

溶剂调控2-(2'-羟基-5'-硝基)苯基苯并咪唑的基态结构

岳倩倩, 赵彦英*

浙江理工大学高分子材料表面科学实验室, 浙江 杭州

收稿日期: 2022年4月29日; 录用日期: 2022年5月24日; 发布日期: 2022年5月31日

摘要

通过2-(2'-羟基-5'-硝基)苯基苯并咪唑(HBI-pNO₂)在苯、四氢呋喃、乙腈及甲醇中的稳态吸收光谱, 结合密度泛函理论及含时密度泛函理论计算确定了, 非极性溶剂中, HBI-pNO₂以顺式醇构型存在于基态。借助HBI-pNO₂在碱性环境中的稳态吸收光谱确定了, 在极性溶剂甲醇中, HBI-pNO₂在长波长处的吸收带对应于阴离子的吸收。实验结合理论计算指认了其阴离子结构。

关键词

2-(2'-羟基-5'-硝基)苯基苯并咪唑, 溶剂极性, 阴离子, 扭转分子内电荷转移(TICT)

A Study on Structure of Solvent Mediated 2-(2'-Hydroxyphenyl-5'-Nitro) Be-Nzimidazole

Qianqian Yue, Yanying Zhao*

Laboratory of Surface & Interface Science of Polymer Materials, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou Zhejiang

Received: Apr. 29th, 2022; accepted: May 24th, 2022; published: May 31st, 2022

Abstract

We obtained the UV absorption spectra of 2-(2'-hydroxy-5'-nitro)phenylbenzimidazole (HBI-pNO₂) in benzene, tetrahydrofuran, acetonitrile and methanol. Combining with DFT and TDDFT calculations, we further determined the structures of HBI-pNO₂ as enol in nonpolar solvents. According to

*通讯作者。

comparing the absorption spectra of HBI-pNO₂ in base solutions, we concluded the maximum absorption band of HBI-pNO₂ in polar solvents was ascribed to the absorbance of anion. Combining with DFT and TDDFT calculations, we further determined the structure of anion in polar solvents.

Keywords

2-(2'-hydroxy-5'-nitro)benzimidazole(HBI-pNO₂), Solvent Effect, Anion, Twisted Intramolecular Charge Transfer

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

pH 是生物体的生理活动中的一个重要参数, 在细胞增值、凋亡、酶活性和蛋白质降解等生理过程中起着关键性的作用[1] [2] [3] [4]。典型的 ESIPT 荧光团 2-(2'-羟基苯基)苯并噻唑、2-(2'-羟基苯基)苯并恶唑、2-(2'-羟基苯基)苯并咪唑表现出 pH 依赖性, 在不同 pH 条件下, 会产生阴离子和阳离子, 并发出复杂的荧光[5] [6] [7] [8] [9]。Sahu 曾报道 2-(2'-羟基苯基)苯并咪唑在非极性溶剂环己烷和极性溶剂乙腈中同时存在顺式醇和反式醇[10]。2016 年, Saugata [11]等通过实验结合理论计算发现 2-(2'-羟基苯基)苯并咪唑可以由中性分子转化为顺式阴离子和二价阴离子。Minati [12]及其他的同事以 2-(4'-二乙氨基-2'-羟基苯基)-1H-咪唑-[4,5-b]吡啶(DHP)为例, 使用紫外-可见吸收和荧光发射光谱, 结合量子力学计算探究了 DHP 在哈密特酸度(Hammett's acidity scale, H₀) (-10)到雅吉尔碱度(Yagil's basicity scale, H₋) (16.4)范围内的离子结构, 其研究表明 DHP 在纯溶剂中以中性分子的结构存在, 其中的发射带位于 455 nm 处。当 pH = 12 时, 先脱去“OH”上的氢, 形成一价阴离子 Monocation, 当溶液的 pH 增大至 16.2 时, 再脱去“NH”上的氢, 形成二价阴离子 Dianion, 伴随着 375 nm 处的吸收带的生成, 在 466 nm 处发射荧光。同样的, 在酸性环境中, 当 pH 在 3.0~7 范围内, 咪唑环上的氮先质子化形成 Monocation, 当溶液的酸性由 pH = 3.0 减小至 pH = -0.6 时吡啶上的氮同样被质子化形成 Dication, 由于共轭程度增大, 光谱均发生红移[13] [14] [15], 当溶液的 pH 小于 -0.6 时, 形成 Trication 物种。由于 DHP 在酸碱环境中的阴阳离子较宽波长范围(340 nm~685 nm)的发射, 因此 DHP 可以做 pH 指示剂, 指示水环境中的 pH 变化。不仅酸碱性能调控其阴阳离子的产生, 改变溶剂的极性, 也可以调控离子的生成。

本论文选取 2-(2'-羟基-5'-硝基)苯基苯并咪唑(HBI-pNO₂)为研究对象。借助不同溶剂中的紫外吸收光谱, 探究溶剂极性及其酸碱性对其分子的基态结构的调控, 并结合理论计算对其阴离子进行结构指认。

2. 实验试剂与理论计算方法

2.1. 实验试剂

2-(2'-羟基-5'-硝基)苯基苯并咪唑(HBI-pNO₂); 苯、四氢呋喃、乙腈及甲醇均为市售色谱纯试剂。四丁基氢氧化铵、三氟乙酸均购买于米克。

2.2. 实验仪器

紫外分光光度计, UV-2501PC, Shimadzu Corp., Japan。

2.3. 理论计算方法

密度泛函理论(Density Functional Theory), 简称 DFT [16]是计算化学领域最常用到的方法之一, DFT 的理论基础是 Hohenberg-Kohn 理论, 该定理指出基态电子密度函数决定了系统所有的电子性质, 它是从上世纪在 Thomas-Fermi 模型[17]的基础上发展起来的一种研究多电子结构的量子理论计算方法。

含时密度泛函理论(TD-DFT)是目前较为成熟的理论, 它是基于 Runge-Gross 理论, 含时电子密度 $\rho(\mathbf{r}, t)$ 确定了与时间有关的电子性质[18]。在本论文中, 使用了 TD-DFT 方法, B3LYP 泛函和 6-311 + G** 基组计算了分子激发态的电子跃迁能, 振子强度及轨道跃迁类型。

3. 结果与讨论

3.1. 不同溶剂中的紫外吸收光谱

2-(2'-羟基-5'-硝基)苯基苯并咪唑(HBI-pNO₂)在 C₆H₆, THF, CH₃CN 和 CH₃OH 中的紫外吸收光谱, 如图 1 所示。从图中可以看出, HBI-pNO₂ 在 C₆H₆ 和 THF 中, 有三个吸收带, 在 C₆H₆ 中最大吸收波长分别位于 291.2, 319.2 和 332.0 nm 处, 而在 THF 中均略有蓝移。HBI-pNO₂ 在极性较大的溶剂 CH₃CN 和 CH₃OH 中, 在 400 nm 附近观察到一个相对较弱的新吸收带。

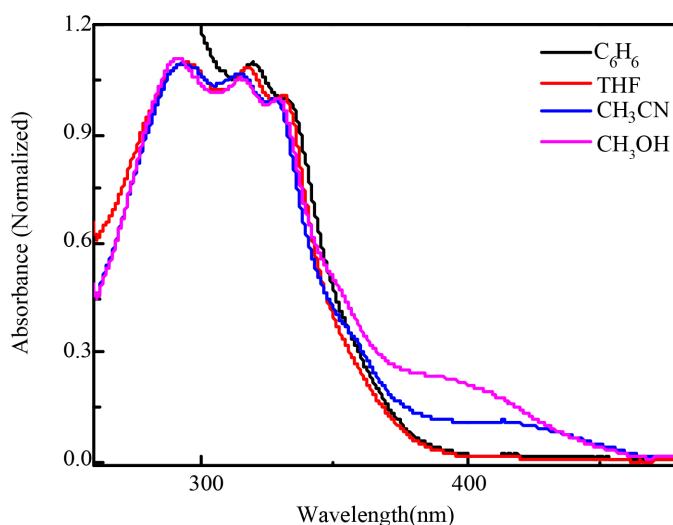


Figure 1. The normalized absorption spectra of HBI-pNO₂ in different solvents

图 1. HBI-pNO₂ 在不同溶剂中归一化的紫外吸收光谱

为解释实验光谱, 我们在 B3LYP/6-311 + G(d, p)水平上优化了 HBI-pNO₂ 可能存在的五种分子构型如图 2 所示, 分别为顺式醇(enol-1), 反式醇(enol-2), enol-3, enol-4 和酮(keto), 从优化的键长可以看到: 与 enol-1 相比, enol-2 的 N-H 的键长由 1.008 Å 拉长至 1.009 Å, O-H 的键长由 1.006 Å 缩短至 0.966 Å; 扭转的构型 enol-3 的 O-H 的键长由 1.006 Å 缩短至 1.000 Å, N...H 的键长由 1.658 Å 增加至 1.680 Å, O-H...N 的分子内氢键增强, 且硝基的 N-O 键也由 1.231 和 1.232 Å 拉长至 1.224 Å; enol-4 中苯并咪唑环和苯酚环由 enol-1 的平面扭转为非平面, 且 N-H 的键长变长, O-H 的键长缩短, 硝基的 N-O 键也由 1.231 和 1.232 Å 缩短至 1.231 和 1.230 Å; 对于 keto, enol-1 的 O-H(1.006 Å)上的氢转移至氮上, 形成 N-H (1.029 Å), 分子内氢键由 O-H...N 变为 N-H...O, 伴随着 C=O 的键长从 1.332 Å 缩短至 1.264 Å, 且硝基的 N-O 键也由 1.231 和 1.232 Å 拉长至 1.240 和 1.239 Å。从能量上来看, enol-1 能量最低, enol-2, enol-3

和 enol-4 的能量分别比 enol-1 高出 6.1, 7.4 和 10.4 kcal/mol, enol-4 的能量高出 10.4 kcal/mol, 而 keto 的能量只比 enol-1 高出 0.6 kcal/mol。如图 3 所示, 从 enol-1→enol-2 的反应势能面曲线中也可以看出, enol-1→enol-2 的扭转势垒为 11.2 kcal/mol, 而 enol-2 沿着苯并咪唑环与苯酚环的二面角扭转至 enol-1 也需要 5.1 kcal/mol 的能量。

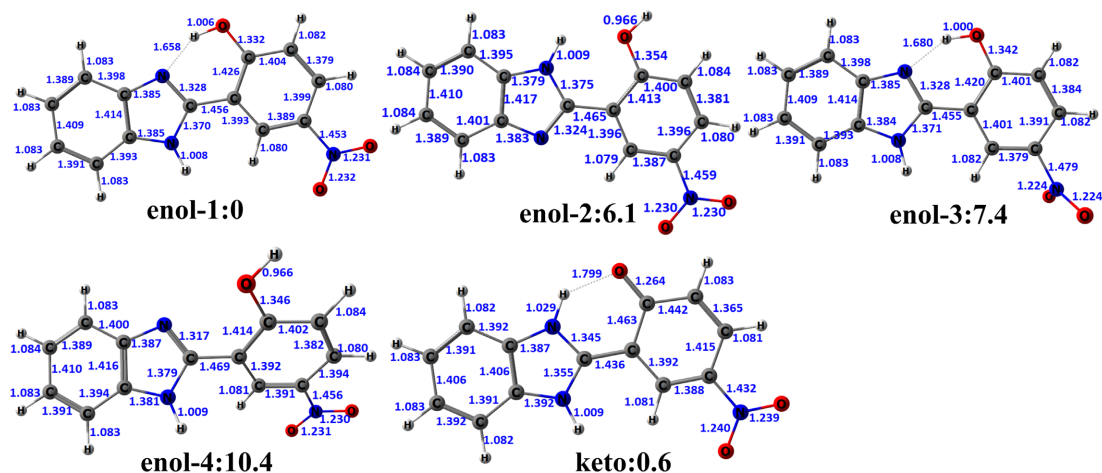


Figure 2. Possible configurations of HBI-pNO₂ optimized at the B3LYP/6-311 + G(d, p) level (bond length/Å and relative zero-point correction energy/kcal/mol)

图 2. 在 B3LYP/6-311 + G(d, p) 水平下优化的 HBI-pNO₂ 的可能构型(键长/Å 和相对零点校正能量/kcal/mol)

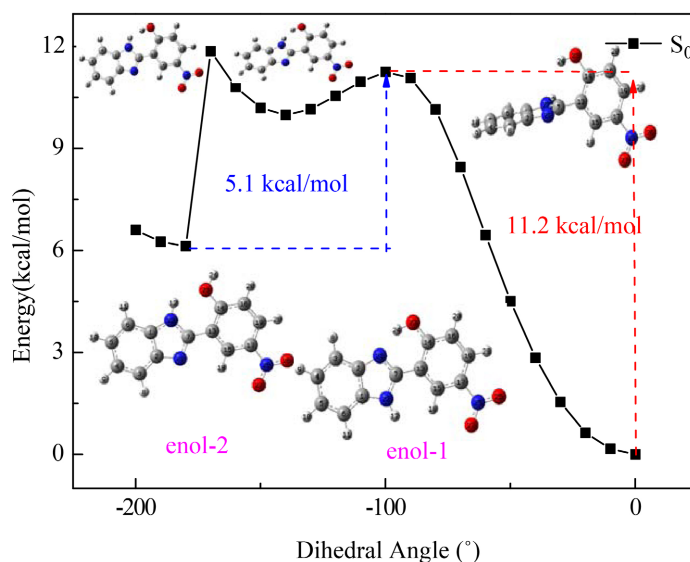


Figure 3. Isomerization potential energy surface curves of enol-1 and enol-2 calculated at B3LYP/6-311 + G(d, p) level (dihedral angle: C14-C12-C7-N20)

图 3. 在 B3LYP/6-311 + G(d, p) 水平上计算的 enol-1 和 enol-2 异构的势能面曲线图

为进一步归属非极性溶剂中的吸收光谱, 我们在 B3LYP-TD/6-311 + G(d, p) 水平上计算了 enol-1 的最大吸收波长、能量及振子强度(f), 如表 1 所示。从表 1 可以看出: C₆H₆ 中, enol-1 在 S₁ 态的最大吸收带位于 384.3 nm, 其振子强度为 0.1014, 对应于 HOMO→LUMO 的 π→π* 跃迁; S₂ 态时, 最大吸收波长在

339.6 nm, 振子强度为 0.0031, 属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁(HOMO-1 \rightarrow LUMO); S_4 态时, 最大吸收波长在 316.6 nm, 振子强度为 0.7494, 属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁(HOMO \rightarrow LUMO + 1); enol-1 在 S_5 态的最大吸收波长在 313.5 nm, 振子强度为 0.2755, 属于 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁(HOMO-2 \rightarrow LUMO)。结合非极性溶剂中的紫外吸收光谱, 发现其在 S_1, S_4, S_5 态的理论计算值(384.3 nm, 316.6 nm, 313.5 nm)与实验值(332.0 nm, 319.2 nm, 291.2 nm)较吻合, 因此在非极性溶剂苯(C_6H_6)中, enol-1 存在于基态。图 4 是在 B3LYP/6-311 + G(d, p)水平上计算的 HBI-pNO₂ 的基态势能面曲线, 从图中可以看出, 基态时, enol-1 的能量比 keto 低了 0.6 kcal/mol, 且 enol-1 需克服 4.1 kcal/mol 的势垒质子转移形成 keto。因此, 我们认为基态时 enol-1 可以基态质子转移形成少量的 keto。而在极性较大的溶剂中, 我们猜测 390~415 nm 的吸收带可能是极性诱导的离子的吸收。

Table 1. Experimental and calculated singlet electronic transition energies, the corresponding orbital character and oscillator strengths of the enol-1 at B3LYP (TD)/6-311 + G(d, p) level (PCM= C_6H_6)

表 1. 在 B3LYP-TD (singlet, nstates = 15)/6-311 + G(d,p) (PCM, C_6H_6)水平下计算的 enol-1 的最大吸收波长(nm)、跃迁轨道及类型、能量(nm)和振子强度(f)

States	Orbitals (Coeff.)	Electronic Transition	Transition Energies(nm)/Oscillator strength(f)	
			Cal	Exp
S_1	$\pi \rightarrow \pi^*$	66 \rightarrow 67 (0.69621)	384.3 (0.1014)	332.0 (0.2381)
S_2	$\pi \rightarrow \pi^*$	65 \rightarrow 67 (0.70375)	339.6 (0.0031)	
S_4	$\pi \rightarrow \pi^*$	66 \rightarrow 68 (0.68872)	316.6 (0.7494)	319.2 (0.3839)
S_5	$\pi \rightarrow \pi^*$	64 \rightarrow 67 (0.69230)	313.5 (0.2755)	291.2 (0.0153)

3.2. 不同 pH 中的紫外吸收光谱

为进一步确定 HBI-pNO₂ 在极性溶剂中 390~415 nm 处的吸收带是否为离子的吸收, 我们通过实验分别获得了 HBI-pNO₂ 在酸性和碱性环境中的紫外吸收光谱如图 5 所示。从图 5(a)中可以看出: 甲醇中, HBI-pNO₂ 的最大吸收波长分别在 291.0、314.8、329.0 及 390.6 nm 处。随着三氟乙酸(TFA)的加入, 其吸收光谱发生改变, 390.6 nm 处的吸收带逐渐消失, 形成了对应的阳离子; 图 5(b)中随着四丁基氢氧化铵([(Bu)₄N]⁺OH⁻)的加入, 形成对应的阴离子, 伴随着 390.6 nm 处的吸收带愈加明显。由于阴离子的最大吸收波长与甲醇中的最大吸收波长相一致。由此我们得出结论: HBI-pNO₂ 在极性溶剂甲醇中, 390.6 nm 处的吸收带对应阴离子的吸收。

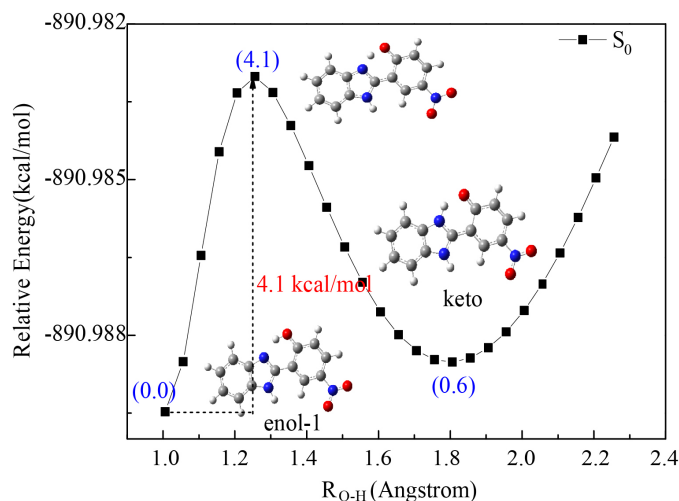


Figure 4. Potential energy curves of S_0 state for HBI-pNO₂

图 4. B3LYP/6-311 + G(d, p)水平上计算的 HBI-pNO₂ 的基态势能面曲线

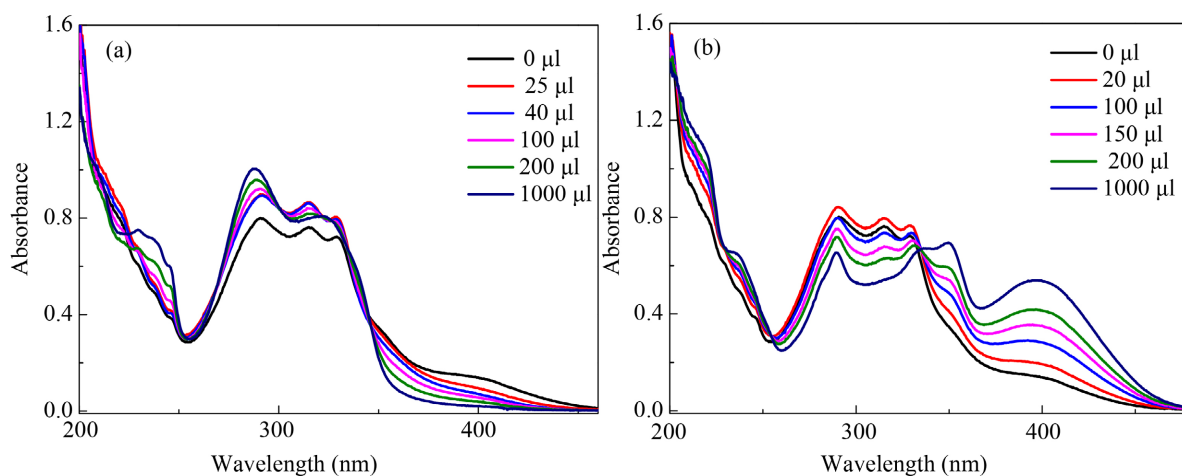


Figure 5. Ultraviolet spectra for HBI-pNO₂ in CH₃OH with different volume of (a) TFA (b) [(Bu)₄N]⁺OH⁻

图 5. HBI-pNO₂ (2.5×10^{-5} M)在 CH₃OH 中随着(a)TFA 的加入(b)[(Bu)₄N]⁺OH⁻ 的加入而变化的稳态吸收光谱

为了指认 HBI-pNO₂ 在极性溶剂甲醇中的基态结构, 对可能的阴离子进行了几何构型优化。图 6 是在 B3LYP/6-311 + G(d, p)水平上计算可能的阴离子的键长和生成能, 分别为羟基上的活泼氢与 OH⁻ 结合形成的一价阴离子(DA1)、亚胺上的活泼氢与 OH⁻ 结合形成的一价阴离子(DA2)、羟基上的活泼氢与 OH⁻ 结合后扭转形成的一价阴离子(DA3)及两个活泼氢同时与 OH⁻ 结合形成的二价阴离子(DA)。从优化的构型参数中发现: DA2 与 DA1 相比, C-O 键的键长从 1.254 Å 拉长至 1.333 Å, 硝基的键长由 1.250 Å 缩短至 1.235 Å 和 1.236 Å, 且 DA2 比 DA1 更平面; DA3 与 DA1 相比, C-O 键的键长从 1.254 Å 拉长至 1.267 Å, 硝基的键长由 1.250 Å 缩短至 1.246 Å, 且 DA3 更平面; 对比 DA1 和 DA, 发现脱去两个质子的 DA 的苯并咪唑环与苯酚环扭转角度更大。从计算的能量可以看出, DA3 及 DA 的生成能相对较低。

为进一步归属甲醇中的吸收光谱, 我们在 B3LYP-TD/6-311 + G(d, p)水平上计算了生成能较低的 DA3 及 DA 的最大吸收波长、能量、跃迁轨道及振子强度(f), 如表 2 所示。从表 2 中可以看出: CH₃OH 中, DA3 在 S₁ 态的最大吸收带位于 435.3 nm 处, 其振子强度为 0.2565, 对应于 HOMO-1 → LUMO 和

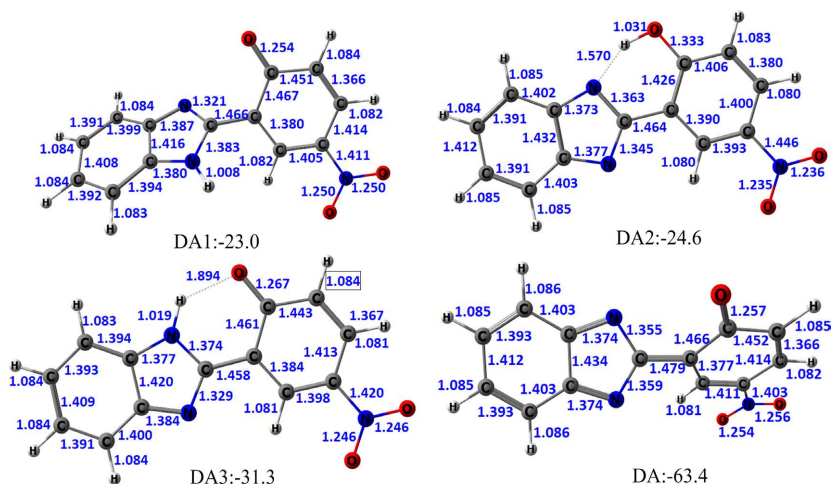


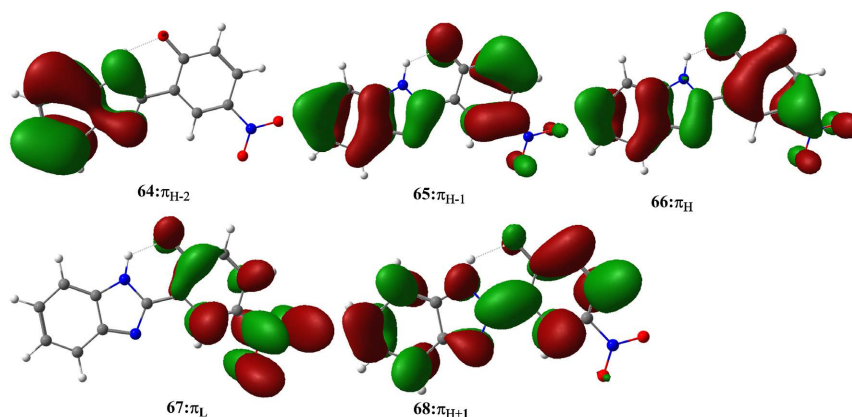
Figure 6. The optimized bond lengths in Å and relative energies (kcal/mol) for possible anion and binding energies (ΔH , kcal/mol) with PCM (solvent= CH_3OH) model in S_0 state at the B3LYP/6-311 + G(d, p) level

图 6. 在 B3LYP/6-311 + G(d, p) 水平下优化的阴离子的可能构型(键长/Å 和生成能/kcal/mol)

Table 2. Experimental and calculated singlet electronic transition energies, the corresponding orbital character and oscillator strengths of DA3 and DA at B3LYP(TD)/6-311 + G(d, p) level (PCM= CH_3OH)

表 2. 在 B3LYP-TD (singlet, nstates = 15)/6-311 + G(d, p) (PCM, CH_3OH) 水平下计算的 DA3 及 DA 的最大吸收波长(nm)、跃迁轨道及类型、能量(nm)和振子强度(f)

States	Orbitals (Coeff.)	Electronic Transition	Transition Energies(nm)/Oscillator strength(f)	
			Cal	Exp
DA3				
S ₁	$\pi \rightarrow \pi^*$	65 \rightarrow 67 (0.16965)	435.3 (0.2565)	399.4 (0.0856)
		66 \rightarrow 67 (0.68054)		
S ₃	$\pi \rightarrow \pi^*$	64 \rightarrow 67 (0.10319)	358.6 (0.2634)	349.6 (0.1028)
		65 \rightarrow 67 (0.65456)		
S ₄	$\pi \rightarrow \pi^*$	64 \rightarrow 67 (0.69073)	347.8 (0.0302)	
		66 \rightarrow 68 (0.12269)		
DA				
S ₁	$\pi \rightarrow \pi^*$	64 \rightarrow 67 (0.25467)	467.2 (0.1319)	
		66 \rightarrow 67 (0.65896)		
S ₃	$\pi \rightarrow \pi^*$	62 \rightarrow 67 (0.13583)	386.9 (0.0068)	
		63 \rightarrow 67 (0.66583)		
S ₄	$\pi \rightarrow \pi^*$	63 \rightarrow 67 (0.12788)	361.6 (0.4679)	
		64 \rightarrow 67 (0.64223)		



HOMO→LUMO 的 $\pi\pi^*$ 跃迁; S_3 态时, 最大吸收波长在 358.6 nm, 振子强度为 0.2634, 属于 $\pi\pi^*$ 跃迁 (HOMO-2→LUMO 和 HOMO-1→LUMO)。与实验值(399.4 nm, 349.6 nm)相对较吻合, 因此在极性溶剂中, HBI-pNO₂ 除 enol-1 和 keto 之外, 还存在少量的阴离子 DA3。此外, 从混合溶剂 THF/H₂O 的紫外吸收光谱如图 7 所示, 也可以看出, 随着水的溶剂比的增大, 其吸收光谱的变化规律与碱性环境的光谱变化一致, 由此我们得出结论: 在极性较大的溶剂中, 极性诱导其阴离子 DA3 的生成, 对应于 390~420 nm 的吸收。

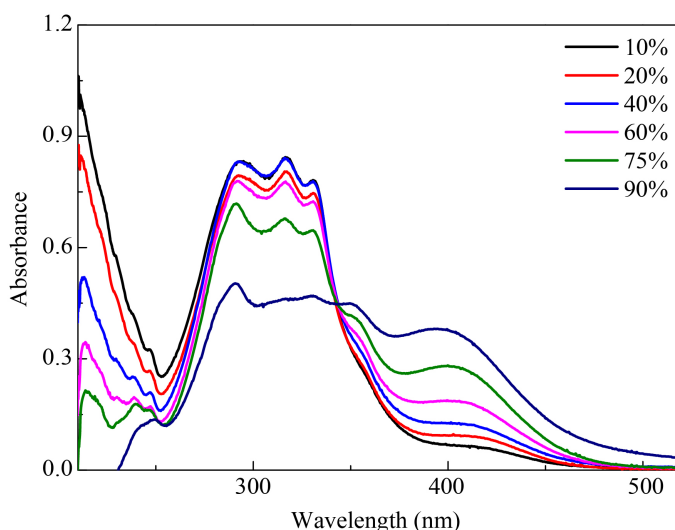


Figure 7. Absorption spectra of HBI-pNO₂ in THF/H₂O mixtures with different f_w values

图 7. 在 THF/H₂O 中不同溶剂比的紫外吸收光谱

4. 结论

通过 2-(2'-羟基-5'-硝基)苯基苯并咪唑(HBI-pNO₂)在不同溶剂中的稳态吸收光谱, 结合密度泛函理论及含时密度泛函理论计算确定了, 非极性溶剂中, HBI-pNO₂ 以顺式醇构型存在于基态。借助 HBI-pNO₂ 在碱性环境中的稳态吸收光谱确定了, 在极性溶剂中, HBI-pNO₂ 在长波长处的吸收带对应于阴离子的吸收。实验结合理论计算指认了其阴离子结构为羟基脱氢以后扭转的一价阴离子结构 DA3。

参考文献

- [1] Andrés-Bello, A., Barreto-Palacios, V., García-Segovia, P., *et al.* (2013) Effect of pH on Color and Texture of Food Products. *Food Engineering Reviews*, **5**, 158-170. <https://doi.org/10.1007/s12393-013-9067-2>
- [2] Indiarito, R., Nurhadi, B., Tensiska, T., *et al.* (2020) Effect of Liquid Smoke on Microbiological and Physico-Chemical Properties of Beef Meatballs during Storage. *Food Research*, **4**, 522-531. [https://doi.org/10.26656/fr.2017.4\(2\).341](https://doi.org/10.26656/fr.2017.4(2).341)
- [3] Jin, Q. and Kirk, M.F. (2018) pH as a Primary Control in Environmental Microbiology: 1. Thermodynamic Perspective. *Frontiers in Environmental Science*, **6**, 21-27. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00021>
- [4] Aoi, W. and Marunaka, Y. (2014) Importance of pH Homeostasis in Metabolic Health and Diseases: Crucial Role of Membrane Proton Transport. *BioMed Research International*, **2014**, Article ID: 598986. <https://doi.org/10.1155/2014/598986>
- [5] Swietach, P. (2019) What Is pH Regulation, and Why Do Cancer Cells Need It? *Cancer and Metastasis Reviews*, **38**, 5-15. <https://doi.org/10.1007/s10555-018-09778-x>
- [6] Elsaesser, T. and Schmetzer, B. (1987) Excited-State Proton Transfer in 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzothiazole: Formation of the Anion in Polar Solvents. *Chemical Physics Letters*, **140**, 293-299.

- [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(87\)80459-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(87)80459-1)
- [7] Sinha, H.K. and Dogra, S.K. (1986) Ground and Excited State Prototropic Reactions in 2-(*o*-Hydroxyphenyl)benzimidazole. *Chemical Physics*, **102**, 337-347. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(86\)80006-4](https://doi.org/10.1016/0301-0104(86)80006-4)
- [8] Saroj, M.K., Payal, R., Jain, S.K., *et al.* (2020) Study of Prototropic Reactions of Indole Chalcone Derivatives in Ground and Excited States Using Absorption and Fluorescence Spectroscopy. *Journal of Molecular Liquids*, **302**, 112164. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112164>
- [9] Lewandowska, A., Wróblewski, D., Guzow, K., *et al.* (2018) Acid-Base Properties of 3-[2-(*n*-quinoliny)] Benzoxazol-5-yl]alanine Derivatives in the Ground and Excited State. Experimental and Theoretical Studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **353**, 191-199. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.11.017>
- [10] Zhang, Y., Zhang, W., Bian, Y., *et al.* (2022) Tuning Luminescence of the Fluorescent Molecule 2-(2-Hydroxyphenyl)-1H-Benzimidazole via Zeolitic Imidazolate Framework-8. *RSC Advances*, **12**, 9342-9350. <https://doi.org/10.1039/D1RA09446G>
- [11] Sahu, S., Das, M. and Krishnamoorthy, G. (2016) Switching between *cis* and *trans* Anions of 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzimidazole: A Molecular Rotation Perturbed by Chemical Stabilization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, 11081-11090. <https://doi.org/10.1039/C5CP07949G>
- [12] Behera, S.K., Sadhuragiri, G., Elumalai, P., *et al.* (2016) Exclusive Excited State Intramolecular Proton Transfer from a 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzimidazole Derivative. *RSC Advances*, **6**, 59708-59717. <https://doi.org/10.1039/C6RA11780E>
- [13] Das, M., Brahma, M. and Krishnamoorthy, G. (2021) Controlling the Photoswitching of 2-(4'-Diethylamino-2'-hydroxyphenyl)-1H-imidazo-[4,5-*b*] Pyridine by pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **421**, 113504. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113504>
- [14] Behera, S.K. and Krishnamoorthy, G. (2015) Relay Proton Transfer Triggered Twisted Intramolecular Charge Transfer. *Photochemical & Photobiological Sciences*, **14**, 2225-2237. <https://doi.org/10.1039/C5PP00339C>
- [15] Mishra, A. and Krishnamoorthy, G. (2012) Photophysical Study of 2-(4'-*N,N*-Dimethylaminophenyl)oxazolo [4,5-*b*] pyridine in Different Solvents and at Various pH. *Photochemical & Photobiological Sciences*, **11**, 1356-1367. <https://doi.org/10.1039/c2pp25039j>
- [16] Jones, R.O. and Gunnarsson, O. (1989) The Density Functional Formalism, Its Applications and Prospects. *Reviews of Modern Physics*, **61**, 689. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.61.689>
- [17] Fermi, E. (1928) Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *European Physical Journal*, **48**, 73-79. <https://doi.org/10.1007/BF01351576>
- [18] Chen, S.G., Kwok, Y.H. and Chen, G.H. (2018) Time-Dependent Density Functional Theory for Open Systems and Its Applications. *Accounts of Chemical Research*, **51**, 385-393. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00382>