

УДК 547.789.13

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО СТРОЕНИЯ  
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
5-(4-ОКСО-1,3-ТИАЗОЛИДИН-2-ИЛИДЕН)-РОДАНИНА  
И ЭТИЛ-5-(4-ОКСО-1,3-ТИАЗОЛИДИН-2-ИЛИДЕН)-РОДАНИН-3'-УКСУСНОЙ  
КИСЛОТЫ КАК АКЦЕПТОРНЫХ ГРУППИРОВОК ИНДОЛИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ**

© 2010 Г.В. Барышников<sup>1\*</sup>, Б.Ф. Минаев<sup>1</sup>, В.А. Минаева<sup>1</sup>, Х. Огрен<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого, Украина

<sup>2</sup>Королевский технологический институт, Стокгольм, Швеция

Статья поступила 25 декабря 2009 г.

Квантово-химическим методом теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP в базисах атомных орбиталей 6-31++G(d,p) и 6-311++G(d,p) рассчитаны равновесные геометрические параметры различных конформаций 5-(4-оксо-1,3-тиазолидин-2-илиден)-роданина и его замещенной формы — этил-5-(4-оксо-1,3-тиазолидин-2-илиден)-роданин-3'-уксусной кислоты, применяемых в синтезе индолиновых и ряда других красителей-сенсibilizаторов для солнечных батарей. Рассчитаны термодинамические параметры четырех исследуемых конформеров, а также реакций их синтеза. Показано влияние заместителей на термодинамическую стабильность исследуемых изомеров.

**Ключевые слова:** индолиновые красители, роданин, бироданины, теория функционала плотности, энтальпия образования.

#### ВВЕДЕНИЕ

Индолиновые красители, зарекомендовавшие себя как перспективные сенсibilizаторы для солнечных батарей последнего поколения, представляют собой типичные супрамолекулярные соединения с направленным переносом заряда, построенные по принципу донор—проводник—акцептор. При этом суммарная эффективность солнечного элемента на их основе достигает 9,5 % [ 1 ], что является рекордно высоким показателем для органических безметаллических красителей. Заметим, что максимальная эффективность сенсibilizированных красителем солнечных батарей (СКСБ) составляет 11,9 % при применении модифицированного рутений-органического красителя С101 [ 2 ]. В качестве донорной группировки в индолиновых красителях используется производное 1Н-индола по пиррольному циклу — индолин, с замещенным атомом водорода связи N—H. Заместителями служат объемные ароматические углеводородные группировки — метоксипроизводные бензола и нафталина [ 3, 4 ], однако в большинстве случаев применяется трифенилвинил-радикал [ 3, 5, 6 ]. При этом образуется длинная сопряженная система двойных связей, обладающая более ярко выраженными донирующими свойствами.

При возбуждении молекулы красителя действием квантов света видимого диапазона происходит направленный перенос заряда с индолинового ядра через метиновый мостик (проводник) на электроноакцепторный фрагмент. Наиболее распространенными акцепторными группами для данного класса красителей являются роданин-3-уксусная кислота (в красителе D102 [ 3 ], рис. 1, а), а также ее производное 5-(4-оксо-1,3-тиазолидин-2-илиден)-роданин (ТИР,

\* E-mail: glebchem@rambler.ru

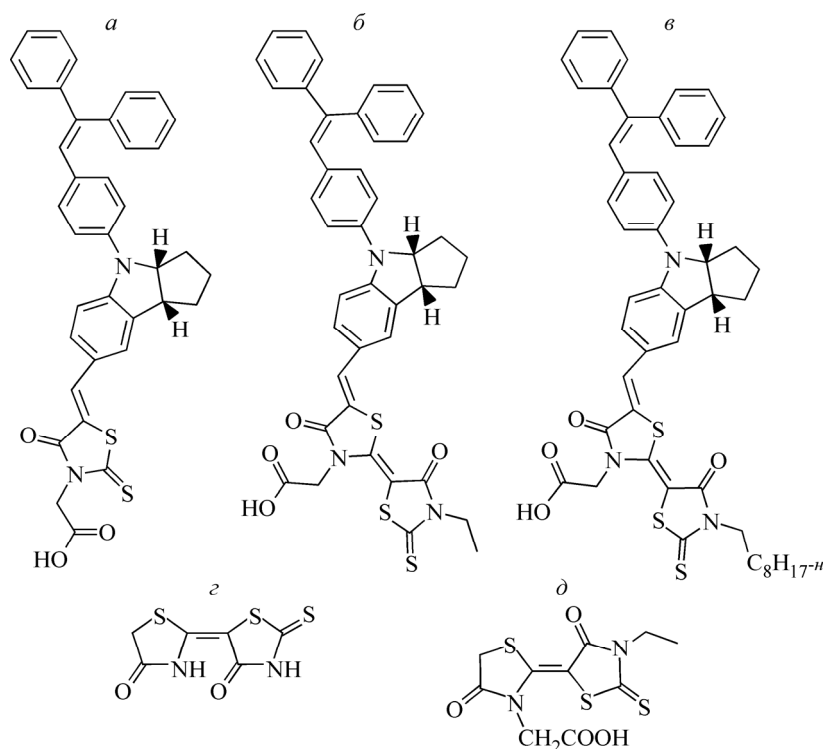


Рис. 1. Строение индолиновых красителей D102 (а), D149 (б) и D205 (в), а также их акцепторных группировок — 5-(4-оксо-1,3-тиазолидин-2-илиден)-роданина (е) и этил-5-(4-оксо-1,3-тиазолидин-2-илиден)-роданин-3'-уксусной кислоты (д)

см. рис. 1, *з*). Последний в большинстве случаев модифицируют, замещая атомы водорода двух имидных групп на карбоксиметильную и алкильную группы (красители D149, D205 [5, 6], см. рис. 1, *б*, *в*). При этом ТИР превращается в алкил-5-(4-оксо-1,3-тиазолидин-2-илиден)-роданин-3'-уксусную кислоту, а в частном случае — в этил-5-(4-оксо-1,3-тиазолидин-2-илиден)-роданин-3'-уксусную кислоту (ТИР-1, см. рис. 1, *д*).

По нашему мнению, в литературе не уделяется должного внимания теоретическому исследованию структурных элементов индолиновых красителей, а именно, их бироданиновых группировок. Необходимость их исследования связана также с наличием в литературе большого количества экспериментальных данных [5—7], различных между собой в отношении конформационного строения бироданиновых фрагментов индолиновых красителей и не подтвержденных результатами современных квантово-химических исследований, способных прояснить целый ряд вопросов конформационного строения последних. В связи с этим в данной работе нами проведены теоретические исследования строения и термодинамических свойств молекул 5-(4-оксо-1,3-тиазолидин-2-илиден)-роданина (см. рис. 1, *з*) и его замещенной формы — этил-5-(4-оксо-1,3-тиазолидин-2-илиден)-роданин-3'-уксусной кислоты (*д*), выполняющей роль акцепторных групп в индолиновых красителях D149 и D205.

#### МЕТОД РАСЧЕТА

Начальную оптимизацию геометрии исследуемых соединений проводили полуэмпирическим методом молекулярных орбиталей самосогласованного поля Хартри—Фока [8] в приближении RM3 [9]. Окончательная оптимизация конформеров ТИР (*Z*-ТИР, *E*-ТИР) и ТИР-1 (*Z*-ТИР-1 и *E*-ТИР-1), расчет их термодинамических характеристик при стандартных условиях проведены в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP (Becke—Lee—Yang—Parr) [10, 11] в базисах 6-31++G(*d,p*) [12] и 6-311++G(*d,p*) [13]. Последний базис, по нашему мнению, позволяет максимально учесть эффекты электронной корреляции в молекулах конформеров и с высокой точностью рассчитать их термодинамические параметры. Следует заметить, что применение дважды валентно-расщепленного базиса 6-31++G\*\* значительно завышает длины связей C=O по сравнению с трижды валентно-расщепленным базисом 6-311++G\*\*, что, по нашему мнению, существенно влияет на

энергетику внутримолекулярных эффектов и понижает точность расчета термодинамических параметров. Расчет энтальпии образования исследуемых конформеров проведен с учетом энергии нулевых колебаний:

$$\Delta H_f^{0K} = \sum_{\text{ат}} n \Delta H_f^{0K} - \sum_{\text{ат}} n E_{\text{tot}} + (E_{\text{tot}} + E_{\text{ZPE}}).$$

Здесь  $\sum_{\text{ат}} n \Delta H_f^{0K}$  — сумма величин энтальпий образования изолированных атомов [14] с учетом их количества  $n$ ;  $\sum_{\text{ат}} n E_{\text{tot}}$  — сумма величин полных энергий изолированных атомов в их основном состоянии, полученных в том же базисе в дополнительном расчете соответствующим методом;  $E_{\text{tot}} + E_{\text{ZPE}}$  — энергия молекулы с учетом энергии нулевых колебаний.

Переход к энтальпии образования исследуемых изомеров при стандартных условиях осуществлен по формуле

$$\Delta H_f^{298} = \Delta H_f^{0K} + (E^0 - E_{\text{ZPE}} + k_b T) - \sum_{\text{ат}} n (H_{298}^0 - H_0^0),$$

где  $E^0$  — полная внутренняя энергия системы;  $\sum_{\text{ат}} n (H_{298}^0 - H_0^0)$  — сумма величин поправок на изменение энтальпии при переходе к стандартной температуре для изолированных атомов [14].

На основе полученных значений энтальпии образования рассчитаны стандартные величины энергии Гиббса образования конформеров ТИР и ТИР-1, учитывая значение изменения энтропии системы относительно суммарной энтропии изолированных атомов, формирующих молекулу. Все расчеты проведены в рамках программного комплекса GAUSSIAN 03 [15].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Илиден-роданины как довольно обширный класс производных 2-тиоксотиазолидин-4-она (роданина) по метиленовой группе можно синтезировать путем конденсации роданина и соединений, содержащих карбонильную группу. При взаимодействии происходит отщепление кислорода карбонильной группы и двух атомов водорода метиленовой группы роданина с образованием двойной связи и отщеплением молекулы воды (рис. 2, а) [16, 17]. Аналогично, ТИР может быть синтезирован путем взаимодействия роданина с тиазолидин-2,4-дионом (см. рис. 2, б), а ТИР-1 — взаимодействием 3-этил-роданина с 2-(2,4-диоксотиазолидин-3-ил)-уксусной кислотой по последней группе  $C^2=O$  (см. рис. 2, в).

Согласно работе [16] данные реакции нестереоселективны. Следовательно, в процессе синтеза могут образовываться как *Z*-, так и *E*-конформеры. С целью определения преимущест-

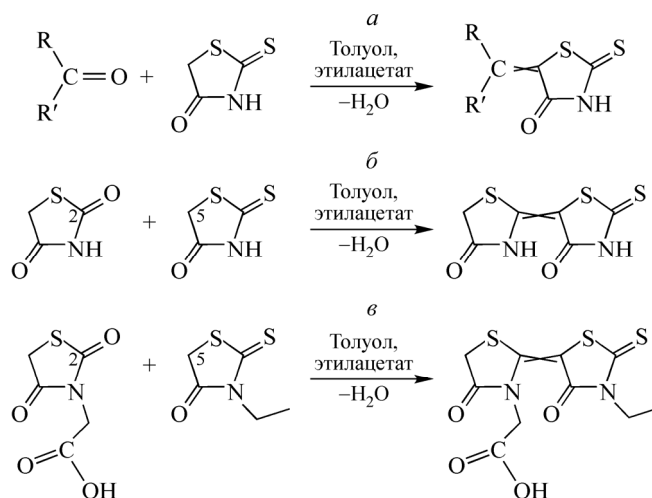


Рис. 2. Общая схема синтеза илиден-роданинов (а), а также непосредственные схемы синтеза ТИР (б) и ТИР-1 (в)

венного продукта синтеза нами были проведены квантово-химические расчеты энтальпии и энергии Гиббса реакций образования *Z*- и *E*-ТИР и ТИР-1 из исходных реагентов как критерия направления и полноты прохождения реакции синтеза. Расчет проводили согласно уравнению:

$$\Delta G_f^{298} = \sum (E^0 + 298,15(k_b - S_{298}^0))_{\text{prod}} - \sum (E^0 + 298,15(k_b - S_{298}^0))_{\text{react}},$$

где  $S_{298}^0$  — абсолютная энтропия молекулы при стандартных условиях.

Расчетами показано, что при стандартных условиях реакции не должны протекать самопроизвольно в вакууме и толуоле: энтальпия и энергия Гиббса реакций положительны, однако невелики (~10 ккал/моль). Повышение температуры реакционной среды должно способствовать прохождению реакции в прямом направлении, что и подтверждается экспериментальными данными [16]. Энергии Гиббса образования конформеров ТИР и ТИР-1 из простых веществ имеют значительные отрицательные значения, что свидетельствует об их термодинамической стабильности. Следует заметить, что определяющий вклад в отрицательную величину энергии Гиббса образования молекул конформеров вносит энтропийный множитель  $T\Delta S$ , величина которого рассчитывается по формуле

$$298,15(S_{298}^0 - \sum_{\text{ат}} nS_{298}^0),$$

где  $\sum_{\text{ат}} nS^0$  — сумма величин абсолютных энтропий изолированных атомов, формирующих молекулу при стандартных условиях, полученных в дополнительном расчете соответствующим методом.

Значения энтропийного множителя по расчетным данным составили –257,45, –257,09, –148,18 и –147,88 ккал/моль для *E*-ТИР-1, *Z*-ТИР-1, *Z*-ТИР и *E*-ТИР соответственно.

Расчитанные термодинамические характеристики исследуемых молекул относительно их наиболее стабильных конформеров *Z*-ТИР и *E*-ТИР-1 приведены в табл. 1.

В работе [18] показано, что роданиновый цикл существует в трех таутомерных формах (кетонная, енольная и тиоенольная), а с учетом ротамерных форм суммарное количество конформаций возрастает до 11 [19]. Из общего числа возможных таутомеров и ротамеров наиболее стабильной является кетонная форма роданинового цикла [18–21]. В связи с этим исследуемые нами *Z*- и *E*-конформеры рассматривались в кетонной форме (рис. 3).

Нами установлено (см. табл. 1), что полная энергия *Z*-формы ТИР (см. рис. 3, а) на 3,7 ккал/моль меньше, чем *E*-формы (см. рис. 3, б). По-видимому, это связано с образованием в *Z*-форме внутримолекулярной водородной связи  $\text{H}^{14}-\text{O}^1$  (табл. 2), что подтверждается распределением зарядов на атомах (–0,331e на  $\text{O}^1$  и +0,392e на  $\text{H}^{14}$  в *Z*-ТИР и –0,272e на  $\text{O}^1$  и +0,345e на  $\text{H}^{14}$  в *E*-ТИР). Это также согласуется с расчитанными ИК спектрами конформеров, а именно: расщеплением полосы валентных колебаний  $\text{N}-\text{H}$  в ИК спектре *Z*-ТИР за счет понижения частоты колебания связи  $\text{N}^2-\text{H}^{14}$ , участвующей в водородной связи, а также понижением частоты валентного колебания связи  $\text{C}^1=\text{O}^9$ . В *Z*-ТИР длина связи  $\text{N}^2-\text{H}^{14}$  увеличивается на 0,009 Å, а угол  $\text{C}^6\text{N}^2\text{H}^{14}$  уменьшается на 3,7° по сравнению с *E*-ТИР, а также возрастает длина связи  $\text{O}^1=\text{C}^9$  (см. табл. 2). Следует заметить, что факт стабилизации *Z*-формы ТИР за счет водородной связи подтверждается данными поверхностно-усиленной Рамановской спектроскопии для родственного (*Z*)-(4-тиоксо-3,5-тиазолидин-1-илиден)-роданина [22]. В целом, геометрические параметры *Z*- и *E*-ТИР практически идентичны и соответствуют экспериментальным данным [18, 20] (см. табл. 2).

Расчитанные величины полных энергий исследуемых изомеров позволяют предположить, что вероятность образования *Z*-конформера ТИР в ходе синте-

Т а б л и ц а 1

Расчитанные относительные термодинамические параметры изомеров, (ккал/моль) ТИР и ТИР-1

Молекула	B3LYP/6-311++G(d,p)			
	$E_{\text{tot}}$	$\Delta H_f^0$	$\Delta H_f^{298}$	$\Delta G_f^{298}$
<i>Z</i> -ТИР	0	0	0	0
<i>E</i> -ТИР	3,70	3,52	3,63	3,42
<i>E</i> -ТИР-1	0	0	0	0
<i>Z</i> -ТИР-1	2,41	2,41	2,43	2,80

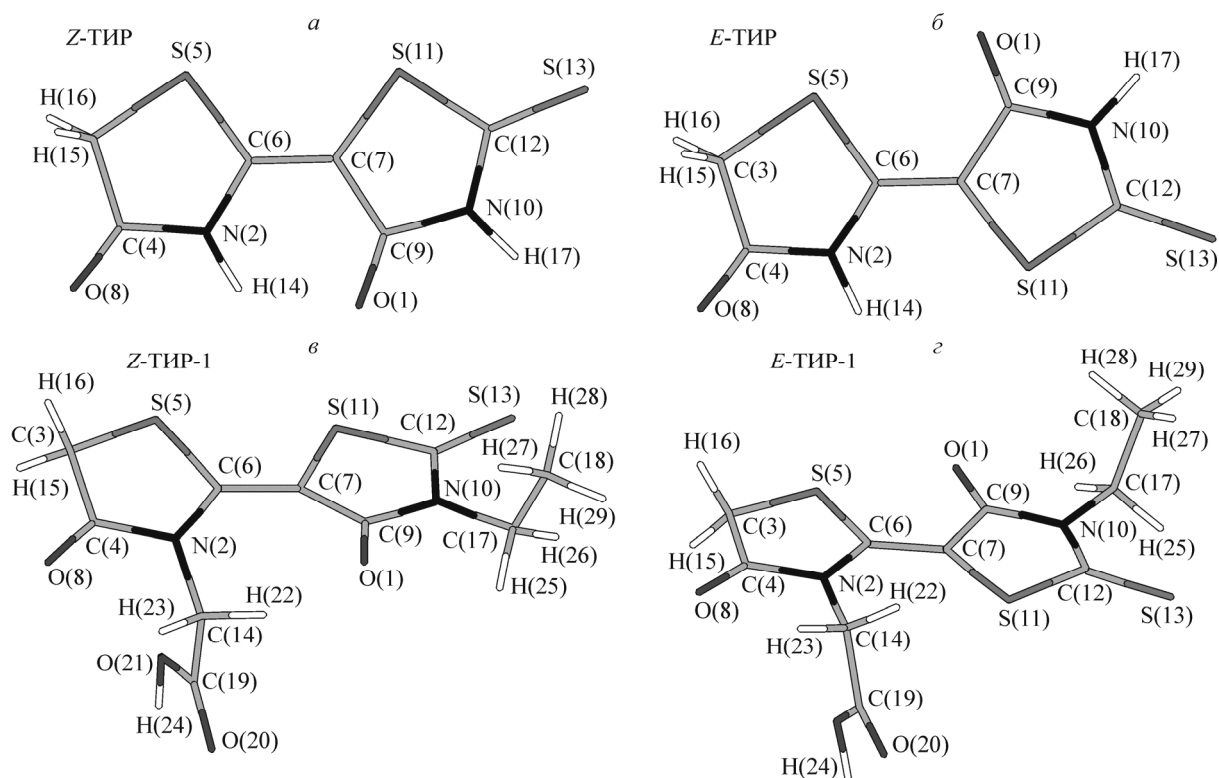


Рис. 3. Равновесные структуры *Z*- и *E*-конформеров 5-(4-оксо-1,3-тиазолидин-2-илиден)-роданина (*a* и *b* соответственно) и этил-5-(4-оксо-1,3-тиазолидин-2-илиден)-роданин-3'-уксусной кислоты (*v* и *z* соответственно), оптимизированные методом DFT/B3LYP/6-311++G(*d,p*)

за выше, чем *E*-конформера, однако, учитывая невысокую энергетическую разность между ними (3,7 ккал/моль), в синтезируемом продукте, по нашему мнению, должна находиться смесь конформеров с преимущественным содержанием *Z*-ТИР.

Полная энергия (см. табл. 1) *E*-конформера ТИР-1 (см. рис. 3, *z*), напротив, на 2,4 ккал/моль меньше, чем *Z*-конформера (см. рис. 3, *v*), что связано, в первую очередь, с наличием заместителей в роданиновом и тиазолидиновом циклах. Как следствие, *Z*-форма ТИР-1 не стабилизируется наличием водородной связи и наблюдается потеря планарной структуры: взаимное вращение циклов вдоль связи  $C^6=C^7$  составляет  $10,9^\circ$  (см. табл. 2). Таким образом, наличие заместителей в молекуле ТИР-1 дестабилизирует *Z*-конформацию, что делает *E*-конформацию более энергетически выгодной вследствие минимизации внутримолекулярной напряженности и сил отталкивания по сравнению с *Z*-формой.

Нами также был рассмотрен ряд возможных конформеров ТИР-1 с различным расположением этильного заместителя (над и под плоскостью молекулы). Установлено, что энергия данных форм практически одинакова. Отличие составляет менее 0,1 ккал/моль, что соответствует погрешности метода расчета. Ввиду этого нами рассматривались *Z*- и *E*-формы ТИР-1 с надплоскостным положением этильного заместителя (см. рис. 3, *v*, *z*). При рассмотрении различных конформеров ТИР-1 мы не изменяли подплоскостное положение карбоксиметильного заместителя, так как в реальных условиях (в составе красителя) это единственно возможный вариант его пространственного расположения, учитывая фактор поверхности и хемосорбцию на ней красителя именно за счет карбоксилсодержащего заместителя. Таким образом, в ходе синтеза ТИР-1 (см. рис. 1, *v*), по нашему мнению, образуется смесь *Z*- и *E*-конформеров, однако по сравнению с синтезом ТИР, с преобладающим содержанием *E*-формы как более энергетически и пространственно выгодной. Исходя из этого, при записи структурных формул ТИР-1 и красителей, содержащих данную группировку, а также их теоретическом моделировании целесооб-



Длины связей (Å), углы между связями и двугранные углы (град.) для основного состояния молекул Z-ТИР, E-ТИР и их замещенных форм

Связь, угол	B3LYP/6-31++G(d,p)				B3LYP/6-311++G(d,p)				Эксп. [ 18, 20 ]
	Z-ТИР	E-ТИР	Z-ТИР-1	E-ТИР-1	Z-ТИР	E-ТИР	Z-ТИР-1	E-ТИР-1	
C <sup>3</sup> —S <sup>5</sup>	1,836	1,840	1,821	1,830	1,834	1,839	1,820	1,829	—
S <sup>5</sup> —C <sup>6</sup>	1,766	1,769	1,779	1,779	1,764	1,769	1,778	1,778	—
C <sup>6</sup> —N <sup>2</sup>	1,376	1,381	1,389	1,393	1,374	1,379	1,387	1,391	—
N <sup>2</sup> —C <sup>4</sup>	1,383	1,388	1,402	1,399	1,383	1,388	1,402	1,399	—
C <sup>4</sup> —C <sup>3</sup>	1,530	1,522	1,516	1,509	1,529	1,520	1,515	1,508	—
C <sup>4</sup> —O <sup>8</sup>	<b>1,213</b>	<b>1,213</b>	<b>1,214</b>	<b>1,216</b>	<b>1,205</b>	<b>1,205</b>	<b>1,206</b>	<b>1,208</b>	—
C <sup>6</sup> —C <sup>7</sup>	1,365	1,362	1,373	1,369	1,361	1,358	1,369	1,365	1,364
C <sup>7</sup> —C <sup>9</sup>	1,460	1,459	1,466	1,462	1,459	1,458	1,465	1,462	1,459
C <sup>9</sup> —N <sup>10</sup>	1,394	1,401	1,408	1,406	1,394	1,402	1,408	1,406	1,390
N <sup>10</sup> —C <sup>12</sup>	1,375	1,371	1,374	1,372	1,373	1,368	1,371	1,370	1,349
C <sup>12</sup> —S <sup>13</sup>	1,645	1,644	1,651	1,651	1,641	1,641	1,649	1,648	1,627
C <sup>12</sup> —S <sup>11</sup>	1,776	1,781	1,766	1,773	1,775	1,779	1,764	1,771	1,748
S <sup>11</sup> —C <sup>7</sup>	1,777	1,780	1,786	1,781	1,776	1,780	1,786	1,782	1,751
O <sup>1</sup> —C <sup>9</sup>	<b>1,232</b>	<b>1,225</b>	<b>1,230</b>	<b>1,228</b>	<b>1,224</b>	<b>1,217</b>	<b>1,222</b>	<b>1,220</b>	<b>1,218</b>
N <sup>2</sup> —H <sup>14</sup>	<b>1,023</b>	<b>1,014</b>	—	—	<b>1,021</b>	<b>1,012</b>	—	—	—
N <sup>10</sup> —H <sup>17</sup>	1,014	1,014	—	—	1,012	1,012	—	—	0,969
N <sup>2</sup> —C <sup>14</sup>	—	—	1,465	1,458	—	—	1,464	1,458	—
N <sup>10</sup> —C <sup>17</sup>	—	—	1,474	1,473	—	—	1,474	1,473	—
C <sup>3</sup> —H <sup>15</sup>	1,092	1,093	1,093	1,093	1,090	1,091	1,091	1,091	1,084
C <sup>3</sup> —H <sup>16</sup>	1,092	1,093	1,092	1,093	1,090	1,091	1,090	1,091	1,084
C <sup>14</sup> —C <sup>19</sup>	—	—	1,521	1,525	—	—	1,521	1,525	—
C <sup>19</sup> —O <sup>21</sup>	—	—	1,354	1,348	—	—	1,353	1,347	—
C <sup>19</sup> —O <sup>20</sup>	—	—	<b>1,209</b>	<b>1,209</b>	—	—	<b>1,201</b>	<b>1,201</b>	—
C <sup>17</sup> —C <sup>18</sup>	—	—	1,529	1,529	—	—	1,527	1,528	—
O <sup>1</sup> —H <sup>14</sup>	<b>2,011</b>	—	—	—	<b>2,023</b>	—	—	—	—
S <sup>11</sup> —H <sup>14</sup>	—	<b>2,873</b>	—	—	—	<b>2,859</b>	—	—	—
C <sup>14</sup> —H <sup>22</sup>	—	—	1,091	1,090	—	—	1,088	1,088	—
C <sup>3</sup> S <sup>5</sup> C <sup>6</sup>	91,7	91,5	92,6	91,9	91,7	91,5	92,5	91,9	—
C <sup>7</sup> S <sup>11</sup> C <sup>12</sup>	91,8	92,0	92,5	92,5	91,8	92,0	92,5	92,4	92,7
N <sup>2</sup> C <sup>6</sup> C <sup>7</sup>	123,0	124,3	130,0	127,3	123,2	124,4	130,1	127,4	—
C <sup>9</sup> C <sup>7</sup> C <sup>6</sup>	122,4	122,6	130,4	120,6	122,5	122,8	130,5	120,7	120,2
C <sup>6</sup> N <sup>2</sup> H <sup>14</sup>	<b>118,5</b>	<b>122,4</b>	—	—	<b>118,6</b>	<b>122,3</b>	—	—	—
C <sup>6</sup> N <sup>2</sup> C <sup>14</sup>	—	—	125,4	125,9	—	—	125,3	125,8	—
C <sup>7</sup> C <sup>9</sup> O <sup>1</sup>	127,4	127,1	128,4	126,1	127,5	127,3	128,5	126,3	127,2
S <sup>5</sup> C <sup>6</sup> C <sup>7</sup> S <sup>11</sup>	−0,01	−180,0	−11,4	−179,7	−0,01	−180,0	−10,9	−179,7	—
C <sup>3</sup> C <sup>4</sup> N <sup>2</sup> C <sup>14</sup>	—	—	−164,8	−177,7	—	—	−165,4	−177,8	—
S <sup>11</sup> C <sup>12</sup> N <sup>10</sup> C <sup>17</sup>	—	—	−177,8	179,4	—	—	−177,7	179,2	—

разно использовать именно E-конформацию взаимного расположения тиазолидинового и роданинового цикла. Данный вывод подтверждается в ряде экспериментальных работ [ 6, 7, 22—24 ], где описывается синтез и конформационное строение красителей индолинового ряда, а также в работе [ 25 ], посвященной синтезу бис-тиазолов. В целом же геометрические параметры Z- и E-ТИР-1 практически идентичны и лишь незначительно отличаются пространствен-

ным положением заместителей, о чем свидетельствуют значения соответствующих двугранных углов (см. табл. 2).

### ВЫВОДЫ

Теоретическое исследование строения и термодинамических характеристик 5-(4-оксо-1,3-тиазолидин-2-илиден)-роданина и его замещенной формы – этил-5-(4-оксо-1,3-тиазолидин-2-илиден)-роданин-3'-уксусной кислоты в рамках теории функционала плотности показало хорошее согласие во всех деталях с экспериментальными данными для родственных илиден-роданинов и *бис*-тиазолов. Данная работа представляет собой надежную теоретическую основу для определения истинной конформации бироданинового фрагмента в свободном состоянии и составе индолиновых и ряда других красителей. В последующих работах будут обсуждены исследованные нами электронные и колебательные спектры поглощения 5-(4-оксо-1,3-тиазолидин-2-илиден)-роданина и этил-5-(4-оксо-1,3-тиазолидин-2-илиден)-роданин-3'-уксусной кислоты, что является важным критерием, определяющим динамику процессов переноса электрона и люминесценции.

Расчеты проведены на суперкомпьютере PDC в Высшей Королевской Технической Школе (Стокгольм) в рамках Шведско-Украинского проекта Visby (№ 01403:200).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mishra A., Fisher M., Bäuerle P. // *Angew. Chem.* – 2009. – **48**, N 114. – P. 2474.
2. Cao U., Bai Y., Yu Q. et al. // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – **113**, N 15. – P. 6290.
3. Horiuchi T., Miura H., Uchida S. // *Chem. Commun.* – 2003. – N 24. – P. 3036.
4. Horiuchi T., Miura H., Uchida S. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2004. – **164**, N 1-3. – P. 29.
5. Horiuchi T., Miura H., Sumioka K., Uchida S. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2004. – **126**, N 39. – P. 12218.
6. Ito S., Miura H., Uchida S. et al. // *Chem. Commun.* – 2008. – N 41. – P. 5194.
7. Kuang D., Uchida S., Humphry-Baker R. et al. // *Angew. Chem.* – 2008. – **47**, N 10. – P. 1923.
8. Dewar M.J.S., Theil W. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1977. – **99**, N 15. – P. 4899.
9. Stewart J.J.P. // *J. Comp. Chem.* – 1989. – **10**, N 2. – P. 209.
10. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98**, N 7. – P. 5648.
11. Lee C., Yang W., Parr R.G. // *Phys. Rev. B.* – 1988. – **37**, N 2. – P. 785.
12. Francl M.M., Pietro W.J., Hehre W.J. et al. // *J. Chem. Phys.* – 1982. – **77**, N 7. – P. 3654.
13. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // *J. Chem. Phys.* – 1980. – **72**, N 1. – P. 650.
14. Curtiss L.A., Raghavachari K., Redfern P.C., Pople J.A. // *J. Chem. Phys.* – 2007. – **106**, N 3. – P. 1063.
15. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *Gaussian 03, revision C.02.* – Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
16. Pardasani R.T., Pardasani P., Abhinanda J., Swati K. // *Phosp., Sulf. and Sil. and Rel. Elem.* – 2004. – **179**, N 8. – P. 1569.
17. Russell A.J., Westwood I.M., Crawford M.H.J. et al. // *Bioorg. and Med. Chem.* – 2009. – **17**, N 2. – P. 905.
18. Loncharich R.J., Nissen J.S., Boyd D.B. // *Struct. Chem.* – 1996. – **7**, N 1. – P. 37.
19. Al-Sehemi A.G., El-Gogary T.M. // *J. Mol. Struct.: Theochem.* – 2009. – **907**, N 1-3. – P. 66.
20. Boyd D.B. // *J. Mol. Struct.: Theochem.* – 1997. – **401**, N 3. – P. 227.
21. Tahmassebi D. // *J. Mol. Struct.: Theochem.* – 2003. – **638**, N 1-3. – P. 11.
22. Jabeen S., Dines T.J., Withnall R. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – N 11. – P. 7476.
23. Matsui M., Ito A., Kotani M. et al. // *Dyes and Pigments.* – 2009. – **80**, N 2. – P. 233.
24. Dentani T., Kubota Y., Funabiki K. et al. // *New J. Chem.* – 2009. – **33**, N 1. – P. 93.
25. Fahmy H.T.Y., Bekhit A.A. // *Pharmazie.* – 2002. – **57**, N 12. – P. 800.