

## СОЛЬВАТОХРОМИЯ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ КОРРОЛОВ

Н. Н. Крук

УДК 535.37+539.19

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-4-455-462>

Белорусский государственный технологический университет,  
Минск, Беларусь; e-mail: m.kruk@belstu.by; krukmiikalai@yahoo.com

(Поступила 29 апреля 2022)

Для свободных оснований двух корролов с различной архитектурой периферического замещения определены сольватохромные сдвиги полос поглощения в серии растворителей различной природы и проанализирована природа сольватохромных эффектов по методу Валентайна. Обнаружено, что сольватохромия свободных оснований корролов обусловлена универсальными неспецифическими взаимодействиями, при этом коротковолновый таутомер T2 испытывает более сильную сольватацию. Показано, что в полярных апротонных растворителях (ацетоне, ацетонитриле, диметилформамиде и диметилсульфоксиде) одновременно протекают специфические кислотно-основные взаимодействия, приводящие к образованию депротонированной формы. Депротонированная и протонированная формы корролов также обнаруживают неспецифическую сольватацию, приводящую к сольватохромным сдвигам, которые выше, чем для свободных оснований. Предположено, что это вызвано избыточным (отрицательным либо положительным) электронным зарядом макроцикла.

**Ключевые слова:** свободные основания корролов, NH-таутомеры, сольватохромия.

For two free base corroles with different architecture of peripheral substitution, the solvatochromic shifts of absorption bands in a series of solvents of different nature are herein determined, and the nature of the solvatochromic effects is analyzed by the Valentine method. It is found that the solvatochromism of the free bases of corroles originates due to universal nonspecific interactions, and the short-wavelength T2 tautomer experiences stronger solvation. It is shown that in polar aprotic solvents (acetone, acetonitrile, dimethylformamide, and dimethylsulfoxide), specific acid-base interactions occur simultaneously, leading to the formation of the deprotonated form. It is found that both deprotonated and protonated forms of corroles also show nonspecific solvation, leading to solvatochromic shifts, the magnitude of which exceeds that for free base corroles. It is proposed that this feature is due to an excess (negative or positive) electronic charge of the macrocycle.

**Keywords:** corrole free bases, NH-tautomers, solvatochromism.

**Введение.** Отличительной особенностью свободных оснований корролов является выраженная зависимость положения полос в электронных спектрах поглощения и их относительных интенсивностей от природы растворителя (см., например, [1—7] и ссылки там). При этом спектры часто характеризуются сильным перекрыванием полос с образованием «широких бесструктурных контуров». Такая спектральная картина не характерна для спектров поглощения свободных оснований порфиринов, обладающих хорошо разрешенными полосами электронных и электронно-колебательных переходов в видимой и ближней УФ-областях и очень слабыми спектральными сдвигами при изменении растворителя. К настоящему времени установлены несколько причин, приводящих к вышеуказанным особенностям спектров поглощения свободных оснований корролов. Во-первых, из-за отсутствия одного C<sub>m</sub>-атома углерода сокращенный макроцикл свободных корролов является асимметричным, при этом в ядре макроцикла содержатся три протона. Это приводит к тому, что свободные основания корролов находятся в виде NH-таутомеров, и, соответственно, спектры поглощения растворов представляют собой суперпозицию спектров поглощения NH-таутомеров [2—6, 8]. Во-вторых, стериче-

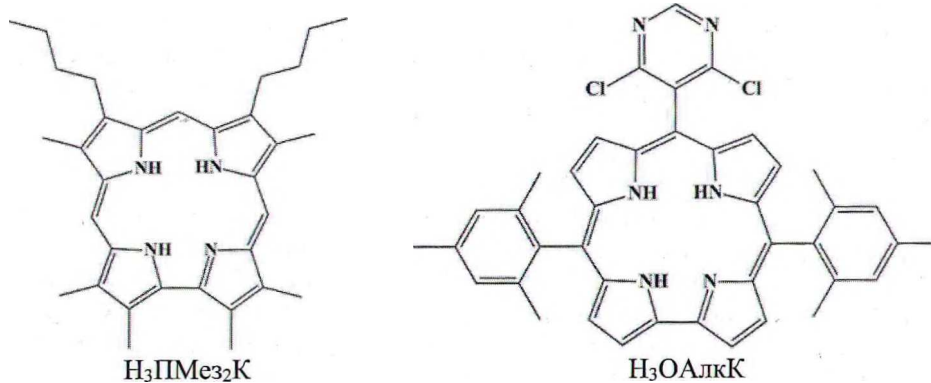
## SOLVATOCHROMISM OF THE FREE BASE CORROLES

M. M. Kruk (Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus; e-mail: m.kruk@belstu.by; krukmiikalai@yahoo.com)

ские взаимодействия трех протонов в ядре макроцикла свободных оснований корролов даже в отсутствие стерических напряжений на периферии макроцикла обуславливают формирование неплоских конформеров [9, 10], которое, как известно [11—13], вызывает сдвиги и уширение полос в спектрах поглощения тетрапиррольных соединений. В-третьих, макроцикл свободных оснований корролов обладает значительно большей кислотностью, чем макроцикл порфиринов [14, 15], что благоприятствует диссоциации пиррольных протонов и создает предпосылки для формирования депротонированной формы [5, 14—16]. Тожественность молекулярной структуры депротонированной формы корролов и продуктов, которые формируются при растворении свободных оснований корролов в полярных (электронодонорных) апротонных растворителях, убедительно доказана спектроскопическими методами [5, 17]. В-четвертых, значительные неплоскостные искажения макроцикла, в результате которых атомы азота пиррольных и пирролининового колец экспонируются в раствор [9], создают условия для специфической сольватации макроциклического ядра в первую очередь для формирования межмолекулярных водородных связей с молекулами растворителя. Этому способствует значительная пирамидализация атомов азота пиррольных колец [6, 9, 18], так как проявление (увеличение) пирамидализации пропорционально росту кислотности пиррольного кольца и макроцикла в целом [18]. Поскольку молекулярные орбитали, вовлеченные в формирование электронных переходов в видимой и УФ-областях спектра, имеют ненулевую электронную плотность на атомах азота пиррольных колец, вовлечение последних в специфические межмолекулярные взаимодействия способно оказать заметное влияние на спектры поглощения [19].

Асимметричное строение неплоского макроцикла свободного основания коррола может привести к возрастанию неспецифических (универсальных) сольватохромных эффектов [20]. При этом различия в распределении электронной плотности и характере неплоскостных искажений у NH-таутомеров [6, 9] приведут к индивидуальным сольватохромным сдвигам у каждого из них. В результате спектры поглощения свободных оснований корролов в растворах могут формироваться под влиянием неспецифических и специфических межмолекулярных взаимодействий. До настоящего времени исследования были направлены главным образом на изучение возможного вклада специфических взаимодействий в формирование спектрально-люминесцентных характеристик свободных оснований корролов и выяснение их взаимосвязи с архитектурой периферического замещения макроцикла [14, 21, 22].

В настоящей работе измерены спектры поглощения двух соединений: 10-(4,6-дихлоропиримидинил)-5,15-димезитилкоррола ( $H_3PMez_2K$ ) и 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола ( $H_3OAlkK$ ) в растворителях различных типов



С использованием метода Валентайна проанализирована зависимость энергии *B*-состояний NH-таутомеров исследуемых соединений, а также их протонированной и депротонированной форм от функции  $f(n) = (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ , характеризующей универсальные взаимодействия в растворах, вызванные перераспределением электронной плотности в сольватной оболочке молекулы. На основании полученных результатов сделаны выводы о роли универсальных и специфических сольватохромных эффектов в формировании электронных спектров поглощения свободных оснований корролов.

**Материалы и методы исследования.** В качестве объектов исследования выбраны свободные основания  $H_3PMez_2K$  и  $H_3OAlkK$ , представляющие собой молекулы-архетипы для двух типов периферического замещения макроцикла, содержащие соответственно заместители в  $S_m$ -положениях макроцикла (как правило, арильные группы) и в  $S_b$ -положениях макроцикла (чаще всего алкильные группы). Соединения синтезированы по методикам [23, 24].

Растворы приготовлены в неполярных апротонных растворителях (бензоле, 1,2-дихлорбензоле, пиридине, 1,4-диоксане, тетрагидрофуране, дихорметане, этилацетате), полярных апротонных растворителях (ацетоне, ацетонитриле, диметилсульфоксиде, диметилформамиде), полярных протонных растворителях (метаноле, этаноле) со степенью чистоты “х.ч.” Показатель преломления  $n$  и диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  растворителей взяты из [25].

Электронные спектры поглощения зарегистрированы на спектрофлуорометре СМ 2203 (“Солар”, Беларусь). Измерения проведены в кварцевых кюветках 1×1 см производства фирмы Hellma, которые помещали в термостатированное кюветное отделение спектрофлуорометра. Концентрация корролов в растворах  $\leq 5 \cdot 10^{-6}$  М определялась спектрофотометрически с использованием коэффициентов экстинкции [23, 24].

**Результаты и их обсуждение.** Спектры поглощения  $\text{H}_3\text{ПМез}_2\text{К}$  и  $\text{H}_3\text{ОАлкК}$ , иллюстрирующие характер изменений при варьировании растворителя, приведены на рис. 1. Анализ влияния растворителя на электронные спектры поглощения свободных оснований корролов проводили по изменению положения максимума полосы  $\text{Sore}$  для двух NH-таутомеров, т. е. измеряя энергию  $B$ -состояния. Разрешенный характер переходов в  $B$ -состояния создает благоприятные условия для изучения сольватохромных эффектов [25, 26]. В области полосы  $\text{Sore}$  четко идентифицируются индивидуальные переходы, обусловленные поглощением каждого из двух NH-таутомеров, в то время как в видимой области спектра из-за сильного перекрытия полос и слабого поглощения в 0–0-полосе поглощения длинноволнового таутомера T1 (особенно для  $\text{H}_3\text{ОАлкК}$ ) анализ спектральных изменений для каждого из таутомеров затруднен [6, 27]. В качестве меры сольватирующей способности растворителя выбрана функция  $f(n) = (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ , которая характеризует универсальные взаимодействия при сольватации молекулы, вызванные перераспределением электронной плотности в молекулах растворителя при формировании сольватной оболочки [20, 26]. Данный экспериментальный подход, предложенный Валентайном [28], успешно использован для дифференцирования универсальных и специфических межмолекулярных взаимодействий при сольватации свободного основания 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и его цинкового комплекса, а также свободного основания додекафенилпорфирина [19, 28]. Линейная зависимость спектрального сдвига от функции  $f(n)$  указывает на отсутствие специфических взаимодействий при сольватации в данном растворителе. Отсутствие такой зависимости либо отклонения спектральных сдвигов в некотором растворителе от линейной зависимости, полученной в ряду растворителей, рассматриваются как результат существенной специфической сольватации. В то же время при анализе спектральных изменений необходимо отличать специфическую сольватацию молекулы, приводящую к ее химической модификации (например, протонирование или депротонирование в результате кислотно-основных взаимодействий) [25, 29]. В этом случае нельзя сопоставлять спектральный сдвиг при сольватации с таковыми в других растворителях,

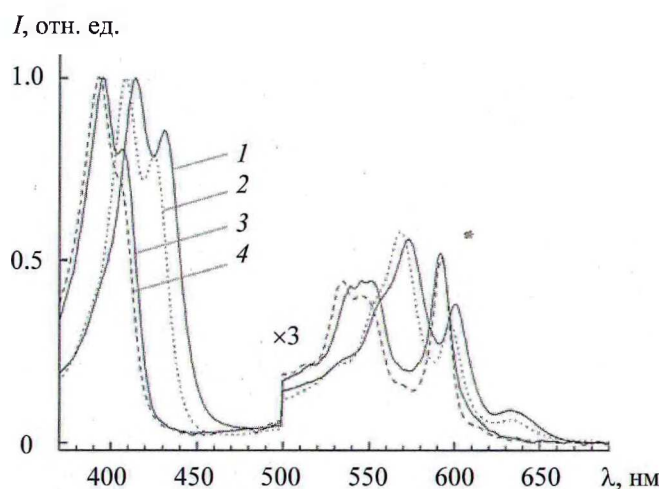


Рис. 1. Спектры поглощения свободных оснований исследуемых корролов:  $\text{H}_3\text{ПМез}_2\text{К}$  в пиридине (1) и метаноле (2),  $\text{H}_3\text{ОАлкК}$  в этаноле (3) и дихлорметане (4); спектры нормированы на максимум поглощения  $B$ -полосы таутомера T2; поглощение в области 500–690 нм умножено на 3

при растворении в которых химическая модификация отсутствует, поскольку изменяются характеристики нижнего и верхнего электронных состояний, формирующих данный электронный переход.

На рис. 2, *a* приведены зависимости энергии *B*-состояния двух NH-таутомеров  $\text{H}_3\text{ПМез}_2\text{К}$  от функции  $f(n)$ . Анализ зависимостей показывает, что энергия *B*-состояния каждого из NH-таутомеров уменьшается (полоса Сорэ испытывает bathochromный сдвиг) при увеличении  $f(n)$ . Зависимости удовлетворительно аппроксимируются линейной функцией  $E_B = af(n) + b$ , причем коэффициенты наклона *a* различные для двух NH-таутомеров: для таутомера Т1  $a = -4040 \text{ см}^{-1}$ , для таутомера Т2  $a = -4550 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, спектральные сдвиги полос поглощения NH-таутомеров  $\text{H}_3\text{ПМез}_2\text{К}$  можно объяснить неспецифической сольватацией, причем коротковолновый таутомер Т2 сильнее подвержен влиянию сольватационных эффектов. Необходимо отметить, что среднеквадратичное отклонение атомов от средней плоскости  $\Delta_{23}$  у двух таутомеров практически одинаково (0.200 и 0.198 Å для таутомеров Т1 и Т2 [9, 10]). Следует предположить, что сольватохромные сдвиги двух таутомеров различаются вследствие различий в распределениях электронной плотности в макроцикле. Действительно, в [30, 31] показано, что формы доминирующего контура  $\pi$ -сопряжения различаются для двух NH-таутомеров. Кроме того, в таутомере Т2 электроны дипиррометенового фрагмента “выталкиваются” из ядра в результате кулоновского взаимодействия, что делает периферию макроцикла на пиррольных кольцах *B* и *C* электроноизбыточной [30]. Это вызывает поляризацию противоположных пиррольных колец *A* и *D*, электронная плотность на них смещается от периферии к ядру макроцикла. Таким образом, смещение NH-таутомерного равновесия в растворах в сторону коротковолнового таутомера Т2 стабилизируется при сольватации.

Из зависимостей рис. 2, *a* исключены данные для растворов  $\text{H}_3\text{ПМез}_2\text{К}$  в ацетонитриле, ацетоне и диметилсульфоксиде. Установлено, что в этих растворителях происходит существенное смещение кислотно-основного равновесия и образуется депротонированная форма  $\text{H}_2\text{ПМез}_2\text{К}^-$ , которая идентифицирована путем сопоставления спектров поглощения, измеренных в данных растворителях, и спектров депротонированной формы  $\text{H}_2\text{ПМез}_2\text{К}^-$ , полученной при добавлении в растворы  $\text{H}_3\text{ПМез}_2\text{К}$  органических оснований —  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ОН}$  либо ДБУ (1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена, известного как “протонная губка” [32]). В диметилформамиде кислотно-основное равновесие смещается в сторону образования депротонированной формы  $\text{H}_2\text{ПМез}_2\text{К}^-$  не полностью и из-за существенного различия в спектрах свободного основания и депротонированной формы положение максимума полосы Сорэ таутомера Т2 идентифицировано и представлено на рис. 2, *a*. Для молекул таутомера Т2  $\text{H}_3\text{ПМез}_2\text{К}$  в диметилформамиде не наблюдается отклонения от линейной зависимости. В полярных апротонных растворителях ядро макроцикла специфически сольватируется, причем из-за повышенной кислотности макроцикла корролов по сравнению с порфиринами термодинамически более выгодна сольватация протона и депротонированной формы, чем свободного основания. Такое объяснение согласуется с результатами исследования термохромии растворов свободных оснований 5,10,15-триарилкорролов в этаноле [17], обусловленной смещением кислотно-основного равновесия в сторону образования депротонированной формы с ростом температуры. Можно предположить, что форма доминирующего контура  $\pi$ -сопряжения каждого из NH-таутомеров не изменяется в возбужденном состоянии.

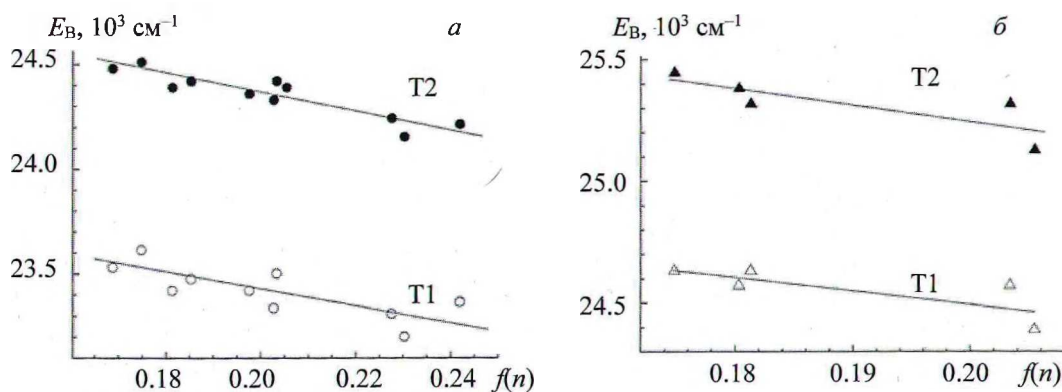


Рис. 2. Зависимость положения максимума *B*-полосы NH-таутомеров  $\text{H}_3\text{ПМез}_2\text{К}$  (*a*) и  $\text{H}_3\text{OAlkK}$  (*b*) от функции  $f(n) = (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$

В работе [22] показано, что растворы 5,10,15-трифенилкоррола в диметилформамиде характеризуются низкой удельной электропроводностью, и сделан вывод, что депротонированная форма не образуется. Однако анализ представленного спектра поглощения указывает на его идентичность со спектром поглощения депротонированной формы. Результаты кондуктометрических исследований объясняются тем, что сильная специфическая сольватация макроцикла коррола в диметилформамиде приводит к тому, что в растворе формируется “единый сольват”, включающий в себя и депротонированный макроцикл, и диссоциировавший протон. Такой “единый сольват” является в целом электрически нейтральным и не приводит к повышению удельной электропроводности раствора.

Для проверки предложенной модели специфической сольватации в полярных апротонных растворителях выполнены измерения электронных спектров поглощения свободного основания  $\text{H}_3\text{OAlkK}$ . Замещенные в  $S_b$ -положениях макроцикла производные тетрапиррольных соединений, как известно [33], обладают более низкой кислотностью по сравнению с производными в  $S_m$ -положениях макроцикла. Поэтому если специфические кислотно-основные взаимодействия при сольватации исключить, то можно изучить соль неспецифических эффектов сольватации макроцикла свободных оснований корролов в данных растворителях. Эксперименты показали, что снижение кислотности макроцикла алкилированных производных корролов действительно приводит к тому, что в исследуемых растворах (как и в растворах в этаноле и дихлорметане) они находятся в форме свободного основания и только в диметилформамиде минорная часть молекул депротонируется.

На рис. 2, б показаны зависимости энергии  $B$ -состояния двух  $\text{NH}$ -таутомеров  $\text{H}_3\text{OAlkK}$  от функции  $f(n)$ . Их можно аппроксимировать линейной функцией. Небольшой разброс значений позволяет предположить, что спектральные сдвиги двух  $\text{NH}$ -таутомеров  $\text{H}_3\text{OAlkK}$  в полярных апротонных растворителях удовлетворительно объясняются неспецифической сольватацией макроцикла. Таким образом, описанная специфическая сольватация свободных оснований  $\text{H}_3\text{PMe}_2\text{K}$  в данных растворителях обусловлена не какими-либо особенностями этой группы растворителей, а кислотно-основными свойствами молекул корролов. Необходимо отметить, что коротковолновый таутомер  $T_2$   $\text{H}_3\text{OAlkK}$  также сольватируется сильнее, чем длинноволновый таутомер  $T_1$ . Коэффициент наклона  $a$  рассчитанной линейной функции для длинноволнового таутомера  $T_1$  равен  $-5270 \text{ см}^{-1}$ , а для коротковолнового таутомера  $T_2$  он увеличивается до  $-6800 \text{ см}^{-1}$ . Очевидно, что при таком различии в эффективности сольватации коротковолновый таутомер  $T_2$  должен доминировать в растворе. Действительно, сопоставление оптической плотности в максимумах  $B$ -полос  $\text{NH}$ -таутомеров для двух корролов (395 и 407 нм для таутомеров  $T_2$  и  $T_1$  в этаноле) показывает (см. рис. 1), что вклад таутомера  $T_1$  в суммарный спектр поглощения  $\text{H}_3\text{OAlkK}$  намного меньше, чем в случае  $\text{H}_3\text{PMe}_2\text{K}$  (414 и 431 нм для таутомеров  $T_2$  и  $T_1$  в пиридине). В видимой области полоса 0–0-перехода таутомера  $T_1$  из-за малого коэффициента экстинкции практически не наблюдается и форма спектра определяется полосой 0–0-перехода таутомера  $T_2$  с максимумом при 592 нм. В то же время полосы длинноволновых 0–0-переходов каждого из  $\text{NH}$ -таутомеров  $\text{H}_3\text{PMe}_2\text{K}$  наблюдаются отчетливо (в пиридине максимумы полос находятся при 600 и 634 нм для таутомеров  $T_2$  и  $T_1$ ). Таким образом, в растворах свободных оснований корролов с различной архитектурой периферического замещения наблюдается преимущественная сольватация таутомера  $T_2$ .

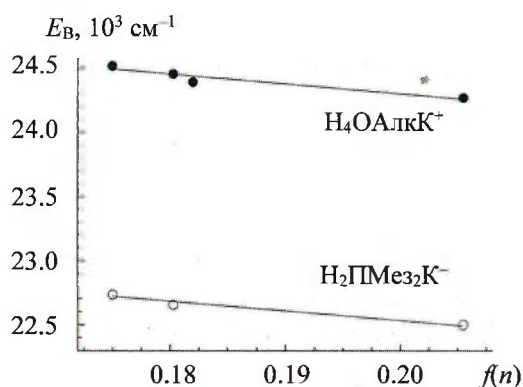


Рис. 3. Зависимость положения максимума  $B$ -полосы депротонированной формы  $\text{H}_2\text{PMe}_2\text{K}^-$  и протонированной формы  $\text{H}_4\text{OAlkK}^+$  от функции  $f(n) = (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$

Формирование депротонированной формы  $\text{H}_2\text{ПМез}_2\text{K}^-$  за счет специфических взаимодействий в нескольких растворителях позволяет изучить закономерности сольватации данной формы. На рис. 3 показана зависимость положения максимума  $B$ -полосы от функции  $f(n)$ . При депротонировании ядра макроцикла длинноволновый сдвиг полосы увеличивается в ряду ацетонитрил–ацетон–диметилформамид. Коэффициент наклона линейной функции  $a = -7080 \text{ см}^{-1}$  существенно возрастает по сравнению со свободным основанием. Хорошая аппроксимация линейной функцией позволяет предположить, что сольватохромия определяется неспецифическими взаимодействиями в сольватной оболочке молекулы депротонированной формы. Действительно, депротонирование приводит к снятию стерических препятствий для формирования плоской конформации макроцикла и вероятность специфических взаимодействий пиррольных/пирролениновых колец уменьшается. Вместе с тем большой коэффициент наклона полученной зависимости указывает на то, что депротонированная форма сольватируется сильнее, чем свободное основание. Это обусловлено избыточным отрицательным зарядом макроцикла коррола в “едином сольвате”.

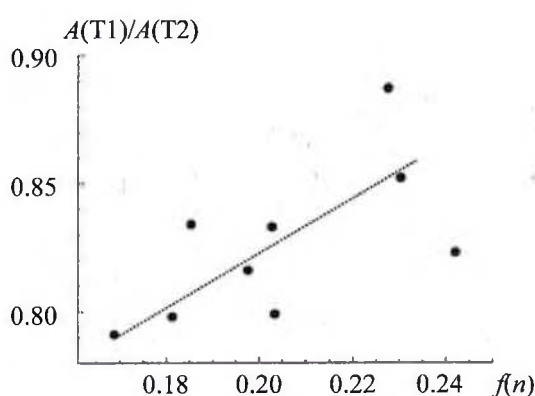


Рис. 4. Зависимость отношения поглощения в максимумах  $B$ -полос  $\text{NH}$ -таутомеров  $\text{H}_3\text{ПМез}_2\text{K}$  от функции  $f(n) = (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$

Рассмотрим влияние на сольватацию депротонированной формы избыточного электронного заряда и проанализируем роль неплоскостных искажений и избыточного положительного заряда в сольватации протонированной формы в этих же растворителях. Полярные растворители предпочтительны для данных экспериментов, поскольку они способны сольватировать анион кислоты и предотвратить образование водородной связи между протонами ядра протонированного макроцикла и анионом (анионами) кислотного остатка [25]. В противном случае сольватная оболочка включает в себя и анион кислотного остатка, который способен влиять на положение полос в спектрах поглощения [34]. Чтобы минимизировать количество кислоты, необходимой для формирования протонированной формы, использован  $\text{H}_3\text{OAlkK}$ , поскольку в этом случае необходимо сместить равновесие между свободным основанием и протонированной формой в сторону последней. В случае  $\text{H}_3\text{ПМез}_2\text{K}$  требуется большее количество кислоты, так как необходимо обеспечить присоединение двух протонов для последовательных равновесий депротонированная форма  $\rightleftharpoons$  свободное основание и свободное основание  $\rightleftharpoons$  протонированная форма (рис. 3). Наблюдается линейная зависимость с коэффициентом наклона  $a = -7180 \text{ см}^{-1}$ . В пределах ошибки это значение совпадает с  $a = -7080 \text{ см}^{-1}$  для депротонированной формы  $\text{H}_2\text{ПМез}_2\text{K}^-$ . Очевидно, что степень неплоскостных искажений макроцикла оказывает более слабое влияние на сольватацию макроцикла, чем его избыточный (положительный у протонированной формы  $\text{H}_4\text{OAlkK}^+$  и отрицательный у депротонированной формы  $\text{H}_2\text{ПМез}_2\text{K}^-$ ) электрический заряд. Полярные молекулы растворителя одинаково хорошо сольватируют и плоский, и неплоский макроцикл с седлообразным типом искажения. Можно предположить, что особенности сольватации, обусловленные архитектурой периферического замещения макроцикла, также нивелируются.

Анализ относительных интенсивностей полос поглощения двух  $\text{NH}$ -таутомеров показывает, что их соотношение зависит от растворителя (см. рис. 1). Полоса  $\text{Core}$  таутомера  $\text{T1}$   $\text{H}_3\text{OAlkK}$  проявляется в виде слабого плеча на длинноволновом склоне интенсивной полосы таутомера  $\text{T2}$ , и количественный анализ соотношения двух  $\text{NH}$ -таутомеров сопряжен с ошибкой. Поэтому определено отно-

шение максимумов поглощения двух таутомеров  $A(T1)/A(T2)$  для  $H_3PMez_2K$  (рис. 4). Видна тенденция к увеличению доли коротковолнового таутомера T2 при переходе от неполярных растворителей к полярным (линия), однако разброс очень велик, чтобы говорить о взаимной корреляции величин. Аналогичная картина наблюдается для зависимости  $A(T1)/A(T2)$  от диэлектрической проницаемости растворителя (не показано). В целом тенденция соответствует выводу о более сильной сольватации таутомера T2, которая проявляется в большем угле наклона сольватохромных зависимостей (рис. 2).

**Заключение.** Для свободных оснований двух корролов, различающихся архитектурой периферического замещения, измерены спектры поглощения и определены сольватохромные сдвиги полос поглощения в серии растворителей различной природы по методу Валентайна. Обнаружено, что изменения в спектрах поглощения обусловлены неспецифическими межмолекулярными взаимодействиями в сольватной оболочке растворенной молекулы. Установлено, что сольватохромные сдвиги NH-таутомеров исследуемых корролов различаются. Коротковолновый таутомер T2 испытывает более сильную сольватацию, которая объяснена отличиями в распределении электронной плотности в макроцикле. Показано, что в полярных апротонных растворителях (ацетоне, ацетонитриле, диметилформамиде и диметилсульфоксиде) специфические кислотно-основные взаимодействия приводят к образованию депротонированной формы. Данные специфические взаимодействия сильнее проявляются для 5,10,15-триарилкорролов вследствие их более высокой кислотности. Депротонированные формы корролов также обнаруживают неспецифическую сольватацию, приводящую к сольватохромным сдвигам, которые превышают таковые для свободных оснований. Предположено, что это вызвано избыточным электронным зарядом макроцикла депротонированной формы. Аналогичная картина получена для протонированной формы корролов. Коэффициент наклона сольватохромной зависимости одинаков для депротонированной и протонированной форм. Избыточный электрический заряд макроцикла играет более существенную роль в формировании сольватохромного отклика, чем молекулярная конформация макроцикла и архитектура его периферического замещения.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы научных исследований Республики Беларусь “Конвергенция 2025” (подпрограмма “Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии”, задание 3.03.10 (НИР 2)).

- [1] A. W. Johnson, I. T. Kay. *J. Chem. Soc.* (1965) 1620—1629
- [2] T. Ding, E. A. Aleman, D. A. Modarelli, C. J. Ziegler. *J. Phys. Chem. A*, **109** (2005) 7411—7417
- [3] Yu. B. Ivanova, V. A. Savva, N. Zh. Mamardashvili, A. S. Starukhin, T. H. Ngo, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk. *J. Phys. Chem. A*, **116** (2012) 10683—10694
- [4] M. M. Kruk, T. H. Ngo, P. Verstappen, A. S. Starukhin, J. Hofkens, W. Dehaen, W. Maes, *J. Phys. Chem. A*, **116** (2012) 10695—10703
- [5] M. M. Kruk, T. H. Ngo, V. A. Savva, A. S. Starukhin, W. Dehaen, W. Maes. *J. Phys. Chem. A*, **116** (2012) 10704—10711
- [6] W. J. D. Beenken, M. Presselt, T. H. Ngo, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk. *J. Phys. Chem. A*, **118** (2014) 862—871
- [7] T. Ding, J. D. Harvey, C. J. Ziegler. *J. Porph. Phthal.*, **9** (2005) 22—27
- [8] C. J. Ziegler, J. R. Sabin, R. Geier III, V. N. Nemykin. *Chem. Commun.*, **48** (2012) 4743—4745
- [9] M. M. Kruk, D. V. Klenitsky, W. Maes. *Macroheterocycles*, **12** (2019) 58—67
- [10] M. M. Kruk, D. V. Klenitsky, L. L. Gladkov, W. Maes. *J. Porph. Phthal.*, **24** (2020) 765—774
- [11] B. Röder, M. Büchner, I. Rückmann, M. O. Senge. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **9** (2010) 1152—1158
- [12] M. O. Senge. In: *The Porphyrin handbook*, **1**, Eds. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard, New York (2000) 239—347
- [13] J. A. Shelnutt, X. Song, J. Ma, S. Jia, W. Jentzen, C. J. Medforth. *Chem. Soc. Rev.*, **27** (1998) 31—41
- [14] A. Mohammad, J. S. Weaver, H. B. Gray, M. Abdelas, Z. Gross. *Tetrahedron Lett.*, **44** (2003) 2077—2079
- [15] Д. Б. Березин, Д. Р. Каримов, А. В. Кустов. *Корролы и их производные: синтез, свойства, перспективы практического применения*, Москва, ЛЕНАНД (2018)
- [16] J. Shen, Z. Ou, J. Shao, M. Galezowski, D. T. Gryko, K. M. Kadish. *J. Porph. Phthal.*, **11** (2007) 269—276

- [17] Ю. Х. Ажиб, А. А. Минченя, П. Г. Климович, В. Маес, Н. Н. Крук. Журн. прикл. спектр., **86** (2019) 697—704 [Y. H. Ajeeb, A. A. Minchenya, P. G. Klimovich, W. Maes, M. M. Kruk. *J. Appl. Spectr.*, **86** (2019) 788—794]
- [18] L. Simkhovich, I. Goldberg, Z. Gross. *J. Inorg. Biochem.*, **80** (2000) 235—238
- [19] J. Takeda, M. Sato. *Chem. Lett.*, **11** (1995) 971—972
- [20] Н. Г. Бахшиев, В. С. Либов, Ю. Т. Мазуренко, В. А. Амеличев, Г. В. Сайдов, В. А. Городыцкий. Сольватохромия: Проблемы и методы, Ленинград, ЛГУ (1989)
- [21] Д. Р. Каримов, В. П. Баранников, О. В. Мальцева, Р. С. Кумеев, Д. Б. Березин. Изв. вузов. Сер. химия и хим. технол., **54** (2011) 26—33
- [22] А. Е. Лихонина, М. Б. Березин, М. А. Крестьянинов, Д. Б. Березин. Изв. вузов. Сер. химия и хим. технол., **64** (2021) 29—39
- [23] W. Maes, T. H. Ngo, J. Vanderhaeghen, W. Dehaen. *Org. Lett.*, **9** (2007) 3165—3168
- [24] D. V. Petrova, A. S. Semeikin, N. M. Berezina, M. V. Berezin, M. I. Bazanov. *Macroheterocycles*, **12** (2019) 119—128
- [25] К. Райхардт. Растворители и эффекты среды в органической химии, пер. с англ., Москва, Мир (1991)
- [26] Дж. Лакович. Основы флуоресцентной спектроскопии, пер. с англ., Москва, Мир (1986)
- [27] Ю. Х. Ажиб, Д. В. Кленицкий, И. В. Вершиловская, Д. В. Петрова, А. С. Семейкин, В. Маес, Л. Л. Гладков, Н. Н. Крук. Журн. прикл. спектр., **87** (2020) 378—386 [Y. H. Ajeeb, D. V. Klenitsky, I. V. Vershilovskaya, D. V. Petrova, A. S. Semeikin, W. Maes, L. L. Gladkov, M. M. Kruk. *J. Appl. Spectr.*, **87** (2020) 421—427]
- [28] M. Narra, J. S. Valentine. *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 5075—5080
- [29] C. Reichardt. *Chem. Rev.*, **94** (1994) 2319—2358
- [30] Д. В. Кленицкий, Л. Л. Гладков, И. В. Вершиловская, Д. В. Петрова, А. С. Семейкин, В. Маес, Н. Н. Крук. Журн. прикл. спектр., **88** (2021) 836—844 [D. V. Klenitsky, L. L. Gladkov, I. V. Vershilovskaya, D. V. Petrova, A. S. Semeikin, W. Maes, M. M. Kruk. *J. Appl. Spectr.*, **88** (2022) 1111—1118]
- [31] Л. Л. Гладков, Д. В. Кленицкий, И. В. Вершиловская, В. Маес, Н. Н. Крук. Журн. прикл. спектр., **89** (2022) 323—329
- [32] А. Ф. Пожарский. Успехи химии., **27** (1998) 3—27
- [33] В. Г. Андрианов, О. В. Малкова. *Macroheterocycles*, **2** (2009) 130—138
- [34] M. M. Kruk, A. S. Starukhin, W. Maes. *Macroheterocycles*, **4** (2011) 69—79