УДК 544.52+544.135

# Фотоиндуцированная рекоординация и специфика комплексообразования бис(аза-18-краун-6)содержащего дибензилиденциклопентанона с катионами щелочных и щелочноземельных металлов\*

В. В. Волчков,<sup>а\*</sup> М. Н. Химич,<sup>а</sup> М. Я. Мельников,<sup>а</sup> О. А. Алаторцев,<sup>б</sup> Ф. Е. Гостев,<sup>в</sup> И. В. Шелаев,<sup>в</sup> В. А. Надточенко,<sup>в</sup> Р. О. Старостин,<sup>а,г</sup> М. В. Фомина,<sup>г</sup> А. Е. Егоров,<sup>д</sup> А. Я. Фрейдзон,<sup>е,ж</sup> С. П. Громов<sup>а,г</sup>

<sup>а</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3. Факс: (495) 932 8846. E-mail: volchkov\_vv@mail.ru <sup>б</sup>Московский физико-технический институт, Российская Федерация, 141701 Долгопрудный Московской обл., Институтский пер., 9. Факс: (495) 408 5677. E-mail: alatorcevoleg3@gmail.com <sup>в</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н. Н. Семенова Российской академии наук, Российская Федерация, 119991 Москва, ул. Косыгина, 4. Факс: (495) 651 2191. E-mail: shelaev@bk.ru <sup>е</sup>Центр фотохимии Российской академии наук, Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника», Российская Федерация, 119421 Москва, ул. Новаторов, 7a, корп. 1. Факс: (499) 135 6311. E-mail: spgromov@mail.ru <sup>д</sup>Институт биохимической физики имени Н. М. Эммануэля Российской академии наук, Российская Федерация, 119334 Москва, ул. Косыгина, 4.

Факс: (499) 137 4101. E-mail: ae.yegorov@gmail.com

<sup>е</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,

Российская Федерация, 115409 Москва, Каширское шоссе, 31.

Факс: (499) 324 2111. E-mail: freidzon.sanya@gmail.com

<sup>ж</sup>Институт Вейцмана,

Израиль, 7610001 Реховот, ул. Герцля, 234.

Факс: (972) 8 934 6005\*\*

Анализ данных времяразрешенной абсорбционной спектроскопии  $S_1 \rightarrow S_n$  красителя (2E,5E)-2,5-бис[4-(1,4,7,10,13-пентаокса-16-азациклооктадекан-16-ил)бензилиден]циклопентанона (1) и его металлокомплексов, а также квантово-химические расчеты подтверждают общность явления фотоиндуцированной рекоординации в комплексах бис(азакраун)содержащих производных ряда дибензилиденциклобутанона (дибензилиденциклопентанона). Показано наличие первой стадии фоторекоординации в комплексах типа  $1 \cdot (M^{n+})_2$  (M = Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>), протекающей в диапазоне не более сотен фемтосекунд. Процесс включает в себя разрыв связи азоткатион металла со сдвигом положения катиона в полости азакраун-эфирного остатка и изменением конформации комплекса из «аксиальной» в «экваториальную». Показано, что в ходе барьерной фоторекоординации комплекса 1 • (Ba<sup>2+</sup>)<sub>2</sub> меняется характер сольватной оболочки Ва<sup>2+</sup> в полости азакраун-эфирного остатка по типу (2+1)MeCN, (3+1)MeCN, 4MeCN. В низкотемпературном стекле бутиронитрила при 77 К фоторекоординация полностью ингибируется. Помимо комплексов включения, катионы Mg<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> способны образовывать комплексы средней устойчивости типа 1 : 3 по карбонильной группе красителя ( $(M^{n+}) \cdot 1 \cdot (M^{n+})_2$ ). Из данных кинетики затухания анизотропии поглощения  $S_1 {\rightarrow} S_n$ удалось получить величины радиусов сольватов комплексов разной стехиометрии с одинаковым катионом металла:  $r_{\rm S} \sim 9.2$  Å ( $1 \cdot ({\rm Mg}^{2+})_2$ ),  $r_{\rm S} \sim 11.5$  Å ( ${\rm Mg}^{2+} \cdot 1 \cdot ({\rm Mg}^{2+})_2$ ).

Ключевые слова: бис(аза-18-краун-6)содержащий диенон, фоторекоординация, катионы щелочных и щелочноземельных металлов, супрамолекулярный комплекс, зависящая от времени теория функционала плотности (TDDFT), кинетика флуоресценции, времяразрешенная дифференциальная абсорбционная спектроскопия.

\* Посвящается академику Российской академии наук О. Н. Чупахину в связи с его 90-летием. \*\* Weizmann Institute of Science, 234, Herzl Str., 7610001 Rehovot, Israel. Fax: (972) 8 934 6005.

© 2024 «Известия Академии наук. Серия химическая»

Ранее нами исследовано явление фоторекоординации на примере металлокомплексов бис(аза-18-краун-6)содержащего диенона ряда циклобутанона с катионами Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> различного стехиометрического состава<sup>1,2</sup>. Установлено, что процесс протекает в диапазоне не более сотен фемтосекунд и за время жизни возбужденного состояния не достигает стадии эжекции катиона из полости азакраун-эфирного остатка в раствор. Используя данные кинетики затухания анизотропии поглощения S<sub>1</sub>→S<sub>n</sub> металлокомплексов совместно с квантово-химическими расчетами удалось найти эффективные радиусы сольватированных частиц и показать, что в ходе безбарьерной фоторекоординации комплекса **1** · (Ba<sup>2+</sup>)<sub>2</sub>, где **1** – бис(аза-18-краун-6)содержащий диенон ряда циклопентанона, (2E,5E)-2,5бис[4-(1,4,7,10,13-пентаокса-16-азациклооктадекан-16-ил)бензилиден]циклопентанон, меняется характер сольватной оболочки катиона Ba<sup>2+</sup> в полости краун-эфирного остатка по типу (2+1) MeCN, (3+1)MeCN, 4MeCN. Характер изменения конформации комплексов включения в ходе фоторекоординации может заметно отличаться при изменении состава среды<sup>3-6</sup>. Предположительно существенные изменения могут происходить и при замене центрального циклобутанонового фрагмента, например, на циклопента- и циклогексаноновый, а также при возникновении дополнительной координации катиона по карбонильной группе центрального фрагмента. Квантово-химические расчеты показывают, что фоторекоординация проявляется преимущественно в тех комплексах включения, где присутствует эффективное связывание катионов с азакраун-эфирными остатками, тогда как у более компактных катионов связь азот-катион металла в полости азакраун-эфирного остатка может и отсутствовать<sup>3-6</sup>. Представляет интерес установить общность явления фоторекоординации, используя металлокомплексы 1 путем изучения их спектрально-люминесцентного и кинетического поведения. Также ранее не исследовались спектрально-кинетические особенности комплексов типа 1:3, у которых помимо комплексов включения присутствовала бы дополнительная координация катиона по карбонильной группе центрального фрагмента бис(азакраун)диенона. Возможность такого рода координации была показана на примере реакции двух родственных кетоцианиновых красителей, не содержащих краун-эфирных остатков, с катионами ряда щелочноземельных металлов (Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) в MeCN.<sup>7</sup>

#### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н зарегистрированы на спектрометре «Bruker DRX500» (500.13 МГц) в MeCN-d<sub>3</sub> при 25—30 °C. Химические сдвиги ЯМР <sup>1</sup>Н приведены относительно остаточного сигнала MeCN-d<sub>2</sub> ( $\delta_{\rm H}$  1.96 м.д.). Химические сдвиги измеряли с точностью до 0.01 м.д., КССВ — с точностью до 0.1 Гц.

(2*E*,5*E*)-2,5-Бис[4-(1,4,7,10,13-пентаокса-16азациклооктадекан-16-ил)бензилиден]циклопентанон (1) получен по ранее опубликованной методике<sup>8</sup>. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н ( $\delta$ , м.д.): 3.03 (уш.с, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.58—3.62 (м, 32 H, 16 CH<sub>2</sub>O); 3.64—3.69 (м, 16 H, 4 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 6.79 (д, 4 H, 2 C(3')H, 2 C(5')H, *J* = = 9.2 Гц); 7.34 (с, 2 H, 2 CH<sub>Ar</sub>); 7.51 (д, 4 H, 2 C(2')H, 2 C(6')H, *J* = 9.2 Гц).

(2*E*,5*E*)-2,5-Бис[4-(диэтиламино)бензилиден]циклопентанон (1а) получен по ранее опубликованной методике<sup>9</sup>. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.д., *J*/Гц): 1.17 (т, 12 H, 4 Me, *J* = 7); 2.95–2.93 (м, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.44 (к, 8 H, 4 CH<sub>2</sub>Me, *J* = 7); 6.74 (д, 4 H, 2 C(3')H, 2 C(5')H, *J* = 8.9); 7.44 (д, 4 H, 2 C(2')H, 2 C(6')H, *J* = 8.9); 7.60 (с, 2 H, 2 CH<sub>Ar</sub>).

Стационарные и времяразрешенные измерения. Для получения супрамолекулярных комплексов использованы спектрально чистые безводные перхлораты Li, Na, K, Mg, Ca и Ba («Merck»). Обезвоживание осуществляли путем прокаливания солей в вакуумном сушильном шкафу VacuCell (0.01 Торр) при 200 °С в течение 5 ч. Для получения протонированной формы красителя использовали 100%-ную трифторуксусную кислоту. Спектры поглощения и флуоресценции красителей и комплексов регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu-3100» и спектрофлуориметре «Perkin-Elmer LS-55». Квантовые выходы флуоресценции рассчитывали путем сравнения площадей под исправленными спектрами флуоресценции образцов в MeCN и бисульфата хинина в 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $\phi_f = 0.546$ )<sup>10</sup>. Константы устойчивости рассчитывали методом нелинейного МНК по программе «Равновесие»<sup>11</sup>. Спектры флуоресценции при 77 К регистрировали с помощью миниатюрного кварцевого сосуда Дьюара в матрице спектрально чистого PrCN («Merck»), подвергнутого предварительному обезвоживанию путем перегонки с CaH<sub>2</sub>. Для регистрации времяразрешенных спектров использовали свежеприготовленные растворы красителя и его комплексов в MeCN («Fisher», для ВЭЖХ, содержание воды 0.0021 мас.%). В зависимости от типа исследований их концентрации варьировались в диапазоне 10<sup>-6</sup>—  $10^{-4}$  моль •  $\pi^{-1}$ . Кинетику флуоресценции регистрировали на УФ-ИК-спектрофлуориметре «Fluo Time 300» методом счета одиночных фотонов, времяразрешенные спектры поглощения  $S_1 \rightarrow S_n$  регистрировали на установке импульсной фемтосекундной дифференциальной абсорбционной спектроскопии на базе Федерального исследовательского центра химической физики имени Н. Н. Семенова РАН. Детали измерений времяразрешенных флуоресценции и поглощения  $S_1 \rightarrow S_n$  приведены в работах<sup>12,13</sup>.

# Методы расчета

Квантово-химические расчеты выполнены в пакете программ Firefly 8.214 и Огса 5.0.15 Для профилей поверхности потенциальной энергии геометрию соединений оптимизировали в основном электронном состоянии с фиксированным расстоянием М<sup>*n*+</sup>…N методом DFT (функционал BHHLYP) с базисом 6-31G(d,p) на всех атомах, кроме бария, для которого использовали базисы def2-SVP и def2-ECP. Оптимальные для основного и возбужденного состояний геометрические параметры соединений определяли методами DFT и TDDFT (функционал BHHLYP) в том же базисе, с учетом сольватации, на основании модели с учетом электронной плотности SMD<sup>16</sup>. Энергию основного и возбужденного состояний определяли теми же методами (DFT + SMD и TDDFT + SMD) с использованием функционала B3LYP в том же базисе, но с добавлением диффузных функций для атомов азота и кислорода.

# Обсуждение полученных результатов

Стационарное поглощение и флуоресценция. Комплексообразование 1 исследовали в абс. МеСN методом спектрофотометрического титрования с перхлоратами шести металлов и трифторуксусной кислотой. На схеме 1 представлены хиноидная форма красителя 1, комплексы  $1 \cdot (M^{n+})_2$  (1 : 2),  $M^{n+} \cdot 1 \cdot (M^{n+})_2$  (1 : 3) в основном состоянии, а также структура возбужденного (рекоординированного) состояния на примере комплекса  $1 \cdot (M^{n+})_2$ . Изобестические точки присутствовали в следующих спектральных сериях: 1/MeCN/Ba<sup>2+</sup> (407 нм), 1/MeCN/ Ca<sup>2+</sup> (421 нм), К<sup>+</sup> (428 нм) (все три — между формами 1 : 1 и 1 : 2), Li<sup>+</sup> (477 нм) и Mg<sup>2+</sup> (463 нм) (для Li<sup>+</sup> и Mg<sup>2+</sup> — между формами 1 : 2 и 1 : 3). Спектрально-термодинамические параметры реакции приведены в таблице 1, рассчитанные предельные спектры форм показаны на рисунке 1. При использовании катионов, размер которых близок к размеру полости азакраун-эфирного остатка ( $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ), а также трифторуксусной кислоты, реакция двухстадийна, описывается уравнениями

$$\mathbf{1} + \mathbf{M}^{n+} \stackrel{K_{s}^{1:1}}{\overset{ \mathbf{K}}{\overset{ \mathbf{1}}{\overset{ \mathbf{1}}{\overset{ \mathbf{1}}{\overset{ \mathbf{1}}{\overset{ \mathbf{1}}}}}} \mathbf{1} \cdot \mathbf{M}^{n+}, \tag{1}$$

$$\mathbf{I} \cdot \mathbf{M}^{n+} + \mathbf{M}^{n+} \stackrel{K_{\mathbf{s}}^{1:2}}{\longleftarrow} \mathbf{I} \cdot (\mathbf{M}^{n+})_2.$$
 (2)

В случае применения более компактных катионов, таких как  $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ , появляется дополнительная стадия реакции (см. схему 1):

$$\mathbf{1} \cdot (\mathbf{M}^{n+})_2 + \mathbf{M}^{n+} \stackrel{K_{\mathbf{s}}^{1:3}}{\longleftarrow} \mathbf{M}^{n+} \cdot \mathbf{1} \cdot (\mathbf{M}^{n+})_2.$$
(3)

В ходе образования комплексов включения типа 1 : 1 и 1 : 2 спектры поглощения монотонно смещаются в коротковолновую область, коэффициенты экстинкции форм 1 : 1 и 1 : 2 уменьшаются (см. табл. 1; рис. 1, *a*). То же относится



1581

**Таблица 1.** Максимумы поглощения ( $\lambda_a^{max}$ ), коэффициенты экстинкции ( $\varepsilon_a^{max}$ ), константы устойчивости ( $\log K_s$ ) для комплексов **1** · M<sup>*n*+</sup> (1 : 1), **1** · (M<sup>*n*+</sup>)<sub>2</sub> (1 : 2) и M<sup>*n*+</sup> · **1** · (M<sup>*n*+</sup>)<sub>2</sub> (1 : 3) в MeCN при 293 К и диаметры катионов (*d*)

Агент	λ <sub>a</sub> <sup>max</sup> /нм			$\varepsilon_a^{\text{max}}$ /дм <sup>3</sup> • моль <sup>-1</sup> • см <sup>-1</sup>			$\log[K_{s}(дм^{3} \cdot моль^{-1})]$			d/Å
	1:1	1:2	1:3	1:1	1:2	1:3	1:1	1:2	1:3	
$\overline{\text{Ca(ClO}_4)}_2$	453	422	_	49600	40400	_	3.90	3.05	_	1.98
$Ba(ClO_4)_2$	447	371	_	49600	39100	_	4.40	4.10	_	2.68
$Mg(ClO_4)_2$	456	_	525	49700	_	54800	3.03	_	1.9	1.32
LiClO <sub>4</sub>	463	_	500	63400	_	62600	2.10	_	1.3	1.36
NaClO <sub>4</sub>	459	_	489	59800	_	73900	3.00	_	-0.3	1.94
KClO <sub>4</sub>	459	452	_	55300	44800	_	3.08	2.70	_	2.66
CF <sub>3</sub> COOH	448	341	—	36400	45500	—	3.65	3.60	—	—

Примечания:  $\lambda_a^{\max}(1) = 466$  нм,  $\varepsilon_a^{\max}(1) = 66300 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Символ «—» везде означает, что данный параметр либо отсутствует ввиду отсутствия самой реакции (для комплексов типа 1 : 3), либо он не был достоверно установлен (для комплексов типа 1 : 2). Последнее объясняется наложением противоположных влияний на положение спектров в ходе образования комплексов включения 1 : 2 и комплексов типа 1 : 3.

и к протонированным формам  $1 \cdot (H^+), 1 \cdot (H^+)_2$ . Поведение спектров меняется, если с ростом концентрации соли происходит дополнительная координация катиона по карбонильному атому кислорода циклопентанонового фрагмента (комплексы с Mg<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>). В этом случае наблюдается сначала коротковолновый сдвиг спектров за счет образования комплексов включения 1:1 и 1 : 2, затем по мере накопления формы  $M^{n+} \cdot 1 \cdot (M^{n+})_2$  происходит выраженный длинноволновый сдвиг с формированием новой полосы поглощения. Коэффициенты экстинкции формы  $M^{n+} \cdot 1 \cdot (M^{n+})_2$  заметно варьируют (см. табл. 1, рис. 1, *b*). Такое поведение спектров объясняется сокращением длины хромофора у комплексов включения; координация по циклопентаноновому фрагменту, напротив, дает противоположный эффект. Увеличение длинноволнового сдвига спектров формы  $M^{n+} \cdot 1 \cdot (M^{n+})_2$  в ряду Na-Li-Mg со снижением экстинкции соответствует росту плотности заряда катиона. Координация более крупных катионов (Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>) по карбонильной группе красителя недостаточно сильна для образования устойчивых комплексов. Рассчитанные константы устойчивости комплексов типа 1 : 1 и 1 : 2 соответствуют таковым для родственного красителя с центральным циклобутаноновым фрагментом<sup>1</sup>. Для крупных катионов и трифторуксусной кислоты в целом они ниже за счет большей степени сопряжения между электроноакцепторной карбонильной группой циклопентанонового фрагмента и атомами азота азакраун-эфирных остатков. Это приводит к уменьшению величин частичных отрицательных зарядов на атомах азота обоих азакраун-эфирных остатков, что ослабляет их

координацию с катионами. Корреляция между константами устойчивости комплексов включения и величинами зарядов на гетероатомах остатков бис(краун-эфиров) подтверждена квантовохимическими расчетами<sup>17</sup>. Для более компактных катионов (Mg<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>) константы устойчивости комплексов типа 1:1 превышают таковые для циклобутанонового производного. Причиной этого также является более высокая степень сопряжения между циклопентаноновым фрагментом и атомами азота азакраун-эфирных остатков. Более компактные катионы способны координироваться с меньшим числом гетероатомов азакраун-эфирного остатка, поэтому они могут занимать иное положение в полости. В противоположность комплексам включения комплексы типа 1:3 с координацией по циклопентаноновому фрагменту имеют невысокие константы устойчивости. Они также коррелируют

Схема 2





**Рис.** 1 Рассчитанные из данных спектрофотометрического титрования длинноволновые полосы поглощения комплексов типа 1 : 2 (*a*) и 1 : 3 (*b*) со щелочными, щелочноземельными металлами и трифторуксусной кислотой в MeCN: I - 1,  $2 - 1 \cdot (K^+)_2$ ,  $3 - 1 \cdot (Ca^{2+})_2$ ,  $4 - 1 \cdot (Ba^{2+})_2$ ,  $5 - 1 \cdot (H^+)_2$  (*a*); I' - 1,  $2' - Na^+ \cdot 1 \cdot (Na^+)_2$ ,  $3' - Li^+ \cdot 1 \cdot (Li^+)_2$ ,  $4' - Mg^{2+} \cdot 1 \cdot (Mg^{2+})_2$  (*b*). Отношение интенсивностей поглощения в максимумах полос пропорционально отношению соответствующих коэффициентов экстинкции. Спектры форм  $1 \cdot M^{n+}$  и  $1 \cdot H^+$  опущены для наглядности.



**Рис. 2.** (*a*) Исправленные спектры флуоресценции красителя **1** (*I*) и комплексов  $1 \cdot (K^+)_2$  (*2*),  $1 \cdot (Ca^{2+})_2$  (*3*),  $1 \cdot (Ba^{2+})_2$  (*4*) в MeCN при 293 К. Отношение площадей под спектрами равно отношению квантовых выходов. Возбуждение осуществлялось в максимумах длинноволновых полос поглощения: **1** (466 нм),  $1 \cdot (K^+)_2$  (452 нм),  $1 \cdot (Ca^{2+})_2$  (422 нм),  $1 \cdot (Ba^{2+})_2$  (371 нм). Вставка: моноэкспоненциальное затухание флуоресценции красителя **1** (*I*) и тех же комплексов (2–4) в MeCN при 293 К (*N* – число килоимпульсов). (*b*) Спектры поглощения модельной системы: **1a**/MeCN/Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при 293 К. Концентрация Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (моль  $\cdot n^{-1}$ ): 0 (*I*), 5.54  $\cdot 10^{-4}$  (*2*),  $1.098 \cdot 10^{-3}$  (*3*),  $1.639 \cdot 10^{-3}$  (*4*),  $2.175 \cdot 10^{-3}$  (*5*),  $2.702 \cdot 10^{-3}$  (*6*),  $3.226 \cdot 10^{-3}$  (*7*),  $4.762 \cdot 10^{-3}$  (*8*),  $7.692 \cdot 10^{-3}$  (*9*),  $1.304 \cdot 10^{-2}$  (*10*),  $2.405 \cdot 10^{-2}$  (*11*) и  $4.495 \cdot 10^{-2}$  (*12*).

с плотностью заряда катиона. Для окончательного подтверждения наличия координации по карбонильной группе красителя **1** в комплексах типа 1 : 3 была проведена реакция модельного соединения **1a** (не содержащего азакраун-эфирных остатков) с перхлоратом магния в MeCN (схема 2; рис. 2, *b*). Реакция присоединения  $Mg^{2+}$  к карбонильной группе **1a** характеризуется умеренной константой устойчивости (log $K_s(1 : 1) = 2.12$ ). При образовании единственной формы 1 : 1 максимумы спектров поглощения и флуоресценции 1а испытывают батохромный сдвиг на 83 и 69 нм (сдвиг во флуоресценции от 566 до 635 нм).

Длинноволновые сдвиги спектров флуоресценции при комплексообразовании с  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ и  $K^+$  оказываются значительно ниже коротковолновых сдвигов в спектрах поглощения (см. рис. 1, 2 и табл. 2). Такое поведение характерно для явления фоторекоординации, при котором разрыв связи азот—катион металла с последую-

шим изменением положения катиона в полости азакраун-эфирного остатка сопровождается восстановлением хиноидной формы металлокомплекса (см. схему 1). Спектры возбуждения флуоресценции комплексов  $1 \cdot (Ca^{2+})_2$ ,  $1 \cdot (K^+)_2$ и  $1 \cdot (Ba^{2+})_2$  батохромно сдвинуты по отношению к их спектрам поглощения на 3, 4 и 15 нм соответственно. Тот же сдвиг для красителя 1 отсутствовал. Это указывает на то, что спектры возбуждения воспроизводят спектры поглощения уже рекоординированных (хотя и в разной степени) форм комплексов. Величины Стоксовых сдвигов флуоресценции комплексов нормальны, за исключением формы  $1 \cdot (Ba^{2+})_2$ , где он аномально высок. Это, как и в случае с циклобутаноновым комплексом бария, можно объяснить наличием такого дополнительного канала дезактивации, как структурная релаксация<sup>2</sup>. На это указывает и его низкий квантовый выход флуоресценции (см. табл. 2)<sup>13</sup>. Комплексы с  $Mg^{2+}$ , Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> не демонстрируют фоторекоординацию по причине вероятного отсутствия у них связи металл-азот в основном состоянии. Малый размер катионов Mg<sup>2+</sup> и Li<sup>+</sup> делает их более слабыми комплексообразователями полости азакраунэфирного остатка, но дает им преимущество в комплексообразовании по атому кислорода

карбонильной группы (см. схему 1). Присоединение положительно заряженного катиона металла по атому кислорода карбонильной группы благоприятствует переносу электронной плотности с донорных атомов азота азакраунэфирных остатков и, как следствие, приводит к выраженным длинноволновым сдвигам в спектрах поглощения и флуоресценции (см. рис. 1, *b*). Квантовые выходы флуоресценции комплексов несколько ниже, чем у красителя, за исключением комплекса  $Mg^{2+} \cdot 1 \cdot (Mg^{2+})_2$ . Судя по величинам  $\phi_f$  для комплексов  $1 \cdot (Mg^{2+})_2$ и  $Mg^{2+} \cdot 1 \cdot (Mg^{2+})_2$ , у формы 1 : 3 несколько увеличивается жесткость молекулярной структуры.

Измерения флуоресценции красителя и комплексов при 293 и 77 К в стеклующемся бутиронитриле показывают, что процесс фоторекоординации, идущий при 293 К, блокируется в низкотемпературном стекле. На это, в частности, указывает аномально высокий гипсохромный сдвиг максимума флуоресценции  $1 \cdot (Ba^{2+})_2$ (86 нм) при переходе от 293 к 77 К по сравнению с обычной величиной для красителя (21 нм), относящейся к релаксации растворителя (рис. 3). Действительно, в жесткой низкотемпературной матрице сдвиг положения катиона в полости азакраун-эфирного остатка, а тем более значи-

**Таблица 2.** Гипсохромные и батохромные сдвиги в поглощении ( $\Delta v_a^{max}$ ), батохромные сдвиги во флуоресценции ( $\Delta v_f^{max}$ ), Стоксовы сдвиги ( $\Delta v_{a-f}^{max}$ ), квантовые выходы флуоресценции ( $\phi_f$ ), времена жизни флуоресценции ( $\tau$ ), константы скоростей излучательной ( $k_f$ ) и безызлучательной дезактивации ( $k_d$ ) комплексов **1** · M<sup>*n*+</sup> (1 : 1), **1** · (M<sup>*n*+</sup>)<sub>2</sub> (1 : 2), M<sup>*n*+</sup> · **1** · (M<sup>*n*+</sup>)<sub>2</sub> (1 : 3) в MeCN при 293 К

Агент	$\Delta v_a^{max a}$	$\Delta v_{f}^{max b}$	$\Delta v_{a-f}^{max c}$	$\phi_{\mathrm{f}}$	т/нс	$k_{\rm f} \cdot 10^{-8}$	$k_{\rm d} \cdot 10^{-9}$
-		см <sup>-1</sup>				c-	-1
Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-616 (1:1);	$-(1:1)^{d};$	-(1:1);	-(1:1);	-(1:1);	-(1:1);	-(1:1);
	-2238 (1:2)	770 (1:2)	6700 (1:2)	0.099 (1:2)	0.98 (1:2)	1.01 (1:2)	0.92 (1:2)
$Ba(ClO_4)_2$	-912 (1:1);	-(1:1);	-(1:1);	-(1:1);	-(1:1);	-(1:1);	-(1:1);
	-5495 (1:2)	770 (1:2)	10250 (1:2)	0.033 (1:2)	0.89 (1:2)	0.37 (1:2)	1.09 (1:2)
$Mg(ClO_4)_2$	-470(1:1);	830 (1:1);	5290 (1:1);	0.091 (1:2);	0.80(1:2);	1.14 (1:2);	1.14 (1:2);
	2411 (1:3)	1370 (1:3)	2940 (1:3)	0.14 (1:3)	0.47 (1:3)	3.0 (1:3)	1.83 (1:3)
LiClO <sub>4</sub>	-139(1:1);	890 (1:1);	5020 (1:1);	0.108 (1:1);	0.71(1:1);	1.52(1:1);	1.26(1:1);
	1459 (1:3)	-(1:3)	-(1:3)	-(1:3)	-(1:3)	-(1:3)	-(1:3)
NaClO <sub>4</sub>	-327(1:1);	120 (1 : 1);	4440 (1:1);	0.11(1:1);	-(1:1);	-(1:1);	-(1:1);
	1009 (1:3)	-(1:3)	-(1:3)	-(1:3)	-(1:3)	-(1:3)	-(1:3)
KClO <sub>4</sub>	-327(1:1);	-(1:1);	(1:1);	-(1:1);	-(1:1);	-(1:1);	-(1:1);
	-665(1:2)	770 (1:2)	5090 (1:2)	0.077(1:2)	0.67 (1:2)	1.15 (1:2)	1.38 (1:2)
CF <sub>3</sub> COOH	-862(1:1);		_	~0			
5	-7867 (1:2)						

*Примечания.* Концентрации солей и трифторуксусной кислоты, использованные для расчетов  $\phi_f$  и т (моль·л<sup>-1</sup>): 8·10<sup>-3</sup> (Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), 9·10<sup>-2</sup> (Ca(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), 2.73·10<sup>-3</sup> и 0.1 (Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), 0.5 (LiClO<sub>4</sub>), 0.2 (KClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub>), 2·10<sup>-3</sup> (CF<sub>3</sub>COOH). При регистрации спектров флуоресценции (за исключением спектров, полученных для расчета квантовых выходов) возбуждение осуществлялось в максимумах длинноволновых полос поглощения соответствующих форм: 1 (466 нм), 1·Ca<sup>2+</sup> (453 нм), 1·(Ca<sup>2+</sup>)<sub>2</sub> (422 нм), 1·Ba<sup>2+</sup> (447 нм), 1·(Ba<sup>2+</sup>)<sub>2</sub> (371 нм), 1·Mg<sup>2+</sup> (456 нм), (Mg<sup>2+</sup>)·1·(Mg<sup>2+</sup>)<sub>2</sub> (525 нм), 1·Li<sup>+</sup> (463 нм), (Li<sup>+</sup>)·1·(Li<sup>+</sup>)<sub>2</sub> (500 нм), 1·Na<sup>+</sup> (459 нм), (Na<sup>+</sup>)·1·(Na<sup>+</sup>)<sub>2</sub> (445 нм), 1·K<sup>+</sup> (459 нм), 1·(K<sup>+</sup>)<sub>2</sub> (452 нм), 1·H<sup>+</sup> (448 нм), 1·(H<sup>+</sup>)<sub>2</sub> (341 нм). <sup>*a*</sup>  $\Delta v_a^{max} = v_a^{max}(1) - v_a^{max}(комплекса). <sup>$ *b* $</sup> <math>\Delta v_a^{max} = v_f^{max}(1) = 21460 \text{ cm}^{-1}$ ,  $v_f^{max}(1) = 1.7470 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\phi_f(1) = 0.131$ ,  $\tau(1) = 0.77 \text{ нс}$ ,  $k_f(1) = 1.7\cdot10^8 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_d(1) = 1.13\cdot10^9 \text{ c}^{-1}$ . <sup>*d*</sup> Символ «—» означает, что параметр либо не был установлен, либо отсутствует (для агента CF<sub>3</sub>COOH).



Рис. 3. Исправленные спектры флуоресценции красителя 1 и комплекса  $1 \cdot (Ba^{2+})_2$  в PrCN при 293 (*1*, *2*) и 77 К (*1'*, *2'*). Отношение площадей под спектрами равно отношению квантовых выходов. Возбуждение осуществлялось в максимумах длинноволновых полос поглощения красителя 1 (465 нм) и комплекса  $1 \cdot (Ba^{2+})_2$  (366 нм) в PrCN.

тельные изменения конформации комплекса становятся практически не реализуемыми. Гипсохромный сдвиг максимума поглощения при образовании комплекса  $1 \cdot (Ba^{2+})_2$  в PrCN при 293 К составляет 96 нм, соответствующий батохромный сдвиг во флуоресценции — 26 нм (результат фоторекоординации). При 77 К мы наблюдаем уже гипсохромный сдвиг максимума флуоресценции в 20 нм (фоторекоординация ингибирована). Схожая картина наблюдалась и в комплексах  $1 \cdot (Ca^{2+})_2$ ,  $1 \cdot (K^+)_2$ .

Кинетика флуоресценции. Времена жизни флуоресценции красителя и комплексов сходны, во всех случаях кинетика затухания хорошо описывается моноэкспонентой, что указывает на присутствие индивидуальных форм комплексов. Константы скоростей безызлучательной дезактивации в целом на порядок выше таковых для излучательной дезактивации. Для комплекса  $Mg^{2+} \cdot 1 \cdot (Mg^{2+})_2$  они выше в 6.1 раза (см. табл. 2).

Времяразрешенная абсорбционная спектроскопия. Как было показано в нашей предыдущей работе<sup>2</sup>, анализ кинетики анизотропии спектров поглощения  $S_1 \rightarrow S_n$  позволяет получить оценочные объемы сольватов исследуемых красителей и комплексов для сравнения их, в частности, с данными квантово-химических расчетов. Представляло интерес выяснить применимость данного метода для нахождения размеров сольватов комплексов различной стехиометрии с одним и тем же катионом металла.

Эволюция спектров дифференциального поглощения красителя 1 в MeCN выглядит следу-

ющим образом. В диапазоне 0—17 пс наблюдается разгорание интенсивной полосы поглощения  $S_1 \rightarrow S_n$  без заметного сдвига ее максимума в ходе разгорания. Одновременно наблюдается рост отрицательной полосы стимулированной эмиссии (SE) схожей интенсивности на ~605 нм. Далее вплоть до 500 пс происходит частичное затухание обеих полос с сохранением их формы и положения. Примерно та же картина отмечается для комплекса  $1 \cdot (Mg^{2+})_2$ . В ходе разгорания полосы поглощения S<sub>1</sub>→S<sub>n</sub> длинноволновый сдвиг составил ~3 нм. То, что форма и положение полос поглощения S<sub>1</sub>→S<sub>n</sub> комплексов не изменяются в пикосекундном диапазоне, указывает на протекание процесса фоторекоординации в диапазоне не более сотен фемтосекунд, т.е. во временном промежутке, характерном для релаксации из высоких колебательных уровней состояния  $S_1$  во флуоресцентное состояние.

Поскольку полоса поглощения комплекса  $Mg^{2+} \cdot 1 \cdot (Mg^{2+})_2$  в основном состоянии заметно сдвинута в длинноволновую область (см. рис. 1, b), мы имеем возможность проследить эволюцию возбужденного состояния также индивидуального комплекса 1 : 3. Ввиду значительного разброса экспериментальных точек кинетику затухания анизотропии поглощения  $S_1 \rightarrow S_n$  красителя и комплексов рассчитывали по моноэкспоненте. Полученные результаты представлены в таблице 3. Из нее следует, что комплексы с магнием типа 1:2 и 1:3 обладают индивидуальными полосами поглощения  $S_1 \rightarrow S_n$  со своими характеристическими временами разгорания τ' и начальной анизотропией r<sub>0</sub>. То, что характеристическое время затухания анизотропии комплекса 1:3 ( $\Theta$ ) примерно в 1.8 раза превышает таковое для комплекса 1 : 2, указывает на больший размер как самого комплекса 1:3, так и его ближайшей сольватной оболочки. Величины δ и V<sub>S</sub> красителя и комплексов были получены из уравнений, приведенных в нашей предыдущей работе<sup>2</sup>. Что касается комплекса  $1 \cdot (Li^+)_2$ , то его параметры  $\Theta$  и  $V_{\rm S}$  оказались несколько ниже таковых для комплекса  $1 \cdot (Mg^{2+})_2$ . Это объясняется тем, что, несмотря на схожие размеры катионов лития и магния (1.36 и 1.32 Å), однозарядный катион лития способен удерживать меньшее количество молекул MeCN в своем ближайшем окружении. Помимо этого, индивидуальные конформации комплексов даже одного типа могут заметно отличаться, что оказывает влияние на размер сольвата.

**Квантово-химические расчеты.** Расчет геометрических параметров центрального фрагмента

**Таблица 3.** Спектрально-кинетические параметры полос дифференциального поглощения красителя 1 и комплексов в MeCN при 295 K;  $\lambda_a^{max}$ ,  $\lambda_{SE}^{max}$  — максимумы полос поглощения  $S_1 \rightarrow S_n$  и стимулированной эмиссии ( $S_1 \rightarrow S_0$ );  $\tau'$  — характеристическое время разгорания полосы поглощения  $S_1 \rightarrow S_n$ ;  $r_0$  — начальная анизотропия,  $\Theta$  — характеристическое время затухания анизотропии поглощения  $S_1 \rightarrow S_n$ ;  $\delta$  — начальный угол между поглощательными моментами переходов ( $M_{(S0 \rightarrow S1)}$  и  $M_{(S1 \rightarrow S2)}$ ),  $V_S$  и  $r_S$  — объем и радиус вращающейся сферы, моделирующей одиночную молекулу

Образец	$\lambda_a{}^{max}$	$\lambda_{SE}^{max} *$	τ'/пс	$r_0$	Θ/пс	δ/град	$V_{\rm S}/{\rm \AA}^3$	$r_{\rm S}/{ m \AA}$
		НМ						
1	511	~605	0 34	0.260±0.019	216±48	28.9±2.2	2465±548	8.4±0.6
$1 \cdot (Mg^{2+})_2$	510	~607	0.39	$0.303 {\pm} 0.002$	285±4	$23.7 \pm 0.3$	3251±46	$9.2 {\pm} 0.03$
$Mg^{2+} \cdot 1 \cdot (Mg^{2+})_2$	490	~607	0.14	$0.21 \pm 0.01$	$524 \pm 80$	$34.2 \pm 0.3$	5980±913	$11.3 \pm 0.5$
$1 \cdot (\text{Li}^+)_2$	521	~603	0.44	$0.29 {\pm} 0.01$	239±15	$25.4{\pm}0.1$	2727±172	8.7±0.2

Примечания. Длины волн возбуждения: 440 нм (1,  $1 \cdot (Mg^{2+})_2$ ,  $1 \cdot (Li^+)_2$ ), 520 нм  $(Mg^{2+} \cdot 1 \cdot (Mg^{2+})_2)$ . Концентрации солей (моль  $\cdot \pi^{-1}$ ):  $Mg(ClO_4)_2 - 2.7 \cdot 10^{-3}$  (форма 1 : 2) и 0.1 (форма 1 : 3);  $LiClO_4 - 0.5$  (возбуждали преимущественно форму 1 : 2). Полуширина возбуждающего импульса: 26—40 фс. Ошибки в оценке параметров  $\delta$ ,  $V_S$  и  $r_S$  определялись из таковых, полученных для  $r_0$  и  $\Theta$ . Последние являлись ошибкам расчета параметров моноэкспоненциального затухания (Origin 7.0).\* При задержке относительно возбуждающего импульса 2 пс.



Рис. 4 Строение центральных фрагментов красителя 1 (а) и аналога с центральной циклобутаноновой группой (b).

красителя 1 и его аналога с центральной циклобутаноновой группой указывает на снижение «напряжения» в молекуле 1 (рис. 4). Это может способствовать увеличению сопряжения между остальными частями молекулы.

Согласно расчетам связь C=O у 1 более полярна. Отрицательный заряд на атоме кислорода больше, чем на гетероатомах азакраунэфирных остатков. В спектре поглощения красителя 1 в MeCN присутствует интенсивная длинноволновая полоса ( $\lambda_a^{max} = 466$  нм) с небольшим коротковолновым плечом на ~400 нм. Согласно расчетам она относится к  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу HOMO→LUMO ( $\lambda_a^{max} = 465$  нм, f = 1.6), а плечо – ко второму  $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу HOMO–1→LUMO ( $\lambda_a^{max} = 399$  нм, f = 0.05). Состоянию S<sub>3</sub> соответствует запрещенный п $\rightarrow \pi^*$ -переход HOMO–2→LUMO ( $\lambda_a^{max} = 386$  нм) с орбитали, локализованной на карбонильной группе (рис. 5).

При образовании комплексов включения с катионами металлов энергии обоих π→π\*-переходов увеличиваются пропорционально энергии связи N—M<sup>*n*+</sup>. У протонированных комплексов энергия π→π\*-переходов максимальна. Для комплекса  $1 \cdot (H^+)_2$  энергия  $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода превышает таковую для п→π\*-перехода. При его возбуждении происходит заселение S2-состояния. Рост отрицательного заряда на атоме кислорода карбонильной группы должен способствовать увеличению устойчивости соответствующих комплексов. Это подтверждается расчетом — свободная энергия комплексообразования модельного красителя (где вместо азакраун-эфирных остатков — диметиламиногруппы) с металлами заметно превосходит таковую для красителя - производного циклобутанона (на 5 кДж • моль<sup>-1</sup> для комплекса с  $Mg^{2+}$ ).

Фоторекоординация, характерная для комплексов включения, в наибольшей степени про-



Рис. 5. Орбитали, формирующие первые три возбужденных состояния красителя 1 (в расчетах использован модельный краситель с диметиламиногруппами вместо азакраун-эфирных остатков).

является в комплексах с Ba<sup>2+</sup>. При этом «аксиальная» конформация комплекса переходит

в «экваториальную»; тип сольватной оболочки также изменяется (рис. 6 и 7). Согласно расчетам



**Рис. 6.** Изменение геометрических параметров комплекса **1** · (Ba<sup>2+</sup>)<sub>2</sub> и типа ближайшей сольватной оболочки краунированного катиона металла в ходе фоторекоординации (показан одиночный азакраун—эфирный остаток комплекса).



**Рис.** 7. Изменение геометрических параметров комплекса  $1 \cdot (Ca^{2+})_2$  и типа ближайшей сольватной оболочки краунированного катиона металла в ходе фоторекоординации.

в результате этого процесса расстояние между катионом металла и атомом азота краун-эфирного остатка увеличивается с 3.1 до 4.9 Å у бариевых комплексов и с 3.3 до 4.5 Å — у кальциевых.

На рисунке 8 приведены конформационные кривые, иллюстрирующие процессы рекоординации в основном и возбужденном состояниях комплекса  $1 \cdot (Ba^{2+})_2$ . Из рисунка видно, что с увеличением межатомного расстояния  $Ba^{2+} \cdots N$  полная энергия комплекса уменьшается лишь при одновременном изменении типа его сольватной оболочки. В обоих состояниях имеется потенциальный барьер, высота которого зависит от выбора функционала DFT и метода учета сольватации. Удлинение цепи электронного сопряжения в ходе рекоординации приводит к значи-



**Рис. 8.** Полная энергия комплекса  $1 \cdot (Ba^{2+})_2$  как функция межатомного расстояния  $Ba^{2+} \cdots N$ . Стрелками показано направление процессов: I — поглощение, II — флуоресценция, III — фоторекоординация, IV — рекоординация. Цвет кривых иллюстрирует тип сольватной оболочки катиона бария, находящегося в полости азакраун-эфирного остатка.

тельному снижению энергии возбужденного состояния и батохромному сдвигу спектра флуоресценции  $1 \cdot (Ba^{2+})_2$ .

У кальциевого комплекса на конформационной кривой формы  $1 \cdot (Ca^{2+})_2(2+1)ACN_2$  появляется побочный барьер, разделяющий минимумы низкоэнергетических аксиальных конформеров (рис. 9). Переходы между ними приводят к появлению плеча у длинноволновой полосы поглощения, наблюдаемого экспериментально. Вне зависимости от способа расчета кальциевый комплекс обладает более низким конформационным барьером как для основного, так и для возбужденного состояния. У возбужденного



**Рис. 9.** Полная энергия комплекса  $1 \cdot (Ca^{2+})_2$  как функция межатомного расстояния  $Ca^{2+} \cdots N$ . Стрелками показано направление процессов: I — поглощение, II — флуоресценция, III — фоторекоординация, IV — рекоординация. Цвет кривых иллюстрирует тип сольватной оболочки катиона кальция, находящегося в полости азакраун-эфирного остатка.

кальциевого комплекса сближение минимумов сольватных форм (2+1) и (3+0) приводит к почти безбарьерной рекоординации.

Таким образом, результаты исследований подтверждают наличие первой стадии фоторекоординации в металлокомплексах бис(аза-18краун-6)содержащего диенона ряда циклопентанона с катионами Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>. Фоторекоординация протекает во временном диапазоне не более сотен фемтосекунд. Получены расчетные конформационные кривые, описывающие рекоординацию в основном и возбужденных состояниях комплексов  $1 \cdot (Ba^{2+})_2$  и  $1 \cdot (Ca^{2+})_2$ . В обоих случаях процесс носит барьерный характер, в низкотемпературном стекле он полностью ингибируется. Показано, что в ходе фоторекоординации происходит изменение типа сольватной оболочки катиона металла, находящегося в полости азакраун-эфирного остатка. Рассчитаны спектрально-кинетические параметры, в том числе константы устойчивости комплексов включения с катионами щелочных и щелочноземельных металлов типа 1:1 и 1:2, а также комплексов присоединения (по карбонильной группе) типа 1 : 3 с катионами Mg<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup>. Полученные результаты расширяют возможности использования бис(азакраун)эфиров, демонстрирующих супрамолекулярную самосборку<sup>18—20</sup> и реакцию рекоординации для создания фотопереключаемых супрамолекулярных рецепторов и устройств для аналитического применения.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова за предоставленное оборудование для квантово-химических расчетов.

## Финансирование

Работа за исключением синтеза выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00161). Синтез бис(аза-18-краун-6)содержащего дибензилиденциклопентанона и модельного бис(диэтиламинодибензилиден)циклопентанона выполнен при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00064).

#### Соблюдение этических норм

Настоящая статья не содержит описания исследований с использованием в качестве объектов животных и людей.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

# Список литературы

- V. V. Volchkov, M. N. Khimich, M. Ya. Melnikov, A. E. Egorov, R. O. Starostin, M. V. Fomina, S. P. Gromov, *Mendeleev Commun.*, 2023, 33, 380; DOI: 10.1016/j.mencom.2023.04.026.
- V. V. Volchkov, M. N. Khimich, M. Ya. Melnikov, F. E. Gostev, I. V. Shelaev, V. A. Nadtochenko, R. O. Starostin, M. V. Fomina, A. Ya. Freidzon, S. P. Gromov, *Mendeleev Commun.*, 2023, 33, 769; DOI: 10.1016/j.mencom.2023.10.010.
- Я. Фрейдзон, А. А. Багатурьянц, С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2003, **52**, 2505
   [A. Ya. Freidzon, A. A. Bagatur'yants, S. P. Gromov, M. V. Alfimov, *Russ. Chem. Bull.*, 2003, **52**, 2646; DOI: 10.1023/B:RUCB.0000019881.11535.8b].
- 4.A. Ya. Freidzon, A. A. Bagatur'yants, S. P. Gromov, M. V. Alfimov, *Int. J. Quantum Chem.*, 2004, **100**, 617; DOI: 10.1002/qua.20184
- 5.А. Я. Фрейдзон, А. А. Багатурьянц, С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2005, 54, 1981
  [A. Ya. Freidzon, A. A. Bagatur'yants, S. P. Gromov, M. V. Alfimov, *Russ. Chem. Bull.*, 2005, 54, 2042; DOI: 10.1007/s11172-006-0076-7].
- 6.А. Я. Фрейдзон, А. А. Багатурьянц, С. П. Громов, М. В. Алфимов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2008, 57, 2009
  [A. Ya. Freidzon, А. А. Bagatur 'yants, S. P. Gromov, M. V. Alfimov, *Russ. Chem. Bull.*, 2008, 57, 2045; DOI: 10.1007/s11172-008-0278-2].
- 7. J. K. Basu, M. Shannigrahi, S. Bagchi, J. Phys. Chem. A, 2007, 111, 7066; DOI: 10.1021/jp071375a.
- 8. M. V. Fomina, N. A. Kurchavov, A. Ya. Freidzon, V. N. Nuriev, A. I. Vedernikov, Y. A. Strelenko, S. P. Gromov, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2020, 402, 112801; DOI: 10.1016/j.jphotochem.2020.112801.
- 9.С. З. Вацадзе, Г. В. Гаврилова, Ф. С. Зюзькевич, В. Н. Нуриев, Д. П. Крутько, А. А. Моисеева, А. В. Шумянцев, А. И. Ведерников, А. В. Чураков, Л. Г. Кузьмина, Дж. А. К. Ховард, С. П. Громов, Изв. АН. *Сер. хим.*, 2016, 65, 1761 [S. Z. Vatsadze, G. V. Gavrilova, F. S. Zyuz'kevich, V. N. Nuriev, D. P. Krut'ko, A. A. Moiseeva, A. V. Shumyantsev, A. I. Vedernikov, A. V. Churakov, L. G. Kuz'mina, J. A. K. Howard, S. P. Gromov, *Russ. Chem. Bull.*, 2016, 65, 1761; DOI: 10.1007/s11172-016-1508-7].

- 10. J. N. Demas, G. A. Crosby, J. Phys. Chem., 1971, 75, 991; DOI: 10.1021/j1006 78a001.
- D. M. Himmelblau, *Applied Nonlinear Programming*, Mc-Grow-Hill, Austin, 1972.
- V. V. Volchkov, F. E. Gostev, I. V. Shelaev, V. A. Nadtochenko, S. N. Dmitrieva, S. P. Gromov, M. V. Alfimov, M. Ya. Melnikov, *J. Fluoresc.*, 2016, 26, 585; DOI: 10.1007/s10895-015-1744-5.
- V. V. Volchkov, M. N. Khimich, M. V. Rusalov, F. E. Gostev, I. V. Shelaev, V. A. Nadtochenko, V. A. Kuzmin, A. A. Kostyukov, A. E. Egorov, M. Ya. Melnikov, *J. Photochem. Photobiol. Sci.*, 2021, 20, 1419; DOI: 10.1007/s43630-021-00103-0.
- 14. A. A. Granovsky, Firefly 8.2, 2017, build 10203.
- F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, J. Chem. Phys., 2020, 152, 224108; DOI: 10.1063/5.0004608.
- 16. A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 6378; DOI: 10.1021/jp810292n.
- 17.V. V. Volchkov, M. N. Khimich, M. Ya. Melnikov, A. E. Egorov, R. O. Starostin, A. Ya. Freidzon, S. N. Dmitrieva, S. P. Gromov, *J. Solution Chem.*, 2023, 52, 805; DOI: 10.1007/s10953-023-01271-6.
- 18. Т. П. Мартьянов, А. П. Ворожцов, Н. А. Александрова, И. В. Сулименков, Н. А. Слесаренко,

E. H. Ушаков, С. П. Громов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2023, **72**, 740 [Т. Р. Martyanov, A. P. Vorozhtsov, N. A. Aleksandrova, I. V. Sulimenkov, N. A. Slesarenko, E. N. Ushakov, S. P. Gromov, *Russ. Chem. Bull.*, 2023, **72**, 740; DOI: 10.1007/s11172-023-3838-2].

- 19. Л. С. Атабекян, В. Г. Авакян, Н. А. Александрова, М. В. Фомина, С. П. Громов, Изв. АН. Сер. хим., 2023, 72, 877 [L. S. Atabekyan, V. G. Avakyan, N. A. Aleksandrova, M. V. Fomina, S. P. Gromov, Russ. Chem. Bull., 2023, 72, 877; DOI: 10.1007/s11172-023-3851-6].
- 20. S. Z. Vatsadze, S. P. Gromov, *Macroheterocycles*, 2017, 10, 432; DOI: 10.6060/mhc171142v.
- 21.V. L. Voevodin, A. Antonov, D. Nikitenko, P. Shvets, S. Sobolev, I. Sidorov, K. Stefanov, S. Zhumatiy, *Supercomput. Front. Innov.*, 2019, 6, No. 2, 4; DOI: 10.14529/jsfi190201.

Поступила в редакцию 18 сентября 2023; после доработки — 9 ноября 2023; принята к публикации 12 декабря 2023