

# ФИЗИКА PHYSICS

---

УДК 535.37+541.65+543.4

**А. М. Сохибова, Н. Н. Крук**

Белорусский государственный технологический университет

## **АНАЛИЗ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ В НИЖНЕМ ВОЗБУЖДЕННОМ СИНГЛЕТНОМ $S_1$ СОСТОЯНИИ ПОРФИРИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИКЛА ФЁРСТЕРА**

С использованием цикла Фёрстера оценена величина изменений основности порфиринового макроцикла при заселении нижнего возбужденного  $S_1$  состояния  $\Delta pK_a$  для незамещенной молекулы порфина и шести 5,10,15,20-арилзамещенных производных, отличающихся количеством и расположением фенильных и мезитильных групп. Проведен анализ изменения основности для равновесия между свободным основанием и монопротонированной формой –  $\Delta pK_{a3}$  и равновесия между монопротонированной и дважды протонированной формами –  $\Delta pK_{a4}$ . Установлено, что величина и направление изменения  $\Delta pK_{a3}$  и  $\Delta pK_{a4}$  существенно зависят от архитектуры периферического замещения макроцикла. Молекула порфина в нижнем возбужденном  $S_1$  состоянии является более сильной кислотой, чем в основном:  $\Delta pK_{a3} = -1,1$ , а  $\Delta pK_{a4} = -0,46$ . Для 5,10,15,20-арилзамещенных производных обнаружен рост основности в  $S_1$  состоянии с увеличением количества фенильных заместителей: величина  $\Delta pK_{a3}$  линейно возрастает от  $-0,39$  для 5,10,15,20-тетраметилпорфирина, до  $1,1$  для 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина. Изменения, по-видимому, обусловлены различиями в: а) конформационной подвижности макроцикла и б) двугранном угле между плоскостями арильных фрагментов и средней плоскостью макроцикла. Присоединение второго протона увеличивает основность, величина  $\Delta pK_{a4}$  для всех производных положительная и слабо зависит от архитектуры замещения.

**Ключевые слова:** порфирин, кислотно-основные равновесия, периферическое замещение, возбужденное состояние.

**Для цитирования:** Сохибова А. М., Крук Н. Н. Анализ кислотно-основных равновесий в нижнем возбужденном синглетном  $S_1$  состоянии порфиринов с использованием цикла Фёрстера // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2021. №1 (242). С. 25–30.

**A. M. Sokhibova, M. M. Kruk**

Belarusian State Technological University

## **ANALYSIS OF THE ACID-BASE EQUILIBRIA IN THE LOWEST EXCITED SINGLET $S_1$ STATE OF PORPHYRINS USING FÖRSTER CYCLE**

Using the Förster cycle the value of the basicity changes upon the population of the lowest singlet excited  $S_1$  state  $\Delta pK_a$  has been estimated for unsubstituted porphine molecules and for six 5,10,15,20-aryl-substituted derivatives, which differing in number and position of phenyl and mesityl groups. The analysis of the basicity changes has been carried out for equilibria between free base and monoprotonated form  $\Delta pK_{a3}$ , and between monoprotonated and doubly protonated forms  $\Delta pK_{a4}$ . It was found that value and direction of changes of  $\Delta pK_{a3}$  and  $\Delta pK_{a4}$  depend substantially on the architecture of peripheral substitution of macrocycle. Porphine molecule in its lowest excited  $S_1$  state is a stronger acid compared to the ground state:  $\Delta pK_{a3} = -1.1$ , and  $\Delta pK_{a4} = -0.46$ . For 5,10,15,20-aryl-substituted derivatives increase in the basicity in  $S_1$  state was found according to increase in the number of phenyl substituents: value  $\Delta pK_{a3}$  increases linearly from  $-0.39$  for 5,10,15,20-tetramesitylporphyrin, up to  $1.1$  for 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin. The changes are likely to be due to differences in: a) macrocycle conformation flexibility and b) dihedral angle between the planes of the aryl fragments and the macrocycle mean plane. Attachment of the second proton increases the basicity; the value  $\Delta pK_{a4}$  is positive for all the derivatives and barely depends on the substitution architecture.

**Key words:** porphyrin, acid-base equilibria, peripheral substitution, excited state.

**For citation:** Sokhibova A. M., Kruk M. M. Analysis of the acid-base equilibria in the lowest excited singlet  $S_1$  state of porphyrins using Förster cycle. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics*, 2021, no. 1 (242), pp. 25–30 (In Russian).

**Введение.** Молекулы порфиринов являются амфотерными соединениями и обладают как основными, так и кислотными свойствами. Кислотные свойства, заключающиеся в диссоциации пиррольных протонов, проявляются при взаимодействии порфиринов либо с сильными основаниями, либо с акцепторами протонов, так называемыми «протонными губками», а также при образовании металлокомплексов [1]. Проявления основных свойств, которые заключаются в присоединении к атомам азота пирролениновых колец в ядре тетрапиррольного макроцикла одного либо двух протонов, встречаются гораздо чаще. Это обусловлено тем, что константы основности для большинства порфиринов относительно невелики. В этом случае достаточно очень малой концентрации кислоты (а для некоторых производных достаточной является концентрация протонов при растворении в протонных растворителях), чтобы произошло протонирование в ядре тетрапиррольного макроцикла [2], причем в ядре тетрапиррольного макроцикла [2], причем в растворе можно стабилизировать как монопротонированные, так и дважды протонированные формы. Из-за легкости получения протонированных форм порфиринов, в отличие от их депротонированных форм, основные свойства порфиринового макроцикла детально изучены для большого числа производных порфиринов, которые различаются архитектурой периферического замещения [2–6]. В результате исследований установлена взаимосвязь величины  $pK_a$  и процессов перераспределения электронной плотности между макроциклом и периферическим заместителями: чем выше электронодонорная способность периферической оболочки, тем выше основность макроцикла (выше  $pK_a$ ). Методами рентгеноструктурного анализа и квантово-химических расчетов установлено, что двукратное протонирование сопровождается значительными неплоскостными искажениями тетрапиррольного макроцикла седлообразного типа, в результате которых протоны пиррольных колец и неподеленная электронная пара атомов азота пирролениновых колец экспонируются в растворитель [6]. Отмечено, что неплоскостные искажения приводят к значительному росту основности макроцикла благодаря более благоприятным условиям для межмолекулярных взаимодействий по сравнению с таковыми для плоского макроцикла, в котором атомы азота пирролениновых колец частично экранируются.

Вместе с тем необходимо отметить, что основное внимание в большинстве исследований уделялось изучению кислотно-основных свойств производных порфиринов в основном электронном состоянии, в то время как сведения о кислотно-основных равновесиях в возбужденных

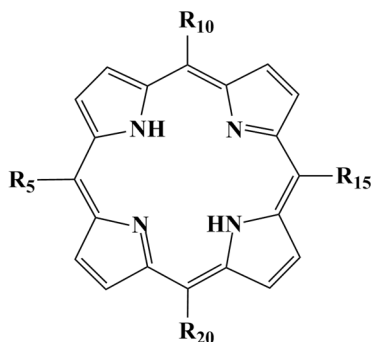
электронных состояниях порфиринов носят фрагментарный характер [5, 7, 8] и главным образом касаются основности флуоресцентного  $S_1$  состояния. Имеются существенные основания ожидать заметные изменения основности макроцикла при заселении нижних возбужденных синглетного  $S_1$  и триплетного  $T_1$  состояний. Во-первых, при электронном возбуждении происходит перераспределение электронной плотности в макроцикле в результате заселения других молекулярных орбиталей [2]. Электронная плотность на атомах азота пирролениновых колец в возбужденных состояниях будет отличаться, и зависимость основности макроцикла от архитектуры периферического замещения и электронодонорных / электроноакцепторных характеристик заместителей может быть иной. Во-вторых, в возбужденных электронных состояниях молекулярная конформация порфиринового макроцикла отличается от таковой в основном электронном состоянии. Причем протонированные формы, характеризующиеся значительными неплоскостными искажениями, испытывают весьма существенную конформационную релаксацию в возбужденных состояниях. Свидетельством конформационной релаксации в нижнем возбужденном синглетном  $S_1$  состоянии является заметный сдвиг Стокса, величина которого может достигать  $1000 \text{ см}^{-1}$  [6].

Изучение кислотно-основных характеристик порфиринов в возбужденных состояниях представляет интерес не только в фундаментальном, но и в прикладном аспекте. Значительные сдвиги величины  $pK_a$  в возбужденном состоянии могут быть использованы в биологии, медицине, разработке новых технологических процессов для локального фотоиницирования химических реакций, требующих для протекания избытка, либо дефицита протонов в микроокружении реагентов.

Для определения величины  $pK_a$  в возбужденном синглетном  $S_1$  состоянии, как правило, используется кислотно-основное титрование спектров флуоресценции (см. напр. [7]). Такой подход может быть использован для анализа кислотно-основного равновесия между свободным основанием и дважды протонированной формой порфирина, однако его использование для анализа промежуточных стадий равновесия – между свободным основанием и монопротонированной формой, и между монопротонированной и дважды протонированной формами во многих случаях ограничено из-за близости значений  $pK_a$  для этих стадий.

В настоящей работе кислотно-основные равновесия в нижнем возбужденном синглетном  $S_1$  состоянии анализируются с использованием цикла Фёрстера, который позволяет получить оценку изменения основности при его заселении

по отношению к основности основного состояния  $\Delta pK_a = pK_a(S_1) - pK_a(S_0)$  [9]. Исследованы кислотно-основные равновесия для незамещенной молекулы порфина и шести 5,10,15,20-арилзамещенных производных, отличающихся количеством и расположением фенильных и мезитильных групп (рис. 1).



- 1– R<sub>5</sub> = R<sub>10</sub> = R<sub>15</sub> = R<sub>20</sub> = H
- 2– R<sub>5</sub> = R<sub>10</sub> = R<sub>15</sub> = R<sub>20</sub> = Мезитил (Мез)
- 3– R<sub>5</sub> = R<sub>10</sub> = R<sub>15</sub> = Мез; R<sub>20</sub> = Фенил (Ф)
- 4– R<sub>5</sub> = R<sub>15</sub> = Мез; R<sub>10</sub> = R<sub>20</sub> = Ф
- 5– R<sub>5</sub> = R<sub>10</sub> = Мез; R<sub>15</sub> = R<sub>20</sub> = Ф
- 6– R<sub>5</sub> = Мез; R<sub>10</sub> = R<sub>15</sub> = R<sub>20</sub> = Ф
- 7– R<sub>5</sub> = R<sub>10</sub> = R<sub>15</sub> = R<sub>20</sub> = Ф

Рис. 1. Структура и нумерация исследованных соединений. Заместители обозначены в соответствии с нумерацией атомов в макроцикле (согласно номенклатуре IUPAC)

Выполнен анализ изменения основности при заселении нижнего возбужденного синглетного S<sub>1</sub> состояния для равновесия между свободным основанием и монопротонированной формой –  $\Delta pK_{a3}$ , и равновесия между монопротонированной и дважды протонированной формами –  $\Delta pK_{a4}$ . Полученные данные сопоставляются с изменениями молекулярной конформации исследованных соединений при формировании протонированных форм для дифференциации структурных и электронных вкладов в величины  $\Delta pK_{a3}$  и  $\Delta pK_{a4}$ , а также в суммарную величину  $\Delta pK_{a3,4}$ .

**Основная часть.** Цикл Фёрстера представляет собой непрямой метод исследования кислотно-основных равновесий в возбужденных состояниях путем совместного рассмотрения термодинамических и спектроскопических характеристик молекулярной системы. В основу метода положена зависимость энтальпии  $\Delta H$  кислотно-основного равновесия от природы состояния, в котором это равновесие наблюдается. Величина молярной энтальпии (де)протонирования в нижнем возбужденном синглетном S<sub>1</sub> состоянии  $\Delta H(S_1)$  отличается от молярной энтальпии реакции в основном состоянии  $\Delta H(S_0)$  на величину, которая определяется разницей в энергии длинноволновых 0-0 переходов  $\Delta E_{00}$  исходных

молекул и их (де)протонированных продуктов. Метод предполагает равенство изменения энтропии в основном и возбужденном состояниях  $\Delta S(S_1) = \Delta S(S_0)$ . В этом приближении величина свободной энергии Гиббса  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  равна  $E_{00}$ , а разница в величине свободной энергии Гиббса для исходных молекул и их (де)протонированных продуктов  $\Delta \Delta G$  равна  $\Delta E_{00}$ . Величина  $\Delta G$  связана с равновесной константой депротонирования  $K_a$  соотношением

$$\Delta G = -RT \ln K_a, \quad (1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура. В результате разность величин  $pK_a(S_1)$  и  $pK_a(S_0)$  может быть рассчитана как

$$\Delta pK_a = -\Delta E_{00} / 2,303RT. \quad (2)$$

Для незамещенной молекулы порфина **1** и семейства 5,10,15,20-арилзамещенных производных **2–7** (рис. 1), спектрально-люминесцентные характеристики свободных оснований, моно- и дважды протонированных форм были измерены нами ранее [3, 5, 10], однако кислотно-основные равновесия в возбужденных электронных состояниях не рассматривались. Полученные методом Фёрстера оценки величин  $\Delta pK_{a3}$ ,  $\Delta pK_{a4}$  и  $\Delta pK_{a3,4}$  приведены в таблице.

Анализ полученных данных позволяет сделать заключение о существенном вкладе как электронных, так и структурных эффектов в изменение основности макроцикла  $\Delta pK_a$  при заселении нижнего возбужденного S<sub>1</sub> состояния. Так, для незамещенной молекулы порфина **1** в S<sub>1</sub> состоянии происходит уменьшение основности как на стадии присоединения первого протона ( $\Delta pK_{a3} = -1,1$ ) с образованием монопротонированной формы, так и при присоединении второго протона ( $\Delta pK_{a4} = -0,46$ ). Молекула порфина, таким образом, в нижнем возбужденном синглетном S<sub>1</sub> состоянии является более сильной кислотой, чем в основном состоянии. При этом на первом шаге протонирования наблюдаются большие изменения величины  $pK_a$ . Логично предложить, что это обусловлено формированием несимметричного неплоского конформера седлообразного типа. Двугранный угол между плоскостью протонированного на данной стадии пиррольного кольца и средней плоскостью макроцикла составляет более 10°, в то время как непротонированное пиррольное кольцо практически остается в плоскости, а для двух других величина двугранного угла составляет около 2° [3]. В результате присоединения второго протона формируется симметричная молекулярная конформация с двугранными углами между пиррольными фрагментами и средней плоскостью макроцикла около 9°. Очевидно, что в первом случае возмущения электронной структуры оказываются больше.

**Максимумы полос поглощения и флуоресценции свободного основания, моно- и дважды протонированных форм исследованных соединений и величины изменения основности  $\Delta pK_a = pK_a(S_1) - pK_a(S_0)$  для кислотно-основных равновесий в ядре макроцикла**

№	$\lambda_{п}, \text{нм}$			$\lambda_{фл}, \text{нм}$			$\Delta pK_{a3}$	$\Delta pK_{a4}$	$\Delta pK_{a3,4}$
	$H_2P$	$H_3P^+$	$H_4P^{2+}$	$H_2P$	$H_3P^+$	$H_4P^{2+}$			
1	612,0	590,0	586,0	615,0	597,0	586,0	-1,171	-0,461	-1,632
2	646,0	631,0	631,0	649,0	638,0	649,0	-0,676	0,283	-0,393
3	646,0	636,0	636,0	649,0	647,0	657,0	-0,310	0,251	-0,060
4	646,0	640,0	640,0	649,0	653,0	667,0	-0,054	0,343	0,289
5	646,0	643,0	643,0	649,0	656,0	667,0	0,098	0,268	0,367
6	646,0	648,0	648,0	649,0	666,0	676,0	0,47	0,237	0,707
7	647,5	655,0	655,0	651,0	—	687,0	—	—	1,060

Сопоставление изменений величин  $\Delta pK_{a3}$  и  $\Delta pK_{a4}$ , для соединений **1** и **2** показывает, что молекулярная конформация макроцикла в монопротонированной форме в основном состоянии у них достаточно близка [3], соединения испытывают практически одинаковую конформационную релаксацию (сдвиг Стокса одинаков, см. табл.), но изменения основности существенно различаются. Очевидно, что донирование электронной плотности мезитильными заместителями приводит к росту основности соединения **2** в  $S_1$  состоянии.

В смешанных мезитил-фенильных 5,10,15,20-замещенных производных **2–6** на величины  $\Delta pK_a$  одновременно влияют оба фактора. Мезитил является заместителем с объёмными метильными группами в *орто*-положениях арильного кольца, которые создают стерические препятствия для свободного вращения заместителя вокруг  $C_m-C_1$  связи и не позволяют макроциклу сформировать при протонировании седлообразный конформер с большой величиной двугранных углов между пиррольными кольцами и средней плоскостью макроцикла [3, 5]. В то же время для фенильных заместителей наблюдается синергизм наклона пиррольных колец по отношению к средней плоскости макроцикла и поворота фенильных заместителей в копланарное макроциклу положение [5]. Таким образом, совместное влияние структурных и электронных факторов, обусловленных присоединением двух различных заместителей и последовательной заменой одного другим в соединениях **2–6**, приводит к формированию зависимостей величин  $\Delta pK_a$  от архитектуры периферического замещения (рис. 2).

В ряду соединений **2–6** при формировании монопротонированной формы основность макроцикла в  $S_1$  состоянии практически линейно увеличивается (рис. 2). Отметим, что в соединениях **4** и **5**, представляющих собой *транс*- и *цис*-конформеры дифенилдимезитилпорфиринов электронные эффекты в первом приближении можно считать одинаковыми. Соответственно,

различия в полученных величинах  $\Delta pK_{a3}$  отражают их структурные особенности, отмеченные нами ранее [10].

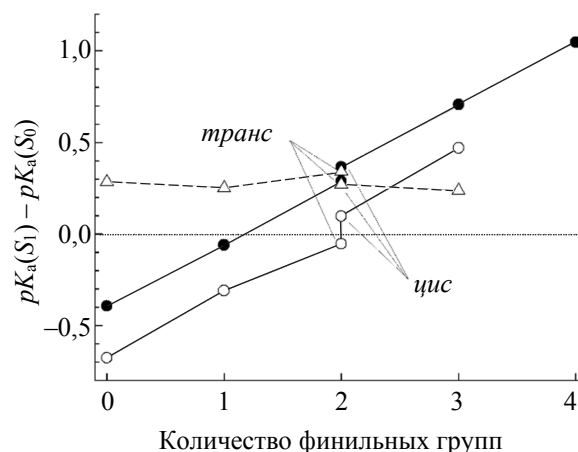


Рис. 2. Зависимость величин  $\Delta pK_{a3}$  (○),  $\Delta pK_{a4}$  (△), и  $\Delta pK_{a3,4}$  (●) от количества фенильных заместителей в макроцикле соединений **2–6**

Присоединение второго протона приводит к очень близким значениям  $\Delta pK_{a4}$  для соединений **2–6**. По нашему мнению, это является результатом формирования близких по структуре макроцикла молекулярных структур. Аддитивный характер вкладов в изменение основности на первом и втором шагах протонирования при образовании дважды протонированной формы приводит к тому, что тенденция зависимости суммарной величины  $\Delta pK_{a3,4}$  от архитектуры периферического замещения отражает тенденцию изменения величины  $\Delta pK_{a3}$ .

**Заключение.** Использование цикла Фёрстера позволяет сделать оценку величины  $pK_a$  в нижнем возбужденном синглетном  $S_1$  состоянии и определить характер ее поведения при изменении архитектуры периферического замещения макроцикла. Для молекулы порфина и семейства 5,10,15,20-арилзамещенных производных рассчитана величина изменения основности при заселении нижнего возбужденного

синглетного  $S_1$  состояния для равновесий между свободным основанием и монопротонированной формой –  $\Delta pK_{a3}$ , и между монопротонированной и дважды протонированной формами  $\Delta pK_{a4}$ . Показано, что величина изменения основности зависит от электронных и структурных факторов, обусловленных присоединением периферических заместителей. Аддитивный характер

эффектов периферического замещения позволяет направленно изменять кислотно-основные свойства порфиринов. Обнаруженные корреляции «структура – свойство» позволяют предложить молекулярные структуры, существенно различающиеся основностью макроцикла в основном  $S_0$  и нижнем возбужденном синглетном  $S_1$  состоянии для применения в фотохимии.

### Список литературы

1. Пуховская С. Г., Иванова Ю. Б., Крук Н. Н., Голубчиков О. А., Койфман О. И. Электронные и стерические эффекты заместителей как способ управления свойствами тетрапиррольных макроциклов // *Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений* / под ред. О. И. Койфмана. М.: ЛЕНАНД, 2019. С. 63–101.
2. Крук Н. Н. Структура и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск: БГТУ. 2019. 216 с.
3. 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.
4. Андрианов В. Г., Малкова О. В., Березин Д. Б. Кислотно-основные свойства порфиринов // *Успехи химии порфиринов: в 5 т.* / под ред. О. А. Голубчикова. СПб., 2001. Т. 3. С. 107–129.
5. Kruk M. M., Starukhin A. S., Maes W. Influence of macrocycle protonation on the photophysical properties of porphyrins // *Macroheterocycles*. 2011. Vol. 4, no. 2. P. 69–79.
6. Correlation of photophysical parameters with macrocycle distortion in porphyrins with graded degree of saddle distortion / B. Röder [et al.] // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2010. Vol. 9. P. 1152–1158.
7. 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. P. 3414–3425.
8. 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.
9. Braslavsky Silvia E. Glossary of terms used in photochemistry, 3<sup>rd</sup> edition (IUPAC recommendations 2006) // *Pure and Applied Chemistry*. 2007. Vol. 79, no. 3. P. 293–465.
10. Spectral-Luminescent Properties of Meso-Tetraarylporphyrins Revisited: the Role of Aryl Type, Substitution Pattern and Macrocycle Core Protonation / Irina V. Vershilovskaya [et al.] // *Macroheterocycles*. 2017. Vol. 10, no. 3. P. 257–267.

### References

1. Pukhovskaya S. G., Ivanova Yu. B., Kruk M. M., Golubchikov O. A., Koifman O. I., Electronic and steric effects of substituents as a tool to control the properties of tetrapyrrolic macrocycles. *Funktsional'nyye materialy na osnove tetrapirrol'nykh makroheterotsiklicheskih soyedineniy* [Functional materials based on tetrapyrrole macroheterocyclic compounds] / ed. by O. I. Koifman. Moscow, LENAND Publ., 2019, pp. 63–101 (In Russian).
2. Kruk M. M. *Stroyeniye i opticheskiye svoystva tetrapirrol'nykh soyedineniy* [Structure and optical properties of tetrapyrrolic compounds]. Minsk, BGTU Publ., 2019, 216 p.
3. 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.
4. Andrianov V. G., Malkova O. V., Berezin D. B. Acid-base properties of porphyrins. *Uspekhi khimii porfirinov* [Advances in Porphyrin Chemistry] / ed. by O. A. Golubchikov. St. Petersburg. 2001, vol. 3, pp. 107–129 (In Russian).
5. Kruk M. M., Starukhin A. S., Maes W. Influence of macrocycle protonation on the photophysical properties of porphyrins. *Macroheterocycles*. 2011, vol. 4, no. 2, pp. 69–79.
6. Röder B., Büchner M., Rückmann I., Senge M. O. Correlation of photophysical parameters with macrocycle distortion in porphyrins with graded degree of saddle distortion. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2010, vol. 9, pp. 1152–1158.

7. 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.

8. 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.

9. Braslavsky Silvia E. Glossary of terms used in photochemistry, 3<sup>rd</sup> edition (IUPAC recommendations 2006). *Pure and Applied Chemistry*. 2007, vol. 79, no. 3, pp. 293–465.

10. Irina V. Vershilovskaya, Stefano Stefani, Pieter Verstappen, Thien H. Ngo, Ivan G. Scheblykin, Wim Dehaen, Wouter Maes and Mikalai M. Kruk Spectral-Luminescent Properties of Meso-Tetraarylporphyrins Revisited: the Role of Aryl Type, Substitution Pattern and Macrocyclic Core Protonation. *Macroheterocycles*. 2017, vol. 10, no. 3, pp. 257–267.

#### Информация об авторах

**Сохибова Анархан Мухфизуллоқызы** – студент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: anarxan.soxibova@bk.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

**Sokhibova Anarkhan Muhfizullokyzy** – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova st., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: anarxan.soxibova@bk.ru

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

Поступила после доработки 07.12.2020