

Thermochromism of corrole solutions in ethanol

Peer-reviewed author version

Ajeeb, YH; Minchenya, AA; Klimovich, PG; MAES, Wouter & Kruk, MM (2019)

Thermochromism of corrole solutions in ethanol. In: JOURNAL OF APPLIED SPECTROSCOPY, 86 (5) , p. 788 -794.

DOI: 10.1007/s10812-019-00894-2

Handle: <http://hdl.handle.net/1942/30352>

ТЕРМОХРОМИЗМ РАСТВОРОВ КОРРОЛОВ В ЭТАНОЛЕ

Ю. Х. Аджиб,^{1,2} А. А. Минченя,² П. Г. Климович,² В. Маес,³ Н. Н. Крук^{2*}

УДК 535.34+543.421/.422

¹ Университет искусства, наук и технологий Ливана,

14-695 Бейрут, Ливан; e-mail: youssef.ajeeb@aul.edu.lb

² УО «Белорусский государственный технологический университет»

220006, Минск, ул. Свердлова, 13а, Беларусь; e-mail: m.kruk@belstu.by;

krukmikalai@yahoo.com

³ Институт исследования материалов, Университет Хассельта

В-3590, Дипенбек, ул. Агора, 1, Бельгия; e-mail: wouter.maes@uhasselt.be

(Поступила мая 2019)

Исследована температурная зависимость электронных спектров поглощения растворов семейства 5,10,15-триарилкорролов в этаноле в интервале температур 288 – 328 К. Обнаружено, что в этаноле молекулы корролов находятся в виде смеси свободного основания и депротонированной формы, соотношение которых определяется донорно-акцепторными свойствами периферических заместителей. Установлено, что рост температуры приводит к депротонированию молекул свободных оснований корролов. Процесс депротонирования подчиняется уравнению Вант Гоффа с энергией активации $E_a=2,0$ ккал/моль, которая в пределах ошибки измерений оказалась одинаковой для всех исследованных соединений. Предложено, что температура влияет на процесс депротонирования опосредованно, определяя величину диэлектрической проницаемости этанола. Снижение диэлектрической проницаемости с ростом температуры смещает кислотно-основное равновесие в сторону образования депротонированной формы.

Ключевые слова: свободное основание коррола, кислотно-основные равновесия, энергия активации, термохромизм

THERMOCHROMISM OF CORROLES SOLUTIONS IN ETHANOL

Y. H. Ajeeb,^{1,2} A. A. Minchenya,² P. G. Klimovich,² W. Maes,³ M. M. Kruk^{2*}

UDC 535.34+543.421/.422

¹ *Art, Sciences & Technology University in Lebanon,*

PO Box 14-695, Beirut, Lebanon; e-mail: youssef.ajeab@aul.edu.lb

² *Belarusian State Technological University,*

220006, Minsk, Sverdlov Str., 13a, Belarus; e-mail: m.kruk@belstu.by;

krukmiikalai@yahoo.com

³ *Institute for Materials Research (IMO-IMOMEC), Hasselt University,*

B-3590, Diepenbeek, Agoralaan 1, Belgium; e-mail: wouter.maes@uhasselt.be

(Received May 2019)

The temperature dependence of the electronic absorption spectra of the 5,10,15-triarylcrorole family solutions in ethanol has been studied in the temperature range 288 – 328 K. Corrole molecules in ethanol was found to be as a mixture of the free base and deprotonated forms, with their proportion is determined by donating-accepting properties of peripheral substituents. It was established that temperature rise leads to the deprotonation of the free base molecules. Deprotonation process is governed by Van't Hoff equation with activation $E_a=2,0$ kcal/mole, which was found to be the same for all the studied compounds within the experimental error. It was suggested that temperature influences deprotonation indirectly, by adjusting the dielectric constant of ethanol. Decrease in the dielectric constant with temperature rise shifts the acid-base equilibrium to the formation of the deprotonated form.

Key words: *free base corrole, acid-base equilibria, activation energy, thermochromism*

Введение. Молекулы корролов формируют группу сокращенных тетрапиррольных макроциклических соединений, поскольку соединяющие пиррольные кольца мостики содержат на один атом углерода меньше, и, соответственно, два соседних пиррольных (пирролениновых) кольца, соединяются между собой C_a-C_a связью. Сокращение макроцикла в корролах приводит к тому, что свободные основания корролов, в отличие от свободных оснований порфиринов, содержащих два пиррольных и два пирролениновых кольца, содержит три пиррольных и одно пирролениновое кольцо. Взаимодействие трех протонов в ядре сокращенного тетрапиррольного макроцикла корролов приводит к нарушению его планарности, так как сумма Ван-дер-Ваальсовских радиусов протонов превышает диаметр ядра [1]. Протоны не могут разместиться в плоскости ядра, что влечет за собой альтернированное (вверх-вниз-вверх) отклонение пиррольных колец от средней плоскости макроцикла (по существу, отклонение представляет собой поворот пиррольного кольца относительно оси, проходящей через C_a атомы углерода пиррольного кольца, и пирамидализацию пиррольных атомов азота, в результате чего они приобретают частичную sp^3 -гибридизацию [2-3]. Следует отметить, что уменьшение расстояния между двумя соседними пиррольными и пирролениновыми кольцами в сокращенном макроцикле корролов благоприятствует формированию внутримолекулярной водородной связи, которая, в свою очередь, способствует планаризации тетрапиррольного макроцикла. В результате воздействия данных факторов, даже при отсутствии стерических взаимодействий периферических заместителей, формируется непланарная конформация тетрапиррольного макроцикла корролов волнообразного типа [2-4].

Известно, что формирование неплоских конформеров тетрапиррольных макроциклов приводит к существенным изменениям их кислотных и основных свойств в результате того, что пиррольные протоны и атомы азота пирролениновых колец экспонированы в растворитель и доступны для межмолекулярных взаимодействий, как с молекулами растворителя, так и с другими молекулами, находящимися в растворе [5-7]. Экранирующий эффект макроцикла при расположении протонов в плоскости макроциклического ядра уменьшает как основность, так и кислотность молекулы, а для неплоских конформеров отмечено усиление как кислотных, так и основных свойств [7]. Кисотно-основные равновесия коррольных макроциклов имеют особенность, заключающуюся в том, что молекулы свободных оснований корролов в растворах находятся в виде двух NH-таутомеров (рис.1). Кроме этого, асимметричный характер неплоскостных

искажений и различный наклон пиррольных (пирролениновых) колец относительно средней плоскости макроцикла 7C, создает предпосылки для различия в величинах pK_a всех пиррольных фрагментов макроцикла [8]. Поэтому межмолекулярное взаимодействие при сольватации молекулами одного и того же растворителя будет существенно зависеть от того, какова структура данного NH-таутомера, поскольку любая молекула растворителя обладает как основными, так и кислотными свойствами.

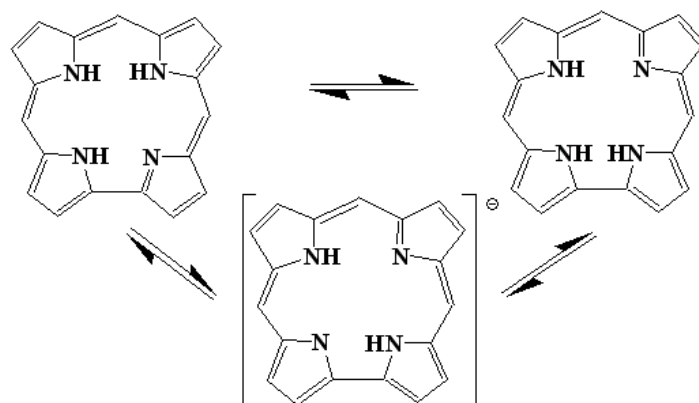


Рис. 1. Схема кислотно-основных равновесий между двумя таутомерами свободного основания коррола его депротонированной формой в растворах.

Ранее нами было показано, что кислотно-основное равновесие между свободным основанием и депротонированной формой коррола в ядре тетрапиррольного макроцикла легко смещается при варьировании растворителя [8]. Попытки установить однопараметрическую корреляцию между смещением кислотно-основного равновесия в ядре макроцикла и какой-либо из эмпирических величин, характеризующих основность либо полярность растворителя, не привели к успеху. Для объяснения наблюдаемых кислотно-основных превращений в различных растворителях нами была предложена двухпараметрическая модель кислотно-основных равновесий в различных растворителях [9,10]. В основу модели положена многоцентровость межмолекулярных взаимодействий в ядре тетрапиррольного макроцикла при сольватации молекул свободных оснований корролов в растворах. Поскольку молекула свободного основания коррола состоит из трех пиррольных колец ($-NH-$ центры) и одного пирроленинового кольца ($-N=$ центры), то в ядре макроцикла одновременно может происходить депротонирование и протонирование, а весовые коэффициенты в двухпараметрической зависимости растворителя должны относиться как 3:1, так как сольватация макроцикла коррола молекулами данного растворителя должна стабилизировать это состояние. В качестве параметров выбраны α -кислотность и β -

основность, предложенные Тафтом и Камлетом [11,12]: α -кислотность описывает способность растворителя донировать растворенной молекуле протон для образования межмолекулярной водородной связи, а β -основность отражает способность растворителя акцептировать протон, донируемый растворенной молекулой, для формирования межмолекулярной водородной связи.

Предложено [9,10], что при значениях функции $0,75\alpha + 0,25\beta$ более 0,25 происходит протонирование ядра макроцикла коррола благодаря прогрессивному увеличению концентрации протонов. В настоящей работе исследованы кислотно-основные равновесия в ядре макроцикла трех королюков с различной основностью. Выполнены измерения спектров поглощения в бинарных растворах MeCN-EtOH и исследована температурная зависимость спектров поглощения в этаноле. Обнаружено существенное изменение спектров поглощения с ростом температуры, которое обусловлено депротонированием свободных оснований королюков. Определена энергия активации депротонирования макроцикла и обсуждены механизмы влияния температуры на кислотно-основное равновесие в ядре макроцикла королюков.

Материалы и методы. В качестве объектов исследования выбраны свободные основания 5,10-мезитил-15-(2,6-дихлоропиримидинил)-королюка **1**, 5,10-(2,6-дихлоропиримидинил)-15-фенил-королюка **2** и 5,10,15-(2,6-дихлоро-4-сульфометил-пиримидинил)-королюка **3**, синтезированные по методике описанной в [13]. Молекулярная структура исследованных соединений приведена на рис. 2.

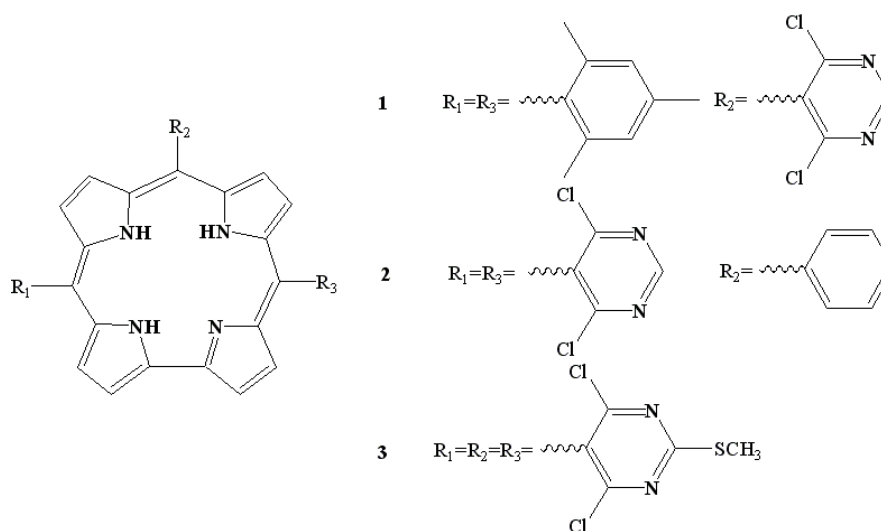


Рис. 2. Молекулярная структура исследованных соединений: **1** – 5,10-мезитил-15-(2,6-дихлоропиримидинил)-королюк; **2** – 5,10-(2,6-дихлоропиримидинил)-15-фенил-королюк; **3** – 5,10,15-(2,6-дихлоро-4-сульфометил-пиримидинил)-королюк.

Электронные спектры поглощения растворов исследуемого соединения в EtOH и в бинарных растворителях MeCN-EtOH регистрировали на спектрофлуорометре СМ 2203 (ЗАО «Солар», Беларусь). Концентрация корролов в растворах составляла не более $1 \cdot 10^{-5}$ М и определялась спектрофотометрически с использованием известных величин коэффициентов экстинкции [13]. Эксперименты выполнены в стандартных кварцевых кюветах 1×1 см, которые помещались в термостатированное кюветное отделение спектрофлуорометра.

Результаты и их обсуждение. Ранее нами было показано [14], что разница в высоте энергетического барьера для $T1 \rightarrow T2$ и $T2 \rightarrow T1$ таутомеризации в основном электронном состоянии свободного основания коррола **1** намного меньше величины kT , поэтому при комнатных температурах смещение таутомерного равновесия в сторону образования одного из них оказалось невозможным. Вопрос о том, является ли равенство энергий основного состояния двух NH-таутомеров свободных оснований корролов их общим неотъемлемым свойством, либо это равенство наблюдается в частном случае коррола **1**, представляет значительный интерес. С целью его решения нами измерена температурная зависимость электронных спектров поглощения в этаноле в интервале температур 288 – 328 К трех 5,10,15-триарилкорролов, у которых последовательно изменяется архитектура периферического замещения (рис.3). Анализ представленных на рис.3 спектров поглощения позволяет сделать вывод о том, что рост температуры обуславливает определенные структурные изменения всех трех растворенных соединений, при этом необходимо отметить, что величина термохромных спектральных изменений заметно увеличивается в ряду **1**→**2**→**3**. Наблюдаемые спектральные изменения полностью обратимы, т.е. при охлаждении нагретых растворов до исходной температуры спектры поглощения приобретают первоначальный вид. Для всех трех исследованных соединений в спектрах поглощения наблюдаются изобестические точки, указывающие на то, что в растворах происходят взаимные превращения двух форм, т.е. концентрация одной формы увеличивается за счет уменьшения концентрации другой.

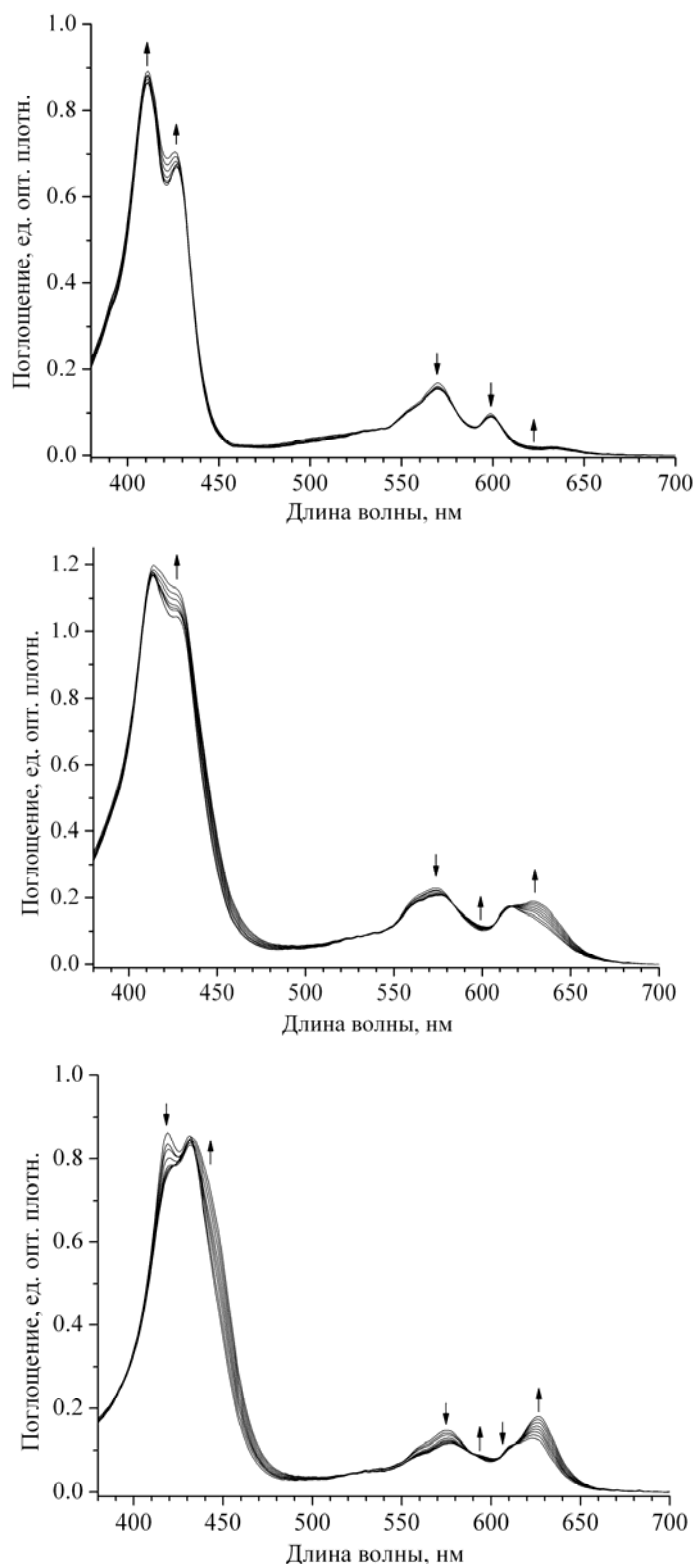


Рис. 3. Электронные спектры поглощения растворов исследованных соединений в EtOH в диапазоне температур 288 - 328 К: а) 1; б) 2; в) 3. Стрелки указывают направление спектральных изменений, обусловленные ростом концентрации депротонированной формы коррола при увеличении температуры. Спектры поглощения скорректированы с учетом термического расширения растворителя.

Как отмечено выше, наибольшие изменения в спектрах поглощения при изменении температуры обнаружены для коррола **3**. Следует отметить, что характерные изменения в спектрах наблюдаются в области длинноволновых электронных переходов. У корролов **2** и **3** наблюдается значительное поглощение в спектральной области между длинноволновыми полосами поглощения T1 и T2 таутомеров, которое увеличивается с ростом температуры. В этой области расположена длинноволновая полоса поглощения депротонированной формы, характеризующаяся увеличенным коэффициентом экстинкции по сравнению с величинами, измеренными для полос поглощения длинноволновых переходов T1 и T2 таутомеров свободного основания. В области полосы Core при увеличении температуры наблюдается формирование батохромо смещенной полосы поглощения. Совокупность данных спектральных проявлений была интерпретирована нами ранее как увеличение концентрации депротонированной формы корролов [8]. Значительное поглощение коррола **3** и коррола **2** в области 620-640 нм наблюдается во всем исследованном температурном диапазоне, а у коррола **1** в области 610-630 поглощение мало. Это указывает на то, что растворы корролов **2** и **3** в этаноле содержат значительную концентрацию депротонированной формы, в то время как в растворе коррола **1** концентрация депротонированной формы очень мала. Для последнего соединения наибольшие спектральные изменения наблюдаются в области полосы Core, которые были интерпретированы нами как слабые изменения относительной концентрации двух таутомеров свободного основания [14]. Минорный вклад в изменения поглощения, обусловленный увеличением концентрации депротонированной формы в этой области обнаружить сложно, а на длине волны 622 нм, соответствующей максимуму полосы поглощения депротонированной формы, увеличение ее концентрации регистрируется достоверно благодаря очень слабому вкладу поглощения полос свободного основания. Таким образом, термохромизм всех исследованных растворов обусловлен тем, что при увеличении температуры растворов корролов **1-3** в этаноле происходит смещение кислотно-основного равновесия между свободным основанием корролов и депротонированной формой в сторону образования депротонированной формы.

Обращает на себя внимание существенное различие в состоянии растворов исследованных корролов в этаноле. Так, при 295 К 95% молекул коррола **1** находятся в форме свободного основания, а для корролов **2** и **3** в этаноле наблюдается соответственно около 30 и 50 % молекул в депротонированной форме. Это можно

объяснить уменьшением основности (увеличением кислотности) при переходе от коррола **1** к корролам **2** и **3**. Для тетрапиррольных соединений показано, что величина основности pK_{a3} обратно пропорциональна взвешенной сумме резонансной σ_R и индуктивной σ_I констант Гаммета периферических заместителей [15,16]. Точный расчет суммы констант Гаммета для исследуемых молекул выполнить не представляется возможным из-за отсутствия значений констант Гаммета для пиримидинильных групп. Однако можно оценить тенденцию изменения величины константы pK_{a3} , учитывая последовательное увеличение числа *ortho*-Cl групп в ряду **1**→**2**→**3**. Анионы Cl характеризуются большим положительным значением индуктивной константы $\sigma_I = 0,47$, в то время как для метильных групп величина $\sigma_I = -0,07$. Поскольку резонансные константы Гаммета σ_R у обеих групп невелики [17], то именно *ortho*-Cl группы будут определять тенденцию уменьшения основности в ряду **1**>**2**>**3**. Уменьшение основности приводит к тому, что в EtOH происходит протонирование только части молекул.

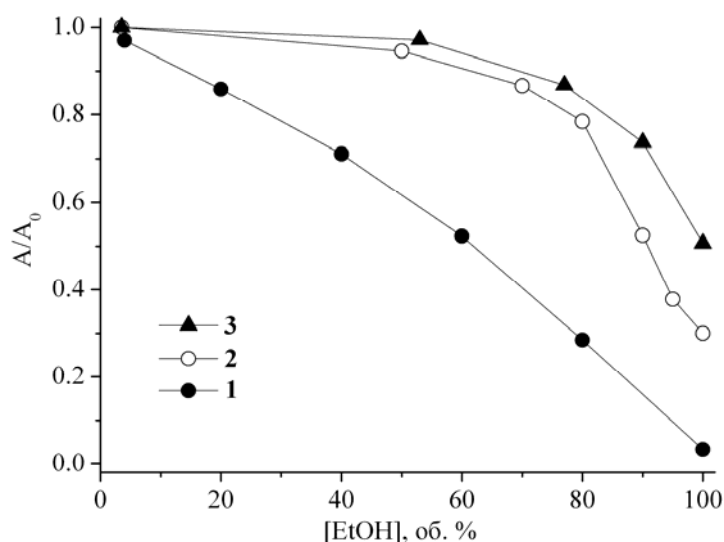


Рис. 4. Зависимость относительной концентрации депротонированной формы корролов **1** - **3** от объемной доли этанола в бинарном растворителе MeCN-EtOH при 295 К.

Чтобы проследить формирование свободных оснований корролов **1-3** нами измерены их спектры поглощения в бинарных растворителях MeCN-EtOH (не показаны). Анализ измеренных спектров поглощения корролов **1-3** в бинарных растворителях MeCN-EtOH показал, что для всех соединений наблюдается постепенный переход от депротонированной формы к свободному основанию при увеличении объемной доли EtOH в растворе (рис. 4). Данное наблюдение находится в согласии с предложенной ранее двухпараметрической моделью кислотно-основных

равновесий в органических растворителях. В случае коррола **1** при переходе от ацетонитрила к этанолу практически все молекулы протонируются с образованием свободного основания, т.е. наблюдается переход от депротонированной формы в MeCN к свободному основанию в EtOH. А в случае корролов **2** и **3** кривая спектрофотометрического кислотно-основного титрования в этаноле «обрывается», и для полного перевода молекул из депротонированной формы (соответственно около 30 и 50 % для корролов **2** и **3**) в форму свободного основания нужна дополнительная добавка кислоты.

Между тремя исследованными соединениями наблюдаются еще одно различие, которое заключается в том, что скорость протонирования с увеличением объемной доли этанола в бинарном растворе MeCN-EtOH у них различается. В точке перегиба кривой титрования (при равных концентрациях свободного основания и депротонированной формы) скорость протонирования $\frac{dn}{d[\text{EtOH}]}$ равна 0,011, 0,028 и 0,025 (об.%)⁻¹ соответственно для корролов **1**, **2** и **3**. Низкая скорость протонирования 0,011 у коррола **1** указывает на малую роль эффектов кооперативности, т.е. константы основности pK_{a3} отдельных пиррольных колец должны заметно отличаться друг от друга. Напротив, бóльшая в 2,5 раза скорость протонирования корролов **2** и **3** указывает на то, что им свойственна более высокая кооперативность в связывании протонов, так что по достижении необходимой концентрации протонов в растворе протонирование молекул проходит лавинообразно. Это возможно при близких значениях констант pK_{a3} отдельных пиррольных колец.

Для определения термодинамических характеристик процесса депротонирования выполнен анализ температурной зависимости для корролов **1-3** с помощью уравнения Вант Гоффа (рис. 5). В качестве анализируемой величины использована относительная концентрация депротонированной формы A/A_0 , определяемая как отношение величины поглощения в максимуме длинноволновой полосы депротонированной формы для растворов в этаноле к величине соответствующего поглощения этого же коррола в ацетонитриле, когда все молекулы находятся в депротонированной форме. Полученная зависимость имеет линейный характер, что указывает на активационный характер контроля реакции депротонирования. Величина энергии активации E_a в пределах ошибки измерения оказалась одинаковой и равной 2,0 ккал/моль (~650-700 см⁻¹). Эта величина существенно меньше величины энергии активации NH-таутомеризации в

возбужденном синглетном S_1 -состоянии (4,6 ккал/моль [18]), что исключает механизм депротонирования с участием возбужденных состояний.

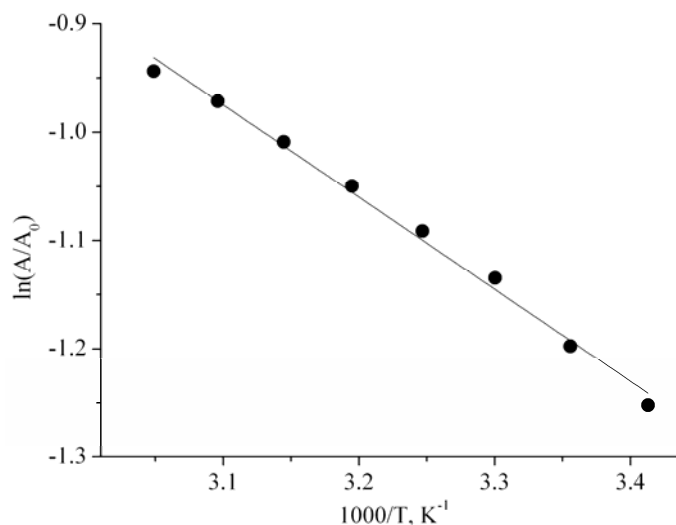


Рис. 5. График Вант Гоффа для относительной концентрации депротонированной формы коррола **2** в диапазоне температур 288 - 328 К.

Мы полагаем, что депротонирование макроцикла свободных оснований корролов связано с процессами специфической сольватации ядра тетрапиррольного макроцикла, причем температура раствора влияет на депротонирование опосредованно, через температурную зависимость диэлектрической проницаемости растворителя. Диэлектрическая проницаемость, как известно, соотносится с числом молекул растворителя в первой координационной сфере и, соответственно, со стехиометрией сольватации [19]. Согласно модели Борна свободная энергия сольватации ΔG_s в явном виде зависит от диэлектрической проницаемости сольватирующего растворителя [20]:

$$\Delta G_s = -\frac{N_A z_i^2 e_0^2}{8\pi \epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \quad (1)$$

где $z_i^2 e_0^2$ и r_i – заряд и радиус иона, N_A – число Авогадро, ϵ_0 – электрическая постоянная. Диэлектрическая проницаемость этанола уменьшается с ростом температуры в исследуемом температурном диапазоне практически по линейному закону [21]. Относительная концентрация депротонированной формы корролов **1 - 3** как функция диэлектрической проницаемости EtOH показана на рис.6. Очевидно, что наблюдаемые спектральные изменения, обусловленные депротонированием молекул корролов **1-3**, хорошо описываются линейной функцией диэлектрической проницаемости ϵ . Изменения свободной энергии сольватации ΔG_s в исследованном температурном диапазоне очень малы, но, тем не менее, правильно отражают характер

протекающих процессов в растворе. Усиление сольватации ядра тетрапиррольного макроцикла при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя стабилизирует свободное основание корролов, что согласуется с уменьшением (ростом по абсолютной величине) величины свободной энергии сольватации ΔG_S . И, напротив, увеличение (уменьшение по абсолютной величине) свободной энергии сольватации ΔG_S с ростом температуры благоприятствует «разрыхлению» сольватной оболочки, в результате чего кислотно-основное равновесие смещается в сторону образования депротонированной формы. В результате это явление можно трактовать как зависимость от температуры константы основности pK_{a3} .

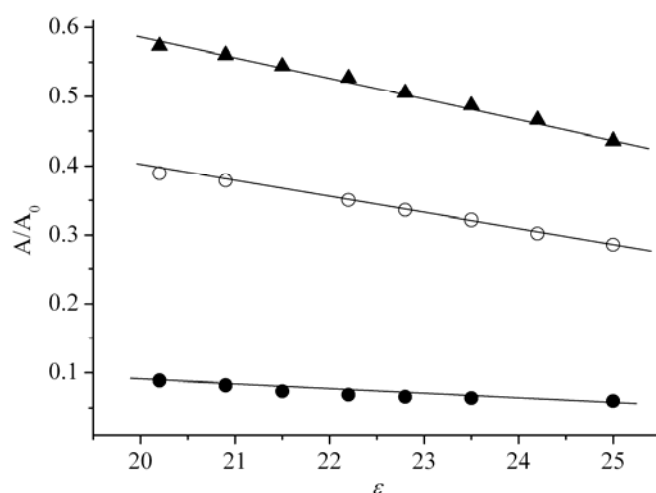


Рис. 6. Зависимость относительной концентрации депротонированной формы корролов **1 - 3** от диэлектрической проницаемости EtOH.

Протоны лучше сольватируются водой, чем EtOH, либо MeCN, о чем свидетельствуют значения стандартной молярной свободной энергии Гиббса $\Delta G^\circ(W \rightarrow S)$ переноса ионов из воды в органические растворители [22], равные соответственно 11,1 и 46,4 кДж·моль⁻¹. Поэтому наличие даже следовых количеств воды в ацетонитриле приведет к замене молекул MeCN на молекулы H₂O в сольватной оболочке молекулы коррола. В результате вода сольватирует пиррольные протоны и стабилизирует свободное основание молекулы коррола. Это объясняет полученную нами ранее зависимость [8], объясняющую «старение» ацетонитрила на воздухе за счет сорбции водяных паров. С другой стороны EtOH лучше сольватирует протоны, чем MeCN ($\Delta \Delta G^\circ(W \rightarrow S) = 11,1 - 46,4 = -35,3$ кДж·моль⁻¹), поэтому при сольватации молекулы коррола молекулами этанола можно было бы ожидать депротонирования, но этого не происходит, так как этанол является протонным растворителем и кислотно-

основное равновесие смещается в сторону образования свободного основания из-за увеличения рН раствора. В то же время обладающие большим дипольным моментом молекулы MeCN способны поляризовать и разорвать NH связь в пиррольных протонах, что в отсутствие протонов в растворе, приводит к стабилизации депротонированной формы.

Заключение. Таким образом, можно заключить, что в основе влияния растворителей на кислотно-основные равновесия в ядре макроцикла корролов лежат процессы специфической сольватации, которые при переходе от полярных апротонных растворителей к протонным приводят к протонированию атомов азота пирролениновых колец в ядре тетрапиррольного макроцикла. Этот переход, по нашему мнению, главным образом отражает свойства молекулы коррола, а именно, величину основности pK_a пиррольных атомов азота в ядре макроцикла. Термохромизм, обнаруженный для растворов корролов в этаноле, обусловлен также специфическими эффектами сольватации, возникающими из-за температурной зависимости диэлектрической проницаемости этанола. Величина термохромных эффектов определяется основностью пиррольных атомов азота, которая зависит от архитектуры периферического замещения макроцикла.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (задание 1.3.01).

- [1] **Harrison H.R., Hodder O.J.R., Hodgkin D.C.**, J. Chem. Soc. (B), (1971) 640-645.
- [2] **Beenken W.J.D., Presselt M., Ngo T.H., Dehaen W., Maes W., Kruk M.M.**, J. Phys. Chem. A. **118** (2014) 862-871.
- [3] **Кленицкий Д.В., Крук Н.Н.**, Труды БГТУ: Химия, технол. органич. веществ и биотехнол., **177** (2015) 24-28. [Есть англоязычная версия: **Klenitsky D.V. Kruk M.M.** Trudy BGTU [Proceedings of Belarusian State Technological University (BSTU)] no. 4: Chem., Technol. Org. Subst. and Biotechnol. **177** (2015) 20–23 (transl. into English)].
- [4] **Kruk M. M., Klenitsky D.V., Maes W.**, Macrocyclics, **12** (2019) 58-67.
- [5] **Takeda J., Sato M.**, Chem. Lett., **11** (1995) 971-972.
- [6] **Roucan M., Kielmann M., Connon S.J., Bernhard S.S.R., Senge M.O.**, Chem. Comm., **54** (2018) 26-29.
- [7] **Kielmann M., Senge M.O.**, Angew. Chem. Int. Ed., **58** (2019) 418-441.
- [8] **Kruk M.M., Ngo T.H., Savva V.A., Starukhin A.S., Dehaen W., Maes W.**, Journal of Physical Chemistry, A., **116** (2012) 10704-10711.
- [9] **Kruk M.M., Maes W., Paolesse R.**, Book of abstr. of 10-th Intern. conf. on porph. and phthal. ICPP-10, Munich, Germany, July 1 - 7, 2018, 138.
- [10] **Kruk M.M., Maes W., Paolesse R.**, Book of abstr. Intern workshop on photochem. of org. molec. dedicated to the 85-th anniv. of acad. G.P. Gurinovich, September 18 - 20, 2018, Minsk, Belarus, 43.
- [11] **Kamlet M.J., Taft R.W.**, J. Am. Chem. Soc., **98** (1976) 377-383.
- [12] **Taft R.W., Kamlet M.J.**, J. Am. Chem. Soc., **98** (1976) 2886-2894.
- [13] **Maes W., Ngo T. H., Vanderhaeghen J., Dehaen W.**, Org. Lett. **9** (2007) 3165–3168.
- [14] **Ivanova Yu.B., Savva V.A., Mamardashvili N.Zh., Starukhin A.S., Ngo T.H., Dehaen W., Maes W., Kruk M.M.**, J. Phys. Chem. A., **116** (2012) 10683-10694.
- [15] **Meot-Ner M., Adler A.D.**, J. Am. Chem. Soc., **97** (1975) 5107-5111.
- [16] **Ivanova Yu.B., Pukhoovskaya S.G., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I., Kruk M.M.**, J. Molec.Liquids, **275** (2019) 491-498.
- [17] **Гордон А., Форд Р.** Спутник химика; пер. с англ. М.: Мир, 1976, 541 с.
- [18] **Аджиб Ю.Х., Карлович Т.Б., Гладков Л.Л., Маес В., Крук Н.Н.**, Журн. прикл. спектр. **86** (2019) 345-351.
- [19] **Райхардт К.** Растворители и эффекты среды в органической химии; пер. с англ. М.: Мир, 1991, 763 с.
- [20] Физическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ: Учеб. для вузов; под ред. К.С. Краснова. 3-е изд., испр., М.: Высш. шк., 2001, 319 с.

[21] **Akerlöf G.**, J. Am. Chem. Soc., **54** (1932) 4125-4139.

[22] **Kalodas C., Hefter G., Marcus Y.**, Chem. Rev., **100** (2000) 819-852.