

СПЕКТРОСКОПИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

УДК 539.196:541.14

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ФОТОПРОДУКТОВ НЕКОТОРЫХ 8-АЗАСТЕРОИДОВ

© 2008 г. О. К. Базыль, В. Я. Артюхов, Г. В. Майер

Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова Томского государственного университета,
634050 Томск, Россия

Поступила в редакцию 25.04.2007 г.
В окончательной редакции 01.08.2007 г.

Методами квантовой химии проведено исследование спектрально-люминесцентных свойств фотопродуктов двух оксизамещенных молекул 8-азастероидов в апротонных и протонодонорных растворителях. Рассчитаны и интерпретированы электронная структура, спектры поглощения и флуоресценции изолированных молекул, их комплексов с водой и гидратами протона. Показано, что первое возбужденное синглетное состояние фотопродуктов по орбитальной природе близко аналогичному $\pi\pi^*$ -состоянию 8-азастероида. Наблюдаемые полосы в спектрах поглощения являются сложными и образованы двумя и более электронными переходами. Установлено, что способны флуоресцировать как нейтральные, так и заряженные комплексы фотопродуктов с водой.

PACS: 33.20.-t, 33.50.-j

ВВЕДЕНИЕ

Синтезированные гетероциклические аналоги стероидов, в частности 8-азастероиды, представляют класс низкомолекулярных соединений, способных модулировать иммунитет человека и животных. Медико-биологические исследования показали, что ряд из них обладает ярко выраженной иммуностимулирующей или иммунодепрессивной активностью [1, 2]. При этом направленность и степень воздействия зависят от строения этих стероидов. Ранее экспериментально и методами квантовой химии изучены спектрально-люминесцентные и физико-химические свойства ряда молекул этого класса [3–9]. Экспериментальные исследования спектрально-люминесцентных свойств проведены для 8-азастероидов в различных фазовых состояниях, полярных и неполярных растворителях при различной кислотности растворов [6, 7]. Квантово-химические расчеты изолированных молекул и их комплексов с водой различного состава использованы для интерпретации результатов экспериментов [4, 8, 9].

Экспериментально установлено, что при возбуждении в области 250–335 нм свежеприготовленных водных растворов 2,3-метокси-1,3,5(10),13-тетраен-12,17-диона (соединение О-1, рис. 1) в спектре флуоресценции можно выделить две полосы, принадлежащие двум центрам свечения [6]. После предварительного облучения водного раствора молекулы О-1 излучением YAG:Nd-лазера в спектре поглощения облученного раствора происходят существенные изменения. В длинноволновой области спектра появляется интенсив-

ная полоса поглощения, отсутствующая в спектре необлученного раствора. Изменения положения и интенсивности полос поглощения в средней и коротковолновой областях спектра меньше. Спектр флуоресценции раствора также заметно изменяется: он содержит одну полосу, интенсивность ее заметно возрастает, а полуширина не меняется во всей области возбуждения. Названные изменения в спектрах поглощения и флуоресценции свидетельствуют о том, что под действием лазерного излучения в растворе происходят фотохимические превращения, в результате которых конечные спектры поглощения и флуоресценции облученного раствора, по-видимому, принадлежат одному центру – фотопродукту молекулы О-1. Авторы [6] предположили, что под действием лазерного излучения в водном растворе 8-азастероида происходит фотоионизация, а образующиеся при этом катион-радикалы в процессе фотохимических превращений образуют дегидрогенизированные производные исходной молекулы, т.е. происходит отрыв атомов водорода. После выделения фотопродукта в чистом виде спектры поглощения и флуоресценции в растворителях различной полярности [6] подтвердили сделанные ранее предположения. Как показали дальнейшие исследования [7], аналогичные изменения имеют место в спектрах поглощения и флуоресценции растворов 2,3-метокси-8-аза-D-гомогона-1,3,5(10),13-тетраен-12, 17a-диона (соединение А-1, рис. 1).

Для идентификации структуры фотопродукта молекулы О-1 были привлечены квантово-химические расчеты предполагаемых структур фото-

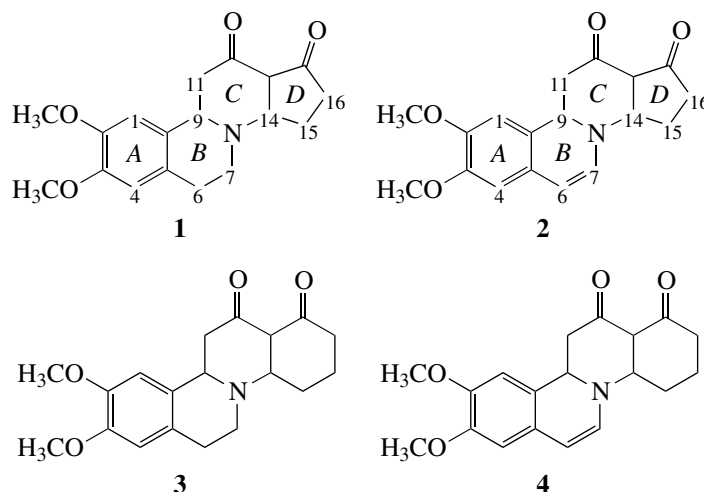


Рис. 1. Структурные формулы и нумерация атомов в исследованных соединениях: 1 – *O*-1, 3 – *A*-1 и их фотопродуктов (2, 4).

продукта исходной молекулы *O*-1. Критерием выбора структуры реального фотопродукта служило соответствие между измеренными и рассчитанными спектрально-люминесцентными свойствами по энергиям и интенсивностям электронных переходов спектров поглощения, положению полосы флуоресценции и величине квантового выхода флуоресценции. На первом этапе расчеты были выполнены для трех предполагаемых структур фотопродукта молекулы *O*-1 без учета влияния растворителя. Предполагаемые структуры – дегидрогенизированные по связям 6–7, 9–11 и 15–16 аналоги исходного 8-азастероида. Таким образом предполагалось, что одиночная C–C-связь заменяется на двойную связь. Сопоставление расчета с экспериментальным спектром поглощения водного раствора фотопродукта позволило установить его структурную формулу [10]. Ею оказалась структура 8-азастероида с двойной связью $C_6=C_7$. По аналогии с фотопро-

дуктом молекулы *O*-1 мы предположили, что фотопродукт молекулы *A*-1 также образуется путем отрыва атомов водорода от углеродов связи $C_6=C_7$. Расчеты электронно-возбужденных состояний изолированных молекул *O*-1 и *A*-1 удовлетворительно описывали экспериментальный спектр поглощения, однако превышали значения энергии флуоресцентного состояния и величину квантового выхода флуоресценции. Поэтому в настоящей работе при оценке спектрально-люминесцентных свойств исходных азастероидов и их фотопродуктов использованы результаты расчетов комплексов с водородными связями, возникающими в водных растворах.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Результаты расчетов, представленные в данной работе, получены с использованием комплекса квантово-химических программ [11] на ос-

Таблица 1. Величины минимумов МЭСП (U) исследованных молекул и их комплексов с водой

Соединение	U , кДж/моль			
	O_C		O_D	
	S_0	S_1	S_0	S_1
<i>O</i> -1	624	544	655	623
<i>O</i> -1 + 2H ₂ O	441	445	561	570
Фотопродукт <i>O</i> -1	576	680	654	752
Фотопродукт <i>O</i> -1 + 2H ₂ O	461	569	480	584
<i>A</i> -1	661	316	577	305
<i>A</i> -1 + 2H ₂ O	393	170	418	150
Фотопродукт <i>A</i> -1	608	695	606	708
Фотопродукт <i>A</i> -1 + 2H ₂ O	489	601	470	599

Таблица 2. Рассчитанные и экспериментальные спектры поглощения водных растворов *O*-1, *A*-1 и их фотопродуктов

Состояние	Расчет		Эксперимент [4, 6]		Состояние	Расчет		Эксперимент [5, 6]	
	$E_i, \text{см}^{-1}$	f	$E_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$	$\epsilon, \text{лмоль}^{-1} \text{см}^{-1}$		$E_i, \text{см}^{-1}$	f	$E_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$	$\epsilon, \text{лмоль}^{-1} \text{см}^{-1}$
	Молекула <i>O</i> -1 + 2H ₂ O					Фотопродукт молекулы <i>O</i> -1 + 2H ₂ O			
$S_1(\pi\pi^*)$	30170	0.002	28600	>100	$S_1(\pi\pi^*)$	28660	0.410	29850	8000
$S_2(n\pi^*)$	31070	0.000			$S_2(n\pi^*)$	29390	0.071		
$S_3(n\pi^*)$	31990	0.026			$S_4(n\pi^*)$	32656	0.031		
$S_4(\pi\pi^*)$	33830	0.102			$S_5(\pi\pi^*)$	33710	0.048		
$S_5(\pi\pi^*)$	34650	0.515	34500	14000	$S_6(\pi\pi^*)$	35590	0.225	34500	13000
$S_7(\pi\pi^*)$	40233	0.190	38500	18000	$S_9(\pi\pi^*)$	41770	0.447	39220	18000
Молекула <i>A</i> -1 + 2H ₂ O					Фотопродукт молекулы <i>A</i> -1 + 2H ₂ O				
$S_1(n\pi^*)$	29520	0.010			$S_1(\pi\pi^*)$	26920	0.418	27600	–
$S_2(n\pi^*)$	30570	0.004			$S_2(n\pi^*)$	27750	0.047		
					$S_3(n\pi^*)$	28850	0.010		
$S_3(\pi\pi^*)$	32500	0.528	~32800	~19400	$S_6(\pi\pi^*)$	34260	0.241	34700	–
$S_7(\pi\pi^*)$	39960	0.227	~38020	~16000	$S_9(\pi\pi^*)$	40790	0.512	43570	–
$S_8(\pi\pi^*)$	40910	0.150			$S_{10}(\pi\pi^*)$	41950	0.103		
$S_{16}(\pi\pi^*)$	47930	0.201	~48500	~40000	$S_{15}(\pi\pi^*)$	44100	0.161		
					$S_{16}(\pi\pi^*)$	44480	0.223		

нове полуэмпирического метода частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ЧПДП) с оригинальной спектроскопической параметризацией [12]. Волновые функции, полученные в рамках данного метода, использовались в дальнейшем для расчета протонакцепторных свойств молекул в основном и возбужденных состояниях и построения модели комплексов исследованных молекул с молекулами воды и гидратами протона методом молекулярного электростатического потенциала (МЭСП) [13, 14]. Величина МЭСП и координаты точки наибольшего взаимодействия ядер и электронного распределения заряда молекулы с единичным положительным точечным зарядом, помещенным в эту точку, говорят о месте наиболее вероятного подхода этого заряда к молекуле при специфическом межмолекулярном взаимодействии. Физическим аналогом этого единичного положительного точечного заряда может быть протон. Поэтому результаты МЭСП оказываются чрезвычайно полезными при построении пространственной структуры комплекса с водородной связью. Чем выше величина МЭСП вблизи какого-либо атома, тем вероятнее образование водородной связи между этим атомом молекул растворенного вещества и протонодонорным растворителем [13]. В зависимости от направления изменения величины МЭСП при возбуждении (увеличение или уменьшение) можно говорить об усилении или ослаблении

межмолекулярного взаимодействия между исследуемой молекулой и молекулами полярного растворителя.

Геометрия основного состояния изолированных молекул фотопродуктов рассчитана методом молекулярной механики (программа ММ 2, ChemOffice [15]), а в комплексах с водородными связями длина связей ОН молекул воды принята равной 0.96 Å, валентный угол между ОН-связями – равным 105°. Длина водородного мостика менялась в пределах 2.5–2.8 Å. При расчете флуоресцентных свойств исследованных молекул и их комплексов длины химических связей равновесного флуоресцентного состояния получены из изменения заселенности химических связей при электронном возбуждении по Малликену [16]. Предполагалось, что увеличение заселенности химической связи приводит к ее укорочению, а уменьшение заселенности – к ее удлинению. При вычислении значений МЭСП и заселенностей химических связей проводилась деортогонализация атомного базиса по методу Лёвдина [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных табл. 1 следует, что в основном и флуоресцентном состояниях изолированных молекул *O*-1, *A*-1, фотопродуктов и их комплексов наиболее вероятно образование водородных связей молекул воды с атомами кислорода карбонильных

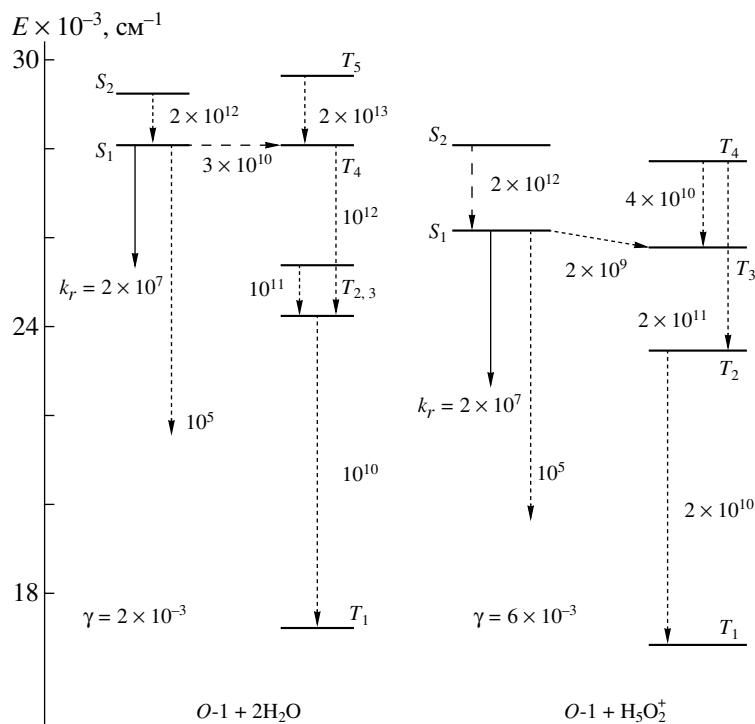


Рис. 2. Энергетическая схема электронно-возбужденных состояний флуоресцирующих конформеров комплексов молекулы *O-1* с водой. Штриховыми стрелками указаны наиболее эффективные безызлучательные каналы дезактивации поглощенной энергии. Цифры у штриховых стрелок – константы скоростей безызлучательных процессов (с^{-1}).

групп циклов *C* и *D*. Образование водородных связей с атомами кислорода метокси-групп также возможно, но это межмолекулярное взаимодействие значительно слабее, поскольку величина МЭСП для атомов кислорода метокси-групп в основном состоянии не превышает 250 кДж/моль, в возбужденном – 100 кДж/моль [8, 9]. Образование водородных связей в основном состоянии снижает протонакцепторную способность молекул во всех комплексах (табл. 1). Электронное возбуждение также изменяет протонакцепторные свойства молекул, но по-разному в зависимости от орбитальной природы флуоресцентного состояния и наличия комплексов с водородными связями. Это связано с тем, что в состоянии $\pi\pi^*$ -типа (состояние S_1 молекулы *A-1*) имеет место значительный перенос электронной плотности с атомов кислорода карбонильных групп на стероидный остов, что приводит к уменьшению протонакцепторной способности азастроида, связанной с атомами кислорода (комплекс *A-1* + $2\text{H}_2\text{O}$). В состояниях $\pi\pi^*$ -типа (состояние S_1 молекулы *O-1*) для тех из них, для которых характерен обратный перенос электронной плотности при возбуждении, протонакцепторные свойства во флуоресцентном состоянии увеличиваются по сравнению с основным (комплекс *O-1* + $2\text{H}_2\text{O}$). Такого типа изменения протонакцепторных свойств атомов кислорода при возбуждении приводят к ослаблению водород-

ных связей с молекулами воды в состоянии S_1 молекулы *A-1* и усилению водородных связей в состоянии S_1 молекулы *O-1*. В расчете эти изменения учтены путем изменения длины водородного мостика.

Сведения об орбитальной природе электронно-возбужденных состояний и интерпретация спектров поглощения исходных молекул и их комплексов приведены в работах [8, 9].

Результаты расчетов показали, что наиболее сильные изменения при переходе от исходных молекул к фотопродуктам происходят в длинноволновых полосах поглощения (табл. 2). Неплоское строение молекул 8-азастероидов и их комплексов приводит к смешиванию однократно возбужденных конфигураций различной орбитальной природы, поэтому ни одно электронно-возбужденное состояние в данном случае не является “орбитально чистым”. “Смешивание” присутствует как на уровне молекулярных орбиталей, так и на уровне однократно возбужденных конфигураций. Поэтому отнесение состояния к определенному типу, приводимое в таблицах и на энергетических схемах ($\pi\pi^*$, $\sigma\pi^*$ или $\pi\pi^*$), свидетельствует лишь о преобладании конфигурации того или иного орбитального типа в данном возбужденном состоянии.

Анализ волновых функций исследованных 8-азастероидов и их фотопродуктов обнаружил за-

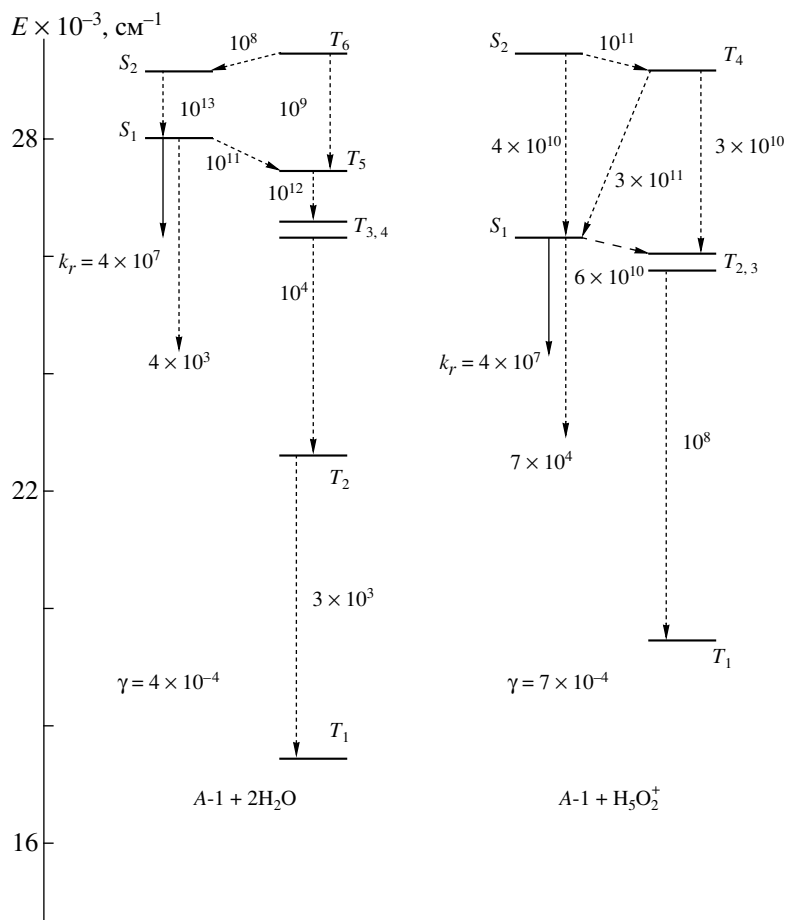


Рис. 3. Энергетическая схема электронно-возбужденных состояний флуоресцирующих конформеров комплексов молекулы A-1 с водой. Цифры у штриховых стрелок – константы скоростей безызлучательных процессов (c^{-1}).

метные различия в формировании электронно-возбужденных состояний исходных 8-азастероидов и их фотопродуктов. Расчеты показали, что характер МО, образующих первый электронный переход в состоянии S_1 , в исходной молекуле и ее фотопродукте различен. Хотя в некотором смысле первое возбужденное состояние фотопродукта можно считать “возмущенным состоянием S_1 ” исходной молекулы.

Две заполненные МО, участвующие в формировании состояния S_1 комплекса $O-1 + 2H_2O$, на $\sim 80\%$ связаны с циклом A и атомами кислорода метокси-групп. Из трех вакантных МО, формирующих возбужденное состояние S_1 , две также локализованы на цикле A. Конфигурации на основе названных выше МО приводят к образованию состояния, для которого характерен перенос электронной плотности с цикла A и карбоксильных групп на атом C_{14} . В фотопродукте молекулы O-1 верхняя заполненная МО в основном локализована на циклах A и B, а в процессе возбуждения состояния S_1 происходит перенос электронной плотности с циклов A и B на атом C_{14} . Описанное

различие в формировании состояния S_1 , не меняя орбитальную природу состояния S_1 , оказывает сильное влияние на интенсивность перехода $S_0 \rightarrow S_1$, увеличивая ее на несколько порядков.

Для комплекса фотопродукта $A-1 + 2H_2O$ изменения в природе длинноволновой полосы поглощения еще более существенны. В исходной молекуле первый электронный переход является переходом $n\pi^*$ -типа, а интенсивность полосы формирует переход в состояние $S_3(\pi\pi^*)$. В формировании состояния $S_3(\pi\pi^*)$ также участвует конфигурация $n \rightarrow \pi^*$ ($\sim 20\%$). Образование связи $C_6=C_7$ в фотопродукте молекулы A-1 приводит к заметному понижению энергии состояния $S_3(\pi\pi^*)$, увеличению силы осциллятора перехода и более выраженному $\pi \rightarrow \pi^*$ -характеру его (конфигурация $\pi \rightarrow \pi^*$ -типа составляет $\sim 80\%$ вместо $\sim 50\%$). Как и в случае комплекса фотопродукта O-1, возбуждение в состоянии $S_1(\pi\pi^*)$ комплекса фотопродукта $A-1 + 2H_2O$ приводит к переносу электронной плотности на атом C_{14} . Это делает первые синглетные возбужденные состояния комплексов обоих фотопродуктов схожими.

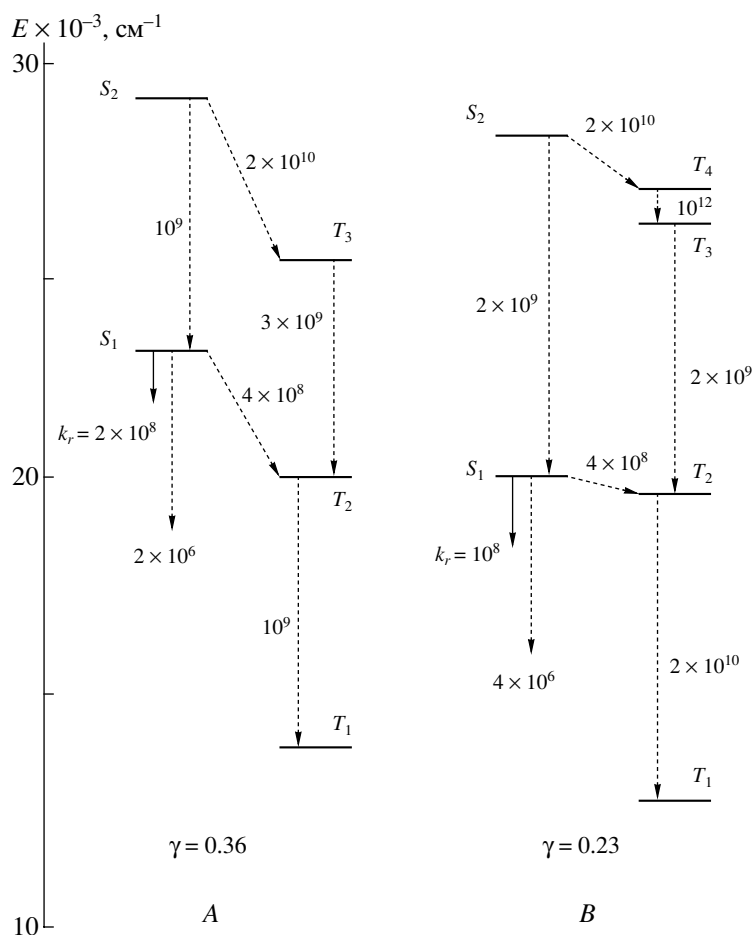


Рис. 4. Энергетическая схема электронно-возбужденных состояний флуоресцирующего конформера комплексов фотопродукта молекулы *O*-1 с водой: фотопродукт *O*-1 + 2H₂O (A) и фотопродукт *O*-1 + H₅O₂⁺ (B). Цифры у штриховых стрелок – константы скоростей безызлучательных процессов (с⁻¹).

Таким образом, описанные выше изменения в природе электронных состояний, формирующих длинноволновое поглощение комплексов, приводят к возникновению интенсивного длинноволнового поглощения, которое принципиально отличается экспериментально наблюдаемые спектры поглощения фотопродуктов от аналогичных спектров исходных молекул.

Заметим, что различия в локализации электронных переходов, создающих полосы в спектрах поглощения исходной молекулы и фотопродукта, не сказываются заметным образом на большом внешнем сходстве экспериментальных спектров поглощения этих молекул в средней и коротковолновой областях спектра (табл. 2).

Переход $S_0 \rightarrow S_5(\pi\pi^*)$ комплекса молекулы *O*-1, создающий поглощение в средней области спектра ($\sim 34500 \text{cm}^{-1}$), связан с перераспределением электронной плотности главным образом внутри цикла *C*. Поглощение в этой области комплекса фотопродукта данного азастероида фор-

мирует $S_0 \rightarrow S_6(\pi\pi^*)$ -переход, при котором перераспределение электронной плотности замкнуто на циклах *A* и *B*. В этом принципиальное различие электронной природы исходной молекулы и ее фотопродукта.

Два электронных перехода близкой энергии $S_0 \rightarrow S_9(\pi\pi^*)$ и $S_0 \rightarrow S_{10}(\pi\pi^*)$ создают коротковолновую полосу поглощения комплекса фотопродукта молекулы *O*-1 + 2H₂O. При этом имеет место перенос электронной плотности главным образом с циклов *A* и *B* на атом C₁₄ и карбонильные группы циклов *C* и *D*, как это имело место в первом электронном переходе фотопродукта. Аналогов этим переходам в области наблюдаемой коротковолновой полосы спектра исходной молекулы не найдено. То же можно сказать о природе коротковолнового поглощения комплекса фотопродукта *A*-1.

Рассмотрим флуоресцентные свойства комплексов молекул *O*-1 и *A*-1 и их фотопродуктов.

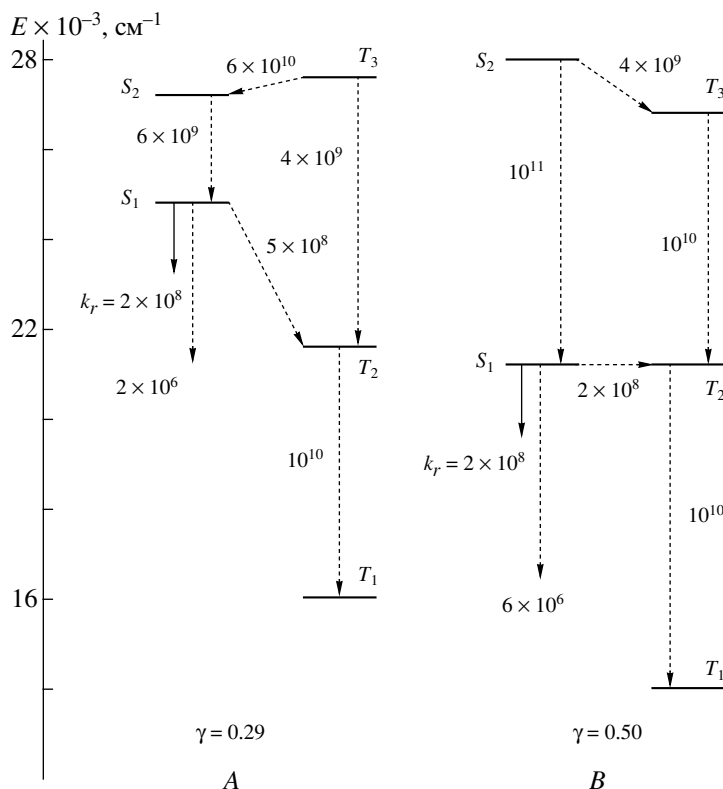


Рис. 5. Энергетическая схема электронно-возбужденных состояний флуоресцирующих конформеров комплексов фотопродукта молекулы А-1 с водой: фотопродукт А-1 + 2Н₂О (А), фотопродукт А-1 + Н₅О₂⁺ (В). Цифры у штриховых стрелок – константы скоростей безызлучательных процессов (с⁻¹).

Согласно расчету, молекулы О-1, А-1 [8, 9] и их комплексы с водой (нейтральные и заряженные) флуоресцируют с малым квантовым выходом ($\gamma = 10^{-3}$), что подтверждено экспериментально [7]. На рис. 2 приведены рассчитанные энергетические схемы комплексов молекулы О-1 с водой. Для комплексов с водой молекулы А-1 картина аналогична (рис. 3). Причиной столь неэффективной флуоресценции молекул О-1 и А-1 является высокая скорость синглет-триплетной конверсии. В рассмотренных молекулах и их комплексах эффективности излучательного и безызлучательного каналов распада состояния S_1 различаются на несколько порядков: $k_r \sim 10^7-10^8 \text{ с}^{-1}$, $k_{ST} \sim 10^{10}-10^{11} \text{ с}^{-1}$, приводя к низкому квантовому выходу флуоресценции.

При выборе расчетных моделей комплексов азастероидов и их фотопродуктов с молекулами воды в нейтральных и подкисленных растворах воспользуемся существующими представлениями о структуре сольватов протонов в водных растворах кислот. Установлено, что в жидкой воде сольваты протона существуют преимущественно в виде дигидрата H_5O_2^+ [17]. В растворе, где на каждый протон приходится не более одной молекулы

воды, преобладают ионы гидроксония H_3O^+ . В нейтральной среде, где концентрация протонов незначительна, создается преимущество для образования сольватов типа H_5O_2^+ . Поскольку количество сольватов названного типа в воде нормальной кислотности мало, следует ожидать образования нейтральных комплексов с водородными связями по атомам кислорода карбонильных групп состава 8-азастероид + 2Н₂О и заряженных комплексов типа 8-азастероид + Н₅О₂⁺. Рассчитанные спектрально-люминесцентные свойства комплексов 1-го и 2-го типов можно сопоставить экспериментальным спектрам поглощения нейтральных водных растворов азастероида.

Изложенные соображения касаются не только полярных растворителей. В условиях эксперимента при контакте с окружающей атмосферой в апротонном растворителе часто присутствует некоторое количество примесных молекул воды (или других источников протонов). Поэтому и в апротонных растворителях также возможно образование комплексов с молекулами воды 1-го

или 2-го типа, правда, в существенно меньших количествах.

Исходя из сказанного выше, расчет комплексов выполнен в двух моделях. В первом случае исследована нейтральная форма комплекса состава 1 : 2. Во втором – протонированная форма в виде комплекса (фотопродукт + H_5O_2^+), что соответствует комплексу фотопродукта и сольватированного протона. Согласно данным [17], именно этот тип сольватированного протона преобладает в воде нормальной кислотности. Энергетические схемы для этих двух моделей фотопродуктов молекул O-1 и A-1 приведены на рис. 4 и 5. В обоих случаях эффективности безызлучательных процессов не тушат флуоресценцию, поскольку увеличивается эффективность радиационного распада и, что значительно важнее, почти на три порядка снижается эффективность синглет-триплетной конверсии. Однако более близкой экспериментальным спектрам [6, 7] оказывается вторая модель как по положению полосы флуоресценции, так и по величине квантового выхода флуоресценции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 04-03-81017-Бел2004_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахрем А.А., Кузьмицкий Б.Б., Лахвич Ф.А. и др. // Химия и биология иммунорегуляторов / Под ред. Чипенса Г.И. и др. Рига: Зинатне, 1985. С. 265.
2. Конопля Н.А., Гулякевич О.В., Михальчук А.Л. и др. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1994. № 3. С. 94.
3. Ахрем А.А., Борисевич Н.А., Михальчук А.Л. и др. // ЖПС. 1998. Т. 65. № 3. С. 315.
4. Артюхов В.Я., Ахрем А.А., Борисевич Н.А. и др. // ЖПС. 2001. Т. 68. № 1. С. 58.
5. Борисевич Н.А., Дубовский В.Л., Михальчук А.Л. и др. // ЖПС. 2003. Т. 70. № 4. С. 485.
6. Борисевич Н.А., Райченко Т.Ф., Суходола А.А., Толсторожев Г.Б. // ЖПС. 2003. Т. 72. № 2. С. 192.
7. Дубовский В.Л., Гулякевич О.В., Михальчук А.Л. и др. // Опт. и спектр. 2007. Т. 102. № 2. С. 81.
8. Базыль О.К., Артюхов В.Я., Майер Г.В. // Изв. вузов. Физика. 2001. Т. 44. № 7. С. 43.
9. Артюхов В.Я., Базыль О.К., Майер Г.В. // Опт. и спектр. 2002. Т. 92. № 1. С. 33.
10. Bazyl O.K., Artyukhov V.Ya. // Proceedings of the 7th Russian-Chinese Symposium on Laser Physics and Laser Technologies. Tomsk, 2004. P. 169.
11. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Базыль О.К. и др. Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений. Новосибирск: Наука, 1997. 232 с.
12. Галеева А.И. // Изв. вузов. Физика. 1986. № 11. С. 96.
13. Scroco E., Tomasi J. // Adv. Quantum Chem. 1978. V. 11. № 2. P. 115.
14. Артюхов В.Я. // Журн. структ. химии. 1978. Т. 19. № 3. С. 418.
15. <http://www.camsoft.com>.
16. Mulliken R.S. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. № 10. P. 1833.
17. Юхневич Г.В., Тараканов Е.Г., Майоров В.Д., Либрович Н.Б. // Усп. хим. 1995. Т. 64. № 10. С. 963.