

## АРОМАТИЧНОСТЬ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ КОРРОЛОВ В НИЖНЕМ ТРИПЛЕТНОМ Т<sub>1</sub> СОСТОЯНИИ

Вершиловская И.В.<sup>1</sup>, Гладков Л.Л.<sup>2</sup>, Кленицкий Д.В.<sup>1</sup>, Маев В.<sup>3</sup>, Крук Н.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусская государственная академия связи, Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Хассельтский университет, Хассельт, Бельгия

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]. Макроцикл молекул порфиринов включает 26 π-электронов и сразу несколько контуров, содержащих 18, 22, или все 26 π-электронов, удовлетворяют правилу ароматичности Хюккеля  $[4n + 2]$ . Молекулы свободного основания коррола также обладают 26 π-электронами, удовлетворяющими правилу ароматичности Хюккеля  $[4n + 2]$ , как и макроцикл свободного основания порфирина. Однако, сокращение размеров, асимметрия, нарушение планарности, а также эффективная NH-таутомеризация в основном и возбужденных состояниях, свойственные корролам, значительно осложняют исследование формирования контура сопряженной π-электронной системы макроцикла, определяющей ароматические свойства этой молекулы. До настоящего времени формирование контура π-сопряжения в макроцикле свободных оснований корролов детально не рассматривалось. С использованием методов квантовой химии в данной работе рассчитана молекулярная геометрия NH-таутомеров свободного основания незамещенного коррола (H<sub>3</sub>K) и трех его производных: 7,13-диметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррол (H<sub>3</sub>TAlkK), 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррол (H<sub>3</sub>OAlkK), 10-(4,6-дихлоропиримидинил)-5,15-димезитилкоррол в основном электронном S<sub>0</sub> и нижнем триплетном T<sub>1</sub> состояниях. Для всех анализируемых веществ определена степень ароматичности NH-таутомеров, мерой которой выбран индекс ароматичности I<sub>НОМА</sub> [1]. Обнаружено, что при переходе из основного S<sub>0</sub> в нижнее триплетное T<sub>1</sub> электронное состояние наблюдается снижение ароматичности молекул всех анализируемых соединений. Полученные нами данные находятся в соответствии с правилом Берда об инверсии ароматичности при заселении триплетного T<sub>1</sub> состояния [1]. Сопоставление индексов ароматичности при переходе H<sub>3</sub>K → H<sub>3</sub>TAlkK → H<sub>3</sub>OAlkK иллюстрирует снижение ароматичности как у длинноволнового T<sub>1</sub>, так и у коротковолнового таутомера T<sub>2</sub> в основном S<sub>0</sub> состоянии, а также при заселении нижнего возбужденного триплетного состояния T<sub>1</sub>. Предполагается, что при присоединении к макроциклу коррола периферических заместителей, имеющих отрицательную константу Гаммета, происходит перераспределение электронной плотности между макроциклом и алкильными заместителями и изменение стабильности молекулы.

Таким образом, совокупность представленных результатов указывает на существенное снижение ароматичности при заселении нижнего триплетного T<sub>1</sub> состояния у NH-таутомеров свободных оснований корролов с различной архитектурой периферического замещения.

### Библиографические ссылки

1. Крук Н.Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск, БГТУ, 2019. – 216 с.