

ЛИТЕРАТУРА

1. Целуйкин В.Н. Трибологические свойства композиционных электрохимических покрытий на основе никеля // Трение и износ, 2010. Т. 31, № 5. С. 475–478.
2. Detonation nanodiamonds: new aspects in the theory and practice of synthesis, properties and applications / V. Yu. Dolmatov [et al.] // Russ. Chem. Rev., 2020. Vol. 89, no. 12. P. 1428–1462.
3. Дисперсное упрочнение наночастицами алмазного композиционного электрохимического покрытия / Н. И. Полушин [и др.] // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2011. № 4. С. 49–53.
4. Какарека А.С., Врублевская О.Н. Воробьева Т.Н. Химическое осаждение пленок Ni-W-P и Ni-P на алюминий как способ защиты алюминия от коррозии // Вестник БГУ, 2011. Сер. 2, № 1. С. 18–22.
5. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. 198 с.

УДК 535.37+539.19

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

ИНВЕРСИЯ АРОМАТИЧНОСТИ NH-ТАУТОМЕРОВ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ КОРРОЛОВ В НИЖНЕМ ТРИПЛЕТНОМ T₁ СОСТОЯНИИ

Ароматичность является одной из фундаментальных концепций в химии, которая определяет стабильность, реакционную способность, а также физико-химические характеристики молекулярных систем. Для ее количественной оценки применяются различные критерии, которые отражают влияние ароматичности на энергию молекулы, ее магнитные свойства, реакционную способность, структурные параметры и стабильность [1]. Собственно молекулы порфиринов являются, как правило, ароматическими соединениями. Их макроцикл включает 26 π-электронов, и сразу несколько контуров, содержащих 18, 22, или все 26 π-электронов удовлетворяют правилу ароматичности Хюккеля $[4n + 2]$ при значениях n соответственно равных 4, 5 и 6. Молеку-

лы свободного основания коррола также обладают 26 π -электронами, удовлетворяющих правилу ароматичности Хюккеля $4n+2$, как и макроцикл свободного основания порфирина. Однако, сокращение размеров, асимметрия, нарушение планарности, а так же эффективная NH-таутомеризация в основном и возбужденных состояниях свойственные корролам значительно осложняют исследование формирования контура сопряженной π -электронной системы макроцикла, определяющий ароматические свойства этой молекулы.

Формирование контура π -сопряжения в макроцикле свободных оснований корролов до настоящего времени детально не рассматривалось. С использованием методов квантовой химии рассчитана молекулярная геометрия NH-таутомеров свободного основания незамещенного коррола (H_3K) и трех его производных: 7,13-диметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррол (H_3TAlkK), 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррол (H_3OAlkK), 10-(4,6-дихлоропиримидинил)- 5,15 – димезитилкоррол в основном электронном S_0 и нижнем триплетном T_1 состояниях. В рамках модели гармонического осциллятора для ароматичности (*англ.* НОМА – harmonic oscillator model of aromaticity) для оптимизированных молекулярных структур определена степень ароматичности NH-таутомеров, мерой которой выбран индекс ароматичности $I_{НОМА}$.

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

где: α_j – эмпирический параметр, определяемый атомами, формирующими данную связь, и равный 257,7 и 93,52 соответственно для С–С связей и С–N связей; $R_{опт} = 1,388 \text{ \AA}$ – оптимальная длина С–С связи, $R_{опт} = 1,334 \text{ \AA}$ – оптимальная длина С–N связи. Величины $R_{опт}$ выбраны таким образом, чтобы обеспечить для молекулы бензола величину индекса ароматичности $I_{НОМА}$, равную 1.

Согласно правилу Хюккеля в макроцикле свободных оснований корролов могут формироваться восемь различных контуров сопряжения: один, включающий весь макроцикл, четыре 18-электронных и три 22-электронных контура. Исходя из данных, представленных в таблице, можно сделать вывод, что значения индекса ароматичности $I_{НОМА}$ для 18-электронных контуров более высокие. Очевидно, что доминирующим контуром π -сопряжения в макроцикле свободных оснований корролов является один из возможных 18-электронных контуров. При переходе из основного S_0 в нижнее триплетное T_1 электронное состояние наблюдается снижение ароматичности молекул всех анализируемых соединений, о чем свидетельствует более низкий уро-

вень индекса $I_{\text{НОМА}}$. Полученные нами данные находятся в соответствии с правилом Берда об инверсии ароматичности при заселении триплетного T_1 состояния [1]. Предполагается [2], что длина связи C_1-C_{19} в дипиррольном звене может отражать локальные специфические взаимодействия и рассматриваться как чувствительный структурный параметр. Сопоставление значения индекса ароматичности с длиной связи C_1-C_{19} в молекулах исследуемых соединений показало, что более высоким значениям индекса ароматичности всегда соответствовала укороченная длина связи C_1-C_{19} молекул анализируемых корролов. Данные, представленные в таблице, иллюстрируют снижение ароматичности при переходе $H_3K \rightarrow H_3TAlkK \rightarrow H_3OAlkK$, наблюдаемое как у длинноволнового T_1 , так и у коротковолнового таутомера T_2 в основном S_0 состоянии, а также при заселении нижнего возбужденного триплетного состояния T_1 . Предполагается, что при присоединении к макроциклу коррола периферических заместителей, имеющих отрицательную константу Гаммета ($\sigma_R(H_3TAlkK) = -0.4$; $\sigma_R(H_3OAlkK) = -0.8$), происходит перераспределение электронной плотности между макроциклом и алкильными заместителями, и изменение стабильности молекулы.

Таблица – Индексы ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ для двух таутомерных форм (T_1 и T_2) в основном электронном S_0 и нижнем триплетном T_1 состояниях для исследуемых соединений

	Весь	18-1	18-2	18-3	18-4	22-1	22-2	22-3
$H_3K-T_1(S_0)$	0.49	0.65	0.65	0.50	0.66	0.56	0.59	0.44
$H_3K-T_1(T_1)$	0.42	0.52	0.47	0.35	0.51	0.47	0.49	0.38
$H_3K-T_2(S_0)$	0.49	0.58	0.64	0.56	0.59	0.46	0.54	0.48
$H_3K-T_2(T_1)$	0.44	0.48	0.55	0.46	0.52	0.42	0.48	0.41
$H_3TAlkK-T_1(S_0)$	0.46	0.63	0.58	0.48	0.61	0.53	0.55	0.41
$H_3TAlkK-T_1(T_1)$	0.37	0.52	0.41	0.29	0.47	0.43	0.45	0.32
$H_3TAlkK-T_2(S_0)$	0.44	0.60	0.61	0.54	0.58	0.41	0.49	0.43
$H_3TAlkK-T_2(T_1)$	0.39	0.48	0.52	0.45	0.51	0.37	0.43	0.37
$H_3OAlkK-T_1(S_0)$	0.41	0.60	0.59	0.45	0.59	0.48	0.50	0.36
$H_3OAlkK-T_1(T_1)$	0.33	0.47	0.40	0.26	0.43	0.38	0.40	0.29
$H_3OAlkK-T_2(S_0)$	0.41	0.56	0.59	0.49	0.54	0.40	0.46	0.39
$H_3OAlkK-T_2(T_1)$	0.35	0.43	0.49	0.40	0.46	0.35	0.40	0.32
$H_3PMe_3K-T_1(S_0)$	0.46	0.61	0.62	0.45	0.64	0.54	0.57	0.40
$H_3PMe_3K-T_1(T_1)$	0.37	0.45	0.43	0.30	0.47	0.42	0.44	0.33
$H_3PMe_3K-T_2(S_0)$	0.46	0.52	0.59	0.52	0.55	0.41	0.51	0.46
$H_3PMe_3K-T_2(T_1)$	0.40	0.41	0.49	0.42	0.49	0.38	0.45	0.39

Таким образом, совокупность представленных результатов указывает на существенное снижение ароматичности при заселении нижнего триплетного T_1 состояния у NH-таутомеров свободных оснований

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-