

## ИНВЕРСИЯ АРОМАТИЧНОСТИ NH-ТАУТОМЕРОВ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ КОРРОЛОВ В НИЖНЕМ ТРИПЛЕТНОМ $T_1$ -СОСТОЯНИИ

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

УДК 535.37+539.19

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-3-323-329>

<sup>1</sup> Белорусская государственная академия связи,  
Минск, Беларусь; e-mail: llglad@tut.by

<sup>2</sup> Белорусский государственный технологический университет,  
Минск, Беларусь; e-mail: m.kruk@belstu.by, krukmiikalai@yahoo.com

<sup>3</sup> Институт исследования материалов, Университет Хассельта,  
Дипенбек, Бельгия; e-mail: wouter.maes@uhasselt.be

(Поступила 5 апреля 2022)

Методами квантовой химии исследована ароматичность в нижнем триплетном  $T_1$ -состоянии NH-таутомеров свободных оснований корролов с различной архитектурой периферического замещения. Установлено, что доминирующие контуры  $\pi$ -сопряжения у NH-таутомеров различаются, однако для каждого из таутомеров доминирующие контуры  $\pi$ -сопряжения в основном синглетном ( $S_0$ ) и возбужденном триплетном ( $T_1$ ) состояниях одинаковы. Обнаружено, что степень ароматичности макроцикла в триплетном  $T_1$ -состоянии заметно уменьшается по сравнению с основным  $S_0$ -состоянием. Показано, что в триплетном  $T_1$ -состоянии макроцикл свободных оснований корролов следует считать антиароматичным. Обсуждается взаимосвязь степени ароматичности с конформацией макроцикла и электронными эффектами периферических заместителей.

**Ключевые слова:** свободное основание корролов, NH-таутомеры, триплетное состояние,  $\pi$ -сопряжение, ароматичность.

We investigated the aromaticity in the lowest triplet  $T_1$  state of NH-tautomers of the free base corroles with a different architecture of peripheral substitution using the quantum chemistry methods. It is established that the dominating  $\pi$ -conjugation pathways differ for NH-tautomers, but the dominating  $\pi$ -conjugation pathways in the ground singlet  $S_0$  and excited triplet  $T_1$  states for each of two tautomers are the same. It is found that the aromaticity degree of the macrocycle in the triplet  $T_1$  state distinctly decreases compared to the ground  $S_0$  state. It is shown that the macrocycle of the free base corroles in the triplet  $T_1$  state should be considered as antiaromatic. Relationships of the aromaticity degree with the macrocycle conformation and electronic effects of peripheral substituents are discussed.

**Keywords:** free base corroles, NH-tautomers, triplet states,  $\pi$ -conjugation, aromaticity.

**Введение.** Известно, что нижнее возбужденное триплетное  $T_1$ -состояние играет ключевую роль в дезактивации энергии электронного возбуждения тетрапиррольных макрогетероциклических соединений [1, 2] и их гетерозамещенных аналогов [3—5]. 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

## INVERSION OF AROMATICITY OF NH-TAUTOMERS OF THE FREE BASE CORROLES IN THE LOWEST TRIPLET $T_1$ STATE

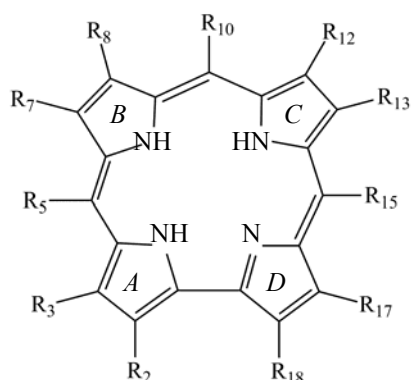
L. L. Gladkov<sup>1</sup>, D. V. Klenitsky<sup>2</sup>, I. V. Verшилovskaya<sup>2</sup>, W. Maes<sup>3</sup>, M. M. Kruk<sup>2\*</sup> (<sup>1</sup> Belarusian State Academy of Communications, Minsk, Belarus; e-mail: llglad@tut.by; <sup>2</sup> Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus; e-mail: m.kruk@belstu.by, krukmiikalai@yahoo.com; <sup>3</sup> Institute for Materials Research (IMO-IMOMEC), Hasselt University, Diepenbeek, Belgium; e-mail: wouter.maes@uhasselt.be)

состояниями [2, 6, 7]. Показано также, что заселение  $T_1$ -состояния сопровождается конформационными перестройками макроцикла [8, 9]. Совокупность этих факторов приводит к возмущению электронного взаимодействия между атомами макроцикла и обуславливает изменения конфигурации контура  $\pi$ -электронного сопряжения в макроцикле и степени ароматичности макроцикла в целом. Изменение ароматичности молекул при заселении нижнего триплетного  $T_1$ -состояния показано Бердом в 1972 г. [10], однако до недавнего времени для макрогетероциклических соединений, содержащих пиррол, тиофен либо фуран эта концепция оставалась невостребованной [11—13]. Установлено, что у олигопиррольных макроциклических соединений действительно происходит инверсия ароматичности при заселении нижнего триплетного  $T_1$ -состояния, проявляющаяся в изменении характера альтернирования связей в макроцикле, коэффициента экстинкции, химических сдвигов протонов в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР, магнитных характеристик. Показано [14, 15], что константы скорости внутримолекулярных переходов также существенно различаются для ароматического и антиароматического макроциклов. Степень ароматичности определяет положение и экстинкцию полос в спектрах поглощения, положение спектра и квантовый выход флуоресценции, симметрию спектров ИК-поглощения и комбинационного рассеяния света, величину зазора между заполненными и вакантными молекулярными орбиталями, конформацию макроциклических соединений ([16, 17] и ссылки там). Идентификация степени ароматичности и возможность ее подстройки путем внешних воздействий являются ключом к успеху в создании новых органических соединений с заданными свойствами для использования в качестве люминесцентных сенсоров органических излучающих элементов, светособирающих антенн, фотопреобразователей и других элементов органической электроники [18—20].

Макроцикл корролов — сокращенных аналогов порфиринов — имеет планарную топологию и включает в себя 26  $\pi$ -электронов, которые удовлетворяют правилу ароматичности Хюккеля [ $4n+2$ ]. Однако не все 26  $\pi$ -электронов в равной степени вовлечены в формирование контура  $\pi$ -электронного сопряжения. В [21] показано, что доминирующий контур сопряжения в макроцикле свободных оснований корролов содержит 18  $\pi$ -электронов. При этом установлено, что из-за асимметричного строения макроцикла доминирующие контуры  $\pi$ -сопряжения различаются для двух NH-таутомеров. Доминирующий 18-членный контур  $\pi$ -сопряжения в каждом из таутомеров включает в себя дипиррометеновый фрагмент, который приводит к характерному для каждого из таутомеров распределению электронной плотности в макроцикле. Показано, что если путем присоединения периферических заместителей стабилизировать характерное для одного из таутомеров распределение электронной плотности, то можно сместить NH-таутомерное равновесие в направлении стабилизации данного таутомера [21]. Следует отметить, что NH-таутомеры свободных оснований корролов в нижнем триплетном  $T_1$ -состоянии характеризуются существенно большими отклонениями от планарного строения макроцикла, чем в основном  $S_0$ -состоянии [22—24]. Увеличение степени непланарных искажений макроцикла может сопровождаться изменением типа неплоскостных искажений, который определяет характерные изменения двугранных углов между пиррольными фрагментами и, следовательно, степень их  $\pi$ -сопряжения. Таким образом, конформационный фактор в совокупности с изменениями электронной структуры при заселении нижнего триплетного  $T_1$ -состояния способен оказать существенное влияние на ароматичность по сравнению с основным  $S_0$ -состоянием.

В настоящей работе с использованием методов квантовой химии рассчитана молекулярная геометрия NH-таутомеров свободного основания в основном синглетном ( $S_0$ ) и нижнем возбужденном триплетном ( $T_1$ ) состояниях для четырех корролов, различающихся архитектурой периферического замещения. Определена степень ароматичности каждого из двух NH-таутомеров. В качестве меры ароматичности использован индекс ароматичности  $I_{\text{НОМА}}$ , вычисленный согласно модели гармонического осциллятора для ароматичности.

**Материалы и методы.** В качестве объектов исследования выбраны свободное основание незамещенного коррола ( $\text{H}_3\text{K}$ ), 7,13-диметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррол ( $\text{H}_3\text{TAlkK}$ ) и 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррол ( $\text{H}_3\text{OAlkK}$ ), содержащие алкильные группы в  $S_b$ -положениях макроцикла, 10-(4,6-дихлоропиримидинил)-5,15-димезитил-коррол ( $\text{H}_3\text{PMe}_3\text{K}$ ), с замещением арильными группами в  $S_m$ -положениях макроцикла (расположение заместителей типа  $\text{AB}_2$ ).

H<sub>3</sub>KR<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=R<sub>5</sub>=R<sub>7</sub>=R<sub>8</sub>=R<sub>10</sub>=R<sub>12</sub>=R<sub>13</sub>=R<sub>15</sub>=R<sub>17</sub>=R<sub>18</sub>=HH<sub>3</sub>TAlkKR<sub>8</sub>=R<sub>12</sub>=*n*-бутил, R<sub>7</sub>=R<sub>13</sub>=метил, R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=R<sub>5</sub>=R<sub>10</sub>=R<sub>15</sub>=R<sub>17</sub>=R<sub>18</sub>=HH<sub>3</sub>OAlkKR<sub>8</sub>=R<sub>12</sub>=*n*-бутил, R<sub>5</sub>=R<sub>10</sub>=R<sub>15</sub>=H,R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=R<sub>7</sub>=R<sub>13</sub>=R<sub>17</sub>=R<sub>18</sub>=метилH<sub>3</sub>ПMe<sub>3</sub>KR<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=R<sub>7</sub>=R<sub>8</sub>=R<sub>12</sub>=R<sub>13</sub>=R<sub>17</sub>=R<sub>18</sub>=H,R<sub>10</sub>=4,6-дихлоропиримидин-5-ил,R<sub>5</sub>=R<sub>15</sub>=мезитил

Оптимизацию молекулярной конформации двух NH-таутомеров исследуемых соединений в основном синглетном ( $S_0$ ) и нижнем возбужденном триплетном ( $T_1$ ) состояниях, а также расчет спектра нормальных колебаний проводили методом функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом PBE и трехэкспоненциальным базисом  $3z$  с помощью программного пакета для квантово-химических расчетов "Природа" [25, 26]. После оптимизации геометрии рассчитывался спектр нормальных колебаний. Критерием достижения стационарной точки служило отсутствие мнимых частот колебательных мод. Оптимизация конформации тетрапиррольных молекул методом DFT с учетом электронной корреляции позволяет получить адекватные значения длин связей, которые согласуются с полученными из данных рентгеноструктурного анализа [7]. Для оптимизированной структуры рассчитаны энергия основного состояния NH-таутомеров, энергия молекулярных орбиталей и длины связей между скелетными атомами макроцикла.

В модели гармонического осциллятора (НОМА — harmonic oscillator model of aromaticity) характер альтернирования длин связей связывается непосредственно с величиной ароматичности [27]. Степень ароматичности молекулы рассчитывается с помощью индекса ароматичности:

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

где  $\alpha_j$  — эмпирический параметр, определяемый атомами, формирующими данную связь (257.7 и 93.52 для C–C- и C–N-связей);  $R_{\text{опт}j}$  — оптимальная длина C–C- и C–N-связей (1.388 и 1.334 Å).

В модели НОМА значения  $R_{\text{опт}j}$  выбираются такими, чтобы для молекулы бензола обеспечить  $I_{\text{НОМА}} = 1$  [28]. Для ароматических тетрапиррольных макроциклов  $I_{\text{НОМА}} = 0.87$ — $0.90$ , 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 (см. [16, 28] и ссылки там).

Среднеквадратичное отклонение атомов от средней плоскости тетрапиррольного макроцикла:

$$\Delta_{23} = \sqrt{\frac{1}{23} \sum_{i=1}^{23} \Delta z_i^2},$$

где  $\Delta z_i$  — отклонение  $i$ -го атома макроцикла от средней плоскости макроцикла 7C [23]. Молекулярную конформацию макроцикла определяли по диаграммам Эшенмозера [29], которые строили на основании координат атомов оптимизированных молекулярных структур.

**Результаты и их обсуждение.** Индексы ароматичности  $I_{\text{НОМА}}$  для различных контуров  $\pi$ -сопряжения в исследуемых молекулах в основном синглетном ( $S_0$ ) и нижнем возбужденном триплетном ( $T_1$ ) состояниях суммированы (табл. 1). Приведены также параметры среднеквадратичного отклонения атомов макроцикла от средней плоскости  $\Delta_{23}$  и указан характер неплоскостных искажений. В соответствии с [21] из восьми возможных контуров  $\pi$ -сопряжения, удовлетворяющих правилу Хюккеля, наибольшие значения  $I_{\text{НОМА}}$  получены для 18-электронных контуров как в  $S_0$ -, так и в  $T_1$ -состоянии. Таким образом, заселение  $T_1$ -состояния не влияет на делокализацию электронов в макроцикле свободных оснований корролов. Очевидно, что доминирующим контуром  $\pi$ -сопряжения в макроцикле является один из 18-электронных контуров. При этом наибольшие  $I_{\text{НОМА}}$  для основного и возбужденного состояний наблюдаются для одних и тех же контуров (табл. 1). Можно предположить, что форма доминирующего контура  $\pi$ -сопряжения каждого из NH-таутомеров не изменяется в возбужденном состоянии.

**Т а б л и ц а 1.** Индекс ароматичности  $I_{\text{НОМА}}$  для 18-электронных контуров  $\pi$ -сопряжения NH-таутомеров исследуемых молекул в основном синглетном ( $S_0$ ) и нижнем возбужденном триплетном ( $T_1$ ) состояниях, параметр среднеквадратичного отклонения атомов от средней плоскости  $\Delta 23$  и тип неплоскостных искажений макроцикла

Молекула		Контур сопряжения				$\Delta 23, \text{ \AA}$	Тип неплоскостного искажения	
		18-1	18-2	18-3	18-4			
$\text{H}_3\text{K}$	T1	$S_0$	0.649	0.649	0.503	0.665	0.163	волнообразный
		$T_1$	0.522	0.475	0.352	0.514	0.209	волнообразный
	T2	$S_0$	0.584	0.642	0.560	0.592	0.152	волнообразный
		$T_1$	0.480	0.547	0.465	0.524	0.204	седлообразный
$\text{H}_3\text{TAlkK}$	T1	$S_0$	0.632	0.581	0.476	0.610	0.178	волнообразный
		$T_1$	0.516	0.413	0.291	0.466	0.207	волнообразный
	T2	$S_0$	0.600	0.609	0.537	0.580	0.157	волнообразный
		$T_1$	0.477	0.526	0.452	0.507	0.211	седлообразный
$\text{H}_3\text{OAlkK}$	T1	$S_0$	0.600	0.588	0.451	0.592	0.164	волнообразный
		$T_1$	0.475	0.397	0.265	0.432	0.238	седлообразный
	T2	$S_0$	0.562	0.590	0.494	0.540	0.162	седлообразный
		$T_1$	0.434	0.491	0.404	0.458	0.217	седлообразный
$\text{H}_3\text{PIMe}_2\text{K}$	T1	$S_0$	0.608	0.618	0.450	0.641	0.200	волнообразный
		$T_1$	0.453	0.429	0.297	0.475	0.333	волнообразный
	T2	$S_0$	0.516	0.595	0.521	0.546	0.198	волнообразный
		$T_1$	0.412	0.495	0.421	0.487	0.246	волнообразный/седлообразный

Необходимо отметить, что контуры  $\pi$ -сопряжения для длинноволнового таутомера T1 и коротковолнового таутомера T2 различаются. Так, коротковолновые таутомеры T2 всех исследуемых соединений имеют одинаковый доминирующий контур 18-2 (рис. 1). Индексы ароматичности  $I_{\text{НОМА}}$  для этого контура наибольшие как в  $S_0$ -, так и в  $T_1$ -состоянии. С точки зрения предложенной нами ранее “дипиррометеновой” концепции формирования контура  $\pi$ -сопряжения свободного основания корролла [21], заключающейся в том, что оптимальное  $\pi$ -сопряжение в макроцикле достигается при вовлечении в 18-членный контур дипиррометенового фрагмента, такой результат легко объясним. Только контуры 18-2 и 18-4 содержат дипиррометеновый фрагмент, но у последнего сопряжение по внешней стороне пиррольного кольца  $D$  проигрывает по эффективности сопряжению по внутренней стороне кольца  $D$  в контуре 18-2 [21].

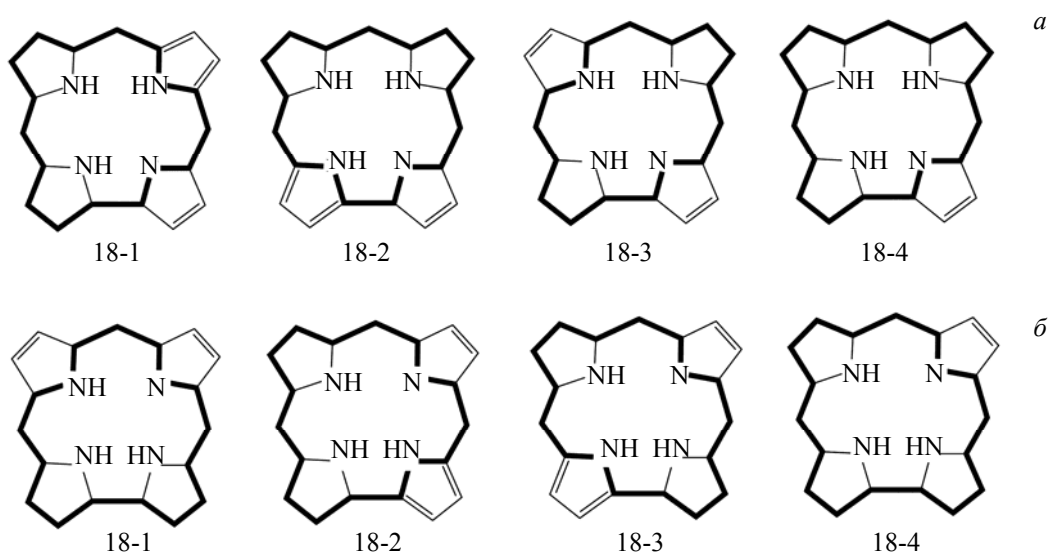


Рис. 1. Схема возможных 18-электронных контуров сопряжения в макроцикле таутомеров T1 (а) и T2 (б) свободного основания корролла

В случае длинноволнового таутомера T1 прослеживается зависимость формы доминирующего контура  $\pi$ -сопряжения от архитектуры периферического замещения макроцикла. Так, у незамещенного коррола H<sub>3</sub>K в основном S<sub>0</sub>-состоянии индексы ароматичности I<sub>НОМА</sub> для трех контуров 18-1, 18-2 и 18-4 практически одинаковы (0.649, 0.649 и 0.655 соответственно). В каждом из этих контуров содержится дипиррометеновый фрагмент, у контура 18-4 можно выделить два таких фрагмента. Очевидно, что при разветвлении макроциклического тока на пиррольных кольцах C и D сила тока, протекающего по внутренней и внешней сторонам пиррольных колец, практически одинаковая. В T<sub>1</sub>-состоянии I<sub>НОМА</sub> в контуре 18-2 сильнее уменьшается по сравнению с контурами 18-1 и 18-4; значения I<sub>НОМА</sub> у контуров 18-1 и 18-4 близки, однако у первого несколько выше (0.522 против 0.514). Таким образом, в T<sub>1</sub>-состоянии доминирующим контуром  $\pi$ -сопряжения у таутомера T1 незамещенного коррола H<sub>3</sub>K является контур 18-1. Аналогичная картина наблюдается для октазамещенного производного H<sub>3</sub>OАлкК, который содержит алкильные группы во всех C<sub>b</sub>-положениях макроцикла. Для контуров 18-1, 18-2 и 18-4 в S<sub>0</sub>-состоянии таутомера T1 значения I<sub>НОМА</sub> практически одинаковы, а в T<sub>1</sub>-состоянии доминирует контур 18-1 (табл. 1).

Для длинноволнового таутомера T1 тетразамещенного H<sub>3</sub>ТАлкК алкильными группами в C<sub>b</sub>-положениях пиррольных колец B и C макроцикла доминирующим контуром  $\pi$ -сопряжения является контур 18-1. Форма контура остается неизменной при заселении T<sub>1</sub>-состояния. Преимущественная стабилизация контура 18-1 по сравнению с незамещенным корролом, по-видимому, обусловлена смещением электронной плотности, донированной алкильными заместителями, на внутреннюю сторону пиррольного кольца C. Отсутствие аналогичного влияния алкильных заместителей пиррольного кольца B можно объяснить тем, что иминный протон пиррольного кольца C участвует в формировании внутримолекулярной водородной связи с атомом азота пиррольного кольца D.

Для длинноволнового таутомера T1 H<sub>3</sub>ПМез<sub>2</sub>К доминирующий контур 18-4. Очевидно, что арильные заместители со стерическими затруднениями для свободного вращения (метильные группы и атомы хлора в орто-положениях арильных фрагментов) оказывают не только электронное, но и структурное воздействие на  $\pi$ -сопряженную систему макроцикла, которое дополнительно создает условия для стабилизации молекулярной конформации с меньшими двугранными углами между плоскостями соседних пиррольных колец.

Анализ изменения индекса ароматичности при переходе молекулы коррола из S<sub>0</sub>- в T<sub>1</sub>-состояние позволяет сделать вывод, что для каждого из таутомеров исследуемых производных свободных оснований корролов индекс ароматичности достоверно уменьшается (табл. 1). Если для макроцикла в S<sub>0</sub>-состоянии I<sub>НОМА</sub> = 0.588—0.665, то в T<sub>1</sub>-состоянии I<sub>НОМА</sub> = 0.475—0.547. При этом для любого из доминирующих контуров сопряжения I<sub>НОМА</sub> уменьшается не менее чем на 0.09, а для длинноволнового таутомера H<sub>3</sub>ПМез<sub>2</sub>К — на ~0.17. Низкие значения I<sub>НОМА</sub> можно считать результатом инверсии ароматичности в возбужденном состоянии и сопоставить с таковыми для производных норкоррола в S<sub>0</sub>-состоянии и производных гексафиринов в T<sub>1</sub>-состоянии [12, 30], макроциклы которых считают антиароматическими. Можно предложить, что при заселении T<sub>1</sub>-состояния свободных оснований корролов происходит инверсия ароматичности макроцикла.

Сопоставление индекса ароматичности I<sub>НОМА</sub> с параметром отклонения атомов макроцикла от средней плоскости  $\Delta 23$  показывает, что уменьшение ароматичности макроцикла, которое наблюдается для обоих NH-таутомеров всех исследуемых соединений, сопровождается увеличением степени неплоскостных искажений при заселении триплетного состояния (табл. 1). Однако формирование неплоского конформера или увеличение степени непланарности уже неплоского макроцикла способствует снижению ароматичности молекулы из-за уменьшения перекрывания p<sub>z</sub>-орбиталей скелетных атомов, но не определяет ароматичность молекулы. Поэтому уместно проанализировать изменение индекса ароматичности  $\Delta I_{НОМА}$  при заселении T<sub>1</sub>-состояния как функцию разности параметров  $\Delta 23$  для T<sub>1</sub>- и S<sub>0</sub>-состояний. Данная зависимость различается для таутомеров T1 и T2 (рис. 2). Таутомер T2, характеризующийся одним и тем же доминирующим контуром  $\pi$ -сопряжения, обнаруживает снижение  $\Delta I_{НОМА}$  на 0.09—0.10 при очень близких разностях параметров  $\Delta 23 \sim 0.05$ . По-видимому, молекулярная конформация таутомера T2 менее лабильна и доступные степени свободы не зависят от архитектуры периферического замещения макроцикла. Для T1 получена хорошая линейная зависимость (коэффициент парной корреляции R<sup>2</sup> = 0.9) изменения  $\Delta I_{НОМА}$  от разности параметров  $\Delta 23$  для T<sub>1</sub>- и S<sub>0</sub>-состояний. Бóльший размах изменения параметра  $\Delta 23$  позволяет считать молекулярную

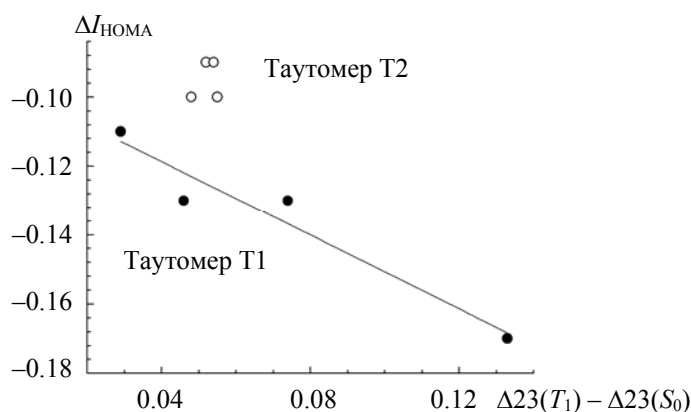


Рис. 2. Зависимость изменения индекса ароматичности  $\Delta I_{НОМА}$  при заселении триплетного  $T_1$ -состояния от разности параметров  $\Delta 23$  для  $T_1$ - и  $S_0$ -состояний

конформацию таутомера Т1 более лабильной. При этом очевидна взаимосвязь между способом периферического замещения и изменением индекса ароматичности. Из табл. 1 видно, что в  $S_0$ - и  $T_1$ -состояниях макроцикл имеет неплоскостные искажения волнообразного либо седлообразного типа. Однако никакой корреляции между степенью ароматичности и типом неплоскостных искажений не прослеживается. Очевидно, большую роль в определении степени ароматичности играет степень неплоскостных искажений и локальные структурные изменения макроцикла. Следует отметить, что в  $S_0$ -состоянии ароматичность таутомера Т1 ( $I_{НОМА} = 0.600—0.665$ ) слабо превышает ароматичность Т2 ( $I_{НОМА} = 0.588—0.642$ ), однако при переходе в  $T_1$ -состояние  $I_{НОМА}$  снижается быстрее, чем у Т2. Поэтому в  $T_1$ -состоянии ситуация меняется на противоположную: таутомер Т1 является более антиароматичным ( $I_{НОМА} = 0.475—0.522$ ), чем Т2 ( $I_{НОМА} = 0.495—0.547$ ).

Молекулы свободных оснований корролов, замещенные в  $S_b$ - и  $S_m$ -положениях, относятся к архетипам, которые различаются взаимным расположением двух верхних заполненных молекулярных орбиталей (ВЗМО и ВЗМО-1) [31]. При  $S_m$ -замещении ВЗМО подобна орбитали  $a_{2u}$  порфирина, а ВЗМО-1 подобна орбитали  $a_{1u}$  порфирина, однако в случае  $S_b$ -замещения, напротив, ВЗМО  $a_{1u}$ -подобна, а ВЗМО-1  $a_{2u}$ -подобна (обозначения орбиталей даны для симметрии  $D_{4h}$ ) [31]. Принципиальных отличий в ароматичности алкилированных по  $S_b$ -положениям и арилированных по  $S_m$ -положениям производных не наблюдается. Поэтому можно сделать вывод, что взаимное расположение ВЗМО и ВЗМО-1 не влияет на ароматичность макроцикла коррола.

**Заключение.** Для четырех корролов, различающихся архитектурой периферического замещения, с использованием методов квантовой химии рассчитана молекулярная геометрия NH-таутомеров свободного основания в основном синглетном ( $S_0$ ) и нижнем возбужденном триплетном ( $T_1$ ) состояниях и определена степень ароматичности каждого из двух NH-таутомеров. Установлено, что доминирующие контуры  $\pi$ -сопряжения для каждого из двух NH-таутомеров исследуемых соединений одинаковы в основном ( $S_0$ ) и нижнем возбужденном ( $T_1$ ) состояниях, причем во всех случаях в  $T_1$ -состоянии индекс ароматичности  $I_{НОМА}$  уменьшается по сравнению с основным состоянием. Индекс ароматичности  $I_{НОМА} = 0.475—0.547$  в  $T_1$ -состоянии сопоставим с таковыми для производных норкоррола в  $S_0$ -состоянии и производных гексафиринов в  $T_1$ -состоянии, которые характеризуются как антиароматические. Поэтому предложено, что NH-таутомеры свободных оснований исследуемых корролов испытывают инверсию ароматичности при заселении нижнего возбужденного  $T_1$ -состояния. Проанализирована взаимосвязь изменений индекса ароматичности  $I_{НОМА}$  и параметра отклонения атомов макроцикла от средней плоскости  $\Delta 23$  при переходе из основного  $S_0$  в нижнее возбужденное  $T_1$ -состояние. Показано, что для таутомера Т1 существует взаимосвязь между способом периферического замещения и изменением индекса ароматичности, в то время как у таутомера Т2 исследуемых соединений изменения  $I_{НОМА}$  и  $\Delta 23$  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 рождающиеся технологии”, задание 3.03.10 (НИР 2)).

- [1] Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений, Минск, Наука и техника (1968)
- [2] Н. Н. Крук. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений, Минск, БГТУ (2019)
- [3] T. Chatterjee, V. S. Shetti, R. Sharma, M. Ravikanth. *Chem. Rev.*, **117** (2016) 3254—3328
- [4] И. В. Вершиловская, Е. С. Люлькович, С. Г. Пуховская, Ю. Б. Иванова, А. О. Плотникова, Н. Н. Крук. *Журн. прикл. спектр.*, **87** (2020) 181—188 [I. V. Vershilovskaya, L. S. Liulkovich, S. G. Pukhovskaya, Yu. B. Ivanova, A. O. Plotnikova, M. M. Kruk. *J. Appl. Spectr.*, **87** (2020) 201—207]
- [5] Т. С. Жебит, А. Д. Мельник, С. Г. Пуховская, Ю. Б. Иванова, Н. Н. Крук. *Журн. прикл. спектр.*, **89** (2022) 35—42 [T. S. Zhebit, A. D. Melnik, S. G. Pukhovskaya, Yu. B. Ivanova, M. M. Kruk. *J. Appl. Spectr.*, **89** (2022) 28—34]
- [6] S. Yamauchi, Y. Matsukawa, Y. Ohba, M. Iwaizumi. *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 2910—2914
- [7] M. O. Senge, S. A. MacGowan, J. O'Brien. *Chem. Comm (Camb.)*, **51** (2015) 17031—17063
- [8] A. Kyrychenko, J. Anderasson, J. Artensson, B. Albinsson. *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002) 12613—12622
- [9] B. Röder, M. Büchner, I. Rückmann, M. O. Senge. *Photochem. Photobiol. Sci.*, **9** (2010) 1152—1158
- [10] N. C. Baird. *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 4941—4948
- [11] Y. M. Sung, J. Oh, W. Kim, H. Mori, A. Osuka, D. Kim. *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015) 11856—11859
- [12] Y. M. Sung, M.-C. Yoon, J. L. Lim, H. Rath, K. Naoda, A. Osuka, D. Kim. *Nat. Chem.*, **7** (2015) 418—422
- [13] T. Tanaka, A. Osuka. *Chem. Rev.*, **117** (2017) 2584—2640
- [14] Y. M. Sung, J. Oh, Y. Hong, D. Kim. *Acc. Chem. Res.*, **51** (2018) 1349—1358
- [15] J.-Y. Shin, K. S. Kim, M.-C. Yoon, J. L. Lim, J. S. Yoon, A. Osuka, D. Kim. *Chem. Soc. Rev.*, **39** (2010) 2751—2767
- [16] T. Woller, P. Geerling, F. De Proft, B. Champagne, M. Alonso. *Molecules*, **23** (2018) 1333
- [17] R. Valiev, H. Fliegl, D. Sundholm. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19** (2017) 25979—25988
- [18] В. В. Еремин, А. С. Белов. *Успехи химии*, **81** (2012) 662—674
- [19] Д. Б. Березин, Д. Р. Каримов, А. В. Кустов. Корролы и их производные: синтез, свойства, перспективы практического применения, Москва, ЛЕНАНД (2018)
- [20] Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений, под ред. О. И. Койфмана, Москва, ЛЕНАНД (2019)
- [21] Д. В. Кленецкий, Л. Л. Гладков, И. В. Вершиловская, Д. В. Петрова, А. С. Семейкин, В. Маес, Н. Н. Крук. *Журн. прикл. спектр.*, **88** (2021) 836—844 [D. V. Klenitsky, L. L. Gladkov, I. V. Vershilovskaya, D. V. Petrova, A. S. Semeikin, W. Maes, M. M. Kruk. *J. Appl. Spectr.*, **88** (2022) 1111—1118]
- [22] Н. Н. Крук, Д. В. Кленецкий, Л. Л. Гладков, В. Маес. *Тр. БГТУ. Сер. 3, Физ.-мат. науки и информатика*, **218** (2019) 20—26
- [23] M. M. Kruk, D. V. Klenitsky, W. Maes. *Macroheterocycles*, **12** (2019) 58—67
- [24] M. M. Kruk, D. V. Klenitsky, L. L. Gladkov, W. Maes. *J. Porph. Phthal.*, **24** (2020) 765—774
- [25] D. N. Laikov. *Chem. Phys. Lett.*, **281** (1997) 151—156
- [26] D. N. Laikov, Yu. A. Ustynyuk. *Russ. Chem. Bull.*, **54** (2005) 820—826
- [27] T. M. Krygowski, H. Szatylovicz, O. A. Stasyuk, J. Dominikowska, M. Palusiak. *Chem. Rev.*, **114** (2014) 6383—6432
- [28] T. M. Krygowski. *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, **33** (1993) 70—78
- [29] A. Eschenmoser. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **471** (1986) 108—118
- [30] S. Ukai, N. Fukoi, T. Ikeue, H. Shinokubo. *Chem. Lett.*, **51** (2022) 182—184
- [31] Ю. Х. Ажиб, Д. В. Кленецкий, И. В. Вершиловская, Д. В. Петрова, А. С. Семейкин, В. Маес, Л. Л. Гладков, Н. Н. Крук. *Журн. прикл. спектр.*, **87** (2020) 378—386 [Y. H. Ajeeb, D. V. Klenitsky, I. V. Vershilovskaya, D. V. Petrova, A. S. Semeikin, W. Maes, L. L. Gladkov, M. M. Kruk. *J. Appl. Spectr.*, **87** (2020) 421—427]