании спироформы **1S**. Остальные соединения представляют собой таутомерную смесь спироциклических и мероцианиновых форм.

Мероцианиновые формы бисспиропиранов **1a–e** обладают флуоресценцией с максимумами в области 588–595 нм (рис. 1, табл. 1).

В дополнение к данным спектроскопии ЯМР и электронной спектроскопии поглощения было проведено квантово-химическое исследование относительной устойчивости, структурных и спектральных свойств бисспиропиранов **1S** и соответствующих мероцианиновых форм **1SM**, **1MS**, **1MM**. Форма **1S** может существовать в виде двух диастереомеров, наиболее устойчивый из которых (ΔE 6.6 ккал/моль) показан на схеме 2. В дальнейших расчетах рассматривались только его изомеры. Структуры изомерных форм соединений **1a,c,d** были оптимизированы методами теории функционала плотности DFT с использованием гибридного функционала PBE0 в базе 6-31G**. Учет влияния растворителя проводился в рамках модели поляризуемого континуума CPCM. Спектральные характеристики исследуемых изомеров были определены на основе методов нестационарной теории функционала плотности (TD PBE0/6-31G**). Энергетические характеристики изомеров соединений **1a,c,d** представлены в табл. 2.

Рисунок 1. Спектры флуоресценции (1) и возбуждения флуоресценции (2) мероцианиновой формы бисспиропирана **1a** в толуоле при 295 К, с $3 \cdot 10^{-6}$ М

Данные относительной устойчивости различных мероцианиновых изомеров показывают, что для структур **1a,c** в толуоле возможно образование полностью раскрытой формы **1MM**, тогда как форма **1MS** энергетически наименее выгодна.

Были рассчитаны энергии возбуждения и силы осцилляторов первых четырех синглетных переходов циклических и мероцианиновых изомеров соединений **1a,c,d** методом TD PBE0/6-31G** в толуоле. Сравнение рассчитанных спектральных характеристик с экспериментальными данными позволяет отнести полосы поглощения в областях 560–570 и 470–480 нм к переходам S_0-S_1 и S_0-S_3 изомеров **1SM** соответственно, а полосы поглощения в области 525–537 нм – к переходам S_0-S_1 полностью раскрытых изомеров **1MM**.

Облучение растворов соединений **1a–e** светом с длиной волны 365 нм при 295 К приводит к росту интенсивности полос поглощения мероцианиновых изомеров, форма и структура которых остаются без изменений (рис. 2). Это дает основание полагать, что продукт термической реакции раскрытия цикла совпадает с продуктом фотореакции. После прекращения УФ облучения в растворах соединений **1a–e** наблю-

Таблица 2. Полные энергии (E_{tot}) с учетом энергии нулевых колебаний ZPE и относительные энергии (ΔE) изомеров соединений **1a,c,d** по данным расчетов PBE0/6-31G** в

Соединение	Форма	$E_{\text{tot}} + \text{ZPE}$, а. е.	ΔE , ккал/моль
1a	1S	-1800.095488	0
	1SM	-1800.092324	2.0
	1MS	-1800.08918	4.0
	1MM	-1800.093819	1.0
1c	1S	-2718.988419	0
	1SM	-2718.983828	2.9
	1MS	-2718.980698	4.8
	1MM	-2718.984292	2.6
1d	1S	-2208.702411	0
	1SM	-2208.693536	5.6
	1MS	-2208.691297	7.0
	1MM	-2208.693096	5.8

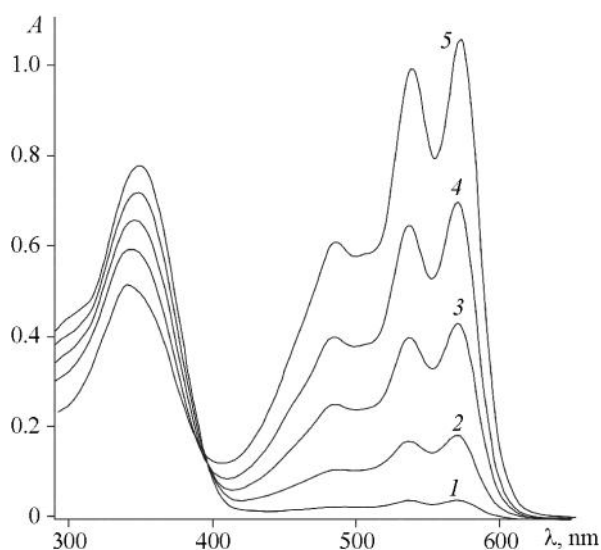


Рисунок 2. Электронные спектры поглощения соединения **1d** в толуоле до (1) и после облучения светом $\lambda_{\text{обл}}$ 365 нм (295 К) в течение 10 (2), 30 (3), 60 (4), 120 (5) с, c $2.1 \cdot 10^{-5}$ М

дается термическая реакция рециклизации, приводящая систему в исходное состояние (фотообесцвечивание также происходит при облучении в полосах поглощения мероцианиновых форм). Постоянная времени термического релаксационного процесса τ^B увеличивается при переходе от *N*-бензильного заместителя к *N*-алкильному (при $R^2 = H$) (табл. 1).

Электроноакцепторная нитрогруппа в положении 5 индолинового фрагмента (соединение **1d**) сокращает время термической релаксации, метильная группа увеличивает время жизни окрашенной формы соединения **1b** до 2430 с.

Таким образом, полученные фотохромные индолиновые бисспиропираны на основе 5,7-дигидрокси-4-метил-6,8-диформилкумарина, в зависимости от характера заместителей в положениях 1 и 5 индолинового фрагмента, могут существовать в растворах в виде спиро- или мероцианиновых форм либо в виде таутомерной смеси этих форм. УФ облучение циклических изомеров приводит к фотоокрашиванию, связанному с обратимым раскрытием одного или двух спирофрагментов. Варьируемость спектрально-кинетических свойств бисспиропиранов при наличии флуоресценции фотоиндуцируемых форм позволяет рассматривать их в качестве молекулярных переключателей с абсорбционной и флуоресцентной сигнальными функциями и возможностью практического применения.

Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения и кинетические кривые термических реакций рециклизации исследуемых соединений при 293 К зарегистрированы на спектрофотометре Agilent 8453. Фотолиз растворов осуществлен системой Newport на основе ртутной лампы мощностью 200 Вт с набором интерференционных светофильтров. Флуоресцентные измерения проведены на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian). Для

приготовления растворов использован толуол (Aldrich) спектральной степени чистоты. Спектры ЯМР 1H зарегистрированы на спектрометре Varian Unity-300 (300 МГц) при 295 К, отнесение сигналов проведено относительно сигнала остаточных протонов $CDCl_3$. Колебательные спектры записаны на приборе Varian Excalibur 3100 FT-IR методом нарушенного полного внутреннего отражения с использованием кристалла ZnSe. Масс-спектры зарегистрированы на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010SE с системой прямого ввода пробы образца (энергия ионизации 70 эВ). Элементный анализ выполнен на CHN-анализаторе KOVO. Температуры плавления определены в стеклянных капиллярах на приборе ПТП(М). Структуры изомерных форм соединений **1a,c,d** оптимизированы методами теории функционала плотности DFT с использованием гибридного функционала PBE0 в базе 6-31G**.¹⁶ Соответствие оптимизированных структур минимумам подтверждено данными расчета частот нормальных колебаний (матрицы силовых постоянных). Учет влияния растворителя проведен в рамках модели поляризуемого континуума CPCM.¹⁷ Диэлектрическая проницаемость среды соответствует толуолу (ϵ 2.379). Спектральные характеристики исследуемых изомеров определены на основе методов нестационарной теории функционала плотности (TD PBE0/6-31G**).¹⁸ Систематическое завышение энергий синглетных переходов мероцианиновых изомеров соединений **1a,c,d** скорректировано по формуле $E_{\text{ex-корр}} = -0.0963 + 0.9321E_{\text{ex}}$. Все расчеты проведены с использованием пакета программ GAUSSIAN 03.¹⁹

Синтез соединений 1a–e (общая методика). К раствору 0.27 г (1.1 ммоль) 5,7-дигидрокси-4-метил-6,8-диформилкумарина (**3**)¹⁵ и 2 ммоль перхлората 3*H*-индолия **2a–e**²⁰ в 20 мл 2-пропанола добавляют при нагревании 2.63 г (0.26 ммоль) триэтиламина. Реакционную смесь кипятят в течение 5 ч, растворитель упаривают. Остаток очищают колоночной хроматографией на Al_2O_3 (элюент хлороформ). Перекристаллизовывают из 2-PrOH.

4-Метил-6,8-бис[2-(1,3,3-триметилиндолин-2-ил-иден)этилиден]-2*H*-хромен-2,5,7(6*H*,8*H*)трион* (1a). Выход 0.30 г (54%), темно-бордовый порошок, т. пл. 230–232 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1737, 1685, 1607, 1573, 1233. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (*J*, Гц): Форма **1MM**: 1.79 (12*H*, с, 4*CH*₃); 2.71 (3*H*, с, *CH*₃); 3.56 (6*H*, с, 2*CH*₃); 5.84 (1*H*, с, *CH*); 6.99–7.45 (8*H*, м, *H* Ar); 8.00 (2*H*, д, *J* = 13.8) и 8.88 (2*H*, д, *J* = 14.1, 2*CH*=*CH*). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 558 [*M*]⁺ (58), 543 (100), 528 (6). Найдено, %: С 77.64; Н 6.65; N 5.82. $C_{36}H_{34}N_2O_4$. Вычислено, %: С 77.40; Н 6.13; N 5.01.

4-Метил-6,8-бис[2-(1,3,3,5-тетраметилиндолин-2-ил-иден)этилиден]-2*H*-хромен-2,5,7(6*H*,8*H*)трион (1b). Выход 0.31 г (48%), темно-бордовый порошок, т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1734, 1678, 1608, 1575, 1230. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. (*J*, Гц): Форма **1MM**: 1.75 (12*H*, с, 4*CH*₃); 2.37 (6*H*, с, 2*CH*₃); 2.68 (3*H*, с, *CH*₃);

* Здесь и далее название соответствует преобладающей в растворе $CDCl_3$ таутомерной форме.

3.54 (6H, с, 2CH₃); 5.80 (1H, с, CH); 6.92 (2H, д, $J = 7.8$, H Ar); 7.10 (2H, д, $J = 7.8$, H Ar); 7.12 (2H, с, H Ar); 7.94 (2H, д, $J = 14.6$) и 8.82 (2H, д, $J = 14.2$, 2CH=CH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 586 [M]⁺ (51), 571 (100), 556 (5). Найдено, %: С 77.66; Н 7.05; N 4.52. C₃₈H₃₈N₂O₄. Вычислено, %: С 77.79; Н 6.53; N 4.77.

1,1'',3,3,3'',3'',8'-Гептаметил-5,5''-дихлор-6'-H-ди-спиро[индолин-2,2'-дипирано[2,3-f:2',3'-h]хромен-10',2''-индолин]-6'-он (1c). Выход 0.28 г (40%), темно-бордовый порошок, т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1744, 1676, 1606, 1574, 1237, 908. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): Форма **1S**: 1.12 (6H, с) и 1.17 (6H, с, 3,3,3'',3''-CH₃); 2.70 (6H, с, 1,1''-CH₃); 5.58 (1H, д, $J = 10.6$) и 5.67 (1H, д, $J = 10.6$, 3',11'-CH); 5.80 (1H, с, 7'-CH); 6.41 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 6.80 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 6.98–7.20 (5H, м) и 7.67 (1H, д, $J = 10.6$, H Ar, 4',12'-CH). Форма **1MM**: 1.77 (12H, с, 4CH₃); 2.73 (3H, с, CH₃); 3.52 (6H, с, 2CH₃); 5.86 (1H, с, CH); 6.75 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 6.84 (1H, д, $J = 8.1$, H Ar); 6.80–7.03 (4H, м, H Ar); 8.48 (2H, д, $J = 13.5$) и 8.78 (2H, д, $J = 14.0$, 2CH=CH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 627 [M]⁺ (50), 612 (100), 597 (5). Найдено, %: С 68.64; Н 5.55; N 4.92. C₃₆H₃₂Cl₂N₂O₄. Вычислено, %: С 68.90; Н 5.14; N 4.46.

1,1'',3,3,3'',3'',8'-Гептаметил-5,5''-динитро-6'-H-ди-спиро[индолин-2,2'-дипирано[2,3-f:2',3'-h]хромен-10',2''-индолин]-6'-он (1d). Выход 0.29 г (40%), синий порошок, т. пл. >300 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1741, 1685, 1606, 1578, 912. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): Форма **1S**: 1.16 (3H, с), 1.22 (3H, с), 1.31 (3H, с) и 1.34 (3H, с, 3,3,3'',3''-CH₃); 1.86 (3H, с, 8'-CH₃); 2.78 (3H, с) и 2.88 (3H, с, 1,1''-CH₃); 5.55 (1H, д, $J = 10.5$) и 5.65 (1H, д, $J = 10.5$, 3',11'-CH); 5.83 (1H, с, 7'-CH); 6.49 (1H, д, $J = 8.7$, H Ar); 6.56 (1H, д, $J = 8.7$, H Ar); 6.90 (1H, д, $J = 10.5$) и 7.41 (1H, д, $J = 10.5$, 4',12'-CH); 7.93 (1H, с, H Ar); 7.96 (1H, с, H Ar); 8.15 (1H, д, $J = 8.4$, H Ar); 8.20 (1H, д, $J = 8.4$, H Ar). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 648 [M]⁺ (66), 633 (100), 603 (5). Найдено, %: С 66.34; Н 5.05; N 8.82. C₃₆H₃₂N₄O₈. Вычислено, %: С 66.66; Н 4.97; N 8.64.

1,1''-Дибензил-3,3,3'',3'',8'-пентаметил-6'-H-ди-спиро[индолин-2,2'-дипирано[2,3-f:2',3'-h]хромен-10',2''-индолин]-6'-он (1e). Выход 0.43 г (55%), темно-бордовый порошок, т. пл. 280–282 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1708, 1672, 1609, 1588, 1230, 924. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J , Гц): Форма **1S**: 1.17 (6H, с) и 1.20 (6H, с, 3,3,3'',3''-CH₃); 2.63 (3H, с, 8'-CH₃); 4.05 (4H, м, 2CH₂); 5.64 (1H, д, $J = 10.5$) и 5.74 (1H, д, $J = 10.5$, 3',11'-CH); 5.87 (1H, с, 7'-CH); 6.95–7.37 (20H, м, H Ar, 4',12'-CH). Форма **1MM**: 1.81 (12H, с, 4CH₃); 2.69 (3H, с, CH₃); 5.21 (4H, с, 2CH₂); 5.84 (1H, с, CH); 7.28–7.47 (18H, м, H Ar); 8.42 (2H, д, $J = 14.1$) и 8.78 (2H, д, $J = 14.1$, 2CH=CH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 710 [M]⁺ (52), 619 (100), 552 (8). Найдено, %: С 80.83; Н 5.65; N 4.12. C₄₈H₄₂N₂O₄. Вычислено, %: С 81.10; Н 5.96; N 3.94.

Работа выполнена в рамках реализации проектной части госзадания в сфере научной деятельности (проект № 4.88.2014/К) Минобрнауки РФ. А. С. Чепрасов, А. В. Метелица и И. В. Дороган признательны РФФИ за поддержку исследований (грант 13-03-00901).

Список литературы

- Minkin, V. I. *Russ. Chem. Rev.* **2013**, 82, 1. [Ученых химии **2013**, 82, 1.]
- Bertelson, R. C. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Crano, J. C.; Guglielmetti, R. J., Eds.; Plenum Press: New York, 1999, vol. 1, p. 11.
- Minkin, V. I. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 2751.
- Guglielmetti, R. In *Photochromism: Molecules and Systems*, Dürr, H.; Bouas-Laurent, H., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2003, p. 314.
- Bercovic, J.; Krongauz, V.; Weiss, V. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1741.
- Minkin, V. I. In *Molecular Switches*, Feringa, B. L.; Browne, W. R., Eds.; Wiley: Weinheim, 2011, p. 37.
- Traven, V. F.; Manaev, A. V.; Bochkov, A. Yu.; Chibisova, T. A.; Ivanov, I. V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2012**, 61, 1342. [Изв. АН, Сер. хим. **2012**, 1327.]
- Traven, V. F.; Miroshnikov, T. A.; Chibisova, T. A.; Barachevsky, V. A.; Venidiktova, O. V.; Strokach, Yu. P. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2005**, 54, 2417. [Изв. АН, Сер. хим. **2005**, 2342.]
- Barachevsky, V. A.; Karpov, R. E.; Venidiktova, O. V.; Valova, T. M.; Strokach, Yu. P.; Miroshnikov, T. A.; Chibisova, T. A.; Traven, V. F. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2005**, 54, 2425. [Изв. АН, Сер. хим. **2005**, 2350.]
- Dolotov, S. M.; Miroshnikov, T. A.; Chibisova, T. A.; Sin, S.-L.; Venidiktova, O. V.; Valova, T. M.; Dunaev, A. A.; Strokach, Yu. P.; Barachevsky, V. A.; Traven, V. F. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2007**, 56, 904. [Изв. АН, Сер. хим. **2007**, 870.]
- Nikolaeva, O. G.; Tsukanov, A. V.; Shepelenko, E. N.; Lukyanov, B. S.; Metelitsa, A. V.; Kostyrina, O. Yu.; Dubonosov, A. D.; Bren, V. A.; Minkin, V. I. *Int. J. Photoenergy* **2009**, ID 238615, doi: 10.1155/2009/238615.
- Nikolaeva, O. G.; Gaeva, E. B.; Shepelenko, E. N.; Tsukanov, A. V.; Metelitsa, A. V.; Lukyanov, B. S.; Dubonosov, A. D.; Bren, V. A.; Minkin, V. I. *Russ. J. Org. Chem.* **2009**, 45, 1091. [Журн. орган. химии **2009**, 45, 1102.]
- Николаева, О. Г.; Шепеленко, Е. Н.; Цуканов, А. В.; Козырев, В. С.; Метелица, А. В.; Дубоносов, А. Д.; Брень, В. А.; Минкин, В. И. *Вестн. ЮНЦ РАН* **2010**, 6(3), 12.
- Nikolaeva, O. G.; Kostyrina, O. Yu.; Shepelenko, E. N.; Tsukanov, A. V.; Metelitsa, A. V.; Borodkin, G. S.; Dubonosov, A. D.; Bren, V. A.; Minkin, V. I. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, 47, 1370. [Журн. орган. химии **2011**, 47, 1348.]
- Minkin, V. I.; Dubonosov, A. D.; Bren, V. A.; Nikolaeva, O. G.; Tsukanov, A. V.; Burov, O. N.; Fedyanina, A. Yu. *Russ. J. Org. Chem.* **2013**, 49, 374. [Журн. орган. химии **2013**, 49, 387.]
- Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158.
- Barone, V.; Cossi, M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1995.
- Runge, E.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 52, 997.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R. *Gaussian 03, Revision E.01*, 2004.
- Pottier, E.; Sergent, M.; Phan Tan Luu, R.; Guglielmetti, R. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 101, 719.