

АРОМАТИЧНОСТЬ И π -СОПРЯЖЕНИЕ NH-ТАУТОМЕРОВ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ КОРРОЛОВ С РАЗЛИЧНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ ПЕРИФЕРИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Д. В. Кленицкий¹, А. Б. Крылов¹, И. В. Вершиловская¹, Л. Л. Гладков²,
Н. Н. Крук¹

¹УО «Белорусский государственный технологический университет», Минск,
Беларусь

²УО «Белорусская государственная академия связи», Минск, Беларусь

Корролы относятся к группе сокращенных тетрапиррольных соединений у которых четыре пиррольных кольца, соединены между собой тремя метиновыми мостиками и одной $C_{\alpha}-C_{\alpha}$ связью. Подобно порфиринам, корролы являются ароматическими соединениями. Даже при отсутствии периферических заместителей, сокращение размеров ядра макроцикла корролов и наличие трех протонов в ядре приводит к тому, что формируется непланарная конформация макроцикла. Причем архитектура замещения и тип периферических заместителей могут сильно влиять на конформацию молекулы.

В настоящей работе изучено влияние периферического замещения в *мезо*-положениях на молекулярную конформацию корролов и степень их ароматичности. Используя программный пакет для квантово-химических расчетов «Природа» методом функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом PBE и трехэкспоненциальным базисом 3z нами выполнена оптимизация молекулярной геометрии серии свободных оснований корролов с различной архитектурой периферического замещения. Для оценки степени неплоскостных искажений макроцикла мы использовали параметр $\Delta 23$, представляющий собой среднее квадратичное отклонение одного макроциклического атома от средней плоскости макроцикла, в качестве которой выбрана плоскость 7C [1], а степень ароматичности оценивали с помощью индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ в рамках модели гармонического осциллятора для ароматичности [2].

Показано, что в случае симметричного периферического замещения формируются два NH-таутомера, различающихся расположением протонов в дипиррометеновом и дипиррольном фрагментах макроцикла, а несимметричное замещение корролов приводит к различной структуре четырех NH-таутомеров. Установлено, что различие в строении заместителей в *мезо*-положениях макроцикла приводит к характерным особенностям как в их молекулярной конформации, так и в степени ароматичности четырех NH-таутомеров. Степень неплоскостных искажений макроцикла зависит от периферических заместителей и различается для всех четырех таутомеров. Величина индекса ароматичности зависит от характера электронной коммуникации между макроциклом и периферическими заместителями, а также степени пирамидализации атомов азота пиррольных колец.

Библиографические ссылки

1. Molecular structures and absorption spectra assignment of corrole NH tautomers / W. Beenken [et al.] // J. Phys. Chem. A. 2015. Vol. 119. P. 6785–6883.
2. Aromaticity from the viewpoint of molecular geometry: application to planar systems / T. M. Krygowski [et al.] // Chem. Rev. 2014. Vol. 114. P. 6383–6422.