

УДК 535.34+535.35+535.372

Д. В. Кленецкий¹, Л. Л. Гладков², С. А. Сырбу³, Н. Н. Крук¹¹Белорусский государственный технологический университет²Белорусская государственная академия связи³Ивановский государственный химико-технологический университет
(г. Иваново, Российская Федерация)**ПРИРОДА УШИРЕНИЯ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ
NO₂-ЗАМЕЩЕННОГО ПОРФИРИНА**

Методами квантовой химии изучены особенности формирования спектра поглощения свободного основания порфирина при замещении двух диаметрально противоположных C_m-положений макроцикла NO₂-группами. Показано, что равновесное значение двугранных углов между плоскостью макроцикла и плоскостями нитрогрупп составляет ~46°, однако способность нитрогрупп вращаться относительно C–N связи обуславливает возможность формирования в растворах семейства конформеров с различной ориентацией нитрогрупп относительно плоскости макроцикла. Установлено, что максимумы полос S₀→S₁ и S₀→S₂ поглощения, а также силы их осцилляторов зависят от величины двугранных углов φ₅ и φ₁₅ между плоскостью макроцикла и плоскостями нитрогрупп. Длина волны максимума S₀→S₁ перехода и сила осциллятора перехода минимальны при ортогональном расположении нитрогрупп относительно плоскости макроцикла и максимальны, когда они копланарны. Длина волны максимума S₀→S₂ перехода также увеличивается при уменьшении двугранного угла между плоскостью макроцикла и плоскостями нитрогрупп, однако зависимость силы осциллятора перехода от величины двугранных углов φ₅ и φ₁₅ имеет сложный вид. Сила осциллятора S₀→S₂ перехода наибольшая у конформера с перпендикулярным расположением обеих нитрогрупп относительно плоскости макроцикла, минимальная, когда одна из нитрогрупп перпендикулярна плоскости макроцикла, при этом другая копланарна, а при копланарном расположении макроцикла и обеих нитрогрупп наблюдаются локальные максимумы. Предложено, что обнаруженные закономерности приводят к значительному неоднородному уширению полос в спектре поглощения NO₂-замещенного порфирина в растворах.

Ключевые слова: порфирин, NO₂-замещение, спектр поглощения, сила осциллятора, уширение полосы поглощения.

Для цитирования: Кленецкий Д. В., Гладков Л. Л., Сырбу С. А., Крук Н. Н. Природа уширения полос поглощения NO₂-замещенного порфирина // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2025. № 2 (296). С. 33–39.

DOI: 10.52065/2520-6141-2025-296-6.

D. V. Klenitsky¹, L. L. Gladkov², S. A. Syrbu³, M. M. Kruk¹¹Belarusian State Technological University²Belarusian State Academy of Communications³Ivanovo State University of Chemistry and Technology (Ivanovo, Russia)**ORIGIN OF BROADENING OF THE ABSORPTION BANDS
OF NO₂-SUBSTITUTED PORPHYRIN**

Quantum chemistry methods were applied to study the peculiarities of the absorption spectrum formation of the free base porphyrin substituted with NO₂ groups in two diametrically opposite C_m-positions of the macrocycle. It was shown that the equilibrium value of the dihedral angles between the macrocycle plane and the nitro group planes is ~46°, but the ability of the nitro groups to rotate relative to the C–N bond makes it possible to form a family of conformers with different orientations of the nitro groups relative to the macrocycle plane in solutions. It was found that the maxima of the S₀→S₁ and S₀→S₂ absorption bands, as well as their oscillator strengths depend on the values of the dihedral angles φ₅ and φ₁₅ between the macrocycle plane and the nitro group planes. The wavelength of the maximum of the S₀→S₁ transition and its oscillator strength are minimal when the nitro groups are orthogonal to the macrocycle plane and maximal when they are coplanar. The wavelength of the maximum of the S₀→S₂ transition also increases with a decrease in the dihedral angle between the macrocycle plane and the planes of the nitro groups, but the dependence of the oscillator strength on the value of the dihedral angles φ₅ and φ₁₅ is complex. The oscillator strength of the S₀→S₂ transition is greatest for the conformer with a perpendicular arrangement of both nitro groups relative to the macrocycle plane, minimal when one of the nitro groups is perpendicular to the macrocycle plane, while the other is coplanar, and local maxima are observed when the macrocycle

and both nitro groups are coplanar. It is proposed that the revealed regularities lead to a significant nonhomogenous broadening of bands in the absorption spectrum of NO₂-substituted porphyrin in solutions.

Keywords: porphyrin, NO₂-substitution, absorption spectrum, oscillator strength, broadening of the absorption band.

For citation: Klenitsky D. V., Gladkov L. L., Syrбу S. A., Kruk M. M. Origin of broadening of the absorption bands of NO₂-substituted porphyrin. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics*, 2025, no. 2 (296), pp. 33–39 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-6141-2025-296-6.

Введение. Одним из способов структурной модификации тетрапиррольного макроцикла является замещение протонов в C_m- и C_b-положениях макроцикла различными группами. Присоединение к макроциклу молекулярных фрагментов приводит, с одной стороны, к структурным изменениям (например, длин связей между скелетными атомами, углов между связями и др.), так и к перераспределению электронной плотности в макроцикле – с другой [1]. Во многих случаях структурные и электронные изменения взаимосвязаны между собой. Как следствие, трансформация структурных и электронных свойств может приводить к изменению положения молекулярных орбиталей, что в конечном счете изменяет фотофизические характеристики системы и ее спектрально-люминесцентные свойства. Изучение взаимосвязи молекулярной конформации и физико-химических свойств соединений представляет собой важную междисциплинарную научную задачу как с точки зрения углубления теоретических представлений, так и для решения конкретных практических задач. Структурные изменения и перераспределение электронной плотности в макроцикле зависят от места присоединения, строения и характера (электронодонорного либо электроакцепторного) заместителя.

Нитрогруппа (NO₂) является одним из сильных акцепторов электронной плотности, причем перераспределение электронной плотности осуществляется преимущественно по системе σ-связей (индуктивная константа Гаммета σ_I = 0,76 на порядок больше резонансной константы Гаммета σ_R = 0,07, которая характеризует перенос по π-связям [2]). Присоединение нитрогрупп к тетрапиррольному макроциклу приводит к bathochromному сдвигу в спектрах поглощения и флуоресценции, величина которого зависит от способа присоединения и количества присоединенных групп [3]. Одним из характерных спектральных проявлений при присоединении нитрогрупп непосредственно к скелетным атомам тетрапиррольного макроцикла является уширение полос в спектрах [4, 5]. В настоящей работе нами предпринята попытка объяснить природу уширения полос в спектрах поглощения нитрозамещенных производных порфиринов с позиций конформационной подвижности нитрогрупп.

В качестве объектов исследования выбраны свободное основание 5,15-динитро-10,20-дифенил-2,8,12,18-метил-3,7,13,17-этил-порфина (1), спектральные характеристики которого сопоставлялись с соответствующими характеристиками свободного основания 10,20-дифенил-2,8,12,18-метил-3,7,13,17-этил-порфина (2), синтезированные по известным методикам (рис. 1).

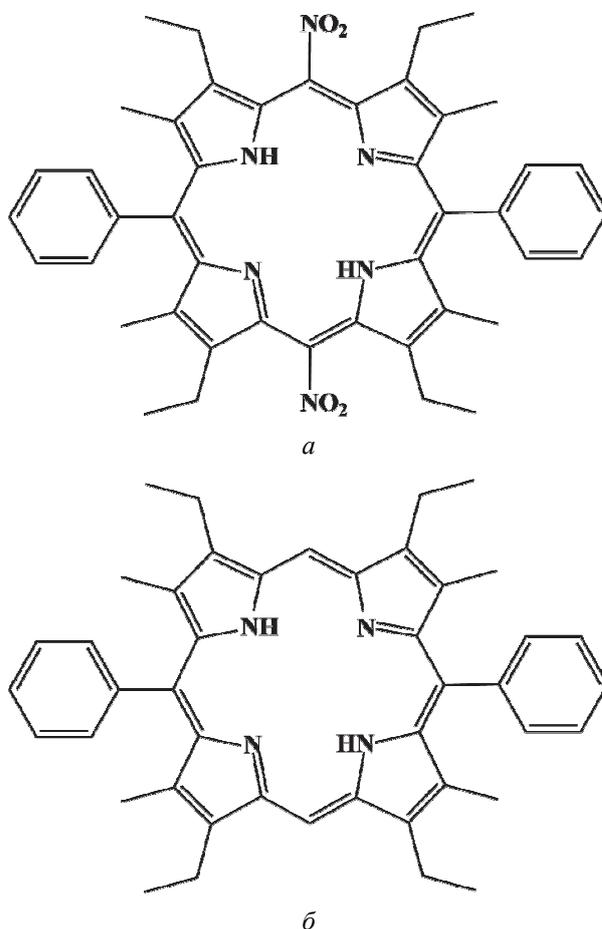


Рис. 1. Молекулярная структура исследованных соединений:
а – 5,15-динитро-10,20-дифенил-2,8,12,18-метил-3,7,13,17-этил-порфин (1); б – 10,20-дифенил-2,8,12,18-метил-3,7,13,17-этил-порфин (2)

Основная часть. На рис. 2 приведены электронные спектры поглощения для двух исследованных порфиринов. Сопоставление двух спектров показывает наличие большого bathochromного сдвига и уширения полос при нитрозамещении.

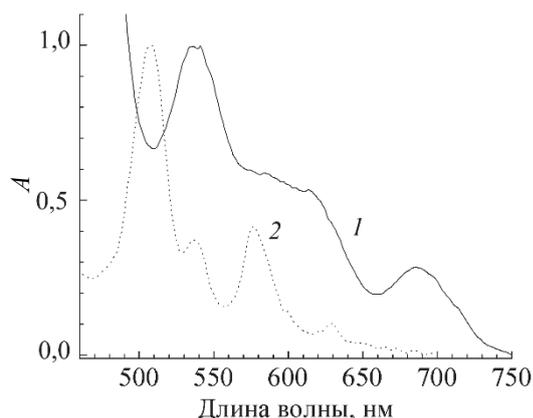


Рис. 2. Спектры поглощения 5,15-динитро-10,20-дифенил-2,8,12,18-метил-3,7,13,17-этил-порфина (1) и 10,20-дифенил-2,8,12,18-метил-3,7,13,17-этил-порфина (2) в толуоле

Так, максимумы полос порфирина **2** в видимой области спектра находятся при 629, 577, 537 и 508 нм, а у порфирина **1** они находятся при 687, 618, 584 и 537 нм. Происходит также значительное уширение полос, причем величина уширения заметно больше для длинноволнового $S_0 \rightarrow S_1$ перехода и его вибронного спутника по сравнению с уширением $S_0 \rightarrow S_2$ перехода. Одной из причин такого поведения с нашей точки зрения может быть зависимость влияния заместителя на сопряженную π -электронную систему макрогетероцикла от ориентации периферического заместителя. В растворах нитрогруппа может свободно вращаться относительно связи C-N и в результате формируется семейство конформеров, у которых электронная коммуникация между макроциклом и заместителями модулируется различной ориентацией последних.

С использованием программного пакета для квантовомеханических расчетов «Природа» [6] методом функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом PBE и трехэкспоненциальным базисом 3z была выполнена оптимизация молекулярной конформации макроцикла молекулы 5,15-динитро-порфина в основном синглетном S_0 -состоянии. Затем рассчитан спектр нормальных колебаний. Отсутствие мнимых частот колебательных мод служило критерием достижения стационарной точки. Для оптимизированной структуры рассчитывали энергию основного состояния, энергии молекулярных орбиталей, определяли длины связей и валентные углы между скелетными атомами макроцикла.

В оптимизированной структуре равновесные величины двугранных углов φ_5 и φ_{15} между плоскостью макроцикла и плоскостями нитрогрупп оказались практически одинаковыми и составили соответственно 46,1 и 46,9°. В отсутствие стерических ограничений на вращение нитро-

групп в растворах, мы, варьируя значения углов φ_5 и φ_{15} , рассчитали энергии электронных переходов молекулы (положения максимумов полос в спектрах поглощения) и их силы осцилляторов с использованием полуэмпирического метода ZINDO/S. При расчете молекулярную конформацию тетрапиррольного макроцикла оставляли неизменной и изменяли только величины углов φ_5 и φ_{15} . Ранее было показано, что присоединение нитрогрупп непосредственно к C_m -атому макроцикла приводит к существенным изменениям в электронной коммуникации в молекуле, в результате чего изменяются энергии электронных переходов и силы осцилляторов [7]. Следовательно, положение полос, а также силы осцилляторов для динитрозамещенных производных будут зависеть от величин двугранных углов φ_5 и φ_{15} между плоскостью макроцикла и плоскостями нитрогрупп.

В табл. 1 приведены положения максимума полосы поглощения длинноволнового $S_0 \rightarrow S_1$ перехода при различных значениях двугранных углов φ_5 и φ_{15} . В таблице выделены значения, полученные при равновесной величине одного из углов. Длина волны максимума полосы поглощения конформера с равновесными значениями двугранных углов φ_5 и φ_{15} равна 710,5 нм. Такое положение максимума полосы должно было наблюдаться при условии, что в растворе формируются только конформеры с равновесными значениями углов. Однако наличие в растворе конформеров с другими значениями двугранных углов приводит к спектральным сдвигам. При этом наименьшая длина волны максимума, равная 674,0 нм, наблюдается при ортогональном расположении нитрогрупп относительно плоскости макроцикла, а максимальная – 796,6 нм, когда плоскости обеих нитрогрупп и макроцикла копланарны.

Таблица 1

Длина волны (нм) максимума $S_0 \rightarrow S_1$ электронного перехода в зависимости от величины двугранных углов φ_5 и φ_{15}

| $\varphi_5, ^\circ$ | $\varphi_{15}, ^\circ$ | | | | |
|---------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 30 | 46 | 60 | 90 |
| 0 | 796,6 | 766,8 | 749,7 | 736,8 | 721,0 |
| 30 | 766,0 | 738,9 | 723,9 | 712,8 | 698,9 |
| 46 | 748,9 | 723,8 | 710,5 | 701,0 | 689,0 |
| 60 | 736,7 | 713,3 | 701,4 | 693,1 | 682,7 |
| 90 | 720,6 | 699,2 | 689,1 | 682,5 | 674,0 |
| 120 | 737,5 | 714,3 | 702,4 | 694,2 | 683,9 |
| 160 | 780,7 | 752,3 | 736,3 | 724,4 | 709,6 |
| 180 | 796,7 | 766,8 | 749,7 | 736,8 | 721,0 |

На рис. 3 приведены зависимости длины волны максимума $S_0 \rightarrow S_1$ перехода от углов φ_5 и φ_{15} .

Зависимости являются симметричными относительно угла 90° как для угла φ_5 , так и для угла φ_{15} (в табл. 1 данные для углов φ_{15} от 90° до 180° не приведены). Такой характер угловой зависимости является следствием симметричного замещения нитрогруппами в C_m-положениях. Результаты указывают на существенные различия энергий электронных переходов соединений с различными углами φ_5 и φ_{15} .

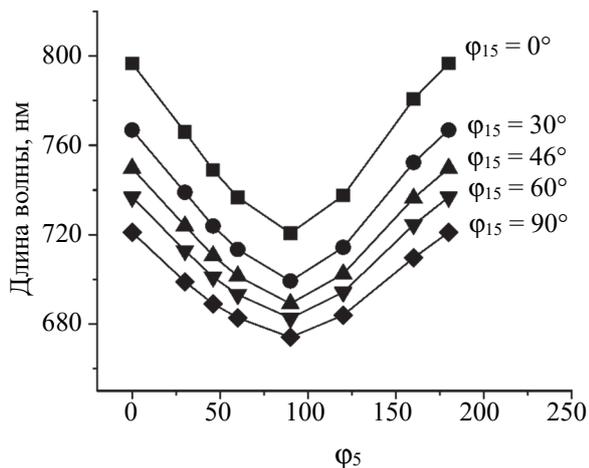


Рис. 3. Зависимость длины волны максимума $S_0 \rightarrow S_1$ перехода от угла φ_5 при различных значениях угла φ_{15}

Вклад отдельных конформеров в суммарный спектр поглощения определяется их относительной концентрацией и интенсивностью поглощения. В табл. 2 приведены рассчитанные значения силы осциллятора в зависимости от величины двухгранных углов φ_5 и φ_{15} (соответствующие графики приведены на рис. 4). Для конформера с равновесными значениями двухгранных углов φ_5 и φ_{15} сила осциллятора равна 0,144. Максимальная сила осциллятора 0,229 соответствует конформеру с $\varphi_5 = \varphi_{15} = 0^\circ$, а минимальная (меньшая почти в четыре раза) – 0,06 наблюдается у конформеров с $\varphi_5 = \varphi_{15} = 90^\circ$.

Таблица 2

Сила осциллятора $S_0 \rightarrow S_1$ электронного перехода в зависимости от величины двухгранных углов φ_5 и φ_{15}

| $\varphi_5, ^\circ$ | $\varphi_{15}, ^\circ$ | | | | |
|---------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 30 | 46 | 60 | 90 |
| 0 | 0,229 | 0,212 | 0,194 | 0,177 | 0,158 |
| 30 | 0,212 | 0,191 | 0,168 | 0,149 | 0,127 |
| 46 | 0,193 | 0,168 | 0,144 | 0,123 | 0,1 |
| 60 | 0,177 | 0,15 | 0,124 | 0,103 | 0,081 |
| 90 | 0,158 | 0,128 | 0,101 | 0,08 | 0,06 |
| 120 | 0,177 | 0,15 | 0,124 | 0,103 | 0,081 |
| 160 | 0,221 | 0,202 | 0,182 | 0,164 | 0,143 |
| 180 | 0,229 | 0,212 | 0,194 | 0,177 | 0,158 |

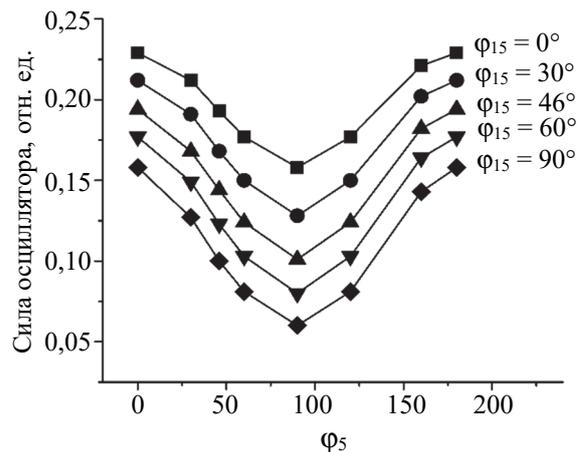


Рис. 4. Зависимость силы осциллятора $S_0 \rightarrow S_1$ перехода от угла φ_5 при различных значениях угла φ_{15}

Величина силы осциллятора симметрична относительно угла 90° как для угла φ_5 , так и для угла φ_{15} : чем больше отклонение от копланарного с плоскостью макроцикла расположения нитрогрупп, тем меньше сила осциллятора. Таким образом, изменение длины волны максимума $S_0 \rightarrow S_1$ перехода происходит синхронно с изменением силы осциллятора при варьировании двухгранных углов φ_5 и φ_{15} . Причем батохромный сдвиг полосы поглощения сопровождается возрастанием силы осциллятора перехода (рис. 5).

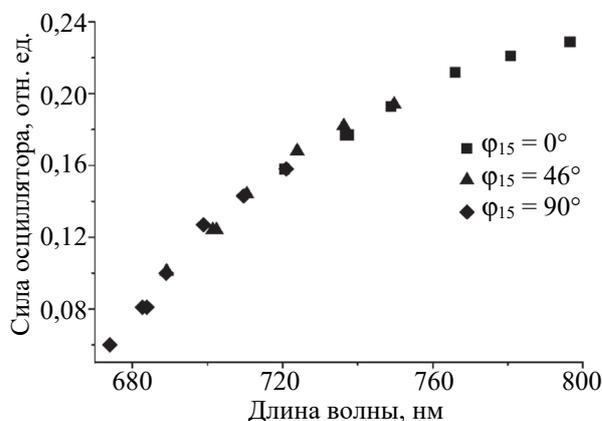


Рис. 5. Зависимость силы осциллятора $S_0 \rightarrow S_1$ перехода от длины волны максимума полосы поглощения при различных значениях угла φ_{15}

Следует отметить, что интервал изменения положения максимума полосы при отклонении двухгранного угла φ_5 (φ_{15}) от равновесного положения различается: при уменьшении φ_5 до 0° длина волны максимума смещается батохромно на 86 нм, в то время как при увеличении φ_5 до 90° она смещается гипсохромно на 36 нм. При этом сила осциллятора при батохромном смещении полосы возрастает примерно в 1,5 раза, а при гипсохромном смещении уменьшается примерно

в 2,5 раза. В спектре поглощения это должно проявляться как асимметричное уширение полосы поглощения, так как при равновероятном отклонении положения нитрогруппы от равновесного положения больший вклад в спектр внесут конформеры с батохромно смещенной полосой поглощения.

Аналогичные вычисления выполнены для второго электронного $S_0 \rightarrow S_2$ перехода. В табл. 3 и 4 приведены соответственно положения максимума полосы поглощения и силы осциллятора перехода при различных значениях двухгранных углов φ_5 и φ_{15} .

Таблица 3

Положение максимума $S_0 \rightarrow S_2$ перехода в зависимости от величины двухгранных углов φ_5 и φ_{15}

| $\varphi_5, ^\circ$ | $\varphi_{15}, ^\circ$ | | | | |
|---------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 30 | 46 | 60 | 90 |
| 0 | 643,4 | 635,3 | 629,4 | 623,3 | 612,0 |
| 30 | 635,0 | 629,2 | 625,1 | 620,3 | 609,6 |
| 46 | 629,2 | 625,1 | 622,4 | 618,5 | 608,3 |
| 60 | 623,3 | 620,5 | 618,7 | 615,6 | 605,6 |
| 90 | 611,8 | 609,6 | 608,2 | 605,4 | 594,4 |
| 120 | 623,1 | 620,3 | 618,7 | 615,6 | 605,8 |
| 160 | 639,4 | 632,6 | 627,7 | 622,3 | 611,5 |
| 180 | 643,3 | 635,2 | 629,4 | 623,2 | 612,0 |

Таблица 4

Сила осциллятора $S_0 \rightarrow S_2$ перехода в зависимости от величины двухгранных углов φ_5 и φ_{15}

| $\varphi_5, ^\circ$ | $\varphi_{15}, ^\circ$ | | | | |
|---------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 30 | 46 | 60 | 90 |
| 0 | 0,037 | 0,03 | 0,026 | 0,023 | 0,02 |
| 30 | 0,03 | 0,028 | 0,027 | 0,026 | 0,028 |
| 46 | 0,026 | 0,027 | 0,029 | 0,03 | 0,034 |
| 60 | 0,023 | 0,026 | 0,03 | 0,032 | 0,038 |
| 90 | 0,02 | 0,027 | 0,033 | 0,038 | 0,054 |
| 120 | 0,023 | 0,026 | 0,029 | 0,031 | 0,036 |
| 160 | 0,033 | 0,028 | 0,026 | 0,024 | 0,023 |
| 180 | 0,037 | 0,03 | 0,027 | 0,023 | 0,02 |

На рис. 6 показана зависимость длины волны максимума $S_0 \rightarrow S_2$ перехода от угла φ_5 при различных значениях угла φ_{15} . Как и в случае длинноволнового $S_0 \rightarrow S_1$ перехода, зависимость является симметричной относительно угла 90° как для угла φ_5 , так и для угла φ_{15} . Причем при углах φ_5 и φ_{15} , превышающих 60° , наблюдается резкое уменьшение длины волны до минимального значения. Конформер с равновесными значениями двухгранных углов φ_5 и φ_{15} обладает полосой поглощения с максимумом при 622,4 нм. Как и в случае длинноволнового $S_0 \rightarrow S_1$ перехода, максимальная длина волны максимума полосы 643,4 нм

наблюдается при копланарном расположении заместителей и макроцикла, а минимальная длина волны, равная 594,4 нм, соответствует конформеру с ортогональным расположением нитрогрупп относительно плоскости макроцикла. По сравнению с длинноволновым переходом диапазон изменения положения максимума $S_0 \rightarrow S_2$ перехода оказался в 2,5 раза меньше (49 нм против 122 нм).

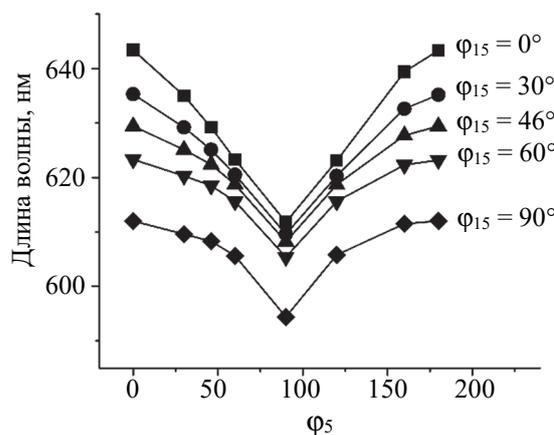


Рис. 6. Зависимость длины волны максимума $S_0 \rightarrow S_2$ перехода от угла φ_5 при различных значениях угла φ_{15}

Зависимость силы осциллятора $S_0 \rightarrow S_2$ перехода от величины двухгранных углов φ_5 и φ_{15} кардинально отличается от зависимости, полученной для $S_0 \rightarrow S_1$ перехода (рис. 7).

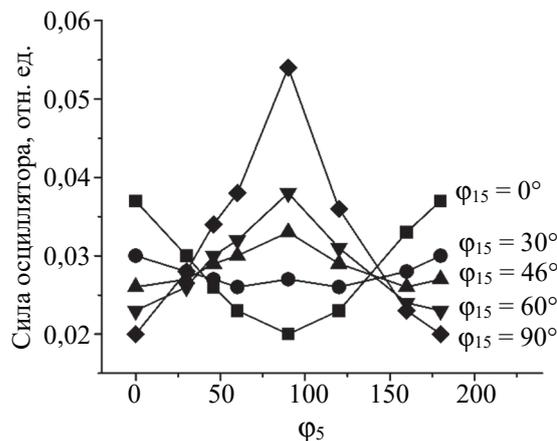


Рис. 7. Зависимость силы осциллятора $S_0 \rightarrow S_2$ перехода от угла φ_5 при различных значениях угла φ_{15}

Для конформера с равновесными значениями двухгранных углов φ_5 и φ_{15} сила осциллятора равна 0,029. Минимальная сила осциллятора 0,02 соответствует конформерам, у которых одна из нитрогрупп перпендикулярна плоскости макроцикла, а другая копланарна с ней. Максимальная сила осциллятора 0,054 имеет место у конформера с

перпендикулярным расположением обеих нитрогрупп относительно плоскости макроцикла.

По абсолютному значению максимальная сила осциллятора $S_0 \rightarrow S_2$ перехода приблизительно равна минимальной силе осциллятора длинноволнового $S_0 \rightarrow S_1$ перехода. Таким образом, при переходе от конформеров с копланарным расположением двух нитрогрупп сила осциллятора сначала уменьшается, а затем при определенных значениях углов φ_5 и φ_{15} начинает быстро возрастать, достигая максимального значения при ортогональном расположении обеих нитрогрупп.

На рис. 8 показаны графики зависимости силы осциллятора от длины волны максимума полосы поглощения для различных значений угла φ_{15} .

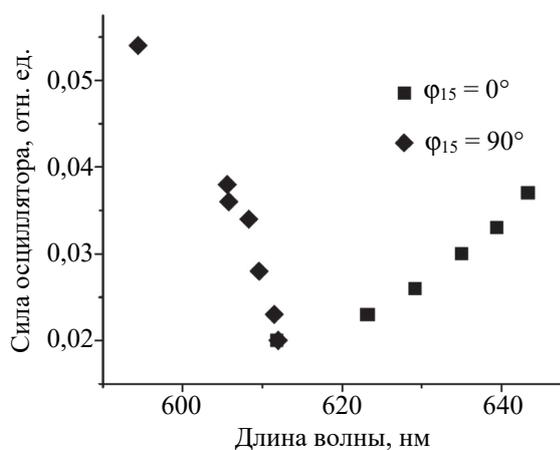


Рис. 8. Зависимость силы осциллятора $S_0 \rightarrow S_2$ перехода от длины волны максимума полосы поглощения при различных значениях угла φ_{15}

Очевидно, что зависимость силы осциллятора перехода от величины двухгранных углов φ_5 и φ_{15} имеет сложный вид.

Сила осциллятора $S_0 \rightarrow S_2$ перехода наибольшая у конформера с перпендикулярным расположением обеих нитрогрупп относительно плоскости макроцикла, минимальная, когда одна из нитрогрупп перпендикулярна плоскости макроцикла, при этом другая копланарна, а при копланарном расположении макроцикла и обеих нитрогрупп наблюдаются локальные максимумы. Такие зависимости, безусловно, приводят к уширению полосы $S_0 \rightarrow S_2$ поглощения.

Заключение. Полученные результаты позволяют объяснить механизм уширения спектров поглощения при симметричном присоединении двух NO₂ групп в C_m -положениях макроцикла порфина. Спектр поглощения в этом случае является суперпозицией индивидуальных спектров, обусловленных поглощением конформеров с различной ориентацией нитрогрупп относительно плоскости макроцикла. Результаты однозначно указывают на существенную зависимость формы индивидуальных спектров поглощения от двухгранных углов между плоскостью макроцикла и плоскостями нитрогрупп. В растворах диапазон изменения двухгранных углов φ_5 и φ_{15} , безусловно, меньше (ортогональное и копланарное расположение заместителей могут не реализоваться), и, соответственно, спектральные сдвиги будут меньше. С другой стороны, ограничивая способность вращения нитрогрупп посредством присоединения заместителей в соседних положениях макроцикла, можно направленно изменять спектрально-люминесцентные характеристики молекулы.

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)).

Список литературы

1. Крук Н. Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск: БГТУ, 2019. 216 с.
2. Murov S. L., Carmichael I., Hug G. L. Handbook of photochemistry. New-York: Marcel Dekker, 1993. 420 p.
3. Электронные и стерические эффекты заместителей как способ управления свойствами тетрапиррольных макроциклов / С. Г. Пуховская, Ю. Б. Иванова, Н. Н. Крук [и др.] // Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений / под. ред. О. И. Койфмана. М., 2019. С. 63–101.
4. On the Nature of the Fluorescent State in β -Nitrotetraarylporphyrins / V. S. Chirvony, A. van Hoek, T. J. Schaafsma [et al.] // J. Phys. Chem., B. 1998. Vol. 102, issue 48. P. 9714–9724.
5. Dahal S., Krishnan V. Excited singlet state intramolecular charge transfer in di and trinitrotetraphenylporphyrins // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 274, issue 4. P. 390–395.
6. 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. 28, issues 1–3. P. 151–156.
7. Гладков Л. Л., Крук Н. Н. Спектральные проявления модуляции энергии электронных орбиталей макроцикла порфирина при вращении NO₂-заместителя // Журн. прикл. спектр. 2024. Т. 91, № 5. С. 623–629.

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. Murov S. L., Carmichael I., Hug G. L. Handbook of photochemistry. New-York, Marcel Dekker Publ., 1993. 420 p.
3. Pukhovskaya S. G., Ivanova Yu. B., Kruk M. M., Golubchikov O. A., Koifman O. I., Electronic and steric effects of substituents as a tool to control the properties of tetrapyrrolic macrocycles. *Funktsional'nyye materialy na osnove tetrapirrol'nykh makrogeterotsiklicheskih soyedineniy* [Functional materials based on tetrapyrrole macroheterocyclic compounds]. Ed. by O. I. Koifman. Moscow, 2019, pp. 63–101 (In Russian).
4. Chirvony V. S., van Hoek A., Schaafsma T. J., Pershukevich P. P., Filatov I. V., Avilov I. V., Shishporenok S. I., Terekhov S. N., Malinovskii V. L. On the Nature of the Fluorescent State in β -Nitrotetraarylporphyrins. *J. Phys. Chem., B.*, 1998, vol. 102, issue 48, pp. 9714–9724.
5. Dahal S., Krishnan V. Excited singlet state intramolecular charge transfer in di and trinitrotetraarylporphyrins. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, vol. 274, pp. 390–395.
6. 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, issues 1–3, pp. 151–156.
7. Gladkov L. L., Kruk M. M., Spectral manifestations of energy modulation of the porphine macrocycle electronic orbitals upon rotation of an NO₂-substituent. *Journ. Appl. Spectr.*, 2024, vol. 91, issue 5, pp. 963–968 (In Russian).

Информация об авторах

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

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

Сырбу Сергей Александрович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии. Ивановский государственный химико-технологический университет (пр-т Шереметевский, 7, 153000, г. Иваново, Российская Федерация). E-mail: syrby@isuct.ru

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

Information about the authors

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

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

Syrbu Sergei Aleksandrovich – DSc (Chemistry), Professor, Head of the Department of Organic Chemistry. Ivanovo State University of Chemistry and Technology (7 Sheremetevsky Ave., 153000, Ivanovo, Russian Federation). E-mail: syrby@isuct.ru

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

Поступила 08.05.2025