

ВЛИЯНИЕ АРОМАТИЧНОСТИ НА NH-ТАУТОМЕРНОЕ РАВНОВЕСИЕ В СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЯХ КОРРОЛОВ

Вершиловская И.В.¹, Кленицкий Д.В.¹, Крук Н.Н.¹, Гладков Л.Л.², Маес В.³

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

²Белорусская государственная академия связи, Минск, Беларусь

³Хассельтский университет, Хассельт, Бельгия

В настоящей работе изучено влияние периферического замещения на степень ароматичности NH-таутомеров свободного основания корролов. В качестве объектов исследования были выбраны NH-таутомеры свободного основания незамещенного коррола (H_3K) и производные соединений: замещенный по C_m -положениям 5,10-мезитил-15-2,6-дихлоропиримидинил-коррол (H_3AB_2K), замещенные алкильными группами по C_b -положениям пиррольных колец макроцикла – 7,13-диметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррол (H_3TAlkK) и 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррол (H_3OAlkK). Был вычислен индекс ароматичности $I_{НОМА}$ [1] для восьми различных контуров π -сопряжения, удовлетворяющих правилу ароматичности Хюккеля ($4n + 2$): для четырех 18-электронных контуров ($n = 4$), для трех 22-электронных ($n = 5$) и для одного, включающего в себя все 26 π -электронов ($n = 6$). Индекс ароматичности был рассчитан для таутомеров T1 и T2 изученных молекул.

Обнаружено, что для всех соединений большие значения $I_{НОМА}$ имеют 18-электронные контуры. Это свидетельствует о более эффективном сопряжении именно вдоль этих контуров. Сравнение индексов ароматичности показывает, что для всех изученных молекул длинноволновой таутомер T1 оказался более ароматичным, чем коротковолновой таутомер T2. Для T1 таутомера незамещенного H_3K коррола доминирующим является контур 18-4 с максимальным значением $I_{НОМА} = 0,665$, а для T2 таутомера этого же соединения контур 18-2 с $I_{НОМА} = 0,642$. Причем для T1 таутомера имеются контуры сопряжения (18-1, 18-2) с практически одинаковыми значениями $I_{НОМА}$, которые близки по значению с доминирующим, чего не наблюдается для T2 таутомера. Подобная ситуация имеет место и для мезо-замещенного H_3AB_2K коррола. Сравнение 26- и 22-электронных контуров T1 и T2 таутомеров H_3K и H_3AB_2K корролов указывает, что степень сопряжения зависит от включения в контур сопряжения фрагментов, содержащих атомы азота пиррольных колец.

При алкилировании макроцикла по C_b -положениям пиррольных колец ароматичность молекулы уменьшается по сравнению с незамещенным H_3K и мезозамещенным H_3AB_2K корролами как для T1, так и для T2 таутомеров. Ароматичность тетраалкилированного H_3TAlkK коррола оказывается больше, чем у октаалкилированного H_3OAlkK коррола. При этом по сравнению с незамещенным H_3K корролом у T1 таутомера этих молекул изменяется доминирующий контур сопряжения, а для T2 таутомера такого изменения не наблюдается.

Таким образом, изменение свойств NH-таутомеров корролов с различным типом периферического замещения связано с формированием различных контуров сопряжения вдоль макроцикла. Вследствие замещения наблюдается перераспределение электронной плотности между макроциклом и заместителями, которые могут быть в общем случае, как донорами, так и акцепторами электронной плотности.

Библиографические ссылки

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