

ФОРМИРОВАНИЕ J-АГРЕГАТОВ 21-ТИА-5,10,15,20-ТЕТРА-(4-СУЛЬФОФЕНИЛ)-ПОРФИРИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А. Д. Мельник¹, Т. С. Жебит¹, А. Б. Крылов¹, С. Г. Пуховская²,
Ю. Б. Иванова^{2,3}, Н. Н. Крук^{1*}

УДК 535.37+539.19

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-2-177-183>

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

² Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия; e-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru

³ Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской АН,
Иваново, Россия; e-mail: jjiv@yandex.ru

(Поступила 28 февраля 2022)

Обнаружено формирование J-агрегатов 21-тиа-5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина в подкисленных водных растворах и измерены их спектрально-люминесцентные характеристики. Показано, что спектрально-люминесцентные характеристики J-агрегатов определяются экситонными взаимодействиями. Определено количество когерентно взаимодействующих мономерных молекул порфирина в агрегате. Установлено, что J-агрегаты гетеропорфирина флуоресцируют с квантовым выходом флуоресценции $\Phi_{\text{фл}} = 1.8 \cdot 10^{-4}$. Обнаружена фотоллабильность J-агрегатов: при фотовозбуждении J-агрегатов в полосу поглощения при 503 нм они разрушаются до мономерных дважды протонированных молекул. Процесс фотомономеризации является обратимым, при хранении раствора в темноте вновь стабилизируются J-агрегаты.

Ключевые слова: гетеропорфирины, протонирование, J-агрегаты, спектр поглощения, флуоресценция.

The formation of J-aggregates of 21-thia-5,10,15,20-tetra-(4-sulfonatophenyl)-porphyrin in acidified water solutions is herein revealed for the first time and their spectral-luminescent properties are measured. It is shown that the spectral-luminescent properties of J-aggregates are due to the excitonic interactions, and the number of coherent interacting monomeric porphyrin molecules in the aggregate is evaluated. It is found that J-aggregates of heteroporphyrin have fluorescence, and the fluorescence quantum yield Φ_{fl} is found to be as low as $1.8 \cdot 10^{-4}$. The photolability of J-aggregates is found, namely, upon J-aggregate photoexcitation to the absorption band at 503 nm they collapse to the monomeric doubly protonated molecules. The process of photomonomerisation is reversible: upon keeping the solution in the dark, J-aggregates form again.

Keywords: heteroporphyrins, protonation, J-aggregates, absorption spectra, fluorescence.

Введение. Макроциклы порфирина и его гетеропроизводных гидрофобны и не растворяются в воде. Для придания гидрофильных свойств к макроциклу присоединяются ионизирующиеся (диссоциирующие) заместители [1]. Как показывают экспериментальные исследования (см., например, [2—4]), гидратация таких ионизированных центров на периферии макроцикла не способна в полной

FORMATION OF J-AGGREGATES OF THE 21-THIA-5,10,15,20-TETRA-(4-SULFONATOPHENYL)-PORPHYRIN IN WATER SOLUTIONS

A. D. Melnik¹, T. S. Zhebit¹, A. B. Krylov¹, S. G. Pukhovskaya², Yu. B. Ivanova^{2,3}, M. M. Kruk^{1*}
(¹ Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus; e-mail: krukmiikalai@yahoo.com; ² Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia; e-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru; ³ G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia; e-mail: jjiv@yandex.ru)

мере компенсировать гидрофобность макроцикла, поэтому при увеличении концентрации таких соединений в водном растворе термодинамически выгодно формирование агрегированных форм, чаще всего димеров, за счет гидрофобных и $\pi\pi$ -взаимодействий. Добавление в водный раствор порфиринов неорганических солей также приводит к агрегации из-за того, что ионы добавленных солей в результате кулоновских взаимодействий с ионизированными группами периферических заместителей формируют ионные пары, которые существенно слабее гидратируются.

Закономерности формирования димеров водорастворимых порфиринов и их спектрально-люминесцентные характеристики изучены достаточно детально, однако образование в водных растворах агрегатов, содержащих большое количество мономерных единиц, изучено фрагментарно. Так, среди известных водорастворимых соединений формирование упорядоченных агрегатов J-типа известно только для 5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина и 5,10,15,20-тетра-(4-карбоксифенил)-порфирина [5—10]. В то же время J-агрегаты порфиринов представляют интерес, поскольку являются модельными системами для изучения свойств агрегатов хлорофилла в светособирающих антеннах фотосинтетических систем.

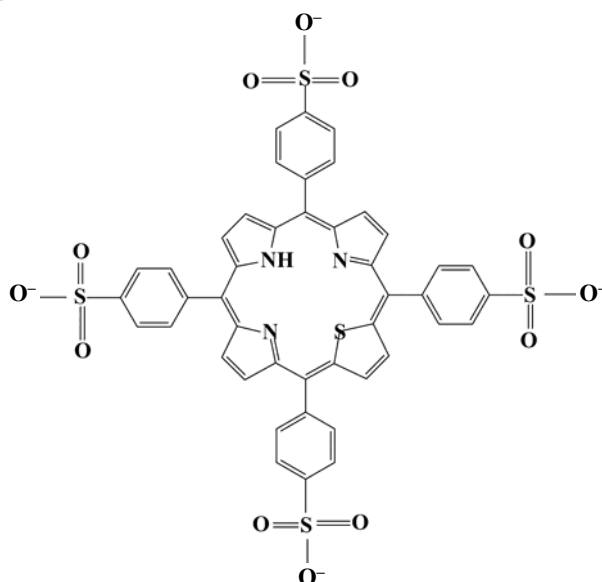
Известно, что формирование J-агрегатов сопровождается значительными изменениями в электронных спектрах поглощения, в которых доминирует интенсивная полоса, у J-агрегатов порфиринов она сдвинута батохромно относительно полосы Soret более чем на 2000 см^{-1} [5]. Установлено, что данная полоса имеет экситонную природу, обусловленную высокой степенью делокализации электронного возбуждения при формировании упорядоченной линейной структуры [5—10]. Экситонная природа полосы поглощения J-агрегатов определяет ее уникальные свойства, отличающие ее от полос поглощения мономеров и димеров, — рекордно малую полуширину и высокий коэффициент экстинкции, превышающий таковой для полосы Soret у мономерных молекул [5—10]. Полуширина полосы поглощения J-агрегатов обратно пропорциональна числу когерентно взаимодействующих мономеров в агрегате $N^{-1/2}$, которые образуют экситон [5, 10]. Число N часто называют спектроскопическим числом агрегированных мономеров и $N = 4—6$ (редко до 12), хотя на самом деле число мономеров в агрегате может быть значительно большим [10]. Поэтому оценки размеров J-агрегатов, полученные спектроскопическими и другими физико-химическими методами, могут значительно различаться. При этом структура агрегата и его спектральные характеристики определяются не только свойствами мономеров, но и их специфическими взаимодействиями с микроокружением в сольватной оболочке [11]. Поэтому изучение процессов формирования J-агрегатов, их размеров, а также спектрально-люминесцентных и физико-химических свойств представляет собой весьма актуальную междисциплинарную задачу [12].

Установлены два структурных требования к мономерам порфиринов, удовлетворение которых необходимо для формирования J-агрегатов в растворах. Во-первых, производные порфиринов должны иметь на периферии макроцикла ионизирующиеся (как правило, анионные) заместители. Во-вторых, макроцикл должен содержать избыточный положительный заряд, который обеспечивается протонированием ядра макроцикла в подкисленных растворах. Эти требования обеспечивают биполярный (цвиттерионный) характер мономеров, необходимый для кулоновских взаимодействий мономеров при формировании линейной структуры J-агрегата [5, 6]. В линейной структуре J-агрегата мономеры связываются посредством двух пар кулоновских взаимодействий между отрицательно заряженными периферическими заместителями и положительно заряженными ядрами соседних макроциклов. Необходимо отметить, что формирование J-агрегатов наблюдалось также для изомеров 5,10,15,20-тетра-пиридилпорфирина в органических растворителях [13], где цвиттерионный характер мономеров обеспечивался полным протонированием молекулы (как пиридильных заместителей, так и ядра макроцикла) с последующим комплексообразованием с анионами в ядре макроцикла.

Недавно [14] опубликованы результаты исследования спектрально-люминесцентных характеристик свободного основания и дважды протонированной формы гидрофильного 21-тиа-5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина (далее $\text{SN}_3\text{-ТСФП}$ и $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$). Архитектура периферического замещения этого гетерозамещенного порфирина и 5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина ($\text{N}_4\text{-ТСФП}$) одинакова, однако замена одного пиррольного кольца на тиофеновое существенно изменяет молекулярную конформацию ядра макроцикла. Особенно это существенно при формировании дважды протонированной формы, поскольку у гетеропорфирина ядро макроцикла содержит три протона, а не четыре, как у порфирина, и молекула является менее симметричной. Поэтому вопрос о влиянии гетерозамещения на способность порфиринов к образованию J-агрегатов представляет значительный интерес.

В настоящей работе исследовано формирование J-агрегатов 21-тиа-5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина в подкисленных водных растворах, изучены их спектрально-люминесцентные характеристики и фотостабильность.

Материалы и методы исследования. Объект исследования — свободное основание 21-тиа-5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина:



синтезированное по предложенной ранее методике [15]. Растворы свободного основания порфирина готовили путем растворения вещества в дистиллированной воде, а для получения дважды протонированной формы к 3 мл раствора добавляли 150 мкл разбавленного водного раствора серной кислоты (~1 М), что обеспечивало pH ≈ 3.5. Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции растворов исследуемых порфиринов регистрировали на спектрофлуорометре CM2203 (“Солар”, Беларусь). Концентрация порфиринов в растворах $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ М определялась спектрофотометрически с использованием известных коэффициентов экстинкции [15]. Растворы находились в стандартных кварцевых кюветах 1×1 см, которые помещали в термостатированное кюветное отделение спектрофлуорометра.

Квантовый выход флуоресценции измерен относительным способом [16]. В качестве эталонного соединения использовано свободное основание 5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина либо его дважды протонированная форма, для которых квантовый выход флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ в водном растворе равен 0.058 и 0.136 [17]. Квантовый выход флуоресценции J-агрегатов измерен в растворе, в котором J-агрегаты находятся в равновесии с дважды протонированной формой $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены электронные спектры поглощения мономерных молекул $\text{SN}_3\text{-ТСФП}$ и $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$ в эквимольных концентрациях (спектры 1 и 2). Добавление кислоты к водному раствору свободного основания $\text{SN}_3\text{-ТСФП}$ с концентрацией $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ М приводит к протонированию ядра макроцикла и практически мгновенному образованию в растворе мономеров дважды протонированной формы $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$. Спектр поглощения 4 измерен через 14 сут хранения в темноте приготовленного раствора дважды протонированной формы $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$. Одновременно с полосами поглощения дважды протонированной формы $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$ с максимумами при 454.5 и 689 нм в этом спектре наблюдаются новые интенсивные полосы поглощения с максимумами при 503 и 766 нм. Сопоставление нового спектра со спектром поглощения J-агрегатов $\text{N}_4\text{-ТСФП}$ с максимумами наиболее интенсивных полос поглощения при 489 и 707 нм [6] показывает, что сдвиги максимумов полос поглощения при 503 и 766 нм относительно их положения в спектрах поглощения мономерных дважды протонированных молекул $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$ и соответствующие сдвиги полос в спектрах поглощения J-агрегатов $\text{N}_4\text{-ТСФП}$ относительно их положения в спектрах поглощения мономеров $[\text{N}_4\text{-ТСФП}]^{2+}$ близки. Это позволяет заключить, что новый спектр обусловлен формированием J-агрегатов гетеропорфирина $\text{SN}_3\text{-ТСФП}$, а разница в положении полос в спектрах по сравнению с J-агрегатами $\text{N}_4\text{-ТСФП}$ обусловлена гетерозамещением в макроцикле порфирина. Однако, несмотря на длительное хранение, раствор содержит как J-агрегаты, так и мономеры исходного

порфирина. Сравнивая пиковые значения оптической плотности в полосе при 454.5 нм в спектрах 2 и 4, можно сделать вывод, что только 45 % молекул образовали J-агрегаты, а 55 % исходных молекул $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$ остались в мономерной форме. Таким образом, формирование J-агрегатов в растворах с низкой концентрацией порфирина является существенно более медленным процессом по сравнению с образованием дважды протонированной формы. Такая же тенденция отмечалась при изучении формирования J-агрегатов $\text{N}_4\text{-ТСФП}$ [5], однако причины явления не исследованы. Можно предположить, что низкая константа скорости формирования упорядоченной цепочки J-агрегата обусловлена тем, что изменение свободной энергии Гиббса ΔG в этом процессе определяется главным образом энтропийной составляющей ΔS . Для выяснения вопроса о соотношении энтальпийного ΔH и энтропийного $T\Delta S$ вкладов в свободную энергию Гиббса выполняются измерения с растворами разных концентраций и температур.

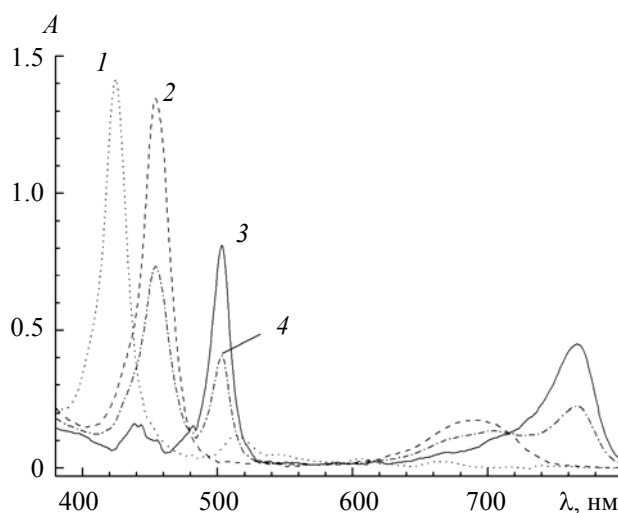


Рис. 1. Электронные спектры поглощения свободного основания $\text{SN}_3\text{-ТСФП}$ (1), дважды протонированной формы $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$ (2), J-агрегата (3), равновесной смеси дважды протонированной формы $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$ и J-агрегата через 14 сут после приготовления раствора (4)

Значительный батохромный сдвиг 2121 см^{-1} полосы поглощения J-агрегата относительно полосы Соре дважды протонированной формы $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$ и ее малая полуширина обуславливают их малое спектральное перекрытие. Это позволяет путем спектрального вычитания получить спектр поглощения J-агрегата (рис. 1, кривая 3). Полуширина полосы поглощения J-агрегата $\Delta\nu^J$ существенно уменьшается по сравнению с полушириной полосы Соре мономеров $\Delta\nu^M$ дважды протонированной формы $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$. Основной причиной сужения полосы поглощения J-агрегата считается упорядочивание структуры в результате делокализации экситона по линейной цепочке из N мономеров [5—11]. Поэтому полуширина полосы $\Delta\nu$ может быть использована для оценки когерентной длины, т. е. спектроскопического числа агрегированных мономеров. Величина N определяется выражением:

$$N = \frac{3(\Delta\nu^M)^2}{2(\Delta\nu^J)^2} - 1, \quad (1)$$

где $\Delta\nu^M$ и $\Delta\nu^J$ — полуширина полосы поглощения на полувысоте (FWHM) для мономера и J-агрегата [11]. Подставив $\Delta\nu^J = 658 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\nu^M = 1162 \text{ см}^{-1}$ в (1), получим $N = 3.7$. Для J-агрегатов $\text{N}_4\text{-ТСФП}$ величина N , рассчитанная аналогичным способом, варьировалась от 5.5 до 12.9. Различные значения когерентной длины J-агрегатов $\text{N}_4\text{-ТСФП}$ отражают влияние энергетического и топологического упорядочивания, а также экситон-фононных взаимодействий при сольватации J-агрегатов. Слабое уменьшение когерентной длины в J-агрегатах гетеропорфирина представляется логичным, если учесть снижение симметрии макроциклического ядра при гетерозамещении.

Результаты изучения флуоресцентных характеристик гетеропорфиринов показывают [18], что введение гетероатома серы в макроциклическое кольцо приводит к существенному усилению спин-орбитальных взаимодействий, в результате чего квантовый выход флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ гетеропроиз-

водных тетрафенилпорфирина уменьшается. Так, для диссоциированной и недиссоциированной форм $\text{SN}_3\text{-ТСФП}$ $\Phi_{\text{фл}} = 0.0065$ и 0.012 [14]. Представляет интерес изучение флуоресцентных характеристик J-агрегатов гетеропорфирина $\text{SN}_3\text{-ТСФП}$. Поскольку раствор содержит дважды протонированную форму и J-агрегаты, то измеренный спектр флуоресценции является суперпозицией двух спектров флуоресценции (рис. 2), и, соответственно, форма спектра зависит от длины волны возбуждения (не показано). Полоса в спектре флуоресценции с максимумом (плечом) при 747 нм принадлежит дважды протонированной форме порфирина $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$, а полосу с максимумом при 782 нм следует отнести к флуоресценции J-агрегатов. Необходимо отметить малый стоксов сдвиг $\Delta\lambda_{\text{ст}} = 267$ см^{-1} для J-агрегатов, который сравним с таковым для свободного основания $\text{SN}_3\text{-ТСФП}$ (280 и 380 см^{-1} в этаноле и воде) и намного меньше, чем у мономеров дважды протонированной формы $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$ (1180 и 1130 см^{-1} в этаноле и воде).

Анализ вкладов дважды протонированной формы и J-агрегатов в формирование спектра флуоресценции показывает, что в J-агрегатах наблюдается тушение флуоресценции и они вносят минорный вклад в суммарный спектр флуоресценции. Для регистрации спектра флуоресценции с сопоставимыми вкладами хромофоров двух типов осуществлено фотовозбуждение в полосу поглощения J-агрегата. Поглощение дважды протонированной формы $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$ в данной области достаточно для регистрации ее флуоресценции. Чтобы получить спектр флуоресценции J-агрегатов $I(\lambda)_J$ из измеренного спектра флуоресценции $I(\lambda)_{\text{эксп}}$ при возбуждении на $\lambda = 503$ нм (рис. 2, кривая 1) вычитали известный спектр флуоресценции дважды протонированной формы $I(\lambda)_M$ (кривая 2), измеренный в отдельном эксперименте. При вычитании интенсивность спектра флуоресценции $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$ умножали на коэффициент K , определенный экспериментально:

$$I(\lambda)_J = I(\lambda)_{\text{эксп}} - KI(\lambda)_M.$$

Критериями выбора коэффициента K служили гауссова форма полос и отсутствие отрицательных значений интенсивности в результирующем спектре флуоресценции J-агрегатов $I(\lambda)_J$. Такая процедура спектрального вычитания использована при определении спектров флуоресценции монопротонированных форм мезо-тетраарилпорфиринов [19]. Далее квантовый выход флуоресценции J-агрегатов определяли относительным методом, используя дважды протонированную форму $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$ в качестве “внутреннего” стандарта, для которого $\Phi_{\text{фл}} = 0.22 \cdot 10^{-2}$ [14]. В результате для J-агрегатов получен квантовый выход флуоресценции $\Phi_{\text{фл}} = 1.8 \cdot 10^{-4}$. Безусловно, из-за различия оптических плотностей на длине волны возбуждения у дважды протонированной формы и J-агрегатов возможно частичное экранирование мономерных поглощающих центров. Однако это не снижает ценности полученного значения $\Phi_{\text{фл}}$, которое представляет собой верхнюю границу искомой величины.

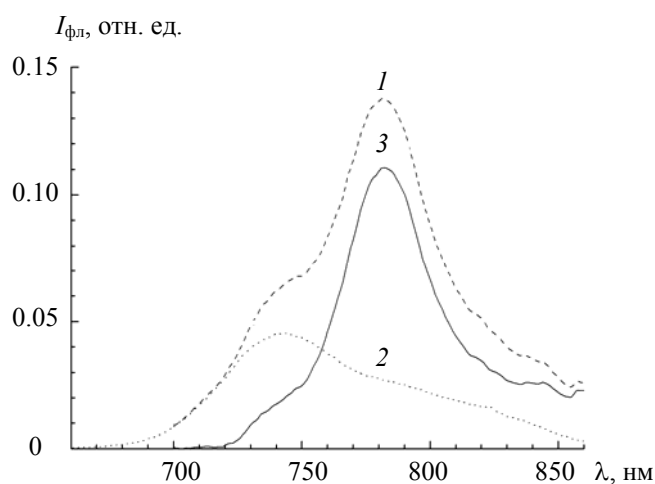


Рис. 2. Спектры флуоресценции равновесной смеси дважды протонированной формы $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$ и J-агрегата через 14 сут после приготовления раствора (1), дважды протонированной формы $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$ (2), J-агрегата (3); $\lambda_{\text{возб}} = 503$ нм

В ходе экспериментов по изучению зависимости формы спектра флуоресценции от длины волны фотовозбуждения отмечены небольшие изменения в спектре поглощения после того, как возбуждение осуществлялось в полосы поглощения J-агрегата. Для уточнения характера спектральных изменений и выяснения их причин проведены измерения спектра поглощения после фотовозбуждения раствора в полосу поглощения J-агрегата при 503 нм (рис. 3). Фотовозбуждение осуществляли через монохроматор спектрофотометра с $\Delta\lambda = 5$ нм. Анализ спектров показывает, что поглощение полосы при 503 нм уменьшается с увеличением дозы поглощенного света, при этом поглощение мономерных молекул $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$ в полосе с максимумом при 454.5 нм возрастает. Спектральные изменения указывают на фоторазрушение J-агрегатов $\text{SN}_3\text{-ТСФП}$ до исходных мономеров. Для J-агрегатов $\text{N}_4\text{-ТСФП}$ фотолабильность не отмечалась. Возможной причиной фотомономеризации является конформационная релаксация макроцикла при заселении возбужденных состояний, что согласуется с низкой скоростью формирования J-агрегатов. Вместе с тем нельзя исключить, что при фотовозбуждении происходит лишь конформационное разупорядочивание структуры J-агрегатов без их физического разрушения. Однако такое разупорядочивание может резко снизить эффективность экситонной делокализации в J-агрегате. Очевидно, необходимо дополнительное исследование данного явления.

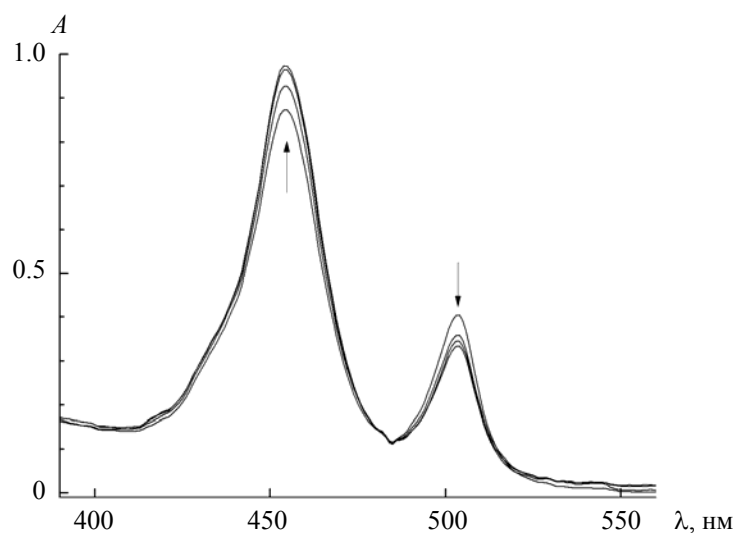


Рис. 3. Спектры поглощения равновесной смеси дважды протонированной формы $[\text{SN}_3\text{-ТСФП}]^{2+}$ и J-агрегата при фотовозбуждении при 503 нм; стрелки указывают направление спектральных изменений при увеличении световой экспозиции

Заключение. Обнаружено формирование J-агрегатов дважды протонированной формы 21-гиа-5,10,15,20-тетра-(4-сульфофенил)-порфирина в водных растворах. Измерены спектрально-люминесцентные характеристики J-агрегатов. Батохромные сдвиги полос поглощения J-агрегатов гетеропорфирина по сравнению с таковыми для порфирина объясняются гетерозамещением в макроцикле. Определено среднее количество когерентно взаимодействующих мономеров в агрегате $N = 3.7$. Установлено, что J-агрегаты гетеропорфирина флуоресцируют и определен квантовый выход флуоресценции $\Phi_{\text{фл}} = 1.8 \cdot 10^{-4}$. Обнаружено, что J-агрегаты гетеропорфирина фотолабильны: при фотовозбуждении в полосу поглощения при 503 нм имеет место их разрушение при одновременном росте числа мономерных молекул.

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] M. Luciano, C. Brueckner. *Molecules*, **22** (2017) 1—47
- [2] K. Kano, H. Minamizono, T. Kitae, S. Negi. *J. Phys. Chem. A*, **101** (1997) 6118—6124
- [3] K. Kano, K. Fukuda, H. Wakami, R. Nishiyabu, R.F. Pasternack. *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 7494—7502
- [4] Д. В. Кленецкий, И. В. Вершиловская, Н. Н. Крук. *Журн. прикл. спект.*, **87** (2020) 700—705
[D. V. Klenitsky, I. V. Vershilovskaya, M. M. Kruk. *J. Appl. Spectr.*, **87** (2020) 784—788]
- [5] O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi. *J. Chem. Phys.*, **99** (1993) 4128—4139
- [6] J. M. Ribo, J. Crusats, J.-A. Farrera, M. Luz Valero. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **6** (1994) 681—682
- [7] N. C. Maiti, M. Ravikanth, S. Mazumdar, N. Periasamy. *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 17192—17197
- [8] D. L. Akins, H.-R. Zhu, C. Guo. *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 5420—5425
- [9] N. C. Maiti, S. Mazumdar, N. Periasamy. *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 1528—1538
- [10] A. S. R. Koti, J. Taneja, N. Periasamy. *Chem. Phys. Lett.*, **375** (2003) 171—176
- [11] Yu. V. Malyukin, A. V. Sorokin, V. P. Seminozhenko. *Low Temp. Phys.*, **42** (2016) 429—440
- [12] J. Knoester, F. C. Spano. In: *J-Aggregates*, World Scientific, Ed. T. Kobayashi, Singapore (1996) 111—160
- [13] G. De Luca, A. Romeo, L. M. Scolaro. *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 7149—7158
- [14] Т. С. Жебит, А. Д. Мельник, С. Г. Пуховская, Ю. Б. Иванова, Н. Н. Крук. *Журн. прикл. спект.*, **89** (2022) 96—103
- [15] I. Gupta, M. Ravikanth. *Coord. Chem. Rev.*, **250** (2006) 468—518
- [16] J. N. Demas, G.A. Crosby. *J. Phys. Chem.*, **75** (1971) 991—1024
- [17] T. Gensch, C. Viappiani, S. E. Braslavsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 10573—10582
- [18] И. В. Вершиловская, Е. С. Люлькович, С. Г. Пуховская, Ю. Б. Иванова, А. О. Плотникова, Н. Н. Крук. *Журн. прикл. спект.*, **87** (2020) 181—188 [I. V. Vershilovskaya, L. S. Liulkovich, S. G. Pukhovskaya, Yu. B. Ivanova, A. O. Plotnikova, M. M. Kruk. *J. Appl. Spectr.*, **87** (2020) 201—207]
- [19] I. V. Vershilovskaya, S. Stefani, P. Verstappen, T. H. Ngo, I. G. Scheblykin, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk. *Macroheterocycles*, **10** (2017) 257—267