

INVERSION OF AROMATICITY OF NH-TAUTOMERS OF FREE-BASE
CORROLES IN THE LOWEST TRIPLET T-1-STATE

Peer-reviewed author version

Gladkov, L. L.; Klenitsky, D., V; Vershilovskaya, I. V.; MAES, Wouter & Kruk, M. M.
(2022) INVERSION OF AROMATICITY OF NH-TAUTOMERS OF FREE-BASE
CORROLES IN THE LOWEST TRIPLET T-1-STATE. In: Journal of Applied
Spectroscopy, 89 (3) , p. 426 -432.

DOI: 10.1007/s10812-022-01374-w

Handle: <http://hdl.handle.net/1942/38020>

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

Л. Л. Гладков,¹ Д. В. Кленицкий,² И. В. Вершиловская,² В. Маес,³ Н. Н. Крук^{2*}

УДК 535.37+539.19

¹ УО «Белорусская государственная академия связи»

220114, Минск, ул. Ф. Скорины, 8/2, Беларусь; e-mail: lglad@tut.by

² УО «Белорусский государственный технологический университет»

220006, Минск, ул. Свердлова, 13а, Беларусь; e-mail: m.kruk@belstu.by;
krukmikalai@yahoo.com

³ Институт исследования материалов, Университет Хассельта

В-3590, Дипенбек, ул. Агора, 1, 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 π -сопряжения у NH-таутомеров различаются, однако для каждого из таутомеров доминирующие контуры π -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: свободные основания корролов, NH-таутомеры, триплетные состояния, π -сопряжение, ароматичность.

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

L. L. Gladkov,¹ D. V. Klenitsky,² I. V. Vershilovskaya,² W. Maes,³ M. M. Kruk^{2*}

UDC 535.37+539.19

¹ Belarusian State Academy of Communications,
220114, Minsk, F. Skorina str., 8/2, Belarus; e-mail: llglad@tut.by

² Belarusian State Technological University,
220006, Minsk, Sverdlov Str., 13a, Belarus; e-mail: m.kruk@belstu.by;
krukmikalai@yahoo.com

³ Institute for Materials Research (IMO-IMOMEC), Hasselt University,
B-3590, Diepenbeek, Agoralaan 1, Belgium; e-mail: wouter.maes@uhasselt.be

(Received 5 April 2022)

Aromaticity in the lowest triplet T_1 state of NH-tautomers of the free base corroles with different architecture of peripheral substitution has been studied with quantum chemistry methods. It was established that dominating π -conjugation pathways differed for NH-tautomers, but dominating π -conjugation pathways in the ground singlet S_0 and excited triplet T_1 states for each of two tautomers kept the same. It was found that macrocycle aromaticity degree in the triplet T_1 was distinctly lower compared to the ground S_0 state. It was shown that 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 were discussed.

Key words: corrole free bases, NH-tautomers, triplet states, π -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 состояниями [2,6-7]. Показано, что заселение T_1 состояния сопровождается конформационными перестройками макроцикла [8-9]. Совокупность этих факторов приводит к возмущению электронного взаимодействия между атомами макроцикла и может обусловить изменения конфигурации контура π -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 изменениях характера альтернирования связей в макроцикле, величины коэффициента экстинкции, химических сдвигов протонов в спектрах ^1H ЯМР, магнитных характеристик. Показано [14-15], что константы скорости внутримолекулярных переходов также существенно отличаются для ароматического и антиароматического макроциклов. Степень ароматичности определяет положение и величину экстинкции полос в спектрах поглощения, положение спектра и квантовый выход флуоресценции, симметрию спектров ИК-поглощения и комбинационного рассеяния, величину зазора между заполненными и вакантными молекулярными орбиталями, конформацию макроциклических соединений [16-17 и ссылки в них]. 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 26 π -электронов, которые удовлетворяют правилу ароматичности Хюккеля [$4n + 2$]. Однако не все из 26 π -электронов в равной степени

вовлечены в формирование контура π -электронного сопряжения. Недавно нами было показано, что доминирующий контур сопряжения в макроцикле свободных оснований корролов содержит 18 π -электронов [21]. При этом установлено, что из-за асимметричного строения макроцикла доминирующие контуры π -сопряжения различаются для двух NH-таутомеров. Доминирующий 18-членный контур π -сопряжения в каждом из таутомеров включает в себя дипиррометиновый 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 и изменением типа неплоскостных искажений, который определяет характерные изменения двугранных углов между пиррольными фрагментами, и, следовательно, степень их π -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 нами 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. Для данных соединений определена степень ароматичности каждого из двух NH-таутомеров. В качестве меры ароматичности использовали индекс ароматичности $I_{\text{НОМА}}$, вычисленный согласно модели гармонического осциллятора для ароматичности.

Материалы и методы исследования. В качестве объектов исследования выбраны свободное основание незамещенного коррола (H_3K), 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), содержащие алкильные группы в S_6 -положениях макроцикла, 10-(4,6-

дихлоропиримидинил)-5,15-димезитил-коррол (H_3PMez_2K), с замещением арильными группами в C_m -положениях макроцикла (расположение заместителей AB_2 типа). Молекулярная структура исследованных соединений приведена на рис. 1.

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 являлось отсутствие мнимых частот колебательных мод. Оптимизация конформации тетрапиррольных молекул методом функционала плотности с учетом электронной корреляции позволяет получить адекватные значения длин связей, которые согласуются со значениями, полученными из данных рентгеноструктурного анализа [7]. Для оптимизированной структуры рассчитывали энергию основного состояния каждого из двух NH-таутомеров, энергии молекулярных орбиталей и определяли длины связей между скелетными атомами макроцикла.

В модели гармонического осциллятора (*англ.* НОМА – harmonic oscillator model of aromaticity) характер альтернирования длин связей связывается непосредственно с величиной ароматичности [27]. Степень ароматичности молекулы определяли с помощью индекса ароматичности $I_{НОМА}$:

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

где: α_j – эмпирический параметр, определяемый атомами, формирующими данную связь, и равный 257,7 и 93,52 соответственно для C–C связей и C–N связей; $R_{оптj}$ – оптимальная длина C–C и C–N связей, соответственно равная 1,388 и 1,334 Å.

В модели НОМА величины $R_{оптj}$ выбираются таким образом, чтобы обеспечить для молекулы бензола величину индекса ароматичности $I_{НОМА}$, равную 1 [28]. 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 [16, 28 и ссылки в них].

Величину среднеквадратичного отклонения атомов от средней плоскости тетрапиррольного макроцикла Δ_{23} рассчитывали по формуле

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

где: Δz_i – отклонение i -го атома макроцикла от средней плоскости макроцикла 7С [23]. Молекулярную конформацию макроцикла определяли по диаграммам Эшенмозера [29], которые строили на основании координат атомов оптимизированных молекулярных структур.

Результаты и их обсуждение. Рассчитанные значения индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ для различных контуров π -сопряжения в исследуемых молекулах в основном синглетном S_0 и нижнем возбужденном триплетном T_1 состояниях суммированы в табл. 1. В табл.1 также приведены значения параметра среднеквадратичного отклонения атомов макроцикла от средней плоскости Δ_{23} и указан характер неплоскостных искажений.

В соответствии с ранее полученными результатами [21], из восьми возможных контуров π -сопряжения, удовлетворяющих правилу Хюккеля, наибольшие значения индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ получены для 18-электронных контуров как в основном синглетном S_0 , так и в нижнем возбужденном триплетном T_1 состояниях. Можно предложить, что заселение триплетного T_1 состояния не влияет на делокализацию электронов в макроцикле свободных оснований корролов. Очевидно, что доминирующим контуром π -сопряжения в макроцикле является один из 18-электронных контуров. При этом наибольшие значения индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ для основного и возбужденного состояний наблюдаются для одних и тех же контуров (табл. 1). Следовательно, можно предложить, что форма доминирующего контура π -сопряжения каждого из NH-таутомеров не изменяется в возбужденном состоянии.

Необходимо отметить, что контуры π -сопряжения для длинноволнового таутомера T1 и коротковолнового таутомера T2 различаются. Так, коротковолновые таутомеры T2 всех исследованных соединений имеют одинаковый доминирующий контур 18-2 (см. рис. 2). Значения индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ для этого контура наибольшие как в основном, так и в нижнем триплетном T_1 состоянии. С точки зрения предложенной нами ранее «дипиррометеновой» концепции формирования контура π -сопряжения свободного основания коррола [21], заключающейся в том, что

оптимальное π -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].

В случае длинноволнового таутомера T_1 прослеживается зависимость формы доминирующего контура π -сопряжения от архитектуры периферического замещения макроцикла. Так, у незамещенного коррола H_3K в основном S_0 состоянии значения индекса ароматичности $I_{НОМА}$ сразу для трех контуров 18-1, 18-2 и 18-4 практически одинаковы (соответственно 0,649, 0,649 и 0,655). В каждом из этих контуров содержится дипиррометеновый фрагмент, а 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 оказывается практически одинаковой. В триплетном T_1 состоянии индекс ароматичности $I_{НОМА}$ в контуре 18-2 сильнее уменьшается по сравнению с контурами 18-1 и 18-4. Величины индекса ароматичности $I_{НОМА}$ у контуров 18-1 и 18-4 близки, однако у первого она несколько выше (0,522 против 0,514). Таким образом, можно предположить, что в триплетном T_1 состоянии доминирующим контуром π -сопряжения у таутомера T_1 незамещенного коррола H_3K является контур 18-1.

Аналогичная картина наблюдается для окта-замещенного производного H_3OAlkK , который содержит алкильные группы во всех S_6 -положениях макроцикла. Для контуров 18-1, 18-2 и 18-4 в основном S_0 состоянии таутомера T_1 значения индекса ароматичности $I_{НОМА}$ практически одинаковы, а в триплетном T_1 состоянии доминирует контур 18-1 (см. табл. 1).

Для длинноволнового таутомера T_1 тетра-замещенного H_3TAlkK алкильными группами в S_6 -положениях пиррольных колец B и C макроцикла доминирующим контуром π -сопряжения является контур 18-1. Форма контура остается неизменной при заселении триплетного T_1 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*.

Доминирующим контуром для длинноволнового таутомера T₁ H₃PMез₂K является контур 18-4. Очевидно, что арильные заместители, имеющие стерические затруднения для свободного вращения (метильные группы и атомы хлора в *орто*-положениях арильных фрагментов), оказывают не только электронный эффект на π-сопряженную систему макроцикла, но и структурный, который дополнительно создает условия для стабилизации молекулярной конформации с меньшими двугранными углами между плоскостями соседних пиррольных колец.

Анализ изменения величины индекса ароматичности при переходе молекулы коррола из основного синглетного S₀ в нижнее возбужденное триплетное T₁ состояние позволяет сделать однозначный вывод (табл.1), что для каждого из таутомеров исследованных производных свободных оснований корролов индекс ароматичности достоверно уменьшается. Если для макроцикла в основном синглетном S₀ состоянии величина I_{НОМА} варьируется от 0,588 до 0,665, то в нижнем триплетном T₁ состоянии она составляет 0,475 – 0,547. При этом для любого из доминирующих контуров сопряжения величина I_{НОМА} уменьшается не менее чем на 0,09, а для длинноволнового таутомера H₃PMез₂K наблюдается уменьшение величины I_{НОМА} почти на 0,17. Низкие значения I_{НОМА} следует рассматривать как результат инверсии ароматичности в возбужденном состоянии. Эти значения сопоставимы с таковыми для производных норкоррола в основном состоянии и производных гексафиринов в нижнем возбужденном триплетном T₁ состоянии [12,30], макроциклы которых считают антиароматическими. Таким образом, можно предложить, что при заселении нижнего триплетного T₁ состояния свободных оснований корролов происходит инверсия ароматичности макроцикла.

Сопоставление величины индекса ароматичности I_{НОМА} с параметром отклонения атомов макроцикла от средней плоскости Δ23 показывает (табл.1), что уменьшение ароматичности макроцикла, которое наблюдается для обоих NH-таутомеров всех исследованных соединений, сопровождается увеличением степени неплоскостных искажений при заселении триплетного состояния. Однако необходимо подчеркнуть, что формирование неплоского конформера или увеличение степени непланарности уже неплоского макроцикла способствует снижению ароматичности молекулы из-за уменьшения перекрывания *p*-орбиталей скелетных атомов, но не определяет ароматичность молекулы. Поэтому, нам представляется уместным

проанализировать изменение индекса ароматичности $\Delta I_{\text{НОМА}}$ при заселении триплетного T_1 состояния как функцию разности параметров $\Delta 23$ для T_1 и S_0 состояний. Оказалось, что данная зависимость различна для таутомеров T_1 и T_2 (рис. 3). Таутомер T_2 , характеризующийся одним и тем же доминирующим контуром π -сопряжения, обнаруживает снижение индекса ароматичности $\Delta I_{\text{НОМА}}$ на 0,09-0,10 при очень близких разностях параметров $\Delta 23 \sim 0,05$. По-видимому, молекулярная конформация таутомера T_2 менее лабильна и доступные степени свободы не зависят от архитектуры периферического замещения макроцикла. Для таутомера T_1 получена хорошая линейная зависимость (коэффициент парной корреляции $R^2 = 0.9$) изменения индекса ароматичности $\Delta I_{\text{НОМА}}$ от разности параметров $\Delta 23$ для T_1 и S_0 состояний. Бóльший размах изменения параметра $\Delta 23$ позволяет считать молекулярную конформацию таутомера T_1 более лабильной. При этом очевидна взаимосвязь между способом периферического замещения и изменением индекса ароматичности. Из данных, приведенных в таблице 1 видно, что как в основном S_0 , так и в триплетном T_1 состоянии макроцикл имеет неплоскостные искажения либо волнообразного, либо седлообразного типа. Однако никакой корреляции между степенью ароматичности и типом неплоскостных искажений не прослеживается. Очевидно, что бóльшую роль в определении степени ароматичности играет степень неплоскостных искажений и локальные структурные изменения макроцикла.

Следует отметить, что в основном S_0 состоянии ароматичность таутомера T_1 ($I_{\text{НОМА}} = 0,600 - 0,665$) слабо превышает ароматичность таутомера T_2 ($I_{\text{НОМА}} = 0,588 - 0,642$), однако при переходе в нижнее возбужденное триплетное T_1 состоянии индекс ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ снижается быстрее, чем у таутомера T_2 . Поэтому в триплетном T_1 состоянии ситуация меняется на противоположную: таутомер T_1 является более антиароматичным ($I_{\text{НОМА}} = 0,475 - 0,522$), чем таутомер T_2 ($I_{\text{НОМА}} = 0,495 - 0,547$).

Напомним, что молекулы свободных оснований корролов, замещенные в S_b - и S_m -положениях относятся к различным архетипам, которые различаются взаимным расположением двух верхних заполненных молекулярных орбиталей (V_3MO и V_3MO-1) [31]. При S_m -замещении V_3MO подобна орбитали a_{2u} порфирина, а V_3MO-1 подобна орбитали a_{1u} порфирина, однако в случае S_b -замещения, напротив, V_3MO a_{1u} -подобна, а V_3MO-1 a_{2u} -подобна (обозначения орбиталей даны для симметрии D_{4h}) [31]. Однако, принципиальных отличий в ароматичности алкилированных по S_b -положениям и арилированных по S_m -положениям производных не наблюдается. Поэтому можно

заключить, что взаимное расположение ВЗМО и ВЗМО–1 не влияет на ароматичность макроцикла коррола.

Заклучение. В работе 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 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. 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 характеризуются как антиароматические. Поэтому предложено, что NH-таутомеры свободных оснований исследованных корролов испытывают инверсию ароматичности при заселении нижнего возбужденного T_1 состояния. Проанализирована взаимосвязь изменений величины индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ и параметра отклонения атомов макроцикла от средней плоскости Δ_{23} при переходе из основного S_0 в нижнее возбужденное T_1 состояние. Показано, что для таутомера T_1 существует взаимосвязь между способом периферического замещения и изменением индекса ароматичности, в то время как у таутомеров T_2 всех исследованных соединений изменения индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ и параметра Δ_{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)).

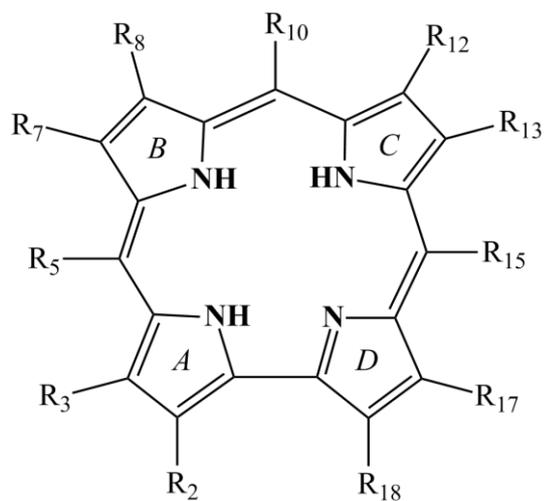
- [1] **Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев.** Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений, Минск, Наука и техника (1968)
- [2] **Н.Н. Крук.** Структура и оптические свойства тетрапиррольных соединений, Минск, БГТУ (2019)
- [3] **T. Chatterjee, V. S Shetti, R. Sharma, M. Ravikanth.** 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 – 11358
- [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.** Усп. 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) 846 с.
- [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.** Journ. Appl. Spectr., **88** (2022) 1111 – 1118]
- [22] **Н.Н. Крук, Д.В. Кленецкий, Л.Л. Гладков, В. Маес.** Труды БГТУ. Сер. 3, Физ.-мат. науки и информ. **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.** Russian 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.** Journ. Appl. Spectr., **87** (2020) 421–427]

Таблица 1. Индекс ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ для различных возможных 18-электронных контуров π -сопряжения двух NH-таутомеров исследуемых молекул в основном синглетном S_0 и нижнем возбужденном триплетном T_1 состояниях, параметр среднеквадратичного отклонения атомов от средней плоскости Δ_{23} и тип неплоскостных искажений макроцикла.

Молекула			Контур сопряжения				Δ_{23} , Å	Тип непл. искажения
			18-1	18-2	18-3	18-4		
Н ₃ К	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
Н ₃ ТАлкК	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
Н ₃ ОАлкК	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
Н ₃ ПМез ₂ К	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	волн./седл.

Рисунок 1



H₃K

R₂ = R₃ = R₅ = R₇ = R₈ = R₁₀ = R₁₂ = R₁₃ = R₁₅ =
= R₁₇ = R₁₈ = H

H₃ТАлкК

R₈ = R₁₂ = *n*-бутил R₇ = R₁₃ = метил
R₂ = R₃ = R₅ = R₁₀ = R₁₅ = R₁₇ = R₁₈ = H

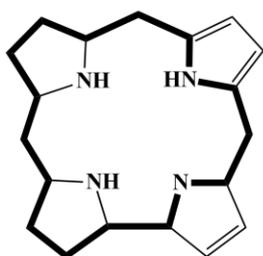
H₃ОАлкК

R₈ = R₁₂ = *n*-бутил R₅ = R₁₀ = R₁₅ = H
R₂ = R₃ = R₇ = R₁₃ = R₁₇ = R₁₈ = метил

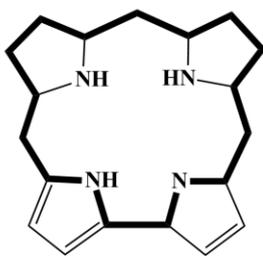
H₃ПМез₂К

R₂ = R₃ = R₇ = R₈ = R₁₂ = R₁₃ = R₁₇ = R₁₈ = H
R₁₀ = 4,6-дихлоропиримидин-5-ил
R₅ = R₁₅ = мезитил

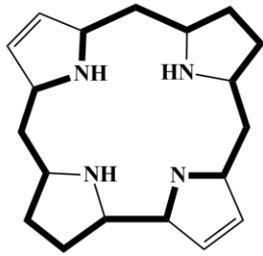
Рисунок 2



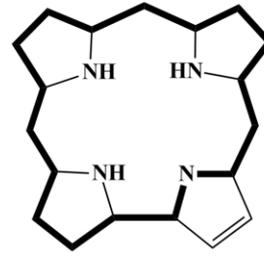
18-1



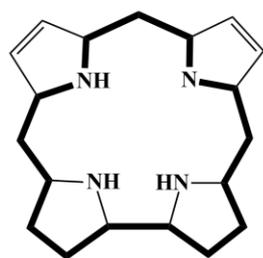
18-2



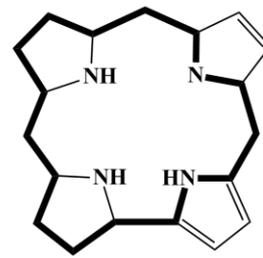
18-3



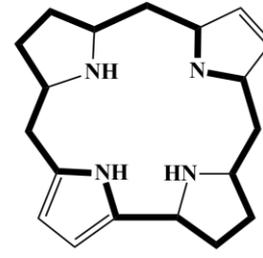
18-4



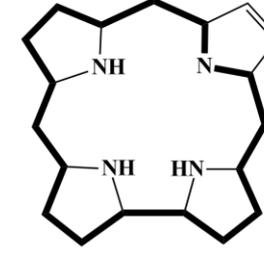
18-1



18-2

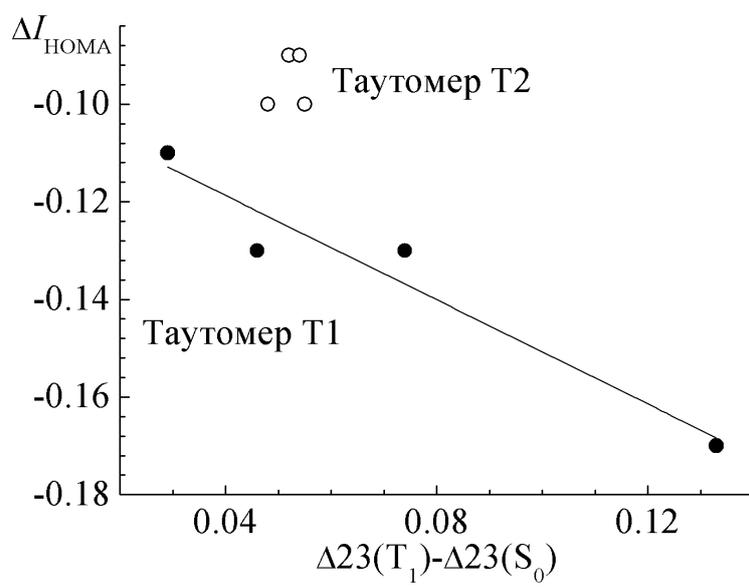


18-3



18-4

Рисунок 3



Подписи к рисункам:

Рис. 1. Молекулярная структура исследованных соединений (показан таутомер T1).

Рис. 2. Схема возможных 18-электронных контуров сопряжения в макроцикле таутомеров T1 (верхний ряд) и T2 (нижний ряд) свободного основания коррола.

Рис. 3. Зависимость изменения индекса ароматичности $\Delta I_{\text{НОМА}}$ при заселении триплетного T₁ состояния от разности параметров $\Delta 23$ для T₁ и S₀ состояний.