

УДК 535.37+541.65+543.4

Н. Н. Крук¹, Л. Л. Гладков², Д. В. Кленецкий¹, А. Б. Крылов¹¹Белорусский государственный технологический университет²Белорусская государственная академия связи**МОЛЕКУЛЯРНАЯ КОНФОРМАЦИЯ И АРОМАТИЧНОСТЬ
N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИНА**

С использованием метода функционала плотности рассчитана конформация молекулы порфина и двух его N-замещенных производных. Установлено, что при замещении протона в пиррольном фрагменте макроцикла CH_3 либо CF_3 группой формируется неплоский конформер. При этом значительный наклон замещаемого пиррольного кольца по отношению к средней плоскости макроцикла сопровождается значительной пирамидализацией атома азота: в порphine H_2P атом азота имеет sp^2 гибридизацию, в $\text{H}(\text{N}-\text{CH}_3)\text{P}$ порфирине показатель степени гибридизации λ^2 увеличивается до 2,208, а в $\text{H}(\text{N}-\text{CF}_3)\text{P}$ порфирине $\lambda^2 = 2,667$. Молекулярные орбитали макроцикла испытывают существенные сдвиги, величина и направление которых определяются свойствами заместителей. По сравнению с молекулой порфина энергия орбиталей увеличивается при присоединении электронодонорной CH_3 группы и уменьшается при присоединении электроноакцепторной CF_3 группы. В последнем случае значительное смещение электронной плотности с атома азота на CF_3 группу приводит к тому, что изменяется порядок следования двух нижних вакантных молекулярных орбиталей. С использованием модели гармонического осциллятора для ароматичности (НОМА) рассчитаны индексы ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ макроцикла для аннуленоподобного 18-членного контура сопряжения и 22-членного контура сопряжения Шлейера. Показано, что N-замещение ухудшает сопряжение по внутреннему фрагменту $\text{C}_a-\text{N}-\text{C}_a$ пиррольного кольца за счет пирамидализации атома азота, при этом одновременно возрастает индекс ароматичности НОМА 18-членного контура π -сопряжения через внешний фрагмент $\text{C}_a-\text{C}_b-\text{C}_b-\text{C}_a$ пиррольного кольца. Величина индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ для каждого из исследованных контуров сопряжения линейно зависит от степени гибридизации пиррольного атома азота. Предполагается, что управление гибридизацией атомов посредством замещения в ядре и на периферии тетрапиррольного макроцикла может быть положено в основу способа направленного изменения его ароматичности.

Ключевые слова: порфин, N-замещение, гибридизация, молекулярные орбитали, ароматичность.

Для цитирования: Крук Н. Н., Гладков Л. Л., Кленецкий Д. В., Крылов А. Б. Молекулярная конформация и ароматичность N-замещенных производных порфина // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2023. № 1 (266). С. 34–41. DOI: 10.52065/2520-6141-2023-266-1-7.

M. M. Kruk¹, L. L. Gladkov², D. V. Klenitsky¹, A. B. Krylov¹¹Belarusian State Technological University²Belarusian State Academy of Communications**MOLECULAR CONFORMATION AND AROMATICITY
OF N-SUBSTITUTED PORPHINE DERIVATIVES**

Using the density functional theory method, the conformation of the porphine molecule and two its N-substituted derivatives were calculated. It has been found that substitution of a proton in the pyrrole fragment of the macrocycle with CH_3 or CF_3 group results in the formation of a nonplanar conformer. Herewith, a significant tilt of the substituted pyrrole ring with respect to the macrocycle mean plane is accompanied by a significant pyramidalization of the nitrogen atom: in porphine H_2P the nitrogen atom has sp^2 hybridization, in $\text{H}(\text{N}-\text{CH}_3)\text{P}$ porphyrin, the index of the degree of hybridization λ^2 increases to 2,208, and in $\text{H}(\text{N}-\text{CF}_3)\text{P}$ porphyrin λ^2 was found to be 2,667. The molecular orbitals of the macrocycle experience significant shifts, whose magnitude and direction are determined by the properties of the substituents. The orbitals energy increases upon addition of an electron-donating CH_3 group and decreases upon addition of an electron-withdrawing CF_3 group compared to that of the porphine. In the latter case, a significant shift in the electron density from the nitrogen to the CF_3 group leads to a change in the order of the two lowest unoccupied molecular orbitals. Using the harmonic oscillator model for aromaticity (НОМА), the macrocycle aromaticity indices $I_{\text{НОМА}}$ were calculated for an annulene like 18-membered conjugation pathway and a 22-membered Schleyer conjugation pathway. It has been shown that N-substitution impairs the conjugation via inner $\text{C}_a-\text{N}-\text{C}_a$ fragment of the pyrrole ring due to the pyramidalization of the nitrogen atom, with simultaneous increase in the НОМА aromaticity index of the 18-membered λ -conjugation contour including the outer $\text{C}_a-\text{C}_b-\text{C}_b-\text{C}_a$ fragment of the pyrrole ring. The $I_{\text{НОМА}}$ value for each of the studied

conjugation pathways depends linearly on the degree of hybridization of the pyrrole nitrogen atom. It is assumed that the control of the atom hybridization by substitution in core and on periphery of the tetrapyrrolic macrocycle can be the basis for the method of targeted change in its aromaticity.

Keywords: porphine, N-substitution, hybridization, molecular orbitals, aromaticity.

For citation: Kruk M. M., Gladkov L. L., Klenitsky D. V., Krylov A. B. Molecular conformation and aromaticity of N-substituted porphine derivatives. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics*, 2023, no. 1 (266), pp. 34–41. DOI: 10.52065/2520-6141-2023-266-1-7 (In Russian).

Введение. Макрогетероциклические тетрапиррольные соединения, родоначальником которых является порфин H_2P , играют исключительно важную роль в формировании биосферы нашей планеты. Ядром фотосинтетического аппарата, кровеносной системы и окислительно-восстановительных циклов в живых организмах являются тетрапиррольные соединения. Данное обстоятельство обуславливает неослабевающий интерес ученых к исследованиям как природных тетрапиррольных соединений и выполняемых ими функций, так и синтетических тетрапиррольных макроциклов, число которых постоянно растет. При этом синтез новых соединений стимулируется не только развитием новых методов органической химии, но и востребованностью новых молекулярных систем с заданными физико-химическими и спектрально-люминесцентными характеристиками для создания и совершенствования новых материалов и технологий. В силу этого значительная часть фундаментальных исследований макрогетероциклических тетрапиррольных соединений и их аналогов представляет собой исследование взаимосвязи молекулярной структуры и тех или иных характеристик, представляющих интерес для решения определенных практических задач [1].

Тетрапиррольные соединения обладают развитой сопряженной электронной системой, которая обеспечивает коммуникацию π -электронов скелетных атомов по всему макроциклу. Представления о формировании сопряженной π -электронной системы в макрогетероцикле претерпели существенную эволюцию за последние 50 лет. Вначале считалось, что планарность макроцикла порфина и его простейших производных является определяющим фактором, обеспечивающим формирование контура π -электронного сопряжения, который, в свою очередь, определяет ароматичность молекулы. Однако существование огромного количества макрогетероциклических соединений с молекулярной конформацией, характеризующейся значительными отклонениями от планарного строения макроцикла, и развитие концепции конформационной подвижности макроцикла [2, 3] привели к пересмотру ранних представлений. Макрогетероциклические соединения со значительными отклонениями от планарного строения могут быть ароматическими,

причем в формировании ароматического π -сопряженного контура принимают участие все скелетные атомы макроцикла, вклады которых могут существенно варьироваться в зависимости от строения молекулы [4].

В настоящей работе мы изучили роль замещения одного из пиррольных атомов азота в ядре макроцикла в формировании молекулярной конформации, электронной структуры и степени ароматичности порфиринового макроцикла. В качестве объектов исследования были выбраны порфин H_2P и его N_{21} -замещенные CH_3 или CF_3 группами производные $H(N-CH_3)P$ порфирина и $H(N-CF_3)P$ порфирина. Молекулярная структура исследованных соединений приведена на рис. 1.

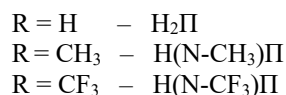
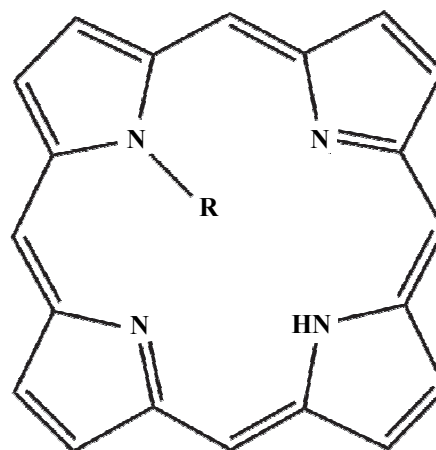


Рис. 1. Молекулярная структура исследованных соединений

Основная часть. Оптимизацию молекулярной конформации макроцикла исследуемых соединений в основном синглетном S_0 -состоянии проводили методом функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом PBE и трехэкспоненциальным базисом 3z, реализованном в программном пакете для квантово-химических расчетов «Природа» [5]. Оптимизация конформации тетрапиррольных молекул методом функционала плотности с учетом электронной корреляции приводит к адекватным

значениям длин связей, согласующимся со значениями, полученными методами рентгеноструктурного анализа [3]. Для оптимизированных молекулярных структур рассчитывали спектр нормальных колебаний. Отсутствие мнимых частот колебательных мод служило критерием достижения стационарной точки. Для оптимизированной структуры рассчитывали энергию основного состояния молекулы, энергии молекулярных орбиталей и определяли длины связей между скелетными атомами макроцикла.

Замещение пиррольного протона NH_3 или CF_3 группами приводит к формированию неплоского конформера из-за того, что размеры данных групп не позволяют им расположиться в ядре макроцикла [6]. В результате пиррольное кольцо выворачивается из плоскости макроцикла. Торсионные углы $\theta(\text{C}_a\text{C}_m\text{C}_a\text{C}_b)$ составляют 28,8 и 29,9° соответственно для $\text{H}(\text{N}-\text{CH}_3)\text{P}$ порфирина и $\text{H}(\text{N}-\text{CF}_3)\text{P}$ порфирина. Вместе с тем, не все стерические затруднения в ядре макроцикла компенсируются за счет поворота пиррольного кольца. По-видимому, для макроцикла оказывается термодинамически более выгодно скомпенсировать часть из них за счет нарушения плоского строения самого пиррольного кольца. Это проявляется, во-первых, в том, что торсионные углы $\theta(\text{C}_a\text{C}_m\text{C}_a\text{N})$ и $\theta(\text{C}_a\text{C}_m\text{C}_a\text{C}_b)$ различаются, и, во-вторых, в том, что связь $\text{N}-\text{CH}_3$ ($\text{N}-\text{CF}_3$) отклоняется от плоскости пиррольного кольца. Последнее означает, что пиррольный атом испытывает увеличение степени гибридизации, т. е. гибридизация атома азота пиррольного кольца приобретает частичный sp^3 характер. Гибридизация sp^{λ^2} может быть рассчитана с помощью выражения $1 + \lambda^2 \cos \theta = 0$, где θ – усредненная величина трех различных углов $\text{C}_a\text{N}_2\text{C}_a'$, $\text{C}_a\text{NC}_{\text{зам}}$ и $\text{C}_a\text{NC}_{\text{зам}}$. Результаты расчета показывают, что, действительно, величина степени гибридизации (степени пирамидализации) θ^2 заметно увеличивается. Для $\text{H}(\text{N}-\text{CH}_3)\text{P}$ порфирина $\lambda^2 = 2,208$, а в молекуле $\text{H}(\text{N}-\text{CF}_3)\text{P}$ порфирина λ^2 увеличивается до 2,667. Исходная молекула порфина имеет плоское строение с sp^2 гибридизацией атомов азота пиррольных колец, т. е. $\lambda^2 = 2$.

Кроме этого, следует отметить изменение размеров и формы ядра макроцикла. Так, если в молекуле порфина расстояния между соседними C_m -атомами вдоль направлений $\text{NH}\dots\text{NH}$ и $\text{N}\dots\text{N}$ равны соответственно 4,860 и 4,889 Å, то макроцикл замещенных производных еще больше вытягивается вдоль направления $\text{N}\dots\text{N}$. При этом у $\text{H}(\text{N}-\text{CH}_3)\text{P}$ порфирина ($\text{H}(\text{N}-\text{CF}_3)\text{P}$ порфирина) расстояние C_5-C_{20} между соседними с замещенным пиррольным кольцом 4,904 Å (4,905 Å) оказалось заметно меньшим, чем $\text{C}_{10}-\text{C}_{15}$, равное 4,922 Å (4,915 Å). Расстояния C_5-C_{10} и $\text{C}_{15}-\text{C}_{20}$ вдоль направления $\text{NH}\dots\text{NH}$ сокращаются до

4,84 Å. Таким образом, следует заключить, что ядро макроцикла N-замещенных порфиринов приобретает трапециевидную форму.

Группа CH_3 является донором электронной плотности (константы Гаммета $\sigma_R = -0,11$ и $\sigma_I = -0,04$ [7]), а группа CF_3 – акцептором электронной плотности (константы Гаммета $\sigma_R = 0,10$; $\sigma_I = 0,42$ [7]). Поэтому ожидаемые сдвиги молекулярных орбиталей у двух исследованных N-замещенных порфиринов должны иметь различные направления. Действительно (рис. 2), энергия четырех гouterмановских молекулярных орбиталей увеличивается для $\text{H}(\text{N}-\text{CH}_3)\text{P}$ порфирина и уменьшается для $\text{H}(\text{N}-\text{CF}_3)\text{P}$ порфирина.

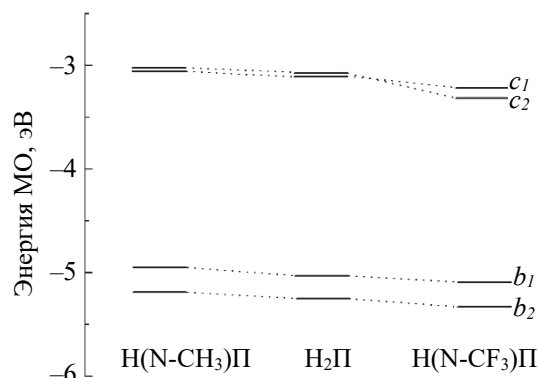


Рис. 2. Энергия четырех молекулярных орбиталей Гouterмана для исследованных порфиринов

Следует отметить, что величина энергетического зазора между нижней вакантной молекулярной орбиталью НВМО и верхней заполненной молекулярной орбиталью ВЗМО в ряду $\text{H}_2\text{P} > \text{H}(\text{N}-\text{CH}_3)\text{P} > \text{H}(\text{N}-\text{CF}_3)\text{P}$ уменьшается, что согласуется с тенденцией прогрессивного bathochromного сдвига положения $Q_x(0,0)$ полосы в спектре поглощения, рассчитанного методом ZINDO/S: 1,775 эВ > 1,738 эВ > 1,678 эВ (697,5 нм > 712,5 нм > 738,0 нм).

Анализ формы молекулярных орбиталей Гouterмана (рис. 3) позволил установить инверсию в относительном положении НВМО и НВМО+1 у $\text{H}(\text{N}-\text{CF}_3)\text{P}$ порфирина. Большая электроноакцепторная способность CF_3 группы приводит к тому, что для орбитали c_1 (e_{gx} в обозначениях для точечной группы симметрии D_{4h}) имеют место большие атомные орбитальные коэффициенты (пучности волновой функции) на замещенном атоме азота N_{21} и CF_3 группе, т. е. они вносят существенный вклад в данную молекулярную орбиталь. В результате электроноакцепторного характера CF_3 группы энергия данной орбитали уменьшается. Поскольку орбиталь c_2 (e_{gy} в обозначениях для точечной группы симметрии D_{4h}) имеет узловые точки на атоме азота N_{21} и CF_3 группе, то ее энергия изменится значительно слабее.

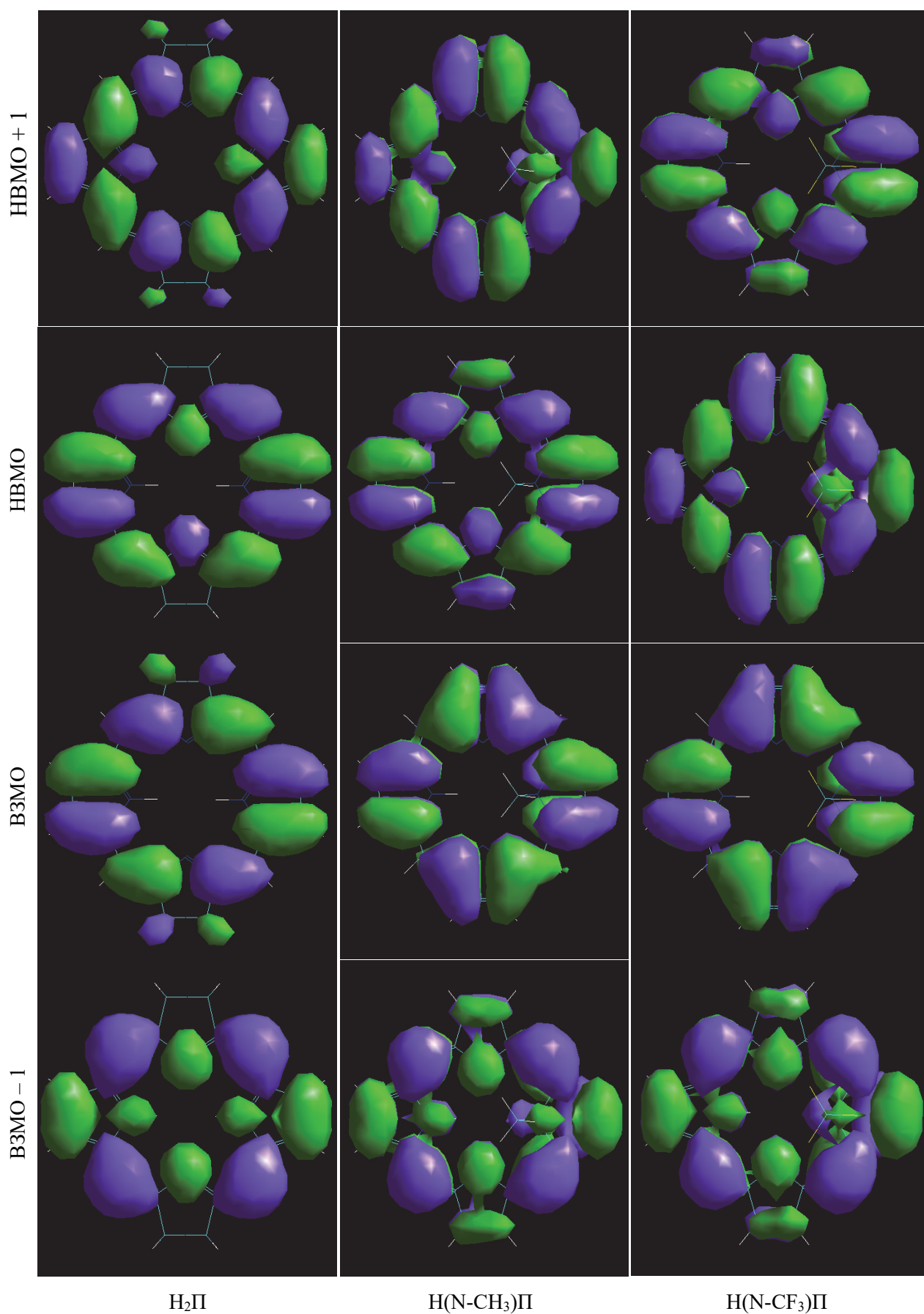


Рис. 3. Молекулярные орбитали Гоутермана для исследованных порфиринов, рассчитанные методом ZINDO/S для молекулярной конформации, оптимизированной методом функционала плотности

В результате в $H(N-CF_3)P$ порфирине происходит инверсия в положении нижних вакантных орбиталей: НВМО c_1 типа и НВМО+1 c_2 типа. В молекуле-архетипе H_2P НВМО+1 имеет c_1 тип, поэтому увеличение ее энергии в $H(N-CH_3)P$ порфирине не изменяет порядок следования молекулярных орбиталей.

Значительные конформационные перестройки и перераспределение электронной плотности в макроцикле могут привести к изменению формы π -сопряженного контура и ароматичности молекулы. Для анализа контура сопряжения и ароматичности нами использовался структурный критерий, поскольку ароматичность определяет длину связей в цепи сопряжения. В качестве меры ароматичности молекулы использовали индекс ароматичности $I_{НОМА}$, который рассчитывается по характеру альтернирования длин связей в модели гармонического осциллятора (англ. НОМА – harmonic oscillator model of aromaticity):

$$I_{НОМА} = 1 - \sum_{i=1}^2 \frac{\alpha_i}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} (R_i^{opt} - R_j)^2,$$

где n_1 и n_2 – количество С–С и С–N связей в контуре π -сопряжения; α_1 и α_2 – безразмерные эмпирические параметры, определяемые атомами, формирующими химическую связь, равные соответственно 257,7 и 93,52 для С–С и С–N связей; $R_1^{opt} = 1,388 \text{ \AA}$ и $R_2^{opt} = 1,334 \text{ \AA}$ – оптимальные длины соответственно для С–С и С–N связей; R_j – длина j -й связи в контуре сопряжения.

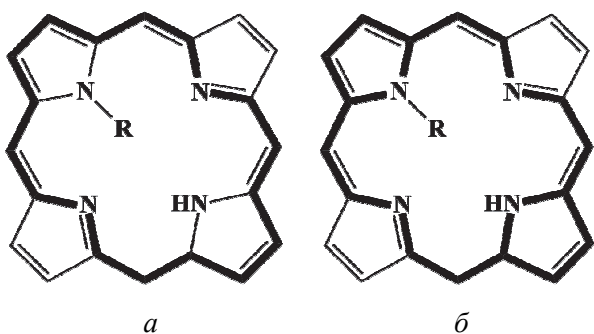


Рис. 4. Схема рассчитанных контуров сопряжения в макроцикле:

a – 18-членный аннуленоподобный контур;

б – 22-членный контур Шлейера

Индекс ароматичности вычисляли для двух возможных контуров сопряжения: аннуленоподобного 18-членного контура и 22-членного контура Шлейера (рис. 4). Выбор данных контуров для анализа влияния N-замещения на ароматичность и форму контура сопряжения продиктован следующим. Индекс ароматичности $I_{НОМА}$

для данных двух контуров в исходной молекуле порфина наибольший из всех возможных, т. е. они являются доминирующими. При этом величины $I_{НОМА}$ близки: 0,689 для 18-членного контура и 0,667 для 22-членного контура Шлейера. Это значит, что суммарная сила ароматического макроциклического тока, протекающего по внутреннему и внешнему рукавам при разветвлении на пиррольном кольце, тоже мало отличается. Если при N-замещении проводимость во внутреннем рукаве по фрагменту $C_a-N_{21}-C_a$ изменится, то это приведет к соответственному изменению силы тока, протекающего по фрагменту $C_a-C_b-C_b-C_a$. Таким образом, по величине индекса ароматичности $I_{НОМА}$ можно судить о степени вовлечения указанных фрагментов в формирование макроциклического кольцевого тока, и, соответственно, доминирующего контура π -сопряжения.

Рассчитанные значения индекса ароматичности $I_{НОМА}$ для аннуленоподобного 18-членного контура и 22-членного контура Шлейера приведены на рис. 5 в виде зависимости от степени гибридизации λ^2 атома азота пиррольного кольца. Анализ полученных зависимостей показывает, что изменение степени гибридизации атома азота существенно сказывается на протекании макроциклического тока. С возрастанием степени гибридизации внутренний фрагмент пиррольного кольца $C_a-N_{21}-C_a$ исключается из цепи сопряжения: величина $I_{НОМА}$ для 22-членного контура Шлейера падает. В то же время усиливается степень сопряжения по внешнему фрагменту $C_a-C_b-C_b-C_a$: индекс $I_{НОМА}$ для аннуленоподобного 18-членного контура растет.

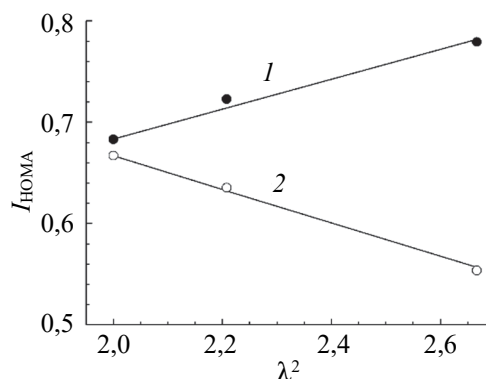


Рис. 5. Зависимость индекса ароматичности $I_{НОМА}$ от показателя степени гибридизации λ^2 атома азота замещенного пиррольного кольца: 18-членный аннуленоподобный контур (1); 22-членный контур Шлейера (2)

Следует подчеркнуть, что наблюдаемые изменения индексов $I_{НОМА}$ можно объяснить тем, что проводимость через атом азота пиррольного кольца

сильно уменьшается (считается, что в пределе, при sp^3 гибридизации, цепь сопряжения разрывается, что эквивалентно бесконечно большому сопротивлению для макроциклического тока). Следовательно, π -электронная плотность выдавливается на периферию макроцикла и большая часть макроциклического тока протекает по внешнему фрагменту $C_a-C_b-C_b-C_a$.

Ранее мы показали [8], что величина индекса ароматичности $I_{НОМА}$ обнаруживает корреляцию с донорно-акцепторными характеристиками периферических заместителей. В данном случае изменение степени гибридизации атома азота, по-видимому, является определяющим, поскольку монотонное увеличение (уменьшение) индекса ароматичности $I_{НОМА}$ происходит как при присоединении CH_3 группы, способной донорить электронную плотность в макроцикл, так и при присоединении электроноакцепторной CF_3 группы. Вместе с тем можно предположить, что в первом случае избыточный отрицательный заряд, вносимый CH_3 группой, формирует электрическое поле, которое приводит к кулоновскому отталкиванию атомом азота на участке $C_a-N_{21}-C_a$ и снижает макроциклический ток. В последнем случае, напротив, носители заряда через атом азота оттягиваются из контура сопряжения на CF_3 группу, тем самым снижая его проводимость на участке $C_a-N_{21}-C_a$. В таком случае величина индекса ароматичности должна коррелировать с модулем константы Гаммета заместителя. Очевидно, что удовлетворительная корреляция не может быть получена с использованием только индуктивных констант Гаммета либо только резонансных констант Гаммета (см. приведенные значения σ_R и σ_I выше). Зависимости физико-химических характеристик тетрапиррольных соединений от взвешенной суммы констант Гаммета известны, в том числе зависимости основности pK_b макроцикла порфиринов от донорно-акцепторных характеристик периферических заместителей [9, 10].

На рис. 6 приведена зависимость индекса ароматичности $I_{НОМА}$ от взвешенной суммы модулей констант Гаммета группы, присоединенной к атому азота пиррольного кольца. Линейные зависимости указывают на то, что изменение ароматичности макроцикла и формы наиболее вероятного контура сопряжения, возможно, определяется совокупностью двух вышеперечисленных факторов. При степени гибридизации λ^2 атома азота, близкой к 2, доминирующая роль принадлежит резонансным электронным эффектам, а при значительном возрастании показателя степени гибридизации λ^2 преобладают индуктивные электронные эффекты. Однако данный вопрос требует дальнейшего изучения.

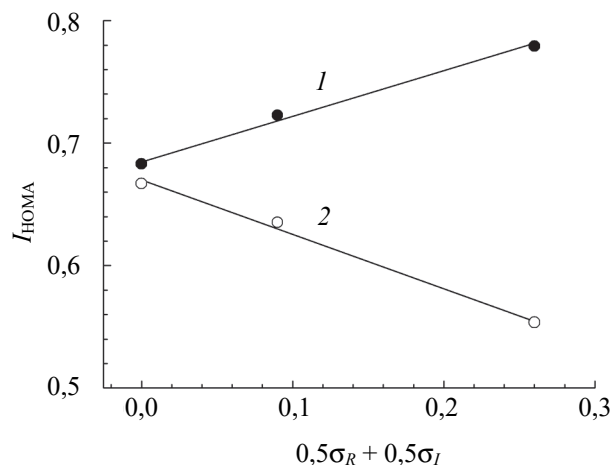


Рис. 6. Зависимость индекса ароматичности $I_{НОМА}$ от взвешенной суммы модулей констант Гаммета N-заместителя: 18-членный аннуленоподобный контур (1); 22-членный контур Шлейера (2)

Заключение. Таким образом, в результате исследования установлено, что при замещении протона в пиррольном фрагменте макроцикла CH_3 либо CF_3 группой формируется неплоский конформер, причем отклонение замещенного пиррольного кольца от средней плоскости макроцикла сопровождается значительной пирамидализацией атома азота. В результате анализа рассчитанных величин индекса ароматичности $I_{НОМА}$ макроцикла для аннуленоподобного 18-членного контура сопряжения и 22-членного контура сопряжения Шлейера установлено, что N-замещение ухудшает сопряжение по внутреннему фрагменту C_a-N-C_a пиррольного кольца за счет пирамидализации атома азота, при этом одновременно возрастает индекс ароматичности НОМА 18-членного контура π -сопряжения через внешний фрагмент $C_a-C_b-C_b-C_a$ пиррольного кольца. При этом величина индекса ароматичности $I_{НОМА}$ для каждого из исследованных контуров сопряжения линейно зависит от степени гибридизации λ^2 пиррольного атома азота. Предполагается, что ароматичность тетрапиррольного макроцикла можно направленно изменить путем управления гибридизацией гетероатомов в пятичленных циклах посредством присоединения заместителей, различающихся электронными характеристиками и молекулярным объемом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Конвергенция 2025» (подпрограмма «Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии», задание шифр 3.03.10 (НИР 2)) и гранта Президента Республики Беларусь в сфере науки на 2023 г. (Крук Н. Н.).

Список литературы

1. Крук Н. Н. Структура и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск: БГТУ, 2019. 216 с.
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.
3. Senge M. O., MacGovan S. A., O'Brien J. Conformational control of cofactors in nature – the influence of protein-induced macrocycle distortion on the biological function of tetrapyrroles // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51, no. 96. P. 17031–17063.
4. Fliegl H., Sundholm D. Aromatic Pathways of Porphins, Chlorins, and Bacteriochlorins // *J. Org. Chem.* 2012. Vol. 77, no. 7. P. 3408–3414.
5. Laikov D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // *Chem. Phys. Lett.* 1997. Vol. 281, no. 1. P. 151–156.
6. Крук Н. Н. Изменение энтропии активации протонирования макроцикла свободного основания 21-CH₃-октаэтилпорфина в нижнем возбужденном синглетном S₁ состоянии // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология.* 2022. № 2. С. 150–155.
7. Murov S. L., Carmichael I., Hug G. L. Handbook of photochemistry. New-York: Marcel Dekker, 1993. 420 p.
8. Инверсия ароматичности NH-таутомеров свободных оснований корролов в нижнем триплетном T₁ состоянии / Л. Л. Гладков [и др.] // *Журн. прикл. спектр.* 2022. Т. 89, № 3. С. 323–329.
9. Meot-Ner M., Adler A. D. Substituent effects in noncoplanar π systems. *ms-Porphins* // *Journ. Am. Chem. Soc.* 1975. Vol. 97, no. 18. P. 5107–5111.
10. 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.

References

1. 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).
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.
3. Senge M. O., MacGovan S. A., O'Brien J. Conformational control of cofactors in nature – the influence of protein-induced macrocycle distortion on the biological function of tetrapyrroles. *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, no. 96, pp. 17031–17063.
4. Fliegl H., Sundholm D. Aromatic Pathways of Porphins, Chlorins, and Bacteriochlorins. *J. Org. Chem.*, 2012, vol. 77, no. 7, pp. 3408–3414.
5. Laikov D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, vol. 281, no. 1, pp. 151–156.
6. Kruk M. M. Activation entropy changes of macrocycle protonation of the free base 21-CH₃-octaethylporphyrin in the lowest excited singlet S₁ state. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2022, no. 2, pp. 150–155 (In Russian).
7. Murov S. L., Carmichael I., Hug G. L. Handbook of photochemistry. New-York, Marcel Dekker Publ., 1993. 420 p.
8. Gladkov L. L., Klenitsky D. V., Vershilovskaya I. V., Maes W., Kruk M. M. Inversion of aromaticity of NH-tautomers of the free base corroles in the lowest triplet T₁ state. *Zhurn. prikl. spectr.* [Journ. Appl. Spectr.], 2022, vol. 89, no. 3, pp. 323–329 (In Russian).
9. Meot-Ner M., Adler A. D. Substituent effects in noncoplanar π systems. *ms-Porphins*. *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1975, vol. 97, no. 18, pp. 5107–5111.
10. 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.

Информация об авторах

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

Гладков Лев Львович – доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры физических и математических основ информатики. Белорусская государственная академия связи (220114, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 8/2, Республика Беларусь). E-mail: llglad@tut.by

Клеицкий Дмитрий Викентьевич – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: klen@belstu.by

Крылов Андрей Борисович – кандидат биологических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: krylov_ab@belstu.by

Information about the authors

Kruk Mikalai Mikalaevich – DSc (Physics and Mathematics), 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

Gladkov Lev L'vovich – DSc (Physics and Mathematics), Associate Professor, Professor, the Department of Physical and Mathematical Basis of Informatics. Belarusian State Academy of Communications (8/2, F. Skorina str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: llglad@tut.by

Klenitsky Dmitry Vikentievich – PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klen@belstu.by

Krylov Andrei Borisovich – PhD (Biology), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krylov_ab@belstu.by

Поступила 19.12.2022