

УДК 535.37+541.65+543.4

Н. Н. Крук

Белорусский государственный технологический университет

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ АКТИВАЦИИ ПРОТОНИРОВАНИЯ МАКРОЦИКЛА СВОБОДНОГО ОСНОВАНИЯ 21-СН₃-ОКТАЭТИЛПОРФИРИНА В НИЖНЕМ ВОЗБУЖДЕННОМ СИНГЛЕТНОМ S₁ СОСТОЯНИИ

Кислотно-основные равновесия 21-СН₃,23-Н,2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина в основном S₀ и нижнем возбужденном синглетном S₁ состояниях исследованы с использованием цикла Фёрстера и методов спектрофлуориметрического титрования. Экспериментально установлено, что величины рK_a в основном и возбужденном состояниях равны, в то время как оценка по циклу Фёрстера $\Delta pK_a = -1,8$. Расхождение объяснено нарушением приближения равенства энтропии активации в нижнем возбужденном синглетном S₁ и основном S₀ состояниях. Установлено, что энтропия активации протонирования макроцикла ΔS^\ddagger в нижнем возбужденном синглетном S₁ состоянии уменьшается на 49 Дж моль⁻¹ К⁻¹, а энтальпия активации ΔH^\ddagger соответственно уменьшается на 14,4 кДж моль⁻¹. Это указывает на энтальпийно-энтропийную ΔH^\ddagger - ΔS^\ddagger компенсацию при протонировании ядра макроцикла исследованного порфирина. На основании полученных результатов предложено, что переходное состояние для протонирования в возбужденном S₁ состоянии характеризуется меньшей высотой активационного барьера и конформационной подвижностью макроцикла.

Ключевые слова: порфирин, кислотно-основные равновесия, энтропия, энтальпия.

Для цитирования: Крук Н. Н. Изменение энтропии активации протонирования макроцикла свободного основания 21-СН₃-октаэтилпорфирина в нижнем возбужденном синглетном S₁ состоянии // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 150–155.

M. M. Kruk

Belarusian State Technological University

ACTIVATION ENTROPY CHANGES OF MACROCYCLE PROTONATION OF THE FREE BASE 21-CH₃-OCTAETHYLPORPHYRIN IN THE LOWEST EXCITED SINGLET S₁ STATE

The acid-base equilibria of the 21-CH₃,23-H,2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin in the ground S₀ and lowest excited singlet S₁ states were studied using the Foerster cycle and spectrofluorometric titration methods. It has been experimentally established that the pK_a values in the ground and excited states are equal, while the estimate for the Foerster cycle is $\Delta pK_a = -1.8$. The discrepancy is explained by the violation of the activation entropy equality approximation in the lower excited singlet S₁ and ground S₀ states. It was found that the activation entropy of macrocycle protonation ΔS^\ddagger in the lowest excited singlet S₁ state decreases by 49 J mol⁻¹ K⁻¹, and the activation enthalpy ΔH^\ddagger decreases by 14.4 kJ mol⁻¹ correspondingly. This indicates an enthalpy-entropy ΔH^\ddagger - ΔS^\ddagger compensation upon protonation of the macrocycle core of the studied porphyrin. Based on the results obtained, it was proposed that the transition state for protonation in the excited S₁ state is characterized by a lower height of the activation barrier and conformational mobility of the macrocycle.

Key words: porphyrin, acid-base equilibria, entropy, enthalpy.

For citation: Kruk M. M. Activation entropy changes of macrocycle protonation of the free base 21-CH₃-octaethylporphyrin in the lowest excited singlet S₁ state. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 150–155 (In Russian).

Введение. Известно, что в возбужденных состояниях молекул происходит существенное перераспределение электронной плотности, обусловленное заселением вакантных молекулярных орбиталей. Это приводит к тому, что в возбужденных состояниях изменяется реакционная способность молекул, их кислотно-основные и окислительно-восстановительные

свойства [1–4]. Возможности прямого определения характеристик (фото)химических реакций в возбужденных состояниях существенно ограничиваются коротким временем жизни этих состояний, которое в уравновешенных с воздухом растворах не превышает 10 нс и 10 мкс, соответственно для нижних синглетных S₁ и триплетных T₁ состояний ππ*-природы [5].

Поэтому значительный интерес вызывают не-прямые методы определения физико-химических характеристик молекул в возбужденных состояниях.

Один из таких методов – так называемый метод цикла Фёрстера, который комбинирует термодинамический анализ и спектроскопический эксперимент и позволяет определить изменение константы кислотно-основного равновесия в молекуле при заселении возбужденного синглетного S_1 состояния относительно константы кислотно-основного равновесия в основном S_0 состоянии $\Delta pK_a = pK_a(S_1) - pK_a(S_0)$ [6]. В основе метода лежит равенство разности величин молярной энтальпии активации для кислотно-основного равновесия в нижнем возбужденном синглетном S_1 и основном S_0 состояниях $\Delta H^\ddagger(S_0) - \Delta H^\ddagger(S_1)$ и разности энергий длинноволновых электронных 0-0 переходов нейтральных и протонированных молекул $\Delta E(MH) - \Delta E(M)$, которая определяется непосредственно из спектров поглощения.

Метод содержит допущение о равенстве энтропии активации в нижнем возбужденном синглетном S_1 и основном S_0 состояниях $\Delta S^\ddagger(S_0) = \Delta S^\ddagger(S_1)$, которое позволяет в выражении для свободной энергии Гиббса

$$DG^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (1)$$

пренебречь слагаемым $T\Delta S^\ddagger$. Тогда разница величин свободной энергии Гиббса в нижнем возбужденном синглетном S_1 и основном S_0 состояниях ΔDG^\ddagger равна разности энергий длинноволновых электронных 0-0 переходов $\Delta E(MH) - \Delta E(M)$. Поскольку свободная энергия Гиббса ΔG^\ddagger связана с константой кислотно-основного равновесия K_a соотношением

$$DG^\ddagger = -RT \ln K_a, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, то величину ΔpK_a определяют по разности энергий длинноволновых электронных 0-0 переходов нейтральных и протонированных молекул $\Delta E(MH) - \Delta E(M)$.

Допущение о равенстве энтропии активации в нижнем возбужденном синглетном S_1 и основном S_0 состояниях основывается на том, что суммарный заряд системы не изменяется, изменения дипольных моментов и сольватной оболочки при фотовозбуждении подобны для нейтральных и протонированных молекул, а изменения внутренних степеней свободы молекулы пренебрежимо малы [7]. Данное приближение в большом числе случаев оказывается верным [7, 8].

Недавно метод цикла Фёрстера был использован для оценки величины ΔpK_a семейства порфиринов с различной архитектурой периферического замещения [9]. Установлено, что направление и величина изменения pK_a при заселении нижнего возбужденного синглетного S_1 состояния существенно зависят от электронных и структурных факторов. Выявленные закономерности для соединений с последовательно изменяющейся молекулярной структурой должны правильно отражать тенденцию изменения величины pK_a , однако наличие значительных конформационных изменений при протонировании макроциклического ядра требует проверки применимости допущения $\Delta S^\ddagger(S_0) = \Delta S^\ddagger(S_1)$ для тетрапиррольных соединений.

В настоящей работе нами представлен совместный анализ результатов оценки изменения $\Delta pK_a = pK_a(S_1) - pK_a(S_0)$ по методу Фёрстера и экспериментально измеренного значения методом кислотно-основного титрования при формировании монопротонированной формы 21-CH₃,23-H, 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-октаэтилпорфирина (далее в тексте H(N-CH₃)П) в ацетонитриле (MeCN). Предложен способ определения изменения энтропии активации в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии по сравнению с основным S_0 состоянием.

Основная часть. Выбор H(N-CH₃)П в качестве объекта исследования продиктован несколькими соображениями. Во-первых, для порфиринов с заместителями в C₆-положениях пиррольных колец характерно последовательное присоединение протонов в ядре тетрапиррольного макроцикла [10], что позволяет спектрально идентифицировать моно- и дважды протонированные формы. Во-вторых, алкильные заместители не создают никаких стерических препятствий для конформационной релаксации макроцикла, их электронное влияние относительно невелико [11], что позволяет минимизировать проявления специфических эффектов заместителей. В-третьих, при переходе от свободного основания к монопротонированной форме неплоскостные искажения макроцикла практически отсутствуют [12, 13], поскольку свободное основание изначально обладает макроциклом с выраженными неплоскостными искажениями макроцикла из-за метилирования одного из пиррольных атомов азота (рис. 1). В результате условия Фёрстера для равенства энтропии активации $\Delta S^\ddagger(S_0) = \Delta S^\ddagger(S_1)$ практически удовлетворяются. Присоединение протона в ядре макроцикла H(N-CH₃)П сопровождается значительными спектральными изменениями (рис. 2).

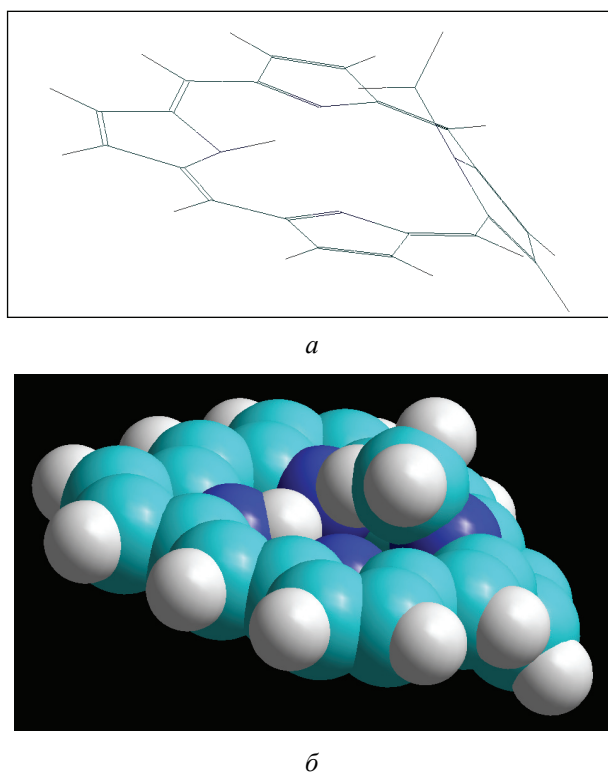


Рис. 1. Оптимизированная квантово-химическим методом РМЗ структура макроцикла H(N-CH₃)П: *a* – представление в виде графа; *b* – представление в виде ван-дер-ваальсовских сфер. Алкильные заместители не показаны

Четырехполосный спектр поглощения свободного основания H(N-CH₃)П с максимумами при 640, 584, 532 и 503 нм по мере увеличения концентрации кислоты трансформируется в спектр поглощения монопротонированной формы H(N-CH₃)П с максимумами при 604, 548 и 534 нм.

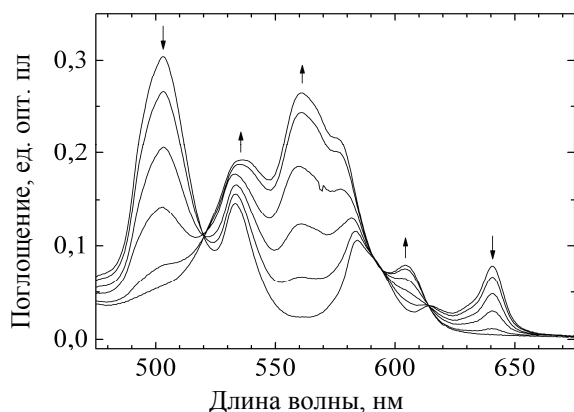


Рис. 2. Спектры поглощения H(N-CH₃)П в ходе спектрофотометрического титрования H₂ClO₄ в MeCN. Стрелки указывают направление спектральных изменений при увеличении концентрации кислоты: 0, 10, 20, 30, 40, 50 мкл 0,001 М раствора H₂ClO₄ в MeCN

Формирование монопротонированной формы также сопровождается изменениями спектров флуоресценции (рис. 3). Интенсивный спектр флуоресценции свободного основания H(N-CH₃)П с максимумами при 643 и 713 нм исчезает и наблюдается малоинтенсивный спектр флуоресценции монопротонированной формы H(N-CH₃)П с максимумами при 612 и 673 нм. Отметим малую величину сдвига Стокса между максимумами 0-0 переходов в спектрах поглощения и флуоресценции, равную 75 и 215 см⁻¹ соответственно для свободного основания и монопротонированной формы. Это указывает на отсутствие заметной структурной релаксации макроцикла при заселении нижнего возбужденного синглетного S₁ состояния, т. е. конформацию макроцикла можно считать одинаковой в возбужденном и основном состояниях.

Расчет изменения константы кислотно-основного равновесия ΔpK_a по формуле Фёрстера

$$\Delta pK_a = -(\Delta E(MH) - \Delta E(M)) / 2,303RT \quad (3)$$

указывает на более оснóвный характер нижнего возбужденного синглетного S₁ состояния, поскольку ΔpK_a = -1,83.

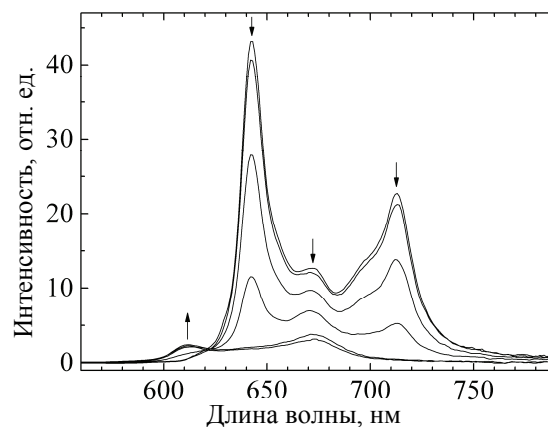


Рис. 3. Спектры флуоресценции H(N-CH₃)П в ходе спектрофотометрического титрования H₂ClO₄ в MeCN (обозначения спектров см. на рис. 2). Длина волны возбуждения 520 нм

Для определения pK_a на основании данных спектрофотометрического (спектрофлуорометрического) титрования хлорной кислотой в MeCN концентрация кислоты пересчитывалась в величину pH по предложенной ранее методике [14]. В диапазоне pH, в котором производилось спектрофотометрическое титрование H(N-CH₃)П, хлорная кислота полностью диссоциирует (pK_a = 2,8) и протонирова-

ние происходит при взаимодействии макроцикла порфирина с сольватированным протоном. С использованием уравнения Хендерсона – Хассельбалха нами проанализированы кривые спектрофотометрического титрования на длинах волн 503, 560 и 640 нм, кривые спектрофлуорометрического титрования на длинах волн 612, 643, 670 нм и зависимость квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ от pH. Анализ полученных данных показал, что в пределах ошибки измерения значения $pK_a(S_1)$ и $pK_a(S_0)$ одинаковы и равны $8,35 \pm 0,15$. На рис. 4 представлены зависимости оптической плотности в максимуме полосы 0-0 перехода при 640 нм и квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ от pH.

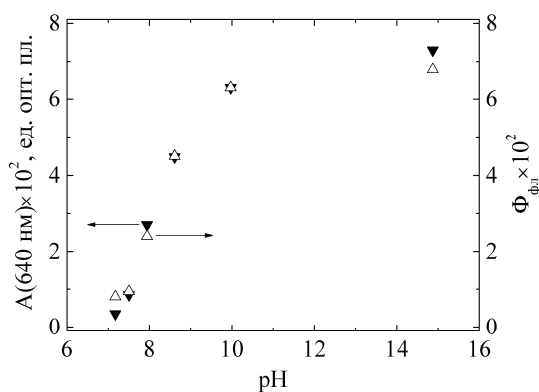


Рис. 4. Зависимость величины оптической плотности при 640 нм и квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ от pH

Таким образом, результаты титрования указывают на то, что допущение Фёрстера о равенстве энтропии активации в нижнем возбужденном синглетном S_1 и основном S_0 состояниях $\Delta S^\ddagger(S_0) = \Delta S^\ddagger(S_1)$ в случае тетрапиррольных соединений не выполняется. Разница в величинах экспериментально определенного значения ΔpK_a и его теоретической оценки по Фёрстеру позволяет определить изменение энтропии активации протонирования макроцикла в S_1 состоянии по сравнению с основным S_0 состоянием. Действительно, комбинируя (1) и (2), запишем

$$\Delta H^\ddagger(S_0) - T\Delta S^\ddagger(S_0) = -RT \ln K_a(S_0); \quad (4)$$

$$\Delta H^\ddagger(S_1) - T\Delta S^\ddagger(S_1) = -RT \ln K_a(S_1). \quad (5)$$

Заменим $\ln K_a$ с учетом разных оснований логарифма на $-pK_a / 0,434$ и вычтем (4) из (5):

$$\begin{aligned} \Delta H^\ddagger(S_1) - T\Delta S^\ddagger(S_1) - \Delta H^\ddagger(S_0) + T\Delta S^\ddagger(S_0) = \\ = RT(pK_a(S_1) - pK_a(S_0)) / 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Поскольку $pK_a(S_1) - pK_a(S_0) = 0$, то (6) перепишем в виде (7):

$$\begin{aligned} \Delta H^\ddagger(S_1) - T\Delta S^\ddagger(S_1) - \\ - \Delta H^\ddagger(S_0) + T\Delta S^\ddagger(S_0) = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Учтем, что

$$\Delta H^\ddagger(S_1) - \Delta H^\ddagger(S_0) = DE(M) - DE(MH) \quad (8)$$

и выразим разность энтропии активации с учетом (8):

$$\begin{aligned} \Delta S^\ddagger(S_0) - \Delta S^\ddagger(S_1) = \\ = (DE(MH) - DE(M)) / T. \end{aligned} \quad (9)$$

Подставив соответствующие значения энергий переходов $\Delta E(MH)$ и $\Delta E(M)$ при $T = 293 \text{ K}$, получим $\Delta S^\ddagger(S_0) - \Delta S^\ddagger(S_1) = 49 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Полученное значение изменения энтропии активации протонирования макроцикла свидетельствует о том, что возбужденное S_1 состояние характеризуется более упорядоченным строением и / или меньшей конформационной подвижностью по сравнению с основным S_0 состоянием. В то же время, поскольку $pK_a(S_1) = pK_a(S_0)$, полученные результаты указывают на одновременное изменение энтальпии активации $\Delta H^\ddagger(S_0) - \Delta H^\ddagger(S_1)$, которое компенсирует изменение энтропии активации. Величина $\Delta H^\ddagger(S_0) - \Delta H^\ddagger(S_1) = 14,4 \text{ кДж моль}^{-1}$.

Эффекты энтальпийно-энтропийной $\Delta H^\ddagger \Delta S^\ddagger$ компенсации для реакций, протекающих в ядре тетрапиррольного макроцикла уже отмечены ранее для комплексообразования ионов металлов свободными основаниями порфиринов и их депротонированными формами [15, 16]. Возможно, что при протонировании макроцикла существенную роль играют те же прототирующие колебательные моды макроцикла, которые вовлечены в хелатирование иона металла. Наличие энтальпийно-энтропийной $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$ компенсации в этих двух случаях указывает на родственный характер процессов молекулярного распознавания и межмолекулярных взаимодействий при протонировании макроцикла и хелатировании макроциклом ионов металлов.

Заключение. С использованием цикла Фёрстера и методов спектрофотометрического и спектрофлуорометрического титрования изучено присоединение протона в ядре макроцикла свободного основания 21-CH₃, 23-H, 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-октаэтилпорфирина с образованием монопротонированной формы в основном S_0 и нижнем возбужденном синглетном S_1 состояниях. Показана неприменимость допущения

$\Delta S^\ddagger(S_0) = \Delta S^\ddagger(S_1)$ в случае протонирования тетрапиррольных соединений.

На основании полученных термодинамических соотношений предложен способ оценки изменения энтропии активации в кислотно-основных равновесиях в возбужденном S_1 состоянии по сравнению с основным S_0 состоянием. Установлено, что энтропия активации протонирования макроцикла ΔS^\ddagger в нижнем возбужденном синглетном S_1 состоянии

уменьшается на 49 Дж моль⁻¹ К⁻¹ при одновременном уменьшении энтальпии активации ΔH^\ddagger на 14,4 кДж моль⁻¹. Это указывает на энтальпийно-энтропийную ΔH^\ddagger - ΔS^\ddagger компенсацию при протонировании ядра макроцикла исследованного порфирина. Предложено, что в возбужденном S_1 состоянии переходное состояние для протонирования ядра макроцикла характеризуется меньшей высотой активационного барьера и пониженной конформационной подвижностью.

Список литературы

1. 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. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CP01808K>.
2. 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. DOI: doi.org/10.1039/C0PP00107D.
3. 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. DOI: doi.org/10.1021/jp056896h.
4. Крук Н. Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск: БГТУ, 2019. 216 с.
5. Владимиров Ю. А., Потапенко А. Я. Физико-химические основы фотобиологических процессов. М.: Высшая школа, 1989. 199 с.
6. Braslavsky Silvia E. Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC recommendations 2006) // Pure and Applied Chemistry. 2007. Vol. 79, no. 3. P. 293–465. DOI: [dx.doi.org/10.1351/pac200779030293](https://doi.org/10.1351/pac200779030293).
7. Grabowski Z., Grabowska A. The Foerster cycle reconsidered // Zeitschrift fuer Physicallische Chemie Neue Folge. 1976. Vol. 101. P. 197 – 208. DOI: doi.org/10.524/zpch/1976/101/1-6.197.
8. Grabowski Z., Rubaszewska W. Generalised Foerster cycle. Thermodynamic and extrathermodynamic relationships between proton transfer, electron transfer and electronic excitation // Journ. Chem. Soc., Farad. Trans. 1: Phys. chem. in cond. phases. 1977. Vol. 73. P. 11–28. DOI: doi.org/10.1039/F19777300011.
9. 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, Физ.-мат. науки и информатика. 2021. № 1. С. 25–30.
10. Андрианов В. Г., Малкова О. В., Березин Д. Б. Кислотно-основные свойства порфиринов // Успехи химии порфиринов: в 5 т. СПб.: СПбГУ, 2001. Т. 3. С. 107–129.
11. Электронные и стерические эффекты заместителей как способ управления свойствами тетрапиррольных макроциклов / С. Г. Пуховская [и др.]; под. ред. О. И. Койфмана // Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений. М.: ЛЕНАНД, 2019. С. 63–101.
12. 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.
13. Кленицкий Д. В., Крылов А. Б. Молекулярная структура и кислотно-основные свойства N-метил замещённого октаэтилпорфирина // Труды БГТУ. 2015. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 68–72.
14. Определение галогенид-ионов по люминесценции дипротонированной формы порфирина / Н. Н. Крук [и др.] // Журн. прикл. спектр. 2007. Т. 74, № 6. С. 750–755.
15. Rate-acidity hysteresis and enthalpy-entropy compensation upon metalloporphyrin formation: implication for the metal ion coordination mechanism / Yu. B. Ivanova [et al.] // J. Molec. Liquids. 2019. Vol. 275, issue 3. P. 491–498. DOI: doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.107.
16. Enthalpy-entropy compensation upon metal ion coordination with porphyrins: generalization for the free bases and doubly deprotonated macrocycles / M. M. Kruk [et al.] // Russian Chemical Bulletin, Intern. Edition. 2020. Vol. 69, issue 6. P. 1072–1075. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2868-6>.

References

1. 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: thermody-

namics, buckling, reaction sites and molecular flexibility. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, vol. 17, no. 21, pp. 14096–14106. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CP01808K>.

2. 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. DOI: doi.org/10.1039/C0PP00107D.

3. 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. DOI: doi.org/10.1021/jp056896h.

4. Kruk M. M. *Stroyeniye i opticheskiye svoystva tetrapirrol'nykh soyedineniy* [Structure and optical properties of tetrapyrrolic compounds]. Minsk, BGTU Publ., 2019. 216 p. (In Russian).

5. Vladimorov Yu. A., Potapenko A. Ya. *Fiziko-khimicheskiye osnovy fotobiologicheskikh processov* [Physical and chemical basis of photobiological processes]. Moscow, Vyschaya shkola Publ., 1989. 199 p. (In Russian).

6. Braslavsky Silvia E. Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC recommendations 2006). *Pure and Applied Chemistry*, 2007, vol. 79, no. 3, pp. 293–465. DOI: dx.doi.org/10.1351/pac200779030293.

7. Grabowski Z., Grabowska A. The Foerster cycle reconsidered. *Zeitschrift fuer Physicallische Chemie Neue Folge*, 1976, vol. 101, pp. 197–208. DOI: doi.org/10.524/zpch/1976/101/1-6.197.

8. Grabowski Z., Rubaszewska W. Generalised Foerster cycle. Thermodynamic and extrathermodynamic relationships between proton transfer, electron transfer and electronic excitation. *J. Chem. Soc., Farad. Trans. 1: Phys. chem. in cond. Phases*, 1977, vol. 73, pp. 11–28. DOI: doi.org/10.1039/F19777300011.

9. Sokhibova A. M., Kruk M. M. Analysis of acid-base equilibria in the lowest excited singlet S₁ state of porphyrins using Förster cycle. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], no. 3, Physics and Mathematics. Informatics, 2021, no. 1, pp. 25–30 (In Russian).

10. Andrianov V. G., Malkova O. V., Berezin D. B. Acid-base properties of porphyrins. *Uspekhi khimii porfirinov* [Advances in Porphyrin Chemistry], 2001, vol. 3, pp. 107–129 (In Russian).

11. 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], Moscow, LENAND Publ., 2019, pp. 63–101 (In Russian).

12. 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.

13. Klenitsky D. V., Krylov A. B. Molecular structure and acid-base properties of N-methylsubstituted octaethylporphyrin. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 6, Physics and Mathematics. Informatics, pp. 68–72 (In Russian).

14. Kruk M. M., Starukhin A. S., Mamardashvili N. Zh., Sheinin V. B., Ivanova Yu. B. Determination of halides with luminescence of doubly protonated form of porphyrin. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [J. Appl. Spectr.], 2007, vol. 74, no. 6, pp. 750–755 (In Russian).

15. Ivanova Yu. B., Pukhovskaya S. G., Mamardashvili N. Zh., Koifman O. I., Kruk M. M. Rate-acidity hysteresis and enthalpy-entropy compensation upon metalloporphyrin formation: implication for the metal ion coordination mechanism. *J. Molec. Liquids.*, 2019, vol. 275, no. 3, pp. 491–498. DOI: doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.107.

16. Kruk M. M., Pukhovskaya S. G., Ivanova Yu. B., Koifman O. I. Enthalpy-entropy compensation upon metal ion coordination with porphyrins: generalization for the free bases and doubly deprotonated macrocycles. *Russian Chemical Bulletin, Intern. Edition.*, 2020, vol. 69, no. 6, pp. 1072–1075. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2868-6>.

Информация об авторе

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

Information about the author

Kruk Mikalai Mikalaevich – DSc (Physics and Mathematics), Associate Professor, 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 15.06.2022