

корролов с различной архитектурой периферического замещения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крук Н. Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск, БГТУ. 2019. 215 с.

2. Спектрально-люминисцентные свойства и NH-таутомерия свободных оснований алкилированных производных королюв / Ю. Х. Ажиб [et al.] // Журн. прикл. спектр. 2020. Т. 8, №3. Р. 378–386.

УДК 535.37+541.65+543.4

Д.В. Кленицкий¹, доц., канд. физ.-мат. наук;
И.В. Вершиловская¹, ст. преп., канд. биол. наук;
Н.Н. Крук¹, д-р физ.-мат. наук, зав. каф. физики
Л.Л. Гладков², проф., д-р физ.-мат. наук; В. Маес³, проф.
¹(БГТУ, г. Минск), ²(БГАС, г. Минск),
³(Университет Хассельта, г. Хассельт, Бельгия)

УПРАВЛЕНИЕ NH-ТАУТОМЕРНЫМ РАВНОВЕСИЕМ В СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЯХ КОРРОЛОВ ПУТЕМ ЗАМЕЩЕНИЯ МАКРОЦИКЛА

Тетрапиррольные соединения, к которым относятся королюв, характеризуются сопряженной системой связанных *p*-орбиталей, которая обеспечивает делокализацию π -электронов по макроциклу. Формирование сопряженной делокализованной системы π -электронов является энергетически выгодным процессом, так как сопряженные системы имеют более низкую энергию, в отличие от несопряженных, что обуславливает их термодинамическую устойчивость. Кроме того, молекула с сопряженной делокализованной системой π -электронов, имеющей циклическое строение, при выполнении определенных условий приобретает дополнительную аномально высокую устойчивость, большую чем та, которую можно было бы ожидать только при одном сопряжении, что приводит к появлению новых характерных свойств у системы. Дополнительная устойчивость связана с заселением определенных «связывающих» молекулярных орбиталей. Это свойство химических соединений характеризуют понятием ароматичности, которая определяет стабильность, реакционную способность, а также физико-химические характеристики системы [1, 2]. В настоящей работе мы изучали влияние периферического замещения на степень ароматичности NH-таутомеров свободного основания королюв. В качестве объектов исследования были NH-таутомеры свободного основания незамещенного королюва (H_3K) и производных соединений: замещен-

ный по C_m -положениям 5,10-мезитил-15-2,6-дихлоропиримидинил-коррол (H_3AB_2K) и замещенные 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) рис. 1.

Согласно правилу Хюккеля ароматическими являются те макроциклические системы, в молекулах которых число сопряженных π -электронов равно $4n + 2$, где n – целое число. Макроцикл корролов, как T1, так и T2 таутомера, включает в себя 26 π -электронов. Наличие восьми точек ветвления в макроцикле допускает существование сразу нескольких вариантов контура π -сопряжения, удовлетворяющих правилу Хюккеля при $n = 4, 5$ и 6. Всего возможны восемь различных контуров сопряжения: четыре 18-электронных контура (показаны на рис. 2), три 22-электронных и один, включающий в себя все 26 π -электронов.

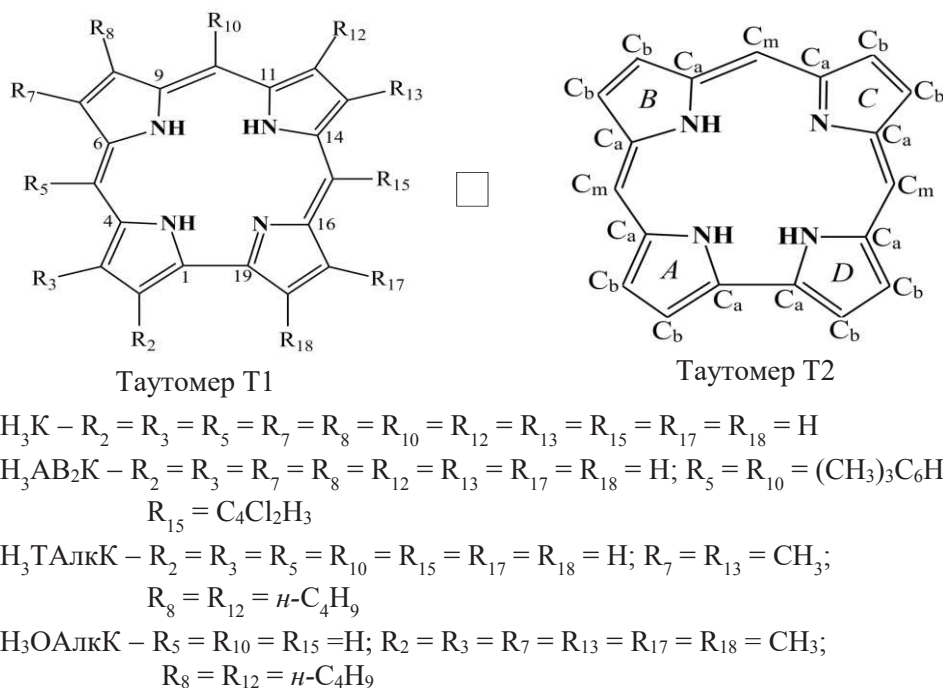


Рисунок 1 – Молекулярная структура NH-таутомеров, исследуемых соединений

Ароматичность не является непосредственно измеряемой физической величиной, поэтому для ее количественной оценки применяются различные критерии. Одними из наиболее важных критериев ароматичности являются структурные критерии, поскольку характер ароматичности существенно влияет на молекулярную структуру. Экспериментальной характеристикой, чувствительной к характеру ароматичности молекулы, является длина связей в цепи

сопряжения. Поэтому в качестве меры ароматичности молекулы мы использовали индекс ароматичности $I_{\text{НОМА}}$:

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

где n_1 и n_2 – количество С–С и С–N связей в контуре сопряжения; α_1 и α_2 – эмпирические параметры, определяемые атомами, формирующими данную связь, и равные 257,7 и 93,52 соответственно для С–С связей и С–N связей; $R_1^{\text{опт}} = 1,388 \text{ \AA}$ и $R_2^{\text{опт}} = 1,334 \text{ \AA}$ – оптимальные длины С–С и С–N связей; R_j – длина связи в контуре сопряжения. Эмпирические параметры в этом соотношении выбраны таким образом, чтобы обеспечить для молекулы бензола величину индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}}$, равную единице.

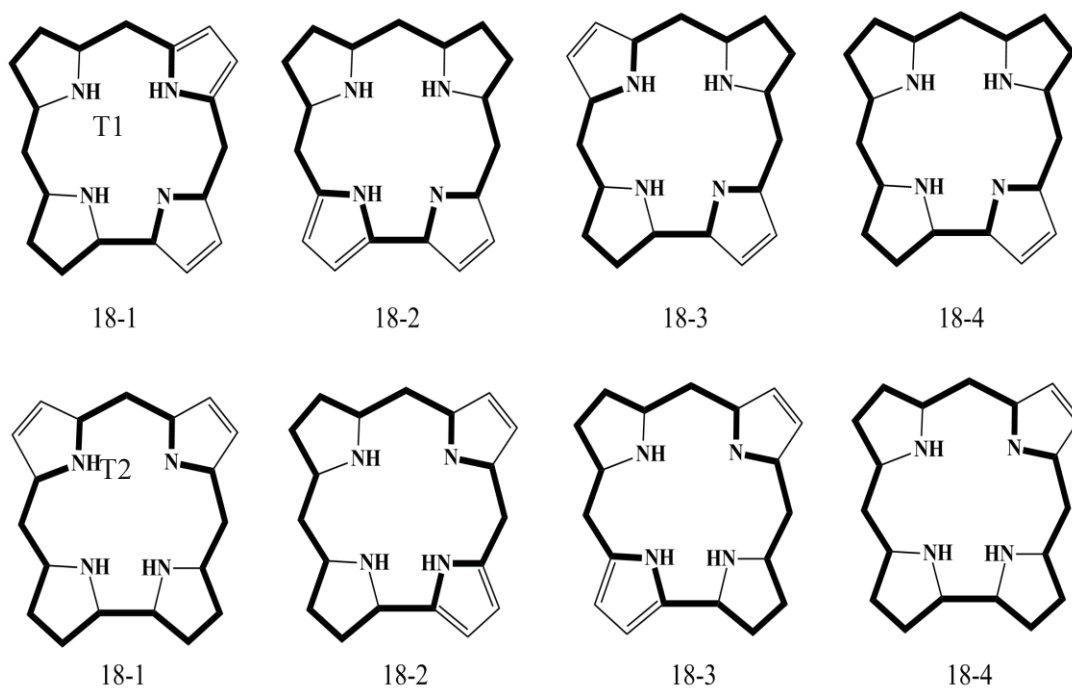


Рисунок 2 – Схема возможных 18-электронных контуров сопряжения для T1 и T2 аутомеров

Индекс ароматичности был вычислен для всех возможных контуров сопряжения таутомеров T1 и T2 изученных молекул. Результаты вычисления приведены в таблице.

Сравнение индексов ароматичности показывает, что для всех соединений бóльшие значения $I_{\text{НОМА}}$ имеют 18-электронные контуры. Это свидетельствует об более эффективном сопряжении именно вдоль этих контуров. Индексы ароматичности различаются для двух таутомерных форм и зависят от характера периферического замещения.

Таблица – Индекс ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ для возможных контуров сопряжения исследуемых молекул

Коррол	Таутомер	Количество π -электронов и номер контура							
		18-1	18-2	18-3	18-4	22-1	22-2	22-3	26
Н ₃ К	T1	0.649	0.649	0.503	0.665	0.561	0.591	0.436	0.489
	T2	0.584	0.642	0.560	0.592	0.461	0.542	0.483	0.490
Н ₃ АВ ₂ К	T1	0,608	0,618	0,450	0,641	0,536	0,575	0,401	0,460
	T2	0,516	0,595	0,521	0,546	0,415	0,514	0,460	0,460
Н ₃ ТАлкК	T1	0,632	0,581	0,476	0,610	0,533	0,552	0,407	0,461
	T2	0,600	0,609	0,537	0,579	0,412	0,487	0,434	0,437
Н ₃ ОАлкК	T1	0,601	0,588	0,451	0,592	0,482	0,504	0,362	0,413
	T2	0,562	0,590	0,494	0,539	0,397	0,460	0,391	0,409

Для всех изученных молекул длинноволновой таутомер T1 оказался более ароматичным, чем коротковолновой таутомер T2. Доминирующие контуры различаются для T1 и T2 таутомеров. Для T1 таутомера незамещенного Н₃К коррола доминирующим является контур 18-4 с максимальным значением $I_{\text{НОМА}} = 0,665$, а для T2 таутомера этого же соединения контур 18-2 с $I_{\text{НОМА}} = 0,642$. Причем для T1 таутомера имеются контуры сопряжения (18-1, 18-2) с практически одинаковыми значениями $I_{\text{НОМА}}$, которые близки по значению с доминирующим, чего не наблюдается для T2 таутомера. Подобная ситуация имеет место для мезо-замещенного Н₃АВ₂К коррола. Это свидетельствует о том, что для T1 таутомера этих соединений, проводимость через атом азота пиррольного кольца (B), которое расположено напротив пирроленинового кольца (C), более слабое, чем через атомы углерода этого кольца. Для соседних с пирролениновым кольцом D пиррольных колец A, C проводимость по фрагменту C_a-NH-C_a сравнима с проводимостью по фрагменту C_a-C_b-C_b-C_a этих колец. Как следствие индексы $I_{\text{НОМА}}$ для контуров 18-1, 18-2, 18-4 имеют близкие значения, которые значительно превышают значение индекса для контура 18-3. Сравнение 26- и 22- электронных контуров T1 таутомера Н₃К и Н₃АВ₂ корролов указывает, что степень сопряжения зависит от включения в контур сопряжения фрагментов, содержащих атомы азота пиррольных колец. При этом изменение индексов $I_{\text{НОМА}}$ можно объяснить, если предположить, что проводимость через атом азота пиррольного кольца, которое противоположно пирролениновому кольцу, более слабое, чем через атомы азота пиррольных колец соседних с пирролениновым кольцом.

Для T2 таутомера Н₃К и Н₃АВ₂ корролов ситуация изменяется. Имеется доминирующий контур 18-2 и контуры 18-1, 18-3, 18-4 с близкими значениями $I_{\text{НОМА}}$, которые значительно меньше доминирующего значения. Сравнение 18- электронных контуров между собой в этом случае и анализ индексов $I_{\text{НОМА}}$ показывает, что для пиррольного кольца D соседнего с пирролениновым кольцом C проводимость по

фрагменту C_a-NH-C_a превышает проводимость по фрагменту $C_a-C_b-C_b-C_a$ этого кольца. Для оставшихся пиррольных колец A , B проводимость через атом азота пиррольного кольца приблизительно сравнима с проводимостью через атомы углерода этого кольца. Сравнение 26- и 22- электронных контуров T2 таутомера в этом случае указывает на то, что проводимость через атом азота пиррольного кольца D превышает проводимость через атомы азота колец A и B .

При алкилировании макроцикла по C_b -положениям пиррольных колец ароматичность молекулы уменьшается по сравнению с незамещенным H_3K и мезозамещенным H_3AB_2 корролами как для T1, так и для T2 таутомеров. Ароматичность тетраалкилированного H_3TAlkK коррола оказывается больше, чем у октаалкилированного H_3OAlkK коррола. При этом по сравнению с незамещенным H_3K корролом у T1 таутомера этих молекул изменяется доминирующий контур сопряжения с 18-4 на 18-1. Причем у H_3OAlkK коррола значения $I_{НОМА}$ для контуров сопряжения 18-2, 18-4 сравнимы с доминирующим контуром. Для T2 таутомера этих молекул доминирующий контур не изменяется по сравнению с незамещенным H_3K корролом. При этом у H_3TAlkK коррола контуры 18-1, 18-4 близки по значениям индекса ароматичности с доминирующим контуром. Изменение контуров сопряжения можно объяснить уменьшением эффективности сопряжения вдоль фрагмента $C_a-C_b-C_b-C_a$ пиррольных колец, вдоль которых выполнено замещение.

Таким образом, изменение свойств NH-таутомеров корролов с различным типом периферического замещения связано с формированием различных контуров сопряжения вдоль макроцикла. Вследствие замещения наблюдается перераспределение электронной плотности между макроциклом и заместителями, которые могут быть в общем случае как донорами, так и акцепторами электронной плотности. Если в макроцикле формируется распределение электронной плотности характерное для одного из таутомеров, то равновесие между двумя NH-таутомерами должно смещаться. Влияние изменения электронной плотности в макроцикле на ароматичность двух NH-таутомеров требует дальнейшего изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крук Н.Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений // Минск, БГТУ, 2019. – 216 с.
2. Квантово-химический расчет и спектроскопическое исследование контура π -сопряжения в NH-таутомерах свободных оснований корролов / Кленецкий Д.В. [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. 2021. Т. 88, № 6. С. 856–864.