

УДК 535.37+541.65+543.4

В. В. Синявский¹, Ю. Б. Иванова², С. Г. Пуховская³, Е. Н. Угарова³, Н. Н. Крук¹¹Белорусский государственный технологический университет²Институт химии растворов имени Г. А. Крестова РАН (Российская Федерация)³Ивановский государственный химико-технологический университет
(Российская Федерация)**ВЛИЯНИЕ АСИММЕТРИЧНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АААВ ТИПА
НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
МОЛЕКУЛЫ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА**

Изучены спектрально-люминесцентные свойства семейства асимметрично замещенных производных молекулы 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, которые получены путем присоединения заместителей в *para*-положение одного из фенильных фрагментов. Электронные спектры поглощения исследованных соединений обнаружили небольшие спектральные сдвиги. Показано, что молекулярная подвижность присоединенных заместителей не оказывает влияния на положение полос ни в спектрах поглощения, ни в спектрах флуоресценции. Отсутствие существенных изменений в величине сдвига Стокса указывает на то, что в нижнем возбужденном S₁-состоянии молекулярная конформация исследованных молекул не испытывает заметных изменений по сравнению с основным состоянием. Обнаружено, что квантовый выход флуоресценции для асимметричных производных изменяется по сравнению с молекулой незамещенного 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина. Корреляция наблюдаемых изменений с индуктивной константой Гаммета заместителей указывает на то, что они вызваны перераспределением σ-электронной плотности между тетрапиррольным макроциклом и заместителем.

Ключевые слова: порфирин, спектры поглощения, флуоресценция, периферическое замещение, константа Гаммета.

U. V. Siniauski¹, Yu. B. Ivanova², S. G. Pukhovskaya³, E. N. Ugarova³, M. M. Kruk¹¹Belarusian State Technological University²G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS (Russian Federation)³Ivanovo State University of Chemistry and Technology (Russian Federation)**AAAB TYPE ASYMMETRIC SUBSTITUTION INFLUENCE
ON THE SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES
OF TETRAPHENYLPORPHYRIN MOLECULE**

The spectral-luminescent properties of the family of asymmetrically substituted derivatives of the 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin molecule have been studied. These molecules have been obtained with substituent attachment to the *para*-position of one of the phenyl fragments. Electronic absorption spectra of the studied compounds revealed weak spectral shifts. The molecular flexibility of attached substituents was shown to influence the band position neither in absorption spectra nor in fluorescence spectra. The absence of the substantial changes in the Stokes shift value indicates that the molecular conformation of the studied molecules in the lowest excited S₁-state does not undergo the noticeable changes compared to that of the ground state. The fluorescence quantum yield for asymmetric derivatives was found to change compared to that for the unsubstituted 5,10,15,20-teraphenylporphyrin. The correlation of the observed changes with the inductive Hammett constant of substituents indicates that changes are due to the σ-electronic density redistribution between the tetrapyrrolic macrocycle and substituent.

Key words: porphyrin, absorption spectra, fluorescence, peripheral substitution, Hammett constant.

Введение. Известно, что тетрапиррольные молекулы способны к специфическим межмолекулярным взаимодействиям, которые включают хелатирование ионов металлов свободными основаниями, аксиальное лигандирование хелатированного макроциклом иона металла, процессы протонирования и депротонирования макроциклического ядра, кулоновские взаимодействия протонированного или депротонированного ядра макроцикла, кулоновские взаимо-

действия ионизированных периферических заместителей [1]. Эти свойства тетрапиррольных соединений лежат в основе создания на их базе молекулярных сенсорных устройств. Для обеспечения потенциальному молекулярному сенсору необходимых характеристик производится направленная модификация молекулярной структуры тетрапиррольной молекулы, которая заключается в присоединении определенных молекулярных фрагментов на периферии макроцикла,

которые либо непосредственно участвуют в процессах молекулярного распознавания и связывания тех или иных субстратов, либо модулируют данные функции тетрапиррольного макроцикла для обеспечения требуемых селективности и чувствительности. Молекула 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (далее по тексту **ТФП**), ее производные и другие 5,10,15,20-тетраарилпорфирины являются одними из самых востребованных базовых тетрапиррольных молекул, применяемых для разработки молекулярных сенсоров [1].

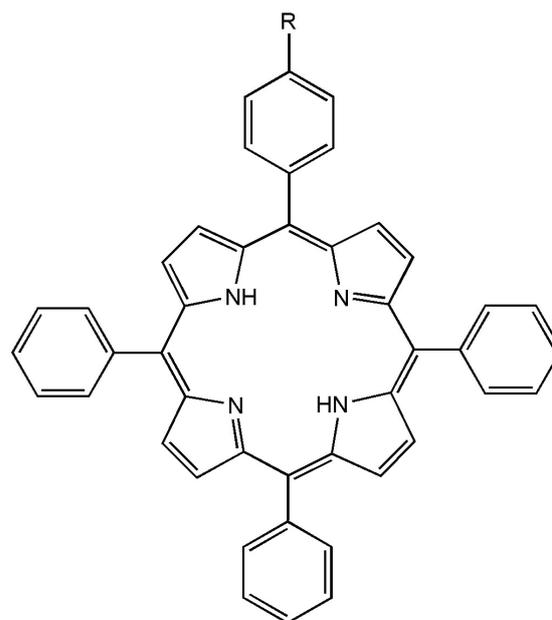
Одним из перспективных направлений функционализации молекулы **ТФП** является формирование дендримерной оболочки вокруг тетрапиррольного ядра (см. [2–4] и ссылки в них). С одной стороны, присоединение относительно больших молекулярных фрагментов позволяет модулировать доступ к активному центру, а с другой стороны, может обеспечить связывание субстрата с последующей трансдукцией сигнала о связывании к активному центру, который является источником аналитического сигнала молекулярного сенсора. Молекулярная подвижность собственно тетрапиррольного макроцикла [5–7] и возможность поворота (вращения) арильных заместителей относительно плоскости макроцикла, обеспечивающая формирование атропоизомеров [8, 9], а также молекулярная подвижность дендримерной оболочки позволяют адаптировать такие дендримеры для эффективного взаимодействия с субстратами различной природы и размеров. Другим актуальным направлением функционализации молекулы **ТФП** является присоединение одной или нескольких «якорных» групп, обеспечивающих высокую константу специфического связывания, которое требуется в биологии и медицине для проникновения молекулы порфирина через клеточную мембрану [10].

Вместе с тем структурная модификация молекулы всегда сопровождается электронными эффектами замещения, обусловленными перераспределением электронной плотности между макроциклом и вновь присоединенными молекулярными фрагментами. Ранее нами показано, что электронные эффекты замещения аддитивны [2, 6], но асимметрия архитектуры замещения привносит специфические проявления [11].

В настоящей работе методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии исследовано семейство асимметрично замещенных производных молекулы 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина **1–5** (рис. 1), которые получены путем присоединения заместителей в *para*-положение одного из фенильных фрагментов [12]. Проанализирована роль структуры заместителей

и их молекулярной подвижности, а также электронных эффектов в формировании спектрально-люминесцентных свойств.

Основная часть. Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции измеряли в дихлорметане при 293 К (рис. 2 и 3). В таблице приведены значения максимумов и относительные интенсивности полос в спектрах, величины сдвига Стокса и измеренные квантовые выходы флуоресценции.



ТФП R = —H

1 R = —NH₂

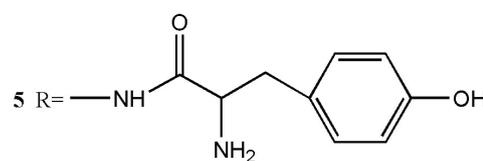
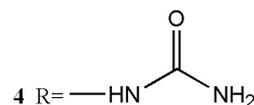
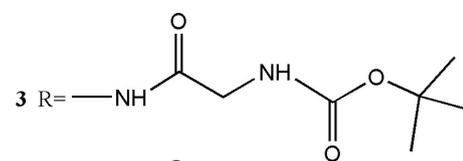
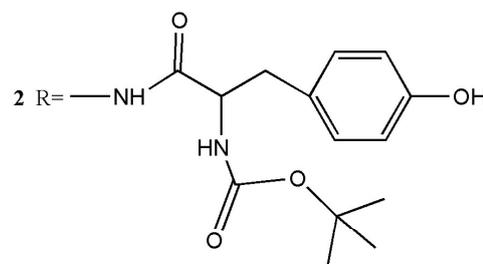


Рис. 1. Молекулярная структура исследованных соединений

Значения максимумов и относительные интенсивности полос в спектрах поглощения и флуоресценции, величины сдвига Стокса и квантовые выходы флуоресценции исследованных соединений в дихлорметане при 293 К

Соединение	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$, нм/отн. инт.					A(0,0)/ A(1,0)	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$, нм		F(0,0)/ F(0,1)	$\Delta\lambda_{\text{СТ}}$, см	$\Phi_{\text{фл}} \cdot 10^2$
	$Q_x(0,0)$	$Q_x(1,0)$	$Q_y(0,0)$	$Q_y(1,0)$	$B_{\text{хв}}$		$Q_x(0,0)$	$Q_x(0,1)$			
ТФП	646,0/ 0,24	590,5/ 0,30	548,5/ 0,43	515,0/ 1	418,0/ 19,14	0,52	653,0	720,0	1,56	165,0	9,0*
1	648,0/ 0,27	592,5/ 0,31	554,5/ 0,56	516,0/ 1	421,0/ 20,14	0,63	657,0	723,0	1,72	211,0	9,5
5	646,0/ 0,22	591,0/ 0,29	550,0/ 0,45	516,0/ 1	419,5/ 21,67	0,52	653,0	719,0	1,47	165,0	8,0
2	646,0/ 0,22	591,0/ 0,28	550,0/ 0,46	516,0/ 1	419,5/ 21,64	0,53	654,0	718,0	1,47	188,0	8,0
4	646,5/ 0,23	591,0/ 0,28	550,0/ 0,46	516,0/ 1	419,5/ 20,59	0,54	654,0	720,0	1,49	177,0	8,4
3	646,5/ 0,23	591,0/ 0,30	550,0/ 0,46	516,0/ 1	419,5/ 20,84	0,53	654,0	720,0	1,47	177,0	6,5

* **ТФП** использован в качестве эталонного соединения [2].

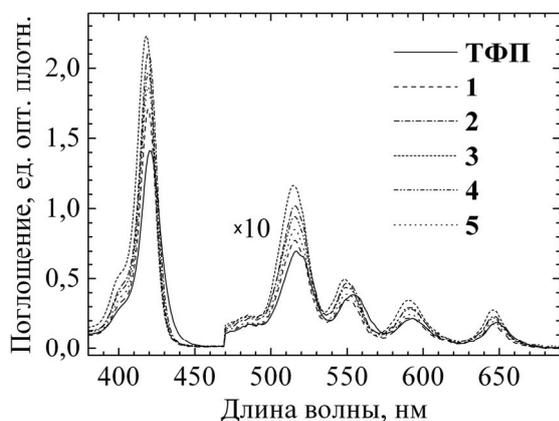


Рис. 2. Электронные спектры поглощения соединений 1–5 и молекулы **ТФП**

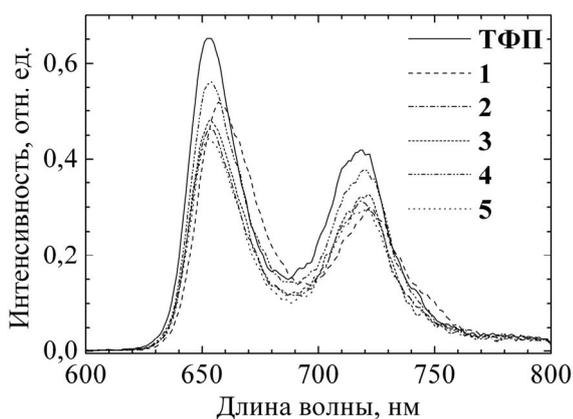


Рис. 3. Спектры флуоресценции соединений 1–5 и молекулы **ТФП**. Длина волны возбуждения 490 нм

Анализ представленных экспериментальных данных показывает, что положение полос в спектрах поглощения и флуоресценции для изученных соединений изменяется слабо. Наибольшие спектральные сдвиги в электронных спек-

трах поглощения по сравнению с молекулой **ТФП** обнаруживает соединение **1**, для которого максимумы поглощения чисто электронных переходов $Q_x(0,0)$ и $Q_y(0,0)$ сдвигаются на 2 и 6 нм соответственно. Для остальных соединений эти сдвиги не превышают 0,5 и 1,5 нм. Следует отметить, что в соединениях **2–5** присоединяемые заместители обладают конформационной подвижностью в силу возможности вращения отдельных групп вокруг одиночных связей. Естественно возникает вопрос о возможном проявлении наличия конформеров у заместителей в электронных спектрах поглощения и флуоресценции. С помощью квантово-химических расчетов, выполненных полуэмпирическим методом PM3, мы убедились в том, что заместители действительно могут формировать несколько конформеров с небольшой разницей в энергии, позволяющей взаимные структурные превращения при комнатной температуре. Так, например, на рис. 4 показана молекулярная структура двух конформеров соединения **5** с наименьшей энергией. Энергия конформера с заслоненной структурой (рис. 4, а) всего лишь на 0,25 ккал/моль (87 см^{-1}) меньше, чем энергия конформера с заторможенной структурой (рис. 4, б). Однако ни в спектрах поглощения, ни в спектрах флуоресценции такая конформационная гетерогенность не проявляется: полуширины полос в спектрах соединения **5** в пределах ошибки измерения остаются такими же, как у молекулы **ТФП**, что указывает на отсутствие дополнительного источника неоднородного уширения. Для других производных полуширина полос также оказалась равной полуширине полос молекулы **ТФП**. Таким образом, нами предложено, что структурная гетерогенность исследуемых асимметричных производных **ТФП** в спектрах поглощения и флуоресценции не проявляется.

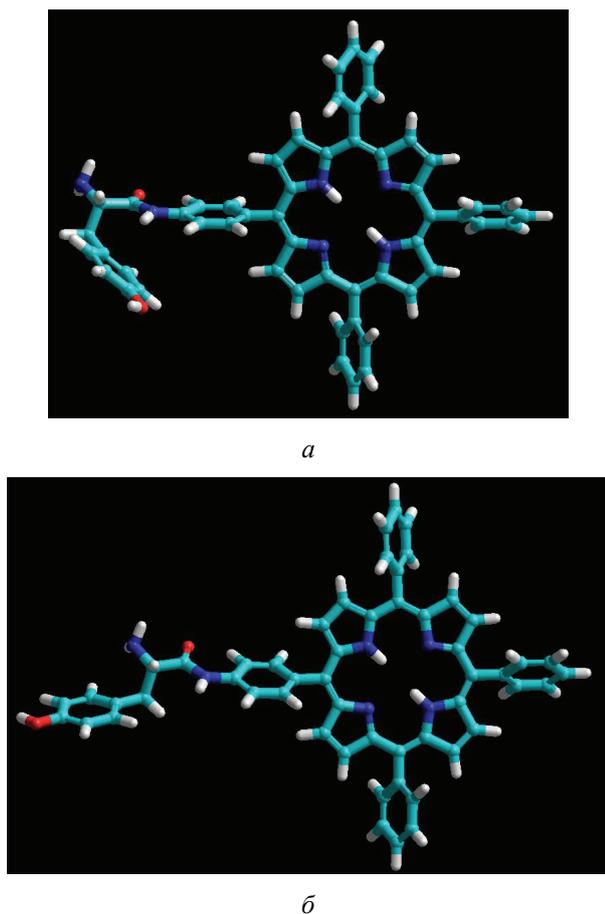


Рис. 4. Оптимизированная молекулярная структура двух конформеров порфирина **5**:
a – заслоненный конформер;
б – заторможенный конформер

В данной ситуации следует рассмотреть взаимосвязь наблюдаемых спектральных сдвигов с электронными эффектами замещения. Известно, что величина спектральных сдвигов в электронных спектрах поглощения коррелирует с суммарной величиной константы Гаммета периферических заместителей [13]. Суммарная константа включает как резонансную, так и индуктивную составляющие, соотношение которых зависит от молекулярной структуры периферических заместителей, однако во всех случаях вклад резонансных взаимодействий оказывается преобладающим [6, 13]. В соединениях **2–5** все заместители в *para*-положении фенильного кольца содержат фрагмент пептидной связи, который не обеспечивает формирование общей цепи сопряжения между фенильным кольцом и терминальными группами заместителя. Поэтому резонансную составляющую суммарной константы Гаммета заместителя можно считать пренебрежимо малой. В результате электронный эффект заместителя будет определяться главным образом индук-

тивными взаимодействиями. Величину константы Гаммета можно рассчитать как алгебраическую сумму отдельных молекулярных фрагментов, из которых сформирован заместитель. При этом следует пренебречь вкладом в формирование электронного эффекта тех терминальных групп, которые отстоят от атома углерода в *para*-положении фенильного кольца на расстоянии, большем четырех С-С (либо С-N) связей [14].

На рис. 5 приведен график зависимости рассчитанной суммарной константы Гаммета заместителя в *para*-положении фенильного кольца от квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ для исследованных соединений. Очевидно, что между двумя величинами существует однозначная корреляция.

Действительно, известно, что присоединение электроноакцепторных заместителей к тетрапиррольному макроциклу приводит к тушению флуоресценции посредством формирования нового канала безызлучательной дезактивации – переноса электрона. В ряду исследованных соединений порфирин **3** характеризуется максимальной суммарной константой Гаммета $\sigma_I = 0,83$. Соответственно, квантовый выход флуоресценции порфирина **3** оказался почти на 30% меньше, чем у **ТФП**.

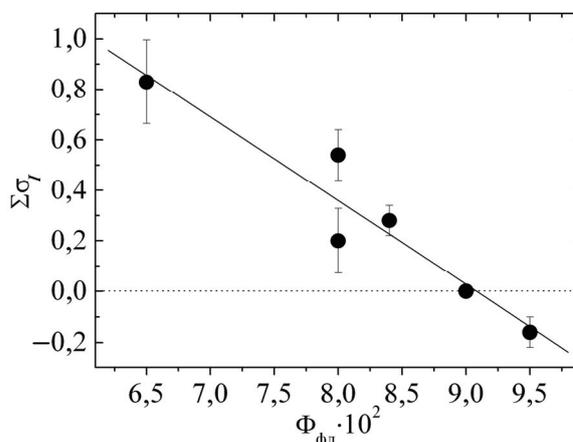


Рис. 5. Зависимость рассчитанной суммарной индуктивной константы Гаммета σ_I заместителя в *para*-положении фенильного кольца от квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ для исследованных соединений

Отметим, что для пары порфиринов **2** и **5** квантовый выход флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ одинаков, хотя рассчитанная величина константы Гаммета различается. Вероятно, в случае порфирина **2** все же имеется небольшой вклад резонансных взаимодействий. На это указывают небольшие сдвиги в спектрах поглощения, которые логично

объяснить возмущением π -системы тетрапиррольного макроцикла и сдвигом одноэлектронных молекулярных орбиталей. О наличии слабого резонансного эффекта свидетельствует изменение соотношения интенсивностей электронного перехода и его вибронного спутника $A(0,0)/A(1,0)$, которое пропорционально квадрату разности энергий двух синглетных одноэлектронных конфигураций $\sim [{}^1E(a_{2u}e_g) - {}^1E(a_{1u}e_g)]^2$ и используется в качестве меры энергетической расстройки верхних заполненных молекулярных орбиталей a_{2u} и a_{1u} (обозначения для точечной группы симметрии D_{4h}). Для NH_2 -замещенного порфирина **1** вклад резонансной составляющей существенно больше, отношение $A(0,0)/A(1,0)$ увеличивается до 0,63 по сравнению со значением 0,52 для молекулы **ТФП**. В то же время линейная корреляция индуктивной константы Гаммета σ_I и квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ (рис. 5), при расчете которой для NH_2 -группы использовалось значение $\sigma_I = -0,16$, дает основание предположить, что в тушении флуоресценции порфирина по каналу переноса заряда с макроцикла на заместитель определяющую роль играет индуктивный эффект. В то же время спектральные характеристики, определяемые положением π -орбиталей мак-

роцикла, зависят от резонансных взаимодействий.

Закключение. Таким образом, анализ результатов исследования спектрально-люминесцентных характеристик семейства асимметрично замещенных производных молекулы 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, полученных путем присоединения заместителей в *para*-положение одного из фенильных фрагментов, показывает, что весь массив полученных экспериментальных данных может быть объяснен электронными эффектами замещения. Молекулярная конформация заместителей на спектрально-люминесцентные свойства изученных соединений не оказывает заметного влияния.

Впервые предложено, что тушение флуоресценции молекул порфиринов посредством переноса электрона с тетрапиррольного макроцикла на электроноакцепторные периферические заместители контролируется индуктивными эффектами.

Снижение (с учетом архитектуры периферического замещения) молекулярной симметрии молекулы при переходе от молекулы **ТФП** (точечная группа симметрии D_{2h}) к соединениям **1–5** (точечная группа симметрии C_s) не сказывается на спектрально-люминесцентных характеристиках порфиринов.

Литература

1. Porphyrin colorimetric indicators in molecular and nano-architectures / Y. Xie [et al.] // J. Nanosci. Nanotechn. 2007. Vol. 7, no. 9. P. 2969–2993.
2. Meso-indolo[3,2-b]carbazolyl-substituted porphyrinoids: synthesis, characterization and effect of the number of indolocarbazole moieties on the photophysical properties / W. Maes [et al.] // Eur. J. Org. Chem. 2010. No. 13. P. 2576–2586.
3. Click reaction synthesis and photophysical studies of dendritic metalloporphyrins / N. T. Nguyen [et al.] // Eur. J. Org. Chem. 2014. No. 8. P. 1766–1777.
4. Porphyrin core dendrimers with ether-linked carbazole dendrons: dual luminescence of core and conformational flexibility of dendritic shell / N. T. Nguyen [et al.] // Macroheterocycles. 2014. Vol. 7, no. 3. P. 240–248.
5. Kruk M. M., Braslavsky S. E. Acid-base equilibria in 5,10,15,20-tetrakis-(4-sulfonato-phenyl)-chlorin: Role of Conformational Flexibility // J. Phys. Chem. A. 2006. Vol. 110, no. 10. P. 3414–3425.
6. Kruk Mikalai M., Braslavsky Silvia E. Structural volume changes upon triplet formation of water-soluble porphyrins depend on the resonant effect of substituents // Photochem. Photobiol. Sci. 2012. Vol. 11, no. 6. P. 972–978.
7. Quantum chemical insights into the dependence of porphyrin basicity on the *meso*-aryl substituents: thermodynamics, buckling, reaction sites and molecular flexibility / M. Presselt [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17, no. 21. P. 14096–14106.
8. Atropisomerism and conformational aspects of meso-tetraarylporphyrins and related compounds / A. C. Tome [et al.] // J. Porph. Phthal. 2011. Vol. 15, no. 1. P. 1–28.
9. Атропоизомерия 5,10,15,20-тетраakis-(3-N-метилпиридил)-порфирина / Е. С. Люлькович [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. 2017. Т. 61, № 5. С. 56–65.
10. Structurally simple cell-permeable porphyrins: efficient cellular uptake and photo-toxicity of porphyrins with four peripheral primary-amine-terminated oligo(ethylene oxide) chain / N. Ogashi [et al.] // Chem. Lett. 2017. Vol. 46, no. 12. P. 1754–1756.

11. Вершиловская И. В., Крук Н. Н. Кислотно-основные и фотофизические свойства асимметричных дендримеров с порфириновым ядром // Труды БГТУ. 2015. № 4: Химия и технология органической и биотехнология. С. 19–23.
12. Synthesis and photophysical properties of low symmetrical porphyrin-amino acid conjugates and their Zn complexes / A. Lyubimtsev [et al.] // *Macroheterocycles*. 2018. Vol. 11, no. 1. P. 103–110.
13. Meot-Ner M., Adler A. D. Substituent effects in noncoplanar π systems. *ms-Porphins* // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. Vol. 97, no. 18. P. 5107–5111.
14. Органическая химия: реакционная способность органических соединений / А. Э. Щербина [и др.]. Минск: БГТУ, 2000. 624 с.

References

1. Xie Y., Hill J. P., Charvet R., Ariga K. Porphyrin colorimetric indicators in molecular and nano-architectures. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2007, vol. 7, no. 9, pp. 2969–2993.
2. Maes W., Ngo T. H., Rong G., Starukhin A. S., Kruk M. M., Dehaen W. Meso-indolo[3,2-b]carbazolyl-substituted porphyrinoids: synthesis, characterization and effect of the number of indolocarbazole moieties on the photophysical properties. *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, no. 13, pp. 2576–2586.
3. Nguyen N. T., Hofkens J., Scheblykin I. G., Kruk M., Dehaen W. Click reaction synthesis and photophysical studies of dendritic metalloporphyrins. *Eur. J. Org. Chem.*, 2014, no. 8, pp. 1766–1777.
4. Nguyen N. T., Coutino-Gonzalez E., Hofkens J., Scheblykin I. G., Dehaen W., Kruk M. Porphyrin core dendrimers with ether-linked carbazole dendrons: dual luminescence of core and conformational flexibility of dendritic shell. *Macroheterocycles*, 2014, vol. 7, no. 3, pp. 240–248.
5. Kruk M. M., Braslavsky S. E. Acid-base equilibria in 5,10,15,20-tetrakis-(4-sulfonatophenyl)-chlorin: Role of Conformational Flexibility. *J. Phys. Chem. A.*, 2006, vol. 110, no. 10, pp. 3414–3425.
6. Kruk Mikalai M., Braslavsky Silvia E. Structural volume changes upon triplet formation of water-soluble porphyrins depend on the resonant effect of substituents. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2012, vol. 11, no. 6, pp. 972–978.
7. Presselt M., Dehaen W., Maes W., Klamt A., Martinez T. J., Beenken W. J. D., Kruk M. M. Quantum chemical insights into the dependence of porphyrin basicity on the meso-aryl substituents: thermodynamics, buckling, reaction sites and molecular flexibility. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, vol. 17, no. 21, pp. 14096–14106.
8. Tome A. C., Silva A. M. S., Alkorta I., Elguero J. Atropisomerism and conformational aspects of meso-tetraarylporphyrins and related compounds. *J. Porph. Phthal.*, 2011, vol. 15, no. 1, pp. 1–28.
9. Liulkovich L. S., Pukhovskaya S. G., Ivanova Yu. B., Semeikin A. S., Kruk M. M. Atropoisomerization of 5,10,15,20-tetrakis-(3-N-methylpyridyl)-porphyrin. *Doklady Natsional'noy akademii nauk Belarusi [Reports of the National Academy of Sciences of Belarus]*, 2017, vol. 61, no. 5, pp. 56–65 (In Russian).
10. Ogashi N., Nomura A., Kodera M., Hitomi Y. Structurally simple cell-permeable porphyrins: efficient cellular uptake and photo-toxicity of porphyrins with four peripheral primary-amine-terminated oligo(ethylene oxide) chain. *Chem. Lett.*, 2017, vol. 46, no. 12, pp. 1754–1756.
11. Vershilovskaya I. V., Kruk M. M. Acid-base and photophysical properties of asymmetric dendrimers with porphyrin core. *Trudy BGTU [Proceedings of BSTU]*, 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 16–19 (In Russian).
12. Lyubimtsev A., Semeikin A., Zheglova N., Sheinin V., Kulikova O., Syrbu S. Synthesis and photophysical properties of low symmetrical porphyrin-amino acid conjugates and their Zn complexes. *Macroheterocycles*, 2018, vol. 11, no. 1, pp. 103–110.
13. Meot-Ner M., Adler A. D. Substituent effects in noncoplanar π systems. *ms-Porphins*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, vol. 97, no. 18, pp. 5107–5111.
14. Shcherbina A. E., Matusевич L. G., Senko I. V., Zvonok A. M. *Organicheskaya khimiya: reaktivnaya sposobnost' organicheskikh soedineniy* [Organic chemistry: reactivity of the main classes organic compounds]. Минск, BGTU Publ., 2000. 624 p.

Информация об авторах

Синявский Владислав Витальевич – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: pabl664@gmail.com

Иванова Юлия Борисовна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Институт химии растворов имени Г. А. Крестова РАН (153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1, Российская Федерация). E-mail: jjiv@yandex.ru

Пуховская Светлана Геннадьевна – доктор химических наук, профессор. Ивановский государственный химико-технологический университет (153000, г. Иваново, пр-т Шереметевский, 7, Российская Федерация). E-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru

Угарова Екатерина Николаевна – аспирант. Ивановский государственный химико-технологический университет (153000, г. Иваново, пр-т Шереметевский, 7, Российская Федерация). E-mail: lebarto@mail.ru

Крук Николай Николаевич – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: m.kruk@belstu.by

Information about the authors

Siniauski Uladzislau Vital'evich – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pabl664@gmail.com

Ivanova Yulia Borisovna – PhD (Chemistry), Leading Researcher. G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS (1, Akademicheskaya str., 153045, Ivanovo, Russian Federation). E-mail: jjiv@yandex.ru

Pukhovskaya Svetlana Gennad'evna – DSc (Chemistry), Professor. Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7, Sheremetev Ave., 153000, Ivanovo, Russian Federation). E-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru

Ugarova Ekaterina Nikolaevna – PhD student. Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7, Sheremetev Ave., 153000, Ivanovo, Russian Federation). E-mail: lebarto@mail.ru

Kruk Mikalai Mikalaevich – DSc (Physics and Mathematics), Head of the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m.kruk@belstu.by

Поступила 29.11.2018