

ГИСТЕРЕЗИС ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КОРРОЛОВ В КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЯХ

А. Ю. Шакель¹, А. М. Сохибова¹, Д. В. Петрова^{2,3}, Н. Н. Крук^{1*}

УДК 535.37+539.19

¹ Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь; e-mail: m.kruk@belstu.by; krukmiikalai@yahoo.com

² Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия

³ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

(Поступила 30 октября 2023)

Изучено влияние последовательного формирования в растворе протонированной и депротонированной форм 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола на их фотофизические характеристики и спектрально-люминесцентные свойства. Установлено, что в основном электронном состоянии спектральные характеристики каждой из форм одинаковы как при непосредственном формировании из свободного основания, так и при формировании из формы-антипода, в то время как спектры флуоресценции двух форм различаются в зависимости от способа их формирования. На основании анализа спектральных сдвигов спектров флуоресценции и квантовых выходов флуоресценции сделан вывод о существовании специфических взаимодействий протонированной и депротонированной форм корролов в нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии, обусловленных формированием сложной сольватной оболочки. Показано, что данные специфические взаимодействия приводят к гистерезису флуоресцентных характеристик протонированной и депротонированной форм коррола при их взаимных переходах, вызванных (циклическим) изменением кислотно-основного равновесия.

Ключевые слова: свободные основания корролов, кислотно-основные равновесия, флуоресценция, гистерезис.

We studied the effect of the sequential formation of protonated and deprotonated forms of the 2,3,7,13,17,18-hexamethyl-8,12-di-*n*-butyl-corrole in solution on their photophysical characteristics and spectral-luminescent properties. It was found that in the ground electronic state the spectral characteristics of each of the two forms are the same when they directly formed from the free base and from the antipodal form, while the fluorescence spectra of each of two forms differ depending on their formation way. Based on the analysis of spectral shifts of fluorescence spectra and fluorescence quantum yields, it is concluded that the protonated and deprotonated forms of corroles undergo the specific interactions in the lowest excited singlet S_1 state, due to the formation of a complex solvation shell. It was shown that these specific interactions lead to hysteresis of the fluorescent characteristics of the protonated and deprotonated forms of corrole under their mutual transitions caused by (cyclic) changes in acid-base equilibrium.

Keywords: corrole free bases, acid-base equilibria, fluorescence, hysteresis.

HYSTERESIS OF CORROLES FLUORESCENCE IN ACID-BASE EQUILIBRIA

A. Yu. Shakel¹, A. M. Sokhibova¹, D. V. Petrova^{2,3}, M. M. Kruk^{1*} (¹ Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus; e-mail: m.kruk@belstu.by; krukmiikalai@yahoo.com; ² Institute of Physics of Microstructures of Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia; ³ Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia)

* Автор, с которым следует вести переписку.

Введение. Формирование непланарной конформации тетрапиррольного макроцикла свободных оснований корролов, обусловленное сокращением размеров ядра макроцикла в результате замены одного метинового мостика C_a-C_a -связью и наличием трех протонов в ядре макроцикла, приводит к принципиальным отличиям в кислотно-основных равновесиях корролов, которые проявляются в различных константах кислотности (основности) индивидуальных пиррольных (пирролениновых) колец [1, 2]. Кроме того, неплоскостные искажения макроцикла приводят к значительному усилению межмолекулярных взаимодействий, поскольку в результате пирамидализации пиррольных атомов азота и поворота пиррольных колец в целом относительно средней плоскости макроцикла атомы азота экспонируются в раствор, что значительно увеличивает вероятность межмолекулярных контактов с молекулами ближайшего окружения (в конденсированной фазе — с молекулами в сольватной оболочке) [2—7]. Возрастание реакционной способности NH-групп в свободных основаниях тетрапиррольных макроциклов с неплоским строением макроцикла привело к формулировке концепции активной NH-связи, которая использовалась для объяснения особенностей сольватации [8, 9], кислотно-основных равновесий и формирования металлокомплексов в растворах [10—12]. Неэквивалентность индивидуальных пиррольных колец положена в основу концепции многоцентровых межмолекулярных взаимодействий и привлечена для объяснения механизма депротонирования свободных оснований корролов в полярных апротонных растворителях [13].

Указанные особенности макроцикла корролов делают эти соединения более привлекательными с точки зрения перспектив создания на их основе молекулярных сенсоров и катализаторов по сравнению с порфиринами, поскольку отсутствует необходимость формирования пространственной структуры активного центра. Действительно, в известных к настоящему времени молекулярных рецепторах на основе порфиринов активный центр в ядре макроцикла формируется посредством либо протонирования ядра макроцикла [14, 15], созданием неплоской структуры макроцикла за счет модификации периферического замещения, либо пирамидализации пиррольных атомов азота за счет замещения пиррольных протонов арильными или алкильными группами [5—7, 16], функционализацией макроцикла фрагментами, которые обеспечивают дополнительное взаимодействие с субстратом и таким образом увеличивают константу связывания [17, 18].

Для функционирования сенсоров, работающих в режиме реального времени, необходимо обеспечить воспроизводимость аналитического сигнала при циклическом взаимодействии с субстратом. Однако при высокой реакционной способности молекулы-рецептора возрастает вероятность протекания специфических межмолекулярных взаимодействий, которые формируют фоновый сигнал и снижают чувствительность и динамический диапазон сенсора. В настоящей работе изучены спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики протонированной и депротонированной форм 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола (H_4Cor^+ , H_2Cor^- , H_3Cor соответственно) в диметилформамиде (ДМФА) при их образовании непосредственно из свободного основания (протонирование и депротонирование H_3Cor) и из формы-антипода (протонирование H_2Cor^- и депротонирование H_4Cor^+) путем добавления в раствор протонирующих и депротонирующих агентов. На основании анализа полученных результатов сделан вывод о формировании сложной сольватной оболочки и протекании в нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии протонированной и депротонированной форм специфических взаимодействий при их образовании из форм-антиподов.

Материалы и методы. В качестве объекта исследования выбран 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррол (H_3Cor), синтезированный по известной методике [19]. Растворы приготавливали в ДМФА, в качестве протонирующего агента использовали серную кислоту (H_2SO_4), в качестве депротонирующего агента 1,8-диазабисцикло-[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ). Все реактивы имели степень чистоты “х.ч.” и использовались без дополнительной очистки.

Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции зарегистрированы на спектрофлуориметре CM 2203 (“Солар”, Беларусь). Все измерения проведены в кварцевых кюветах 1×1 см производства фирмы Hellma, помещенных в термостатированное кюветное отделение спектрофлуориметра. Квантовый выход флуоресценции определяли относительным методом. В качестве эталонного соединения использовано свободное основание 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррол ($\Phi_{fl} = 0.142$ [20]). Концентрацию коррола в растворах $5 \cdot 10^{-6}$ М определяли спектрофотометрически с использованием известных коэффициентов экстинкции [19]. Протонированную H_4Cor^+ и депротонированную H_2Cor^- формы получали путем добавления в раствор протонирующего (20—40 мкл H_2SO_4) или депротонирующего (20—40 мкл ДБУ) агентов и контролировали их концентрацию по электронным спектрам поглощения, которые имеют характерный вид для каждой из исследуемых форм [20—23].

Результаты и их обсуждение. Формирование протонированной H_4Kor^+ и депротонированной H_2Kor^- форм в растворах происходит в результате смещения кислотно-основных равновесий при добавлении в раствор кислот или оснований (рис. 1). Поскольку свободные основания корролов существуют в растворах в виде двух NH -таутомеров [7], то схема на рис. 1 представляет собой единую схему таутомерных и кислотно-основных равновесий. Измеренные спектры поглощения свободного основания H_3Kor , протонированной H_4Kor^+ и депротонированной H_2Kor^- форм приведены на рис. 2. Сопоставление спектров поглощения форм, полученных при непосредственном протонировании (депротонировании) свободного основания коррола $H_3Kor \rightarrow H_4Kor^+$ ($H_3Kor \rightarrow H_2Kor^-$), со спектрами поглощения форм, которые получены путем последовательной трансформации формы-антипода $H_2Kor^- \rightarrow H_3Kor \rightarrow H_4Kor^+$ или $H_4Kor^+ \rightarrow H_3Kor \rightarrow H_2Kor^-$, показало их идентичность (рис. 1, табл. 1). Это свидетельствует об отсутствии различий в формировании сольватной оболочки молекул в основном синглетном S_0 -состоянии, несмотря на наличие в растворах форм, которые получены путем последовательной трансформации формы-антипода, либо молекул “протонной губки” ДБУ, либо серной кислоты (анионов кислотного остатка SO_4^{2-}).

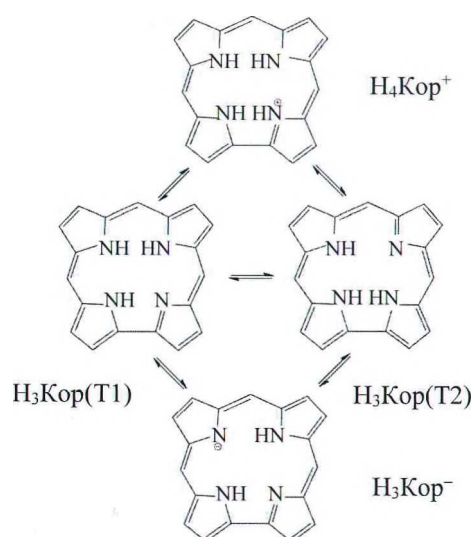


Рис. 1. Схема кислотно-основных равновесий в ядре макроцикла молекул корролов; периферические заместители не показаны

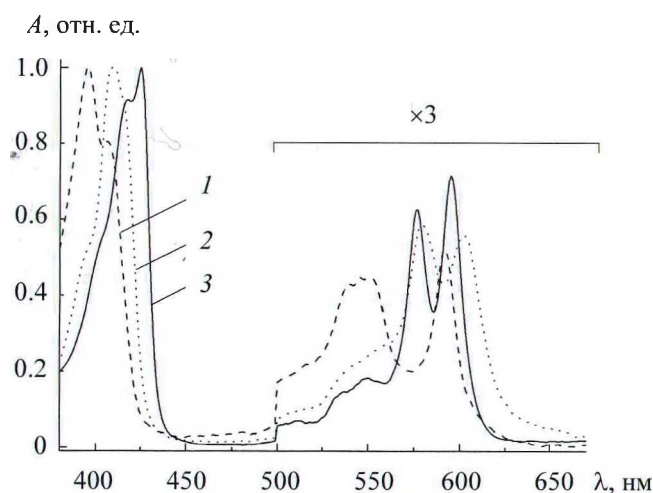


Рис. 2. Спектры поглощения свободного основания H_3Kor в ДМФА (1); протонированной формы H_4Kor^+ в ДМФА+ H_2SO_4 (2); депротонированной формы H_2Kor^- в ДМФА+ДБУ (3); спектры нормированы на максимум поглощения B -полосы таутомера T2; поглощение в области 500—690 нм умножено на 3

Т а б л и ц а 1. Спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики $H_3\text{Кор}$ и его протонированной $H_4\text{Кор}^+$ и депротонированной $H_2\text{Кор}^-$ форм (для $H_3\text{Кор}$ числитель и знаменатель содержат характеристики Т1/Т2 таутомеров)

Форма	Раствор	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$, нм		$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$, нм	$\Phi_{\text{фл}} \cdot 10^2$
		B_x/B_y	$Q_x(0,0)/Q_y(0,0)$		
$H_3\text{Кор}$	ДМФА	410/398	612/593	617/598	14.2
$H_2\text{Кор}^-$	ДМФА+ДБУ	425/417	595/577	604	32.0
$H_2\text{Кор}^-$	ДМФА+ H_2SO_4 +ДБУ	424/417	595/577	602	25.0
$H_4\text{Кор}^+$	ДМФА+ H_2SO_4	417 плечо/411	604/581	623	3.5
$H_4\text{Кор}^+$	ДМФА+ДБУ+ H_2SO_4	417 плечо/411	604/581	625	4.4

Отметим, что энергетические зазоры между двумя нижними синглетными состояниями $\Delta E(S_2-S_1)$ у протонированной и депротонированной форм оказались близки: 656 и 524 см^{-1} . Однако макроцикл депротонированной формы имеет плоское строение, в то время как протонированная форма характеризуется выраженными неплоскостными искажениями макроцикла седлообразного типа [21]. Слабые различия величин $\Delta E(S_2-S_1)$ можно объяснить тем, что возмущение молекулярных орбиталей, вызванное неплоскостными искажениями макроцикла в протонированной форме, значительно слабее, чем возмущение, обусловленное сокращением макроцикла корролов. Макроцикл свободного основания $H_3\text{Кор}$ содержит в ядре три протона и имеет неплоскостные искажения волнообразного типа, причем каждый из пиррольных фрагментов характеризуется индивидуальным углом наклона относительно средней плоскости макроцикла $7C$, а также индивидуальной величиной пирамидализации атомов азота пиррольных колец [7, 24]. Энергетический зазор $\Delta E(S_2-S_1)$ для длинноволнового и коротковолнового NH-таутомеров свободного основания $H_3\text{Кор}$, замещенного алкильными группами по C_b -атомам, составляет 1755 и 1829 см^{-1} . Монопротонированные формы порфина и C_b -алкилированных порфиринов, макроцикл которых также содержит три протона, имеют зазор $\Delta E(S_2-S_1)$ от 800 до 1050 см^{-1} [25]. Поэтому строение макроциклов протонированной и депротонированной форм коррола следует считать более "упорядоченным" как по сравнению с макроциклами NH-таутомеров свободного основания коррола, так и по сравнению с макроциклом монопротонированных форм порфиринов.

На рис. 3 приведены спектры флуоресценции протонированной и депротонированной форм, полученных при непосредственном депротонировании (протонировании) свободного основания коррола $H_3\text{Кор} \rightarrow H_2\text{Кор}^-$ ($H_3\text{Кор} \rightarrow H_4\text{Кор}^+$) (спектры 1 и 3), и спектры флуоресценции этих форм, полученные при последовательной трансформации формы-антипода $H_4\text{Кор}^+ \rightarrow H_3\text{Кор} \rightarrow H_2\text{Кор}^-$ (спектр 2) или $H_2\text{Кор}^- \rightarrow H_3\text{Кор} \rightarrow H_4\text{Кор}^+$ (спектр 4). Очевидно, что для каждой пары спектров наблюдаются небольшие,

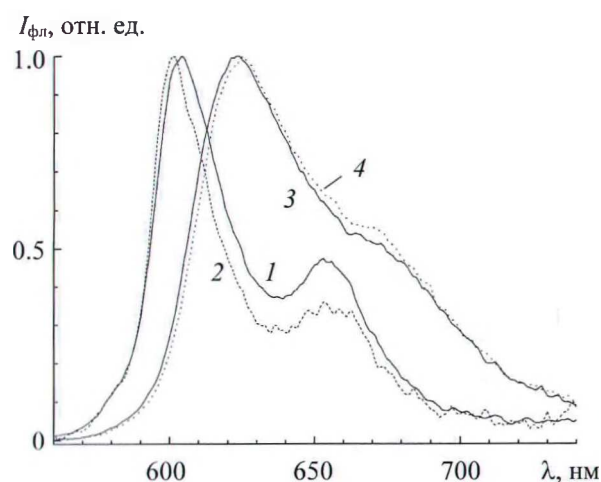


Рис. 3. Спектры флуоресценции депротонированной формы $H_2\text{Кор}^-$ в растворах ДМФА+ДБУ (1) и ДМФА+ H_2SO_4 +ДБУ (2); протонированной формы $H_4\text{Кор}^+$ в растворах ДМФА+ H_2SO_4 (3) и ДМФА+ДБУ+ H_2SO_4 (4); $\lambda_{\text{возб}} = 510$ нм

но достоверные различия в положении максимума $Q_x(0,0)$ -полосы и форме спектрального контура флуоресценции. Так, при непосредственном депротонировании свободного основания H_3Cor длина волны максимума $Q_x(0,0)$ -полосы 604 нм, а при последовательной трансформации формы-антипода $H_4Cor^+ \rightarrow H_3Cor \rightarrow H_2Cor^-$ максимум испытывает коротковолновый сдвиг 604 \rightarrow 602 нм. При этом ширина $Q_x(0,0)$ -полосы на полувысоте (FWHM) во втором случае меньше на 140 см^{-1} (на 17%). Отметим, что сужение происходит за счет уменьшения интенсивности флуоресценции на длинноволновом склоне $Q_x(0,0)$ -полосы. При образовании протонированной формы H_4Cor^+ непосредственно из свободного основания максимум $Q_x(0,0)$ -полосы находится при 623 нм, а при последовательной трансформации формы-антипода $H_2Cor^- \rightarrow H_3Cor \rightarrow H_4Cor^+$ он смещается батохромно 623 \rightarrow 625 нм. При этом форма контура флуоресценции изменяется очень слабо.

Количество кислоты либо основания, использованное на стадии формирования формы-антипода, очень мало (0.007 от общего объема раствора), чтобы изменить объемные характеристики раствора, по сравнению с таковыми для раствора при непосредственном протонировании (депротонировании). Поэтому сольватохромные сдвиги как причину наблюдаемых спектральных изменений необходимо исключить. В пользу такого заключения свидетельствует отмеченная выше неизменность положения полос в спектрах поглощения (табл. 1). Очевидно, что в нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии имеют место специфические межмолекулярные взаимодействия форм, образованных при последовательной трансформации формы-антипода.

С целью выяснения механизмов данных взаимодействий определены квантовые выходы флуоресценции $\Phi_{фл}$ депротонированной и протонированной форм (табл. 1). Результаты измерений указывают на значительные различия в дезактивации энергии электронного возбуждения для форм, полученных двумя способами. Так, квантовый выход флуоресценции $\Phi_{фл}$ депротонированной формы, полученной непосредственным депротонированием $H_3Cor \rightarrow H_2Cor^-$, составляет 0.32. Увеличение квантового выхода флуоресценции депротонированной формы по сравнению со свободным основанием ($\Phi_{фл} = 0.142$) обусловлено планаризацией макроцикла и, как следствие, уменьшением вероятности безызлучательной внутренней конверсии [26]. Однако, когда депротонированная форма формируется из протонированной формы при последовательном депротонировании $H_4Cor^+ \rightarrow H_3Cor \rightarrow H_2Cor^-$, то квантовый выход флуоресценции $\Phi_{фл}$ уменьшается до 0.25. Наличие минорного количества свободного основания в растворе исключается, поскольку в дополнительных экспериментах при увеличении концентрации ДБУ ни форма спектра, ни квантовый выход флуоресценции не изменились. Можно предположить, что анионы кислоты остаются в составе сольватной оболочки депротонированной формы, в возбужденном состоянии происходит перестройка сольватной оболочки, приводящая к небольшому спектральному сдвигу и тушению флуоресценции.

Квантовый выход флуоресценции $\Phi_{фл}$ протонированной формы, полученной непосредственным протонированием $H_3Cor \rightarrow H_4Cor^+$, составляет 0.035, а при последовательном протонировании $H_2Cor^- \rightarrow H_3Cor \rightarrow H_4Cor^+$ возрастает до 0.044. Уменьшение квантового выхода флуоресценции протонированной формы H_4Cor^+ в целом относительно свободного основания H_3Cor обусловлено усилением процессов безызлучательной дезактивации в макроцикле со значительными неплоскостными искажениями макроцикла, причем важны как степень искажения макроцикла в целом, так и значительная пирамидализация атомов азота пиррольных колец, поскольку она является существенным фактором усиления безызлучательной дезактивации нижнего возбужденного синглетного S_1 -состояния [25]. Нами установлено, что возрастание квантового выхода флуоресценции формы, полученной при последовательном протонировании $H_2Cor^- \rightarrow H_3Cor \rightarrow H_4Cor^+$, не может быть связано с наличием минорного количества свободного основания, поскольку увеличение концентрации протонирующего агента не оказывает влияния ни на форму спектра флуоресценции, ни на величину $\Phi_{фл}$. Поэтому, как и в предыдущем случае, логично приписать изменения специфическим межмолекулярным взаимодействиям в сольватной оболочке молекулы. Молекулы ДБУ, действующие как "протонные губки", могут формировать водородные связи с пиррольными протонами. Известно, что NH-колебания вносят существенный вклад в формирование канала внутренней конверсии в тетрапиррольных молекулах [27, 28]. Поэтому вовлечение пиррольных протонов в формирование межмолекулярных водородных связей с молекулами ДБУ в сольватной оболочке может изменить их вклад в процессы безызлучательной дезактивации нижнего возбужденного синглетного S_1 -состояния. Для проверки предложенных механизмов различия квантовых выходов флуоресценции протонированной и депротонированной форм коррола, полученных непосредственно из свободного основания либо из

формы-антипода, проводятся дополнительные эксперименты, результаты которых будут представлены в отдельной работе.

Таким образом, величина квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ протонированной и депротонированной форм содержит в себе информацию не только о каналах и скоростях внутримолекулярных процессов дезактивации энергии электронного возбуждения, но и о том, в какой форме молекулы находились до того, как данная форма образовалась. Это эффект памяти, который реализуется посредством формирования различной сольватной оболочки, включающей в себя дополнительные молекулы. Следовательно, квантовому выходу флуоресценции следует приписать свойство гистерезиса. Действительно, непосредственное формирование протонированной либо депротонированной форм из свободного основания и их формирование в результате последовательной трансформации формы-антипода $\text{H}_2\text{Kop}^- \rightarrow \text{H}_3\text{Kop} \rightarrow \text{H}_4\text{Kop}^+$ или $\text{H}_4\text{Kop}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{Kop} \rightarrow \text{H}_2\text{Kop}^-$ приводят к разным значениям $\Phi_{\text{фл}}$ (рис. 4). Если рассмотреть циклические взаимные переходы протонированной и депротонированной форм коррола, то свойство гистерезиса приводит к неоднозначности величины квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$. “Стереть запись” в молекулярной памяти можно либо бесконечным разбавлением раствора, либо пересольватацией другим растворителем.

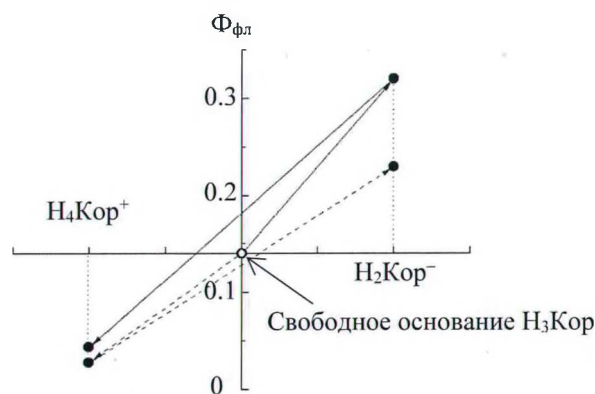


Рис. 4. Схема гистерезиса квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ в кислотно-основных равновесиях исследуемого коррола

Заключение. Исследованы спектрально-люминесцентные и фотофизические характеристики протонированной и депротонированной форм 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола в диметилформамиде при их образовании двумя способами: 1) непосредственно протонированием или депротонированием свободного основания H_3Kop , 2) путем трансформации формы-антипода в последовательных равновесиях $\text{H}_2\text{Kop}^- \rightarrow \text{H}_3\text{Kop} \rightarrow \text{H}_4\text{Kop}^+$ или $\text{H}_4\text{Kop}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{Kop} \rightarrow \text{H}_2\text{Kop}^-$. Показано, что спектры поглощения в основном состоянии каждой из двух форм не зависят от способа получения формы, что свидетельствует об отсутствии различий в формировании сольватной оболочки молекул в основном синглетном S_0 -состоянии. В то же время в нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии обнаружены отличия в спектрах флуоресценции и величине квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ для форм, полученных различными способами. На основании анализа измеренных спектров и квантовых выходов флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ сделан вывод о формировании сложной сольватной оболочки протонированной и депротонированной форм при их образовании из форм-антиподов, что приводит к протеканию в нижнем возбужденном синглетном S_1 -состоянии специфических межмолекулярных взаимодействий, результатом которых является тушение флуоресценции депротонированной формы и разгорание флуоресценции депротонированной формы. Предложено описать совокупность полученных результатов как гистерезис флуоресценции протонированных и депротонированных форм корролов.

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)) и гранта Президента Республики Беларусь в сфере науки на 2023 г. (Н. Н. Круку).

- [1] 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
- [2] 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
- [3] W. J. D. Beenken, M. Presselt, T. H. Ngo, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk. *J. Phys. Chem. A*, **118** (2014) 862—871
- [4] M. Roucan, M. Keilmann, S. J. Connon, S. S. R. Bernhard, M. O. Senge. *Chem. Commun.*, **54** (2018) 26—29
- [5] M. Keilmann, M. O. Senge. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58** (2019) 418—441
- [6] K. Norvaiša, K. J. Flanagan, D. Gibbons, M. O. Senge. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58** (2019) 16553—16557
- [7] K. Norvaiša, M. O. Senge. *Chem. Proc.*, **5** (2021) 32—39
- [8] J. Takeda, M. Sato. *Chem. Lett.*, **11** (1995) 971—972
- [9] Н. Н. Крук. *Журн. прикл. спект.*, **89** (2022) 455—462 [M. M. Kruk. *J. Appl. Spectr.*, **89** (2022) 624—630]
- [10] А. Е. Лихонина, М. Б. Березин, М. А. Крестьянинов, Д. Б. Березин. *Изв. вузов, Сер. Химия и хим. технология*, **64** (2021) 29—39
- [11] Yu. B. Ivanova, S. G. Pukhovskaya, N. Zh. Mamardashvili, O. I. Koifman, M. M. Kruk. *J. Mol. Liquids*, **275** (2019) 491—498
- [12] Н. Н. Крук, С. Г. Пуховская, Ю. Б. Иванова, О. И. Койфман. *Изв. АН. Сер. хим.*, **69** (2020) 1072—1075 [M. M. Kruk, S. G. Pukhovskaya, Yu. B. Ivanova, O. I. Koifman. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **69** (2020) 1072—1075]
- [13] Н. Н. Крук. *Тр. БГТУ. Сер. 3. Физ.-мат. науки и информ.*, **272** (2023) 1—6
- [14] G. I. Vargas-Zuniga, J. L. Sessler. *Coord. Chem. Rev.*, **345** (2017) 281—286
- [15] Н. Н. Крук, А. С. Старухин, Н. Ж. Мамардашвили, В. Б. Шейнин, Ю. Б. Иванова. *Журн. прикл. спект.*, **74** (2007) 750—755 [M. M. Kruk, A. S. Starukhin, N. Zh. Mamardashvili, V. B. Sheinin, Yu. B. Ivanova. *J. Appl. Spectr.*, **74** (2007) 831—837]
- [16] M. M. Kruk, Yu. B. Ivanova, V. B. Sheinin, A. S. Starukhin, N. Zh. Mamardashvili, O. I. Koifman. *Macroheterocycles*, **1** (2008) 50—58
- [17] M. M. Kruk, A. S. Starukhin, N. Zh. Mamardashvili, G. M. Mamardashvili, Y. B. Ivanova, O. V. Maltseva. *J. Porph. Phthal.*, **13** (2009) 1148—1158
- [18] Ю. Б. Иванова, Н. Н. Крук, А. С. Старухин, Н. Ж. Мамардашвили. *Рос. хим. журн., ЖРХО им. Д. И. Менделеева*, **LIII** (2009) 47—55
- [19] D. V. Petrova, A. S. Semeikin, N. M. Berezina, M. V. Berezin, M. I. Bazanov. *Macroheterocycles*, **12** (2019) 119—128
- [20] Ю. Х. Ажиб, Д. В. Кленитский, И. В. Вершиловская, Д. В. Петрова, А. С. Семейкин, В. Маес, Л. Л. Гладков, Н. Н. Крук. *Журн. прикл. спект.*, **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]
- [21] L. L. Gladkov, D. V. Klenitsky, M. M. Kruk. *Organics*, **4** (2023) 490—502
- [22] А. Ю. Шакель, А. М. Сохибова, Д. В. Петрова, А. С. Семейкин, Н. Н. Крук. *Тр. БГТУ. Сер. 3. Физ.-мат. науки и информ.*, **260** (2022) 36—42
- [23] Д. Б. Березин, Д. Р. Каримов, А. В. Кустов. *Корролы и их производные: синтез, свойства, перспективы практического применения*, Москва, ЛЕНАНД (2018)
- [24] M. M. Kruk, D. V. Klenitsky, W. Maes. *Macroheterocycles*, **12** (2019) 58—67
- [25] M. M. Kruk, A. S. Starukhin, W. Maes. *Macroheterocycles*, **4** (2011) 69—79
- [26] В. Н. Кнюкшто, Л. Л. Гладков, В. Маес, Н. Н. Крук. *Журн. прикл. спект.*, **90** (2023) 385—393 [V. N. Knyukshto, L. L. Gladkov, W. Maes, M. M. Kruk. *J. Appl. Spectr.*, **90** (2023) 507—514]
- [27] А. П. Лосев, Е. И. Сагун, И. Н. Ничипорович. *Хим. физика*, **6** (1987) 907—914
- [28] Е. И. Сагун. *Хим. физика*, **9** (1990) 764—777