

УДК 535.34+535.35+535.372

Д.В. Кленицкий, доц., канд. физ.-мат. наук (БГТУ, г. Минск);  
Л.Л. Гладков, д-р физ.-мат. наук, проф., (БГАС, г. Минск);  
И.В. Вершиловская, доц., канд. биол. наук (БГТУ, г. Минск);  
Н.Н. Крук, д-р физ.-мат. наук, зав. каф., (БГТУ, г. Минск)

## **ОБ ИЗМЕНЕНИИ АРОМАТИЧНОСТИ ТЕТРАПИРРОЛЬНЫХ МАКРОЦИКЛОВ ПРИ ЗАСЕЛЕНИИ НИЖНЕГО ТРИПЛЕТНОГО T1 СОСТОЯНИЯ**

Используя методы квантовой химии, мы изучаем степень ароматичности, а также молекулярную конформацию тетрапиррольных соединений, различающихся природой соединительных мостиков между пиррольными фрагментами макроцикла [1], в основном синглетном S0 и нижнем возбужденном триплетном T1 состояниях. Природа соединительных мостиков определяет характер электронной коммуникации между отдельными пиррольными фрагментами путем формирования условий для сопряжения  $\pi$ -электронов и образования делокализованной электронной системы. У порфирина пиррольные кольца соединены метиновыми Ca–CH=Ca мостиками, обеспечивающими формирование симметричного макроцикла с сопряженной ароматической системой. Молекула тетрагидропорфирина отличается от молекулы порфирина гибридизацией Cb атомов пирролениновых колец. Порфицен представляет собой структурный изомер порфирина и отличается от него типом соединительных мостиков. Два из них представляют прямые Ca–Ca связи, а две другие цепочки метиновых связей Ca–CH=CH–Ca и Ca=CH–CH=Ca. Норкоррол представляет собой антиароматичный порфириноид с сокращенным макроциклом. У него две прямых Ca–Ca связи и два метиновых Ca–CH=Ca мостика. Молекулы свободных оснований корролов имеют один прямой Ca–Ca соединительный мостик и три метиновых мостика, а также могут формировать два NH-таутомера, различающиеся расположением трех протонов в ядре макроцикла. Оптимизацию молекулярной геометрии исследуемых соединений проводили с использованием метода функционала плотности (DFT) с помощью пакета программы для квантово-химических расчетов «Природа» [2].

В качестве меры ароматичности молекулы мы использовали индекс ароматичности ИНОМА [3]. В ароматических контурах сопряжения индекс ИНОМА близок к единице, а в неароматических является малым и может быть отрицательным. Молекулярную конформацию исследованных соединений анализировали с помощью диаграмм Эншенмозера, представляющих собой линейную развертку макроциклических атомов относительно средней плоскости макроцикла. Количе-

ственно величина неплоскостных искажений молекулы характеризовалась параметром  $\Delta k$  численно равным среднему квадратичному отклонению атома макроцикла от средней плоскости макроцикла [4] (для порфирина, тетрагидропорфирина и порфицена  $k = 24$ , для таутомеров коррола  $k = 23$ , для норкоррола  $k = 22$ ).

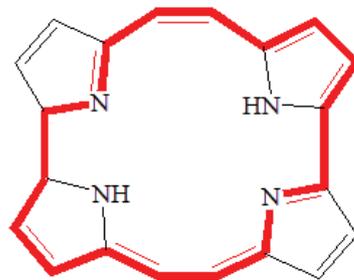
У порфирина наибольшим значением индекса ароматичности НОМА в основном  $S_0$  состоянии обладает 18-электронный крестоподобный контур сопряжения, изображенный на рис. 1а с индексом ароматичности  $I_{НОМА} = 0,8264$ . В триплетном  $T_1$  состоянии максимальное значение индекса НОМА имеет 22-электронный контур Шлейера рис. 1б с  $I_{НОМА} = 0,6756$ . Заметим, что молекула порфирина является совершенно плоской как в основном  $S_0$ , так и в нижнем триплетном  $T_1$  состояниях. Для нее параметр  $\Delta_{24} = 0$  в независимости от энергетического состояния молекулы. Изменение степени ароматичности свободного основания порфирина при этом обусловлено изменением электронной структуры молекулы, вследствие чего изменяется электронное взаимодействие между атомами макроцикла.



Рисунок 1 – Доминирующие контуры сопряжения в молекуле порфирина

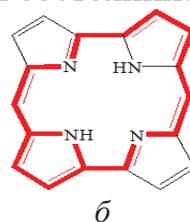
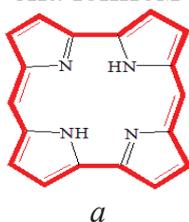
Гидрирование  $C\beta-C\beta$  связей пирролениновых колец порфирина не затрагивает доминирующие контуры сопряжения молекулы порфирина. Поэтому для тетрагидропорфирина максимальными значениями индекса НОМА как для основного  $S_0$  состояния, так и для нижнего триплетного  $T_1$  состояния обладают те же контуры сопряжения. Причем доминирующим контуром сопряжения в этих состояниях является крестоподобный контур с  $I_{НОМА} = 0,8558$  для основного состояния и  $I_{НОМА} = 0,8001$  для триплетного состояния. При  $sp^2 \rightarrow sp^3$  перегибридации  $C\beta$  атомов в молекуле формируется слабые локальные искажения плоскостного строения, величина которых значительно увеличивается в нижнем триплетном  $T_1$  состоянии:  $\Delta_{24} = 0,196 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$  и  $\Delta_{24} = 0,584 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$  для  $S_0$  и  $T_1$  состояний соответственно. Однако эти искажения плоскостности локализованы на пирролениновых фрагментах и практически не затрагивают макрогетероциклическую структуру в целом.

У порфицена наибольшим значением индекса ароматичности в основном S0 состоянии, как и у порфирина, обладает крестоподобный контур сопряжения рис. 1а (с учетом разных соединительных мостиков) с ИНОМА = 0,7707. В триплетном T1 состоянии доминирующий контур сопряжения изменяется рис. 2 с ИНОМА = 0,5158. По сравнению с порфирином можно утверждать, что проводимость через атомы азота пиррольных В и D колец ухудшилась. У порфицена имеются незначительные асимметричные отклонения от плоскостного строения, однако их амплитуда очень мала. Величина параметра равна  $\Delta 24 = 0,25 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$  и  $\Delta 24 = 0,94 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$  для S0 и T1 состояний соответственно.



**Рисунок 2 – Доминирующий контур сопряжения молекулы порфицена в триплетном T1 состоянии**

У норкоррола индексы ароматичности для всех изученных контуров сопряжения, оказались меньше в основном состоянии, чем в нижнем триплетном состоянии. Доминирующим контуром в основном состоянии является контур, содержащий 18  $\pi$ -электронов рис. 3а с ИНОМА = 0,3929. В данном контуре проводимость вдоль внешних Св–Св связей оказывается большей по сравнению с проводимостью вдоль связей содержащих атомы азота. В триплетном состоянии проводимость вдоль этих связей увеличивается так, что доминирующим становится 18 электронный контур рис. 3б с индексом ароматичности ИНОМА = 0,4805. При этом значение индекса увеличивается в 1,6 раза по сравнению с значением индекса в основном состоянии.



**Рисунок 3 – Доминирующие контуры сопряжения в молекуле норкоррола**

У молекулы норкоррола формируется выраженная куполообразная структура, главной причиной формирования которой являются стерические взаимодействия в сокращенном ядре макроцикла. Причем степень неплоскостных искажений в нижнем триплетном T1 состоянии  $\Delta 22 = 0,329 \text{ \AA}$ , оказывается больше чем в основном состоянии  $\Delta 22 = 0,297 \text{ \AA}$ .

Для T1 и T2 таутомеров свободного основания коррола наибольшими значениями индекса ароматичности как в основном S0,

так и в нижнем триплетном T<sub>1</sub> состояниях обладают контуры сопряжения, содержащие 18 π-электронов. Доминирующие контуры сопряжения для двух таутомеров различаются как в основном S<sub>0</sub>, так и в нижнем триплетном T<sub>1</sub> состояниях. У длинноволнового таутомера T<sub>1</sub> в основном S<sub>0</sub> состоянии наибольшим значением индекса ароматичности обладает контур рис. 4а с I<sub>НОМА</sub> = 0,6645, а в триплетном состоянии контур рис. 4б с I<sub>НОМА</sub> = 0,5220. В триплетном состоянии у T<sub>1</sub> таутомера изменяется соотношение проводимости вдоль атома азота и внешних атомов углерода пиррольного кольца D по сравнению с основным S<sub>0</sub> состоянием.



Рисунок 4 – Доминирующие контуры сопряжения T<sub>1</sub> таутомера коррола

У коротковолнового таутомера T<sub>2</sub> в основном S<sub>0</sub> состоянии, как и в триплетном T<sub>1</sub> состоянии доминирующим является контур рис. 5. Индекс ароматичности для основного S<sub>0</sub> состояния I<sub>НОМА</sub> = 0,6421, а для триплетного T<sub>1</sub> состояния I<sub>НОМА</sub> = 0,5474. В основном S<sub>0</sub> состоянии индекс ароматичности немного меньше, чем для T<sub>1</sub> таутомера, а в триплетном состоянии наоборот больше. По абсолютному значению индексы ароматичности в основном S<sub>0</sub> состоянии близки к индексам ароматичности порфирина в триплетном T<sub>1</sub> состоянии.

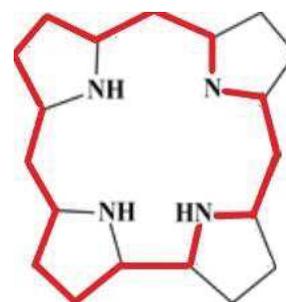


Рисунок 5 – Доминирующий контур сопряжения в молекуле T<sub>2</sub> таутомера коррола

Наличие в ядре сокращенного макроцикла корролов трех протонов приводит к нарушению планарности тетрапиррольного макроцикла. Протоны не могут разместиться в плоскости ядра, что влечет за собой альтернированное отклонение пиррольных колец от средней плоскости макроцикла. Оба таутомера в S<sub>0</sub> состоянии характеризуются волнообразной конформацией макроцикла с Δ<sub>23</sub> = 0,163 и 0,152 Å для T<sub>1</sub> и T<sub>2</sub> таутомеров соответственно.

Степень неплоскостных искажений таутомеров увеличивается при заселении триплетного состояния, для которого Δ<sub>23</sub> = 0,209 и 0,204 Å

соответственно. При этом таутомер T1 сохраняет волнообразный характер неплоскостных искажений, в то время как таутомер T2 испытывает конформационный переход от волнообразного типа искажения к седлообразному.

Проведенный анализ показал, что при заселении триплетного состояния конфигурация доминирующих контуров сопряжения, а также степень ароматичности макроцикла изменяется.

При этом справедливым оказывается правило Берда [5]: степень ароматичности ароматических соединений в триплетном состоянии уменьшается по сравнению с основным состоянием, и наоборот, у неароматических соединений степень ароматичности увеличивается. Указанные изменения связаны как с изменением конфигурационного взаимодействия соединений, так и с конформационными перестройками в макроциклах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Крук Н. Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск: БГТУ. – 2019. – 216 с.
2. Laikov D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – Vol. 28, Issues 1–3. – P. 151–156.
3. Woller T., Geerling P., De Proft F., Champagne B., Alonso M. Aromaticity as a guiding concept for spectroscopic features and nonlinear optical properties of porphyrinoids // *Molecules.* – 2018. – V. 23, № 6. – P. 1333.
4. Kruk M. M., Klenitsky D. V., Maes W. Molecular structure and conformation of free base corroles // *Macroheterocycles.* – 2019. – V. 12, №1. – P. 58–67.
5. Baird N. C. Quantum organic photochemistry. II. Resonance and aromaticity in the lowest  $3\pi\pi^*$  state of cyclic hydrocarbons // *J. Am. Chem. Soc.* – 1972. – V. 94, № 14. – P. 4941–4948.