

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТУРА $\pi$ -СОПРЯЖЕНИЯ В NH-ТАУТОМЕРАХ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ КОРРОЛОВ

Д. В. Кленецкий<sup>1</sup>, Л. Л. Гладков<sup>2</sup>, И. В. Вершиловская<sup>1</sup>,  
Д. В. Петрова<sup>3</sup>, А. С. Семейкин<sup>3</sup>, В. Маес<sup>4</sup>, Н. Н. Крук<sup>1\*</sup>

УДК 535.37+539.19

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2021-88-6-836-844>

<sup>1</sup> УО “Белорусский государственный технологический университет”,  
Минск, Беларусь; e-mail: m.kruk@belstu.by, krukknikalai@yahoo.com

<sup>2</sup> УО “Белорусская государственная академия связи”,  
Минск, Беларусь; e-mail: llglad@tut.by

<sup>3</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Иваново, Россия; e-mail: dar.isuct@yandex.ru

<sup>4</sup> Институт исследования материалов, Университет Хассельта,  
Дипенбек, Бельгия; e-mail: wouter.maes@uhasselt.be

(Поступила 4 октября 2021)

Методами квантовой химии и абсорбционной спектроскопии идентифицированы контуры  $\pi$ -сопряжения и определена степень ароматичности NH-таутомеров свободных оснований корролов. Установлено различное вовлечение скелетных атомов макроцикла в формирование контура  $\pi$ -сопряжения и предположено, что контуры сопряжения, включающие в себя 18  $\pi$ -электронов, являются доминирующими. При этом каждый из двух NH-таутомеров обладает собственным контуром  $\pi$ -сопряжения, что обуславливает различия в степени их ароматичности. Показано, что архитектура периферического замещения макроцикла влияет на степень ароматичности. Предложен и экспериментально апробирован способ управления равновесием между двумя NH-таутомерами путем формирования распределения электронной плотности в макроцикле, характерной для одного из таутомеров.

**Ключевые слова:** свободные основания корролов, NH-таутомер,  $\pi$ -сопряжение, ароматичность, спектр поглощения.

The  $\pi$ -conjugation pathway was identified and the degree of aromaticity for the NH-tautomers of the free base corroles was determined by quantum chemistry methods and absorption spectroscopy. Different participation of the macrocycle skeletal atoms in formation of the  $\pi$ -conjugation pathway was established, and it was supposed that conjugation pathway consisting of 18  $\pi$ -electrons were dominating. At the same time, each of two NH-tautomers possesses its own distinct  $\pi$ -conjugation pathway, which provides the differences in the aromaticity degree. It was shown that architecture of the peripheral substitution of a macrocycle influences the degree of aromaticity. Method of the control over the equilibrium between two NH-tautomers was proposed and experimentally proved. It consists in the design of the electronic density distribution in macrocycle which is characteristic for one of the tautomers.

**Keywords:** corrole free bases, NH-tautomer,  $\pi$ -conjugation, aromaticity, absorption spectrum.

## QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION AND SPECTROSCOPIC STUDY OF $\pi$ -CONJUGATION PATHWAY IN NH-TAUTOMERS OF THE FREE BASE CORROLES

D. V. Klenitsky<sup>1</sup>, L. L. Gladkov<sup>2</sup>, I. V. Vershilovskaya<sup>1</sup>, D. V. Petrova<sup>3</sup>, A. S. Semeikin<sup>3</sup>, W. Maes<sup>4</sup>,  
M. M. Kruk<sup>1\*</sup> (<sup>1</sup> Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus; e-mail: m.kruk@belstu.by;  
krukknikalai@yahoo.com; <sup>2</sup> Belarusian State Academy of Communications, Minsk, Belarus; e-mail:  
llglad@tut.by; <sup>3</sup> Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia; e-mail:  
dar.isuct@yandex.ru; <sup>4</sup> Institute for Materials Research (IMO-IMOMEC), Hasselt University, Diepenbeek,  
Belgium; e-mail: wouter.maes@uhasselt.be)



**Введение.** Проблема формирования контура сопряженной  $\pi$ -электронной системы олигопиррольных макроциклов является предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований, поскольку непосредственно связана с понятием ароматичности (макро)циклических молекулярных систем [1—6]. Ароматичность — одна из фундаментальных концепций в химии, которая определяет стабильность, реакционную способность, а также физико-химические характеристики молекулярных систем. В случае тетрапиррольных макрогетероциклов наличие восьми точек ветвления допускает существование нескольких вариантов контура  $\pi$ -сопряжения. Для собственно порфиринов, характеризующихся планарной топологией молекулы, макроцикл включает в себя 26  $\pi$ -электронов и сразу несколько контуров, содержащих 18, 22 или все 26  $\pi$ -электронов, удовлетворяют правилу ароматичности Хюккеля [ $4n + 2$ ] при  $n = 4, 5$  и  $6$  соответственно. На основании результатов многочисленных исследований установлено [4], что контур сопряжения, определяющий ароматические свойства молекулы, представляет собой не один из вышеупомянутых контуров, а их линейную комбинацию, при этом вклады отдельных возможных контуров сопряжения в суммарную ароматичность макроцикла могут существенно различаться. Таким образом, современная концепция ароматичности порфиринов по существу включает в себя как частные случаи более ранние подходы в дифференциации молекул порфиринов и их аналогов согласно доминирующему вкладу одного из циклических  $\pi$ -электронных токов в макроциклический кольцевой ток или согласно числу  $\pi$ -электронов в самом коротком возможном контуре сопряжения [1].

Молекулы корролов представляют собой сокращенные тетрапиррольные макроциклические соединения, поскольку в макроцикле отсутствует один из  $C_m$ -атомов углерода и, соответственно, два соседних пиррольных фрагмента соединены  $C_a-C_a$ -связью. Для сокращенного макроцикла корролов правило ароматичности Хюккеля удовлетворяется, потому что по сравнению с порфириновым макроциклом, содержащим по два пиррольных и пирролениновых фрагмента, макроцикл коррола содержит три пиррольных и один пирролениновый гетероциклы. Пиррольный фрагмент донирует в  $\pi$ -электронную систему макроцикла на один электрон больше, чем пирролениновый, и таким образом компенсирует уменьшение количества  $\pi$ -электронов из-за отсутствия одного  $C_m$ -атома. В результате макроцикл молекулы свободного основания коррола также обладает 26  $\pi$ -электронами, как и макроцикл свободного основания порфирина. Необходимо подчеркнуть, что сокращение размеров макроцикла в корролах приводит к тому, что то же количество  $\pi$ -электронов обобществляется меньшим количеством скелетных атомов. Поэтому макроцикл корролов является  $\pi$ -электронноизбыточным по сравнению с макроциклом порфиринов. Асимметричное строение макроцикла может привести к тому, что макроциклический кольцевой ток будет по-разному разветвляться в дипиррометеновом и дипиррольном фрагментах макроцикла, что в свою очередь вызовет определенные изменения в контуре  $\pi$ -сопряжения. Такие различия могут привести к некоторому снижению ароматичности макроцикла корролов [7].

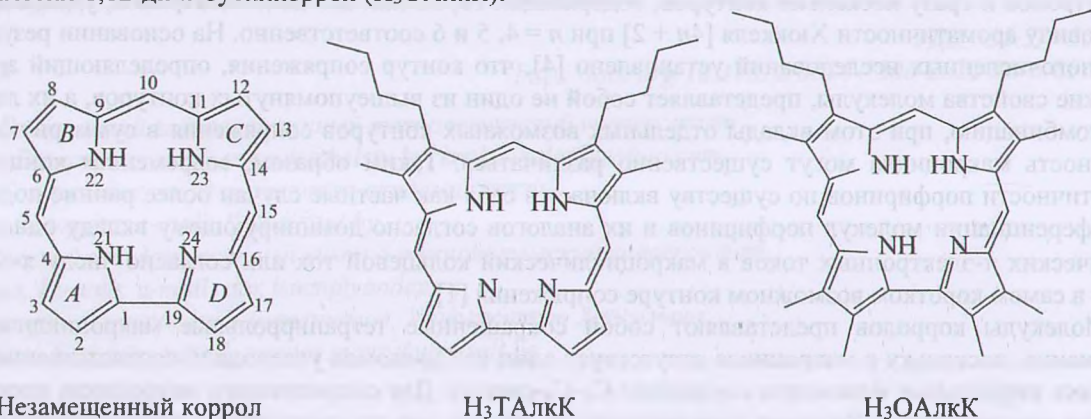
Следует отметить существенную особенность свободных оснований корролов — эффективную NH-таутомеризацию в основном и возбужденных состояниях [8—11]. Таутомеризация протекает и в макроцикле порфиринов, но из-за их высокой симметрии электронная структура у двух NH-таутомеров тождественна и, за исключением отдельных соединений, характеризующихся архитектурой периферического замещения типа push-pull, на формирование контура  $\pi$ -сопряжения в макроцикле не влияет. Из-за асимметричного строения макроцикла корролов электронные структуры NH-таутомеров различаются. Следует ожидать, что контур  $\pi$ -сопряжения будет индивидуальным для каждого из NH-таутомеров. Формирование контура  $\pi$ -сопряжения в макроцикле свободных оснований корролов до настоящего времени детально не рассматривалось, авторы, как правило, ограничивались общими соображениями, без учета отмеченных выше особенностей строения макроцикла корролов.

В настоящей работе с использованием методов квантовой химии рассчитана молекулярная геометрия NH-таутомеров свободного основания незамещенного коррола и двух производных, алкилированных по  $C_\beta$ -положениям пиррольных колец макроцикла. В рамках модели гармонического осциллятора для ароматичности (harmonic oscillator model of aromaticity, НОМА) для оптимизированных молекулярных структур определена степень ароматичности NH-таутомеров, мерой которой выбран индекс ароматичности  $I_{НОМА}$ . На основании результатов анализа индекса ароматичности  $I_{НОМА}$  для различных контуров  $\pi$ -сопряжения идентифицирован доминирующий контур сопряжения для каждого из двух NH-таутомеров исследуемых соединений. Предложено, что равновесным соотношением двух NH-таутомеров свободного основания коррола можно управлять с помощью перифериче-



ского замещения, которое формирует распределение электронной плотности в макроцикле, характерное для одного из таутомеров, и таким образом создает условия для его преимущественной стабилизации. Представлены результаты экспериментальной проверки предложенного подхода путем измерения электронных спектров поглощения растворов 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола и 7,13-диметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола.

**Материалы и методы.** Объектами исследования служили свободное основание незамещенного коррола ( $H_3K$ ) и два производных соединения, замещенных алкильными группами по  $C_b$ -положениям пиррольных колец макроцикла — 7,13-диметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррол ( $H_3TAlkK$ ) и 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррол ( $H_3OAlkK$ ):



Молекулы  $H_3TAlkK$  и  $H_3OAlkK$  синтезированы по методике [12] и исследованы методами квантовой химии и молекулярной спектроскопии, в то время как незамещенный коррол  $H_3K$  исследован только теоретически, поскольку до настоящего времени все попытки синтеза молекулы свободного основания коррола без периферических заместителей успеха не имели. Для незамещенного коррола указаны нумерация атомов макроцикла согласно номенклатуре IUPAC и обозначения пиррольных колец.

Оптимизация молекулярной геометрии двух NH-таутомеров исследуемых соединений в основном электронном  $S_0$ -состоянии и расчет нормальных колебаний проведены методом функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом PBE и трехэкспоненциальным базисом 3z с помощью программного пакета для квантово-химических расчетов “Природа” [13, 14]. Критерием достижения стационарной точки являлось отсутствие мнимых частот колебательных мод. Для оптимизированной структуры рассчитаны энергия основного состояния двух NH-таутомеров, энергии молекулярных орбиталей и определены длины связей между скелетными атомами макроцикла.

Длина связей в цепи сопряжения макроцикла является экспериментальной характеристикой, чувствительной к характеру ароматичности молекулы [4—6]. В ароматических молекулах длины связей выравниваются, в то время как для антиароматических молекул наблюдается значительное альтернирование длин связей. В модели гармонического осциллятора характер альтернирования связывается непосредственно с величиной ароматичности [5]. Степень ароматичности молекулы определяли с помощью индекса ароматичности  $I_{НОМА}$ :

$$I_{НОМА} = 1 - \sum_{j=1}^2 \frac{\alpha_j}{n} \sum_{i=1}^n (R_{opt} - R_i)^2,$$

где  $n$  — количество C–C- (при  $j = 1$ ) или C–N-связей (при  $j = 2$ );  $\alpha_j$  — эмпирический параметр, определяемый атомами, формирующими данную связь, равный 257.7 и 93.52 для C–C- и C–N-связей;  $R_i$  — длина  $i$ -й связи;  $R_{opt}$  — оптимальная длина связи (1.388 Å для C–C- и 1.334 Å для C–N-). Величины  $R_{opt}$  выбраны такими, чтобы для молекулы бензола  $I_{НОМА} = 1$  [15]. Для ароматических тетрапиррольных макроциклов  $I_{НОМА} = 0.87$ — $0.90$ , при этом длины связей  $C_a$ – $C_m$  практически одинаковы: 1.40—1.41 Å, в то время как для антиароматических тетрапиррольных молекул индекс ароматичности может снижаться до 0.5 и ниже, а длины связей  $C_a$ – $C_m$  заметно альтернированы: 1.36—1.49 Å [15, 16].

Для измерения электронных спектров поглощения соединения растворяли в дихлорметане (Aldrich, spectroscopic grade). Спектры регистрировали на спектрофлуорометре CM2203 (“Солар”, Беларусь) при концентрациях растворенных соединений  $\sim 1 \cdot 10^{-6}$  М, которые определяли спектрофотометрическим методом с использованием известных коэффициентов экстинкции [12]. Растворы по-



мешали в стандартные кварцевые кюветы  $1 \times 1$  см, установленные в термостатируемое кюветное отделение спектрофлуорометра.

**Результаты и их обсуждение.** Оптимизация молекулярной структуры тетрапиррольных молекул методом функционала плотности с учетом электронной корреляции позволяет рассчитать адекватную геометрию молекул, которая согласуется с результатами рентгеноструктурных исследований [17]. Молекулярная конформация исследуемых свободных оснований корролов, полученная в результате оптимизации, обнаруживает значительные неплоскостные искажения макроцикла (рис. 1), главным источником которых, согласно [18], являются стерические взаимодействия трех пиррольных протонов в ядре макроцикла. Однако присоединение к макроциклу периферических алкильных заместителей, которые не являются объемными, оказывает влияние на молекулярную конформацию макроцикла. В работах [19—21] установлено, что уменьшение расстояния между атомами углерода  $C_2$  и  $C_{18}$  в дипиррольном фрагменте вызывает формирование нового центра стерических взаимодействий на периферии макроцикла коррола и присоединение алкильных групп в этих положениях приводит к удлинению связи  $C_1-C_{19}$ . Анализ представленных диаграмм отклонений скелетных атомов макроцикла (рис. 1) показывает, что стерические взаимодействия в дипиррольном фрагменте также приводят к изменению характера неплоскостных искажений макроцикла. Если макроцикл молекул незамещенного коррола  $H_3K$  и тетраалкилированного в дипиррометеновом фрагменте производного  $H_3TAlkK$  имеет искажения волнообразного типа, то макроцикл молекулы октаалкилированного производного  $H_3OAlkK$ , дополнительно замещенного в  $C_b$ -положениях дипиррольного фрагмента, характеризуется седлообразным искажением.

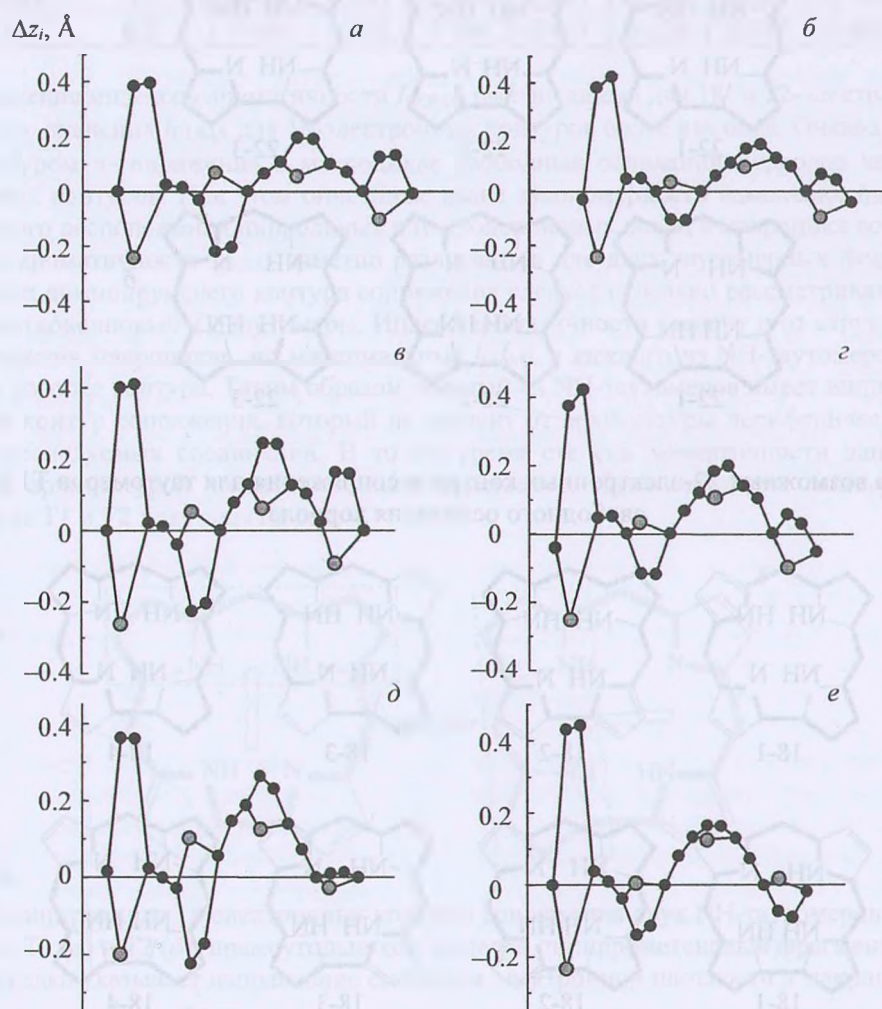


Рис. 1. Диаграммы отклонений скелетных атомов от средней плоскости макроцикла таутомеров  $T1 H_3K$  (а);  $T2 H_3K$  (б);  $T1 H_3TAlkK$  (в);  $T2 H_3TAlkK$  (г);  $T1 H_3OAlkK$  (д) и  $T2 H_3OAlkK$  (е)

Ароматичность не является непосредственно измеряемой физической величиной, поэтому для ее количественной оценки применяются различные критерии либо параметры-дескрипторы, которые отражают влияние ароматичности на энергию молекулы, ее структурные параметры, физико-химические свойства, стабильность и реакционную способность в определенных (тестовых) реакциях [1—6]. Одними из наиболее важных критериев ароматичности являются структурные критерии, поскольку характер ароматичности существенно влияет на молекулярную структуру. Экспериментальной характеристикой, чувствительной к ароматичности молекулы, является длина связей в цепи сопряжения. В качестве меры ароматичности нами использован индекс ароматичности  $I_{\text{НОМА}}$ , что позволяет одновременно исследовать формирование контура  $\pi$ -сопряжения.

Согласно правилу Хюккеля, в макроцикле свободных оснований корролов могут формироваться восемь различных контуров сопряжения: один, включающий в себя весь макроцикл, четыре 18-электронных и три 22-электронных контура. На рис. 2 и 3 показаны возможные 22- и 18-электронные контуры  $\pi$ -сопряжения для двух NH-таутомеров, в табл. 1 — соответствующие индексы ароматичности  $I_{\text{НОМА}}$ . Необходимо отметить одинаковые закономерности изменения  $I_{\text{НОМА}}$  для всех трех соединений, а также различия  $I_{\text{НОМА}}$  для контуров сопряжения различной длины, которые указывают на разное вовлечение скелетных атомов макроцикла в формирование контура  $\pi$ -сопряжения. Сравнимые значения  $I_{\text{НОМА}}$  для 26- и 22-электронных контуров свидетельствуют о том, что атомы азота пиррольных колец слабее вовлечены в формирование контура сопряжения по сравнению с атомами азота пирро-

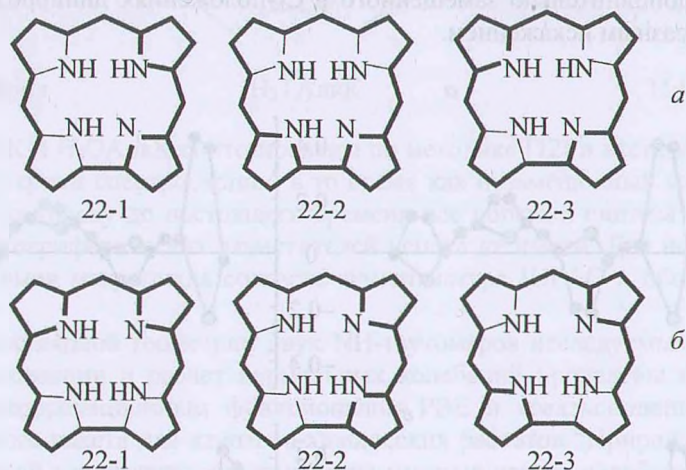


Рис. 2. Схема возможных 22-электронных контуров сопряжения для таутомеров T1 (а) и T2 (б) свободного основания коррола

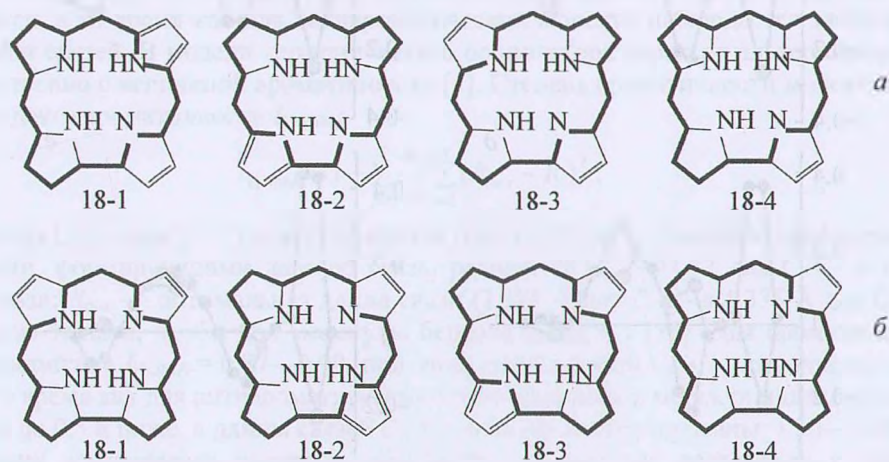


Рис. 3. Схема возможных 18-электронных контуров сопряжения для таутомеров T1 (а) и T2 (б) свободного основания коррола



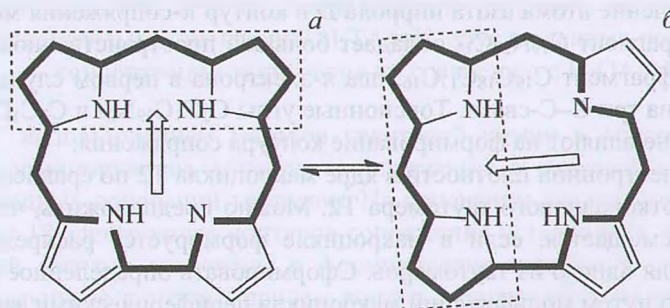
лениновых колец. Это согласуется с результатами расчетов индуцированного магнитным полем кольцевого тока (gauge-including magnetically induced current, GIMIC) для других тетрапиррольных макроциклов [4, 22]: сила тока, протекающего через фрагмент  $C_a-NH-C_a$ , более чем в два раза меньше силы тока, протекающего через фрагмент  $C_a-N=C_a$ . Степень вовлечения пиррольных атомов азота в формирование 22-электронного контура сопряжения также зависит от взаимного расположения пиррольных и пирролениновых колец в макроцикле: для контуров с соседним расположением колец  $I_{НОМА}$  выше, чем для контуров, в которых они расположены напротив друг друга. Возможно, это результат образования внутримолекулярной водородной связи в ядре макроцикла, формирующей дополнительный, включенный параллельно “проводник”, что приводит к увеличению силы кольцевого тока и, соответственно, росту ароматичности макроцикла.

**Т а б л и ц а 1.** Индекс ароматичности  $I_{НОМА}$  для возможных 18-, 22- и 26-электронных контуров сопряжения NH-таутомеров исследуемых свободных оснований корролов

Коррол	Таутомер	Количество $\pi$ -электронов и номер контура							
		26	18-1	18-2	18-3	18-4	22-1	22-2	22-3
$H_3K$	T1	0.424	0.522	0.616	0.352	0.514	0.469	0.490	0.383
$H_3K$	T2	0.489	0.584	0.642	0.560	0.592	0.461	0.542	0.483
$H_3TAlkK$	T1	0.461	0.632	0.699	0.476	0.610	0.533	0.552	0.407
$H_3TAlkK$	T2	0.437	0.600	0.609	0.537	0.579	0.412	0.487	0.434
$H_3OAlkK$	T1	0.411	0.601	0.704	0.451	0.592	0.482	0.504	0.362
$H_3OAlkK$	T2	0.409	0.562	0.590	0.494	0.539	0.397	0.460	0.391

Сопоставление индексов ароматичности  $I_{НОМА}$ , рассчитанных для 18- и 22-электронных контуров показывает, что значения  $I_{НОМА}$  для 18-электронных контуров более высокие. Очевидно, что доминирующим контуром  $\pi$ -сопряжения в макроцикле свободных оснований корролов является один из 18-электронных контуров. При этом описанные выше закономерности изменения  $I_{НОМА}$  в зависимости от взаимного расположения пиррольных и пирролениновых колец в макроцикл сохраняются.

Индексы ароматичности  $I_{НОМА}$  заметно различаются для двух таутомерных форм, поэтому при идентификации доминирующего контура сопряжения следует отдельно рассматривать длинноволновый T1 и коротковолновый T2 таутомеры. Индекс ароматичности зависит и от структуры периферического замещения макроцикла, но максимальные  $I_{НОМА}$  у каждого из NH-таутомеров наблюдаются для одного и того же контура. Таким образом, каждый из NH-таутомеров имеет индивидуальный доминирующий контур сопряжения, который не зависит от архитектуры периферического замещения макроцикла исследуемых соединений. В то же время степень ароматичности данного таутомера определяется архитектурой периферического замещения. Доминирующие контуры сопряжения для таутомеров T1 и T2 показаны на рис. 4.



**Рис. 4.** Доминирующие 18-электронные контуры сопряжения двух NH-таутомеров корролов для таутомеров T1 (а) и T2 (б); прямоугольником выделен дипиррометиновый фрагмент макроцикла; стрелка указывает направление смещения электронной плотности в макроцикле

Анализируя взаимосвязи степени ароматичности макроцикла и архитектуры его периферического замещения, необходимо подчеркнуть, что ароматичности двух NH-таутомеров достоверно различаются. Так, для таутомера T1 незамещенного коррола  $H_3K$   $I_{НОМА} = 0.616$ , для T2  $I_{НОМА}$  возрастает до



0.642. При алкилировании макроцикла по С<sub>б</sub>-положениям пиррольных колец происходят существенные изменения ароматичности молекулы, причем они имеют противоположное направление у двух таутомеров. У Т1 переход Н<sub>3</sub>К→Н<sub>3</sub>ТАлкК→Н<sub>3</sub>ОАлкК сопровождается увеличением I<sub>НОМА</sub>: 0.616→0.699→0.704. Ароматичность Т2, напротив, уменьшается: 0.642→0.609→0.590. В результате для октаалкилированного производного Н<sub>3</sub>ОАлкК различие в степени ароматичности таутомеров возрастает более чем в четыре раза по сравнению с незамещенным корролом. Очевидно, что источник изменений — перераспределение электронной плотности между макроциклом и алкильными заместителями, которые являются донорами электронной плотности. Алкильные группы имеют отрицательные константы Гамметта σ<sub>1</sub> и σ<sub>R</sub> и могут донировать электронную плотность как σ-, так и π-связям макроцикла [23]. Однако механизм и причины противоположного влияния изменения электронной плотности на макроцикле на ароматичность двух NH-таутомеров требуют дальнейшего изучения.

В макроцикле свободных оснований корролов при описании структуры обычно выделяют дипиррометеновый фрагмент, включающий в себя пиррольные кольца *B* и *C*, и дипиррольный фрагмент, в котором пирролы *A* и *D* связаны как С<sub>1</sub>–С<sub>19</sub>. С точки зрения электронной коммуникации можно выделить “виртуальный” дипиррометеновый фрагмент, который включает в себя пирролы *A* и *B* (рис. 4). В этом случае формирование доминирующих контуров сопряжения у двух NH-таутомеров приобретает определенную логику. Оба контура включают в себя некоторый дипиррометеновый фрагмент, причем сопряжение проходит по внешней стороне. Как показано выше, когда в контур сопряжения включен фрагмент с атомом азота пиррольного кольца (С<sub>а</sub>–NH–С<sub>а</sub>), индекс ароматичности I<sub>НОМА</sub> снижается во всех вариантах контура (рис. 3 и табл.1). В основе такого смещения лежит, по-видимому, избыток электронной плотности дипиррометенового фрагмента (13 π-электронов на 11 скелетных атомов) по отношению либо к дипиррольному фрагменту *AD* (11 π-электронов на 10 скелетных атомов) в Т1, либо к фрагменту, состоящему из пирролов *C* и *D* (12 π-электронов на 11 скелетных атомов) в Т2. В результате кулоновского взаимодействия в ядре макроцикла электроны дипиррометенового фрагмента “выталкиваются” из ядра, что делает периферию макроцикла на пиррольных кольцах *B* и *C* электроноизбыточной. Соответственно происходит поляризация на противоположных пиррольных кольцах *A* и *D* (*C* и *D*), где обнаруживается тенденция к смещению электронной плотности от периферии к ядру макроцикла.

Включение в контур сопряжения таутомера Т1 атома азота пиррольного кольца *A* согласуется с предположением, сделанным выше, поскольку электронная плотность на фрагменте С<sub>а</sub>–NH–С<sub>а</sub> должна быть выше, чем на фрагменте С<sub>а</sub>=С<sub>б</sub>–С<sub>б</sub>=С<sub>а</sub>. Кроме того, в таутомере Т1 торсионный угол N<sub>21</sub>C<sub>1</sub>C<sub>19</sub>N<sub>24</sub> равен 7.2°, а торсионный угол С<sub>2</sub>C<sub>1</sub>C<sub>19</sub>N<sub>24</sub> — 19.9°. Очевидно, что внутренний путь через азот предпочтительнее из-за лучшего перекрытия π-орбиталей. Включение в состав контура атома азота пиррола *D* неизбежно, так как для выполнения правила Хюккеля необходимое количество электронов в контуре из-за отсутствия одного С<sub>м</sub>-атома по-другому не получить (это относится ко всем рассчитанным 18-и 22-электронным контурам).

В таутомере Т2 включение атома азота пиррола *D* в контур π-сопряжения можно объяснить аналогично. Трехатомный фрагмент С<sub>19</sub>N<sub>24</sub>C<sub>16</sub> обладает большей пространственной плотностью заряда, чем более протяженный фрагмент С<sub>19</sub>C<sub>18</sub>C<sub>17</sub>C<sub>16</sub>: два π-электрона в первом случае приходятся на две С–N-связи, во втором — на три С–С-связи. Торсионные углы С<sub>2</sub>C<sub>1</sub>C<sub>19</sub>N<sub>24</sub> и С<sub>2</sub>C<sub>1</sub>C<sub>19</sub>C<sub>18</sub> близки (22.809 и 19.663°) и существенно не влияют на формирование контура сопряжения.

Большее смещение электронной плотности в ядре макроцикла Т2 по сравнению с Т1 благоприятствует стабилизации коротковолнового таутомера Т2. Можно предположить, что равновесие между двумя NH-таутомерами смещается, если в макроцикле формируется распределение электронной плотности, характерное для одного из таутомеров. Сформировать определенное распределение электронной плотности можно путем модификации макроцикла периферическими заместителями и получить новое соединение, у которого преимущественно стабилизируется один из таутомеров.

Для стабилизации таутомера Т1 следует создать избыток электронной плотности на пиррольных кольцах *B* и *C*. Для этого необходимо присоединить в положениях 7, 8, 10, 12 и 13 макроцикла (во всех либо части из них) электронодонорные заместители. Правильность данного подхода можно проверить, сопоставив относительные концентрации таутомеров, определенные из электронных спектров поглощения производных корролов с разной архитектурой периферического замещения. Для анализа выбрана пара алкилированных производных, спектры поглощения которых интерпрети-



рованы ранее, и идентифицированы полосы, обусловленные поглощением каждого из двух NH-таутомеров [21]. Макроцикл молекулы  $H_3OAlkK$  симметрично замещен алкильными группами по всем  $C_b$ -положениям четырех пиррольных колец. При такой архитектуре замещения изменения в распределении электронной плотности по сравнению с молекулой незамещенного коррола  $H_3K$  пренебрежимо малы. Напротив, молекула  $H_3TAlkK$  содержит электронодонорные алкильные группы только в 7, 8, 12 и 13 положениях макроцикла. Такое распределение с избыточной электронной плотностью на дипиррометеновом фрагменте характерно для таутомера T1.

Спектры поглощения данных соединений в видимой области приведены на рис. 5. У молекулы  $H_3OAlkK$  наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом при 593 нм, отнесенная к 0–0-переходу таутомера T2 и очень слабая полоса с максимумом при 610 нм, обусловленная 0–0-переходом таутомера T1. В спектре молекулы  $H_3TAlkK$  наблюдается уменьшение интенсивности полосы 0–0-перехода таутомера T2 с максимумом при 584 нм при одновременном увеличении интенсивности полосы с максимумом при 605 нм, обусловленной 0–0-переходом таутомера T1. Очевидно, что создание в макроцикле распределения электронной плотности, характерной для контура  $\pi$ -сопряжения таутомера T1, действительно позволяет сместить равновесие между двумя NH-таутомерами в сторону T1. Таким образом, предложенный подход в дизайне периферического замещения макроцикла свободных оснований корролов, направленном на создание производных с определенным соотношением таутомерных форм, экспериментально подтверждается.

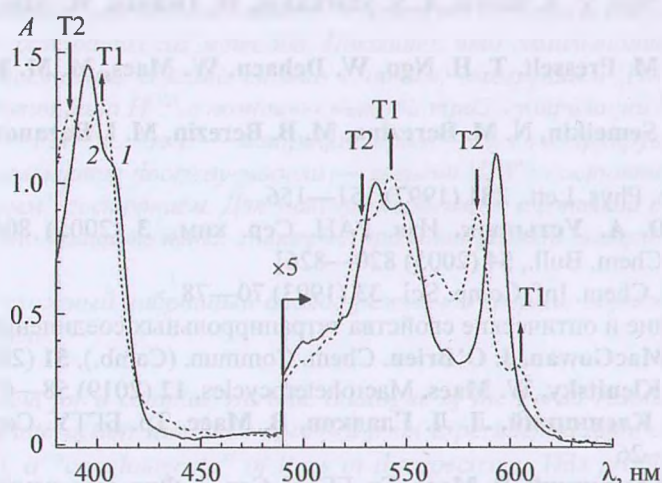


Рис. 5. Спектры поглощения  $H_3TAlkK$  (1) и  $H_3OAlkK$  (2) в дихлорметане при 293 К; поглощение в области 490—650 нм для наглядности умножено на 5; стрелки указывают направление спектральных изменений  $H_3TAlkK$ , обусловленных перераспределением концентраций таутомеров по сравнению с  $H_3OAlkK$

**Заключение.** С использованием методов квантовой химии и абсорбционной спектроскопии идентифицированы доминирующие контуры  $\pi$ -сопряжения и определена степень ароматичности NH-таутомеров свободных оснований корролов. На основании анализа индекса ароматичности для возможных 26-, 22- и 18-электронных контуров сопряжения установлено, что скелетные атомы макроцикла в различной степени вовлечены в формирование контура  $\pi$ -сопряжения. Показано, что доминируют 18-электронные контуры, причем контур  $\pi$ -сопряжения индивидуален для каждого из двух NH-таутомеров. Степени ароматичности двух NH-таутомеров различаются и зависят от архитектуры периферического замещения макроцикла. Для длинноволнового таутомера T1 степень ароматичности возрастает с увеличением количества алкильных заместителей в  $C_b$ -положениях пиррольных колец, в то время как для коротковолнового таутомера уменьшается. Показано, что равновесие между двумя NH-таутомерами зависит от характера распределения электронной плотности в макроцикле, который различается для двух таутомеров. Предположено, что если путем присоединения периферических заместителей к макроциклу создать в макроцикле асимметричное распределение



электронной плотности, характерное для одного из таутомеров, то можно преимущественно стабилизировать один из таутомеров, что подтверждено экспериментально.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы научных исследований Республики Беларусь “Конвергенция-2025” (подпрограмма “Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии”, задание 3.03.10 НИР2).

- [1] J. Juselius, D. Sundholm. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** (2000) 2145—2151
- [2] J.-I. Aichara. *J. Phys. Chem. A*, **112** (2008) 5305—5311
- [3] T. D. Lash. *J. Porph. Phthal.*, **15** (2011) 1093—1115
- [4] H. Fliegl, D. Sundholm. *J. Org. Chem.*, **77** (2012) 3408—3414
- [5] T. M. Krygowski, H. Szatylovicz, O. A. Stasyuk, J. Dominikowska, M. Palusiak. *Chem. Rev.*, **114** (2014) 6383—6432
- [6] T. Woller, P. Geerling, F. De Proft, B. Champagne, M. Alonso. *Molecules*, **23** (2018) 1333
- [7] Д. Б. Березин, Д. Р. Каримов, А. В. Кустов. Корролы и их производные: синтез, свойства, перспективы практического применения, Москва, ЛЕНАНД (2018)
- [8] Yu. B. Ivanova, V. A. Savva, N. Zh. Mamardashvili, A. S. Starukhin, T. H. Ngo, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk. *J. Phys. Chem. A*, **116** (2012) 10683—10694
- [9] M. M. Kruk, T. H. Ngo, P. Verstappen, A. S. Starukhin, J. Hofkens, W. Dehaen, W. Maes, *J. Phys. Chem. A*, **116** (2012) 10695—10703
- [10] M. M. Kruk, T. H. Ngo, V. A. Savva, A. S. Starukhin, W. Dehaen, W. Maes. *J. Phys. Chem. A*, **116** (2012) 10704—10711
- [11] W. J. D. Beenken, M. Presselt, T. H. Ngo, W. Dehaen, W. Maes, M. M. Kruk. *J. Phys. Chem. A*, **118** (2014) 862—871
- [12] D. V. Petrova, A.S. Semeikin, N. M. Berezina, M. B. Berezin, M. I. Bazanov. *Macroheterocycles*, **12** (2019) 119—128
- [13] D. N. Laikov. *Chem. Phys. Lett.*, **281** (1997) 151—156
- [14] Д. Н. Лайков, Ю. А. Устынюк. *Изв. РАН. Сер. хим.*, **3** (2005) 804—810 [D. N. Laikov, Yu. A. Ustynyuk. *Russ. Chem. Bull.*, **54** (2005) 820—826]
- [15] T. M. Krygowski. *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, **33** (1993) 70—78
- [16] Н. Н. Крук. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений, Минск, БГТУ (2019)
- [17] M. O. Senge, S. A. MacGowan, J. O'Brien. *Chem. Commun. (Camb.)*, **51** (2015) 17031—17063
- [18] M. M. Kruk, D. V. Klenitsky, W. Maes. *Macroheterocycles*, **12** (2019) 58—67
- [19] Н. Н. Крук, Д. В. Кленицкий, Л. Л. Гладков, В. Маес. *Тр. БГТУ. Сер. 3. Физ.-мат. науки и информ.*, **218** (2019) 20—26
- [20] Н. Н. Крук, Д. В. Кленицкий, В. Маес. *Тр. БГТУ. Сер. 3. Физ.-мат. науки и информ.*, **230** (2020) 7—13
- [21] Ю. Х. Ажиб, Д. В. Кленицкий, И. В. Вершиловская, Д. В. Петрова, А. С. Семейкин, В. Маес, Л. Л. Гладков, Н. Н. Крук. *Журн. прикл. спект.*, **87** (2020) 378—386 [Y. H. Ajeeb, D. V. Klenitsky, I. V. Verшилovskaya, D. V. Petrova, A. S. Semeikin, W. Maes, L. L. Gladkov, M. M. Kruk. *J. Appl. Spectr.*, **87** (2020) 421—427]
- [22] H. Fliegl, S. Taubert, O. Lehtonen, D. Sundholm. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (2011) 20500—20518
- [23] S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug. *Handbook of Photochemistry*, 2nd ed., New York (1993)