

УДК 541.14:544.522.12

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДИСТИРИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ BODIPY

© 2023 г. А. А. Пахомов^{a, b}, А. В. Ефремова^b, М. А. Максимова^c, Ю. Н. Кононович^b,
Д. С. Ионов^{d, *}, Н. О. Дубинец^d, В. И. Мартынов^a, А. М. Музафаров^{b, e}, М. В. Алфимов^{d, f}

^a Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина
и Ю.А. Овчинникова РАН, Москва, 117997 Россия

^b Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова,
Российская академия наук, Москва, 119991 Россия

^c МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119899 Россия

^d Центр фотохимии, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”, Российская академия наук, Москва, 119421 Россия

^e Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова,
Российская академия наук, Москва, 117393 Россия

^f Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный, 141707 Россия

*E-mail: Dmitriy.ionov@gmail.com

Поступила в редакцию 10.12.2022 г.

После доработки 11.01.2023 г.

Принята к публикации 12.01.2023 г.

Исследованы фотофизические свойства функциональных дистирильных производных BODIPY в различных растворителях. Показано, что во всех растворителях исследуемые соединения имеют схожие спектры поглощения и флуоресценции, характерные для дистирильных производных BODIPY. Небольшие bathochромные сдвиги спектров при увеличении полярности растворителя, а также несущественные изменения констант скоростей излучательных и безызлучательных процессов свидетельствуют в пользу того, что состояния S_1 относятся к типу (π , π^*). Данные красители могут быть использованы для визуализации процессов в живых системах.

Ключевые слова: BODIPY, флуоресценция, сольватохромизм

DOI: 10.31857/S0023119323030105, **EDN:** KDPLDV

ВВЕДЕНИЕ

Флуорофоры на основе различных комплексов бора в настоящее время вызывают интерес у исследователей в связи с их потенциальным применением в качестве оптических материалов, флуоресцентных сенсоров и зондов, компонентов светоизлучающих диодов и солнечных батарей [1–3]. Среди наиболее известных представителей данного класса соединений являются бордифторидные производные дипиррометена (BODIPY). Данные соединения обладают рядом ценных свойств, такими как высокий молярный коэффициент экстинкции, острые полосы эмиссии, высокий квантовый выход флуоресценции, а также высокая химическая и термическая стабильность [4–7]. Одной из наиболее перспективных областей применения производных BODIPY является биовизуализация клеточных структур, для целей которой, в основном, используются флуорофоры с эмиссией в дальнем красном (ДК) и инфракрасном (ИК) диапазоне длин волн. Дистирильные производные BODIPY, ввиду относительной простоты синтеза, являются

наиболее популярными представителями класса красителей BODIPY с эмиссией в ДК-ИК-области [8, 9]. Так, данные соединения используются для визуализации сверхвысокого разрешения в живых клетках [10], для фотодинамической терапии [11], в качестве универсального флуоресцентного зонда для определения грамм-положительных бактерий [12], в качестве триплетных сенсibilizаторов, в том числе для генерации синглетного кислорода [13–15].

В настоящей работе исследованы фотофизические свойства функциональных дистирильных производных BODIPY в ряде растворителей различной природы. Были изучены два дистирильных производных BODIPY, представляющие собой сложный эфир и соответствующую карбоновую кислоту (рис. 1). Несмотря на большую схожесть структуры и оптических свойств соединений, присутствие либо отсутствие метильной группы существенно образом меняет возможную область применения красителей. Метоксильное производное **1** за счет высокой гидрофобности может

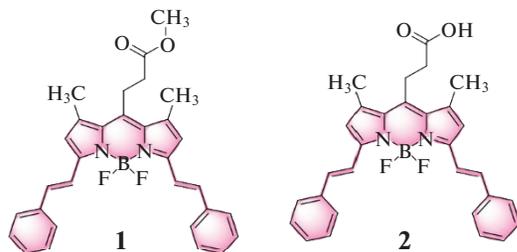


Рис. 1. Структуры дистирильных производных BODIPY: эфир (1), кислота (2).

использоваться для мечения клеток по мембранным структурам [16]. Карбоксильная функция в соединении **2**, во-первых, существенно увеличивает растворимость соединения в воде, а во-вторых, позволяет конъюгировать краситель с биомолекулами по аминогруппам [17].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы. Функциональные дистирильные производные BODIPY **1**, **2** были получены способами, описанными ранее [18].

Измерение спектрально-люминесцентных характеристик флуорофоров. UV/VIS спектры поглощения измеряли с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-1900. Спектры флуоресценции получали с использованием спектрофлуориметра Shimadzu RF-6000. Квантовые выходы флуоресценции измеряли относительно стандарта крезилового фиолетового в этаноле. Квантовый выход стандарта считали $\phi = 0.49$. Времена жизни флуоресценции измеряли с использованием времяразрешенного спектрофлуориметра Picoquant Fluotime 300. Возбуждение осуществлялось импульсным пикосекундным диодным лазером Picoquant LDH-P-C-375B с длиной волны 375 нм. Аппроксимация полученных данных выполнялась с использованием программы Picoquant EasyTau 2.

Квантово-химические расчеты. Для расчета структуры молекулы и ее электронных переходов были использованы метод теории функционала плотности (DFT) для основного состояния и метод нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT) для возбужденного состояния с различными обменно-корреляционными функционалами (B3LYP, CAM-B3LYP, PBE0), а также метод одноконfigurационного взаимодействия (CIS). Использовался трехэкспонентный базисный набор TZVp [19], а также дисперсионная поправка D3BJ [20, 21]. Для учета растворителя использовалась модель поляризуемого континуума (PCM) [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структуры исследуемых дистирильных производных BODIPY **1**, **2** представлены на рис. 1. Для данных соединений были изучены фотофизические свойства: спектры поглощения, стационарные и времяразрешенные спектры флуоресценции, квантовые выходы флуоресценции в различных растворителях (Табл. 1).

На рис. 2, 3 приведены нормированные спектры поглощения и флуоресценции производных BODIPY **1**, **2** в различных растворителях при комнатной температуре. Как видно из рисунков, во всех растворителях соединения **1** и **2** имеют схожие спектры поглощения, характерные для дистирильных производных BODIPY, с максимумом около 621–636 нм, соответствующему переходу $S_0 \rightarrow S_1$, и максимумом около 341–348 нм, соответствующему переходу $S_0 \rightarrow S_2$. Следует отметить, что соотношение пиков переходов $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$ в значительной степени зависят от природы растворителя. Так, интенсивность пика $S_0 \rightarrow S_2$ увеличивается в сильно полярных растворителях, таких как ацетонитрил. Спектры флуоресценции соединений **1** и **2** в различных растворителях содержат два разрешенных максимума при 621–636 нм и 671–695 нм (рис. 2, 3, табл. 1). Спектры поглощения и флуоресценции зеркально симметричны, что свидетельствует о незначительных различиях в геометрии основного и возбужденного состояния. Небольшие батохромные сдвиги спектров при увеличении полярности растворителя и незначительные изменения констант скоростей излучательных и безызлучательных процессов свидетельствуют в пользу того, что состояния S_1 относятся к типу (π, π^*) .

На рис. 4 представлены зависимости стоксового сдвига флуоресценции $\Delta\nu^{a-f}$ от функции ориентационной поляризуемости в соответствии с моделью, предложенной Липпертом и Матагой [23]:

$$\Delta\nu^{a-f} = 2 \frac{(\mu_e - \mu_g)^2 f(\epsilon, n)}{hca^3} + v_0^{a-f} = mf(\epsilon, n) + v_0^{a-f}, \quad (1)$$

где μ_e – дипольный момент в возбужденном состоянии; μ_g – дипольный момент в основном состоянии; a – радиус Онзагера; v_0^{a-f} – стоксов сдвиг в газовой фазе; $f(\epsilon, n) = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$ – ориентационная поляризуемость среды.

Как можно видеть из рис. 4 значения $\Delta\nu^{a-f}$ для **2** в ацетоне и ацетонитриле значительно меньше значений для **1**, что свидетельствует, по-видимому, о наличии специфических взаимодействий соединения **2** с молекулами этих растворителей. Поэтому данные точки были исключены из рас-

Таблица 1. Фотофизические свойства дистирильных производных ВОДІРУ 1,2

Соединение	Растворитель	λ_{abs} , нм	λ_{em} , нм	Φ_F	Стоксов сдвиг, см^{-1} (нм)	τ_F , нс	k_r^a , 10^{-8} с^{-1}	k_{nr}^a , 10^{-8} с^{-1}
1	о-Ксилол	627 (578) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$	635 (695)	0.63	201 (8)	3.98	1.58	0.93
		348 (335) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.629)$						
	Толуол	627 (577) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$	635 (694)	0.67	201 (8)	4.27	1.57	0.77
		348 (335) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.672)$						
	Хлороформ	625 (576) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$	634 (692)	0.74	227 (9)	4.24	1.75	0.61
		347 (334) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.744)$						
	Дихлорметан	622 (575) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$	632 (689)	0.70	254 (10)	4.19	1.67	0.72
		346 (333) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.762)$						
	Ацетон	615 (569) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$	626 (680)	0.73	286 (11)	4.37	1.67	0.62
		342 (330) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.780)$						
Диоксан	621 (573) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$	630 (688)	0.73	230 (9)	4.11	1.78	0.66	
	345 (332) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.751)$							
Этилацетат	616 (569) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$	625 (681)	0.65	234 (9)	4.40	1.48	0.80	
	342 (329) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.773)$							
Диметилсульфоксид	625 (576) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$	635 (692)	0.45	252 (10)	3.88	1.16	1.42	
	348 (335) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.720)$							
Ацетонитрил	614 (568) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$	624 (679)	0.61	261 (10)	4.42	1.38	0.88	
	341 (328) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.800)$							
Этанол	618 (570) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$	628 (684)	0.48	258 (10)	4.04	1.19	1.29	
	342 (329) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.769)$							

Таблица 1. Окончание

Соединение	Растворитель	$\lambda_{\text{abs}}, \text{нм}$	$\lambda_{\text{em}}, \text{нм}$	Φ_F	Стоксов сдвиг, см^{-1} (нм)	$\tau_F, \text{нс}$	$k_r^a, 10^{-8} \text{ с}^{-1}$	$k_{nr}^a, 10^{-8} \text{ с}^{-1}$
2	о-Кеилол	627 (577) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$	636 (694)	0.78	226 (9)	3.96	1.97	0.56
		348 (335) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.638)$						
	Толуол	626 (577) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$	634 (693)	0.82	201 (8)	4.00	2.05	0.45
		348 (335) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.717)$						
	Хлороформ	625 (577) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$	635 (693)	0.69	252 (10)	4.19	1.65	0.74
		347 (334) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.744)$						
	Дихлорметан	623 (575) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$	633 (690)	0.76	253 (10)	4.19	1.81	0.81
		346 (332) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.758)$						
	Ацетон	615 (568) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$	624 (679)	0.61	234 (9)	4.33	1.41	0.90
		342 (329) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.788)$						
	Диоксан	620 (572) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$	629 (686)	0.77	231 (9)	4.07	1.89	0.57
		345 (332) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.754)$						
	Этилацетат	615 (568) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$	625 (680)	0.78	260 (10)	4.32	1.81	0.51
		342 (329) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.798)$						
	Диметилсульфоксид	624 (576) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$	634 (690)	0.69	253 (10)	3.86	1.79	0.80
		348 (335) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.763)$						
	Ацетонитрил	613 (567) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$	621 (671)	0.71	210 (8)	4.39	1.62	0.66
		341 (329) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.806)$						
	Этанол	611 (565) $S_0 \rightarrow S_1 - (1)$	621 (676)	0.79	264 (10)	4.16	1.90	0.50
		343 (329) $S_0 \rightarrow S_2 - (0.799)$						

^a Рассчитаны по следующим формулам: $k_r = \Phi_F/\tau$, $k_{nr} = (1 - \Phi_F)/\tau$.

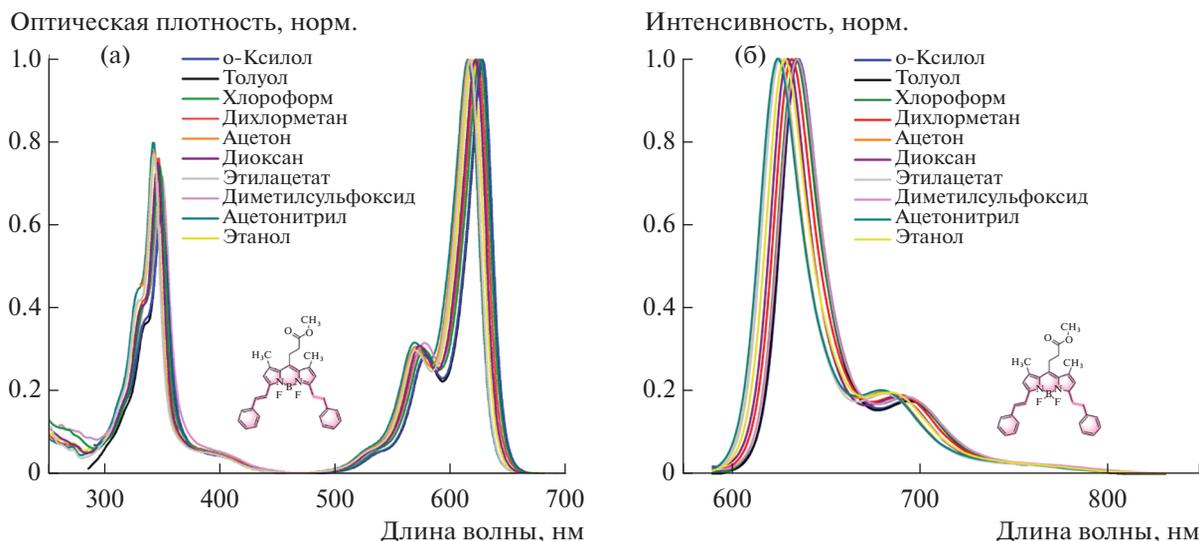


Рис. 2. Нормированные электронные спектры поглощения (а) и эмиссии (б) дистирильного производного BODIPY 1 ($\lambda_{\text{ex}} = 580 \text{ nm}$) в различных растворителях ($c \approx 1 \times 10^{-5} \text{ M}$) при комнатной температуре.

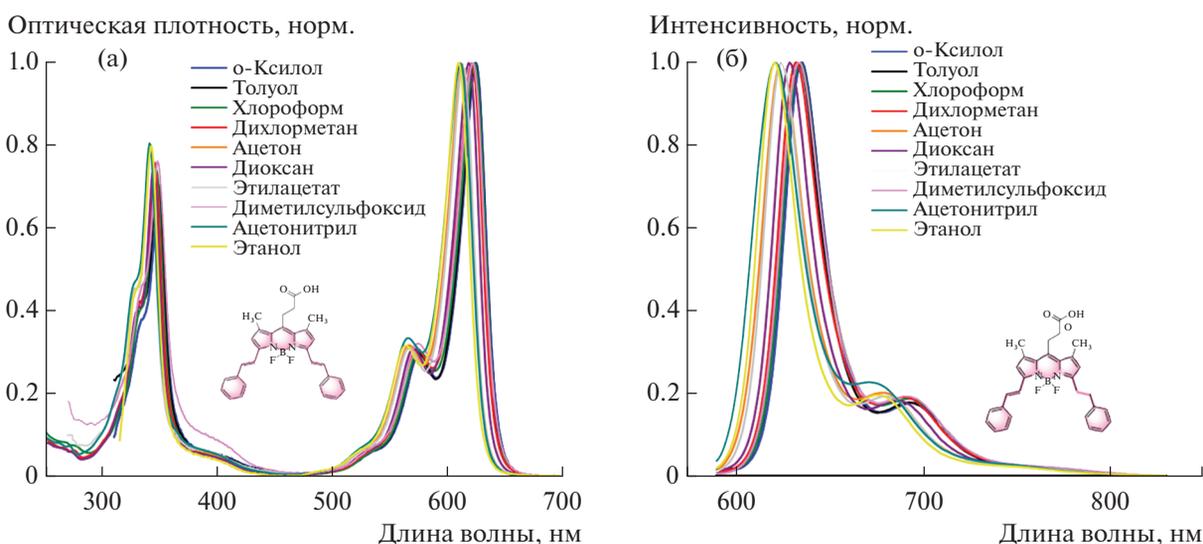


Рис. 3. Нормированные электронные спектры поглощения (а) и эмиссии (б) дистирильного производного BODIPY 2 ($\lambda_{\text{ex}} = 580 \text{ nm}$) в различных растворителях ($c \approx 1 \times 10^{-5} \text{ M}$) при комнатной температуре.

смотрения. Диэлектрическая проницаемость, коэффициенты преломления и значения ориентационной поляризуемости для исследованных растворителей представлены в табл. 2.

В табл. 3 представлены параметры, найденные из линейной аппроксимации по уравнению (1). Кроме этого, в табл. 3 приведены значения дипольных моментов в основном состоянии и радиусы Онзагера молекул, найденные из квантово-химического моделирования, также приведены значение дипольного момента в возбужденном состоянии, найденные из экспериментально по-

лученных параметров m . Дипольный момент молекулы в возбужденном состоянии увеличивается приблизительно на 2.5 Д для соединения 1 и на 2.1 Д для соединения 2.

Для подтверждения полученных экспериментальных результатов, дополнительно было выполнено теоретическое исследование структуры 1 в различных растворителях.

Первым шагом были выполнены процедуры оптимизации геометрии структур в основном состоянии. Затем, используя полученные геометрии в качестве стартовых, были выполнены про-

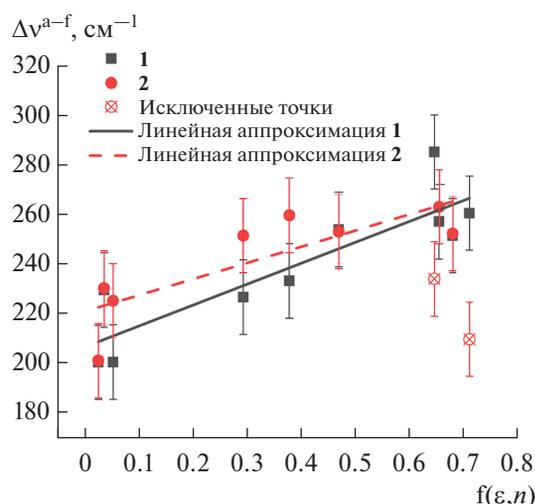


Рис. 4. Зависимость стоксового сдвига $\Delta\nu^{a-f}$ от функции ориентационной поляризуемости среды $f(\epsilon, n)$ для **1** и **2**.

цедуры оптимизации геометрии для возбужденного состояния. Расчеты показывают, что молекула в основном и в первом синглетном возбужденном состоянии имеет плоскую структуру.

На рис. 5 приведены распределения электронной плотности высшей заселенной (ВЗМО) и низшей свободной (НСМО) молекулярной орбитали для соединения **1**, полученные из квантово-химических расчетов в газовой фазе, учет растворителя не вносит заметных изменений в наблюдаемую картину. При переходе электрона с ВЗМО на НСМО происходит перераспределение электронной плотности от бензольных колец

Таблица 2. Диэлектрическая проницаемость (ϵ), коэффициент преломления (n) и ориентационная поляризуемость ($f(\epsilon, n)$) растворителей [24]

Растворитель	ϵ	n	$f(\epsilon, n)$
Толуол	2.38	1.494	0.024
Диоксан	2.21	1.42	0.034
о-Ксилол	2.6	1.505	0.051
Хлороформ	4.8	1.444	0.293
Этилацетат	6.02	1.37	0.400
Дихлорметан	9.1	1.4211	0.476
Ацетон	20.6	1.357	0.648
Этанол	22.4	1.359	0.657
Диметилсульфоксид	47	1.427	0.682
Ацетонитрил	37.5	1.342	0.713

стирильных фрагментов к фрагменту BODIPY, что подтверждает предположение о (π, π^*) природе первого синглетного возбужденного состояния. В табл. 4 приведены значения длин волн, соответствующие переходам $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_1 \rightarrow S_0$ в различных растворителях, рассчитанные четырьмя методами, а также значения дипольных моментов. Для расчета дипольного момента возбужденного состояния соединения **1**, представленного в табл. 3, было использовано среднее значение дипольного момента в основном состоянии по набору растворителей. Наилучшее согласие с экспериментальными данными дает обменно-корреляционными функционалами PBE0.

На рис. 6 приведено сравнение положения максимумов спектров поглощения ($\nu_{\text{abs}}^{\text{exp}}$) и флуоресценции ($\nu_{\text{em}}^{\text{exp}}$) с рассчитанными энергиями переходов $S_0 \rightarrow S_1$ ($\nu_{\text{abs}}^{\text{calc}}$) и $S_1 \rightarrow S_0$ ($\nu_{\text{em}}^{\text{calc}}$). Для максимума спектров поглощения наблюдается линейная корреляция с частотами $S_0 \rightarrow S_1$ переходов для всех использованных методов. Параметры корреляции представлены в табл. 5. Для максимумов спектров флуоресценции линейной зависимости не наблюдается, что говорит, по-видимому, об ограниченной применимости выбранных методов для расчета возбужденных состояний исследуемой молекулы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе изучены фотофизические свойства функциональных дистирильных производных BODIPY в ряде растворителей различной природы. Показано, что во всех растворителях исследуемые соединения имеют схожие спектры поглощения и флуоресценции, характерные для дистирильных производных BODIPY. Небольшие батохромные сдвиги спектров при увеличении полярности растворителя и несущественные изменения констант скоростей излучательных и безызлучательных процессов

Таблица 3. Результаты аппроксимации зависимости стоксовой сдвига $\Delta\nu^{a-f}$ от функции ориентационной поляризуемости $f(\epsilon, n)$, радиус Онзагера — a , дипольные моменты в основном — μ_g и возбужденном — μ_e состоянии

Соединение	m , см ⁻¹	ν_0^{a-f}	R^2	a , Å	$\mu_e - \mu_g$ (Д)	μ_g (Д)	μ_e (Д)
1	83 ± 16	210	0.77	9.18	2.5 ± 0.3	4.83	7.3
2	64 ± 18	220	0.68	8.85	2.1 ± 0.3	4.82	6.9

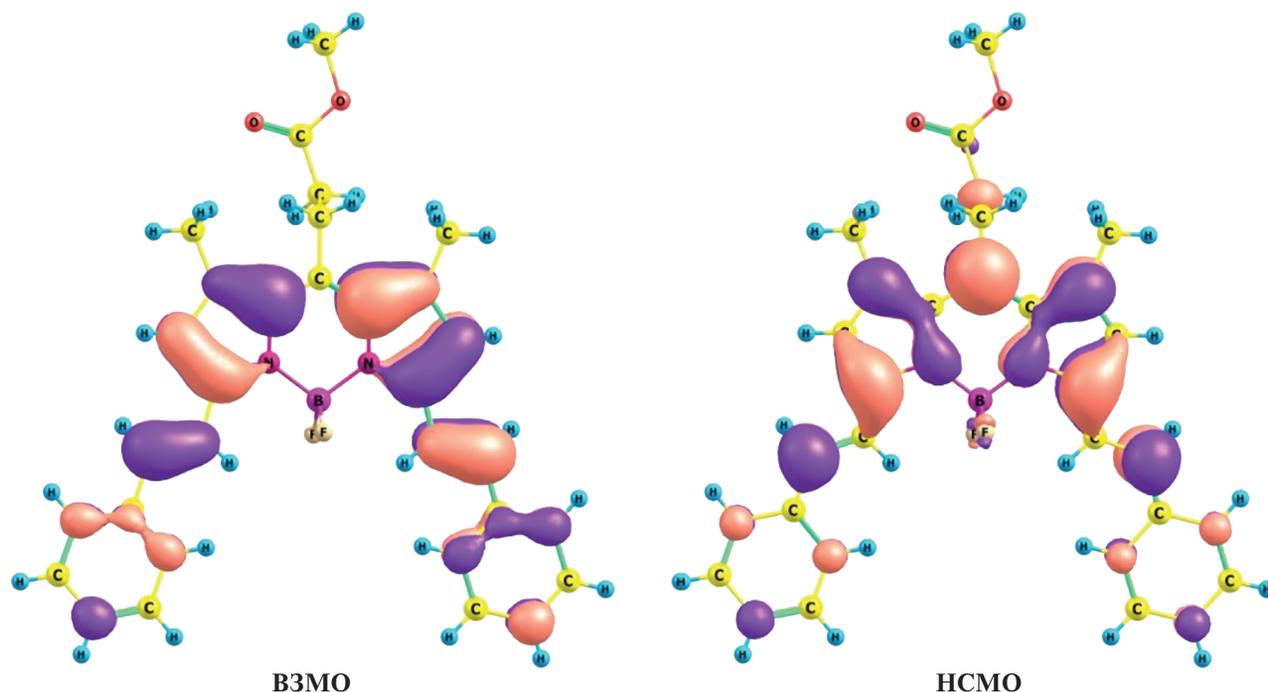


Рис. 5. Рассчитанные орбитали ВЗМО и НСМО для соединения **1** в газовой фазе с использованием обменно-корреляционного функционала PBE0.

Таблица 4. Энергии переходов молекулы **1**, рассчитанные различными методами и дипольные моменты в основном состоянии μ_g

	BHHLYP		CAM-B3LYP		CIS		PBE0		μ_g (Д)
	$S_0 \rightarrow S_1$	$S_1 \rightarrow S_0$							
Газовая фаза	475.5	497.3	480.5	504.5	443.3	459.6	492.2	514.6	3.43
Толуол	524	565.5	528	570.5	480.1	509.5	546.1	590.2	4.27
Хлороформ	520.2	599.5	524.4	603	476.4	533.2	542.2	629.2	4.73
Дихлорметан	518.2	616.8	522.3	619.4	474.5	544.8	540.2	649.4	5.06
Ацетон	513.2	629.1	517.4	631.1	470.3	552.9	534.7	663.6	5.24
Этанол	513.4	630.5	517.6	632.5	470.4	553.9	534.8	665.3	5.26
Диметилсульфоксид	521.6	634.7	525.6	636.4	476.7	556.6	544.2	670.1	5.34
Ацетонитрил	512	633.4	516.2	635.2	469.3	555.8	533.3	668.7	5.31

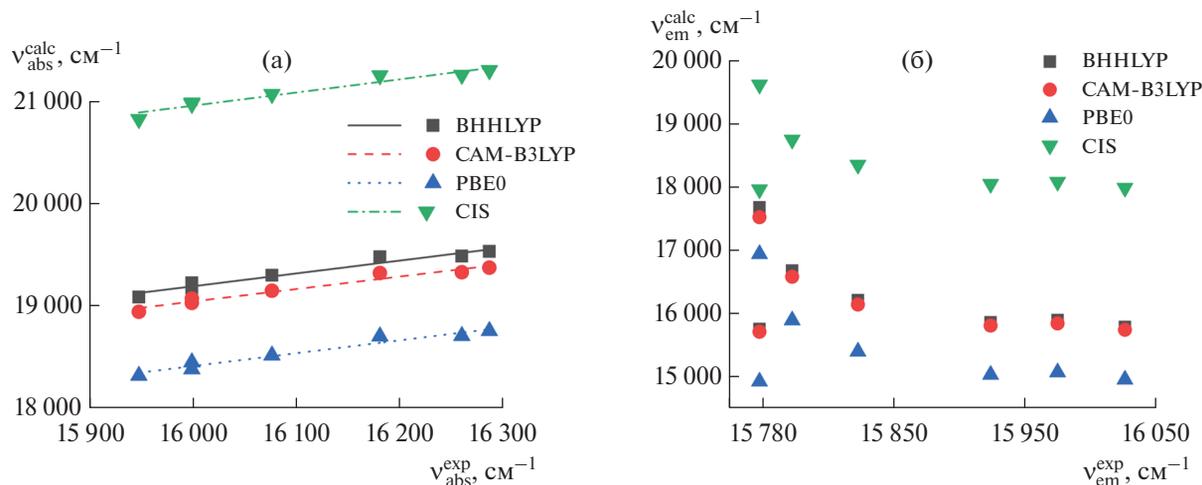


Рис. 6. Сравнение положения максимумов спектров поглощения ($\nu_{\text{abs}}^{\text{exp}}$) и флуоресценции ($\nu_{\text{em}}^{\text{exp}}$) соединения **1** в различных растворителях с рассчитанными энергиями переходов $S_0 \rightarrow S_1$ ($\nu_{\text{abs}}^{\text{calc}}$) и $S_1 \rightarrow S_0$ ($\nu_{\text{em}}^{\text{calc}}$).

свидетельствуют в пользу того, что состояния S_1 относятся к типу (π , π^*). Дипольный момент молекул в возбужденном состоянии увеличивается на 2.5 Д для соединения **1** и на 2.1 Д для соединения **2**. Таким образом фотофизические характеристики полученных соединений слабо зависят от среды, что может быть полезно при дальнейшем применении красителей для визуализации процессов в живых системах. Для подтверждения полученных экспериментальных результатов было выполнено теоретическое исследование методом теории функционала плотности (DFT).

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа по синтезу и изучению оптических свойств соединений была выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 19-73-20194). Характеристика полученных соединений методом ЯМР-спектроскопии проведена в рамках Государственного задания № 075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС

Таблица 5. Параметры линейной $\nu_{\text{abs}}^{\text{calc}} = a\nu_{\text{abs}}^{\text{exp}} + b$ корреляции максимумов спектра поглощения и рассчитанной энергии переходов в различных растворителях

Метод расчета	a	b , cm^{-1}
BHHLYP	1.27	-1057
CAM-B3LYP	1.23	-585
PBE0	1.27	-1868
CIS	1.30	229

РАН. Измерение времен жизни флуоресценции выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanaka K., Chujo Y. // *NPG Asia Mater.* 2015. V. 7. № 11. P. e223–e223.
2. Frath D., Massue J., Ulrich G. et al. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2014. V. 53. № 9. P. 2290–2310.
3. Li D., Zhang H., Wang Y. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. № 21. P. 8416–8433.
4. Loudet A., Burgess K. // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. № 11. P. 4891–4932.
5. Kowada T., Maeda H., Kikuchi K. // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. № 14. P. 4953–4972.
6. Kamkaew A., Lim S.H., Lee H.B. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. № 1. P. 77–88.
7. Martynov V.I., Pakhomov A.A. // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. № 10. P. 1213–1262.
8. Lu H., Mack J., Yang Y. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. № 13. P. 4778–4823.
9. Tao J., Sun D., Sun L. et al. // *Dye. Pigment.* 2019. V. 168. P. 166–174.
10. Zhang Y., Song K.-H., Tang S. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 40. P. 12741–12745.
11. Liu Y., Xu C., Teng L. et al. // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. № 13. P. 1956–1959.
12. Kwon H., Liu X., Choi E.G. et al. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2019. V. 58. № 25. P. 8426–8431.
13. Huang L., Yu X., Wu W. et al. // *Org. Lett.* 2012. V. 14. № 10. P. 2594–2597.

14. Ünlü H., Okutan E. // *New J. Chem.* 2017. V. 41. № 18. P. 10424–10431.
15. Turan I.S., Yıldız D., Turksoy A. et al. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2016. V. 55. № 8. P. 2875–2878.
16. Pakhomov A.A., Deyev I.E., Ratnikova N.M. et al. // *Biotechniques.* 2017. V. 63. № 2.
17. Martynov V.I., Pakhomov A.A., Popova N.V. et al. // *Acta Naturae.* 2016. V. 8. № 4. P. 33–46.
18. Pakhomov A.A., Efremova A.V., Kononevich Y.N. et al. // *ChemPhotoChem.* P. In Press.
<https://doi.org/10.1002/cptc.202200324>
19. Weigend F., Ahlrichs R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. № 18. P. 3297.
20. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // *J. Comput. Chem.* 2011. V. 32. № 7. P. 1456–1465.
21. Kruse H., Goerigk L., Grimme S. // *J. Org. Chem.* 2012. V. 77. № 23. P. 10824–10834.
22. Barone V., Cossi M. // *J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 102. № 11. P. 1995–2001.
23. Mataga N., Kaifu Y., Koizumi M. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1956. V. 29. № 4. P. 465–470.
24. Smallwood I.M. London: Elsevier, 1996.