

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И АРОМАТИЧНОСТИ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Хорошо известно, что нижнее возбужденное триплетное T_1 состояние играет ключевую роль в дезактивации энергии электронного возбуждения тетрапиррольных макрогетероциклических соединений и их гетерозамещенных аналогов. К настоящему времени установлено, что конфигурационное взаимодействие в нижнем триплетном T_1 состоянии тетрапиррольных макроциклов заметно изменяется по сравнению с основным S_0 или нижним возбужденным S_1 синглетными состояниями. В первом приближении, триплетные состояния рассматривались как чисто одноэлектронные конфигурации, в то время как синглетные состояния формируются в результате сильного конфигурационного взаимодействия, величина которого зависит от строения макроцикла и архитектуры периферического замещения. Кроме этого, показано, что нижнее триплетное T_1 состояние обладает молекулярной конформацией, отличной от таковой для основного состояния, т.е. фотовозбуждение сопровождается конформационными перестройками макроцикла. Данные факторы, взятые вместе, приводят к возмущению электронного взаимодействия между атомами макроцикла, что может обусловить изменения конфигурации контура π -электронного сопряжения в макроцикле, и степени ароматичности макроцикла в целом. Хотя факт изменения ароматичности молекул при заселении нижнего триплетного T_1 состояния доказан в 1972 г., до недавнего времени для тетрапиррольных макрогетероциклических соединений и их гетерозамещенных аналогов данный подход практически не использовался.

В данной работе с использованием квантово-химических методов была оптимизирована молекулярная геометрия двух NH-таутомеров свободного основания четырех корролов (структуры соединений приведены на рис. 1) с различной архитектурой периферического замещения в основном синглетном S_0 и нижнем возбужденном триплетном T_1 состояниях. Далее для них определяли степень ароматичности, в качестве меры которой использовали индекс ароматичности $I_{\text{НОМА}}$, вычисленный согласно модели гармонического ос-

циллятора для ароматичности [1]. В этой модели характер альтернирования длин связей в макроцикле связывается непосредственно с величиной ароматичности. Степень ароматичности молекулы определяли с помощью индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}}$:

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

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; $R_{\text{опт}j}$ – оптимальная длина С–С и С–N связей, соответственно равная 1,388 и 1,334 Å. Величины $R_{\text{опт}j}$ выбираются таким образом, чтобы обеспечить для молекулы бензола величину индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}}$, равную 1. Для ароматических тетрапиррольных макроциклов индекс ароматичности оказывается равным 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 существенно снижаться до 0,5 и меньше, а длины связей C_a-C_m заметно альтернированы: 1,36–1,49 Å.

В результате анализа рассчитанных значений индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ установлено, что доминирующий контур π -сопряжения для каждого из двух NH-таутомеров исследованных соединений одинаков в основном S_0 и нижнем возбужденном T_1 состояниях, причем во всех случаях в T_1 состоянии величина индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ уменьшается по сравнению с основным состоянием [2].

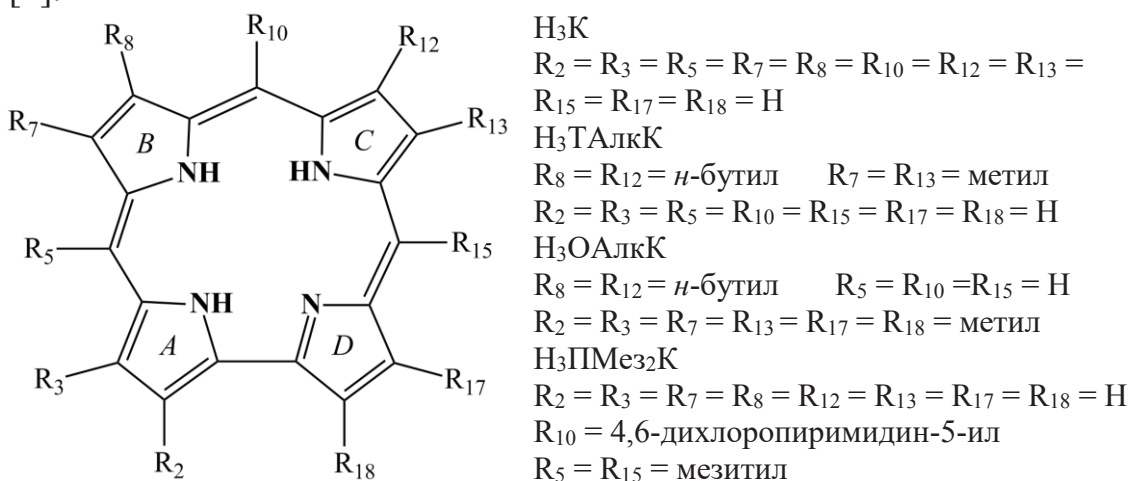


Рисунок 1 – Молекулярная структура исследованных соединений (показан таутомер T_1)

Величина индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}} = 0,475 - 0,547$ в триплетном T_1 состоянии сопоставима с таковыми для производных норкоррола в основном состоянии и производных гексафиринов в нижнем возбужденном триплетном T_1 состоянии, которые, как известно, характеризуются как антиароматические соединения. Предложено, что NH-таутомеры свободных оснований, исследованных корролов испытывают инверсию ароматичности при заселении нижнего возбужденного T_1 состояния.

Исследована взаимосвязь изменений величины индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ и параметра отклонения атомов макроцикла от средней плоскости $\Delta 23$ при переходе из основного S_0 в нижнее возбужденное T_1 состояние. Получено, что для таутомера $T1$ существует взаимосвязь между способом периферического замещения и изменением индекса ароматичности, в то время как у таутомеров $T2$ всех исследованных соединений изменения индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ и параметра $\Delta 23$ практически одинаковы и не зависят от архитектуры периферического замещения.

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)) и гранта Президента Республики Беларусь в сфере науки на 2023 г. (Круку Н.Н.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Крук Н. Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений / Н. Н. Крук // Минск, БГТУ. – 2019. – С. 216.
2. Инверсия ароматичности NH-таутомеров свободных оснований корролов в нижнем триплетном T_1 состоянии / Л. Л. Гладков, Д. В. Клеицкий, И. В. Вершиловская, В. Маес, Н. Н. Крук // Журн. прикл. спектр. – 2022. – Т. 89, № 3. – С. 323 – 329.