

2. Николаев, Д. В. Биоимпедансный анализ состава тела / Д. В. Николаев [и др.]. – М. : Наука, 2009. – 392 с.

АРОМАТИЧНОСТЬ И КОНТУР СОПРЯЖЕНИЯ В МАКРОЦИКЛЕ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ КОРРОЛОВ

Н. Н. Крук¹, Д. В. Клеицкий¹, И. В. Вершиловская¹, Л. Л. Гладков²

¹Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, Республика Беларусь

²Учреждение образования «Белорусская государственная академия связи», г. Минск, Республика Беларусь

Молекулы корролов относятся к группе сокращенных тетрапиррольных соединений, поскольку один из метиновых мостиков между пиррольными кольцами макроцикла отсутствует и два соседних пиррольных фрагмента соединены C_a-C_a связью. При переходе к сокращенному макроциклу корролов правило Хюккеля $[4n+2]$ для количества электронов в контуре макроциклического сопряжения удовлетворяется, как и для порфиринов, при значениях n , равных 6, 5 и 4, потому что макроцикл молекулы свободного основания коррола также обладает 26 π -электронами. Отсутствие одного атома углерода компенсируется тем, что макроцикл содержит три пиррольных и одно пирролениновое кольцо, по сравнению с макроциклом порфиринов, содержащим по два пиррольных и пирролениновых кольца. Молекулярная структура тетрапиррольного макроцикла с восемью точками ветвления допускает существование нескольких вариантов контура π -сопряжения. Для собственно порфиринов можно предложить несколько контуров сопряжения, содержащих все 26, 22 или 18 π -электронов. На основании анализа квантово-химических расчетов предложено, что контур сопряжения, определяющий ароматические свойства молекулы, формируется не одним из вышеупомянутых контуров, а представляет их линейную комбинацию [1]. Различная степень вовлечения отдельных молекулярных фрагментов в формирование макроциклического ароматического контура сопряжения нашла отражение в дифференциации молекул порфиринов и их аналогов, согласно числу π -электронов, в самом коротком возможном контуре сопряжения [2].

Сокращение размеров макроцикла в свободных основаниях корролов приводит к тому, что π -электроны обобществляются меньшим количеством скелетных атомов. Поэтому макроцикл корролов считают π -электронно-избыточным по сравнению с макроциклом порфиринов. Кроме этого, асимметрия макроцикла обуславливает некоторую «неравномерность» распределения скелетных атомов, которая может приводить к определенным изменениям в формировании π -сопряженного макроциклического контура. В результате макроциклический кольцевой ток может по-разному разветвляться в дипиррометеновом и дипиррольном фрагментах макроцикла. Отмечается, что такие различия могут привести к некоторому снижению ароматичности макроцикла корролов [3].

До недавнего времени вопрос о формировании контура сопряжения в макроцикле свободных оснований корролов не рассматривался. Как правило, авторы ограничивались общими соображениями, причем игнорировался факт существенного различия электронной структуры NH-таутомеров свободных оснований коррола, обусловленного асимметрией макроцикла. По существу, необходимо рассматривать формирование контура π -сопряжения в каждом из NH-таутомеров отдельно. Таутомеризация протекает и в макроцикле порфиринов, но из-за их высокой симметрии электронная структура у двух NH-таутомеров тождественна и на формирование контура π -сопряжения в макроцикле не влияет. А в свободных основаниях корролов электронная структура оказывается различной из-за асимметричного строения макроцикла.

Ароматичность не является непосредственно измеряемой физической величиной. Для количественной оценки ароматичности применяются различные критерии либо параметры-дескрипторы, которые отражают влияние ароматичности на энергию молекулы, ее структурные параметры и магнитные свойства, стабильность и реакционную способность в определенных (тестовых) реакциях [2].

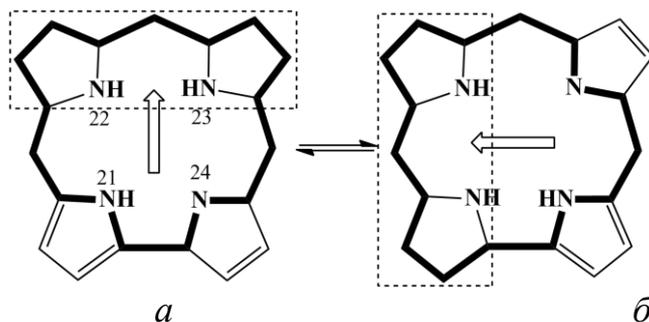
Одними из наиболее важных критериев ароматичности являются структурные критерии, поскольку характер ароматичности существенно связан с молекулярной структурой. Экспериментальной характеристикой, чувствительной к характеру ароматичности молекулы, является длина связей в контуре сопряжения. Например, для неароматической (или антиароматической) системы наблюдается значительное альтернирование длин связей, в то время как в ароматических системах обнаруживается тенденция к выравниванию длин связей. Характер альтернирования длин связей связывается с величиной ароматичности и рассчитывается с использованием модели гармонического осциллятора (*англ.* НОМА – harmonic oscillator model of aromaticity) [4]:

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

где: $\alpha_i = 257,7$ – параметр для С–С связей, $R_{\text{опт}} = 1,388 \text{ \AA}$ – оптимальная длина С–С связи, $\alpha_i = 93,52$ – параметр для С–N связей, $R_{\text{опт}} = 1,334 \text{ \AA}$ оптимальная длина С–N связи. Параметры выбраны таким образом, чтобы обеспечить для молекулы бензола индекс ароматичности НОМА, равный 1. 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 \AA , в то время как для антиароматических тетрапиррольных молекул индекс ароматичности может существенно снижаться до 0,5 и ниже, а длины связей C_a-C_m заметно альтернированы: 1,36–1,49 \AA .

У свободных оснований корролов могут формироваться восемь различных контуров сопряжения: один, включающий весь макроцикл, четыре 18-электронных и четыре 22-электронных контура. Различие в значениях индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}}$, полученные для 18-электронных и 22-электронных контуров указывают на существенно различное вовлечение скелетных атомов макроцикла в формирование контура π -сопряжения. Нами получены бóльшие значения индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ для 18-электронного контура сопряжения по сравнению с 22-членным, которые позволяет считать 18-электронный контур доминирующим для каждого из двух NH-таутомеров. При этом индекс ароматичности для двух таутомерных форм

различается, а именно: в основном электронном S_0 состоянии длинноволновой таутомер Т1 менее ароматичен, чем коротковолновой таутомер Т2. Для длинноволнового таутомера Т1 доминирующим контуром сопряжения следует считать 18-электронный контур, для которого получено максимальное значение индекса ароматичности $I_{НОМА} = 0,616$ (рис. 1а). Для коротковолнового таутомера Т2 наибольшая величина $I_{НОМА} = 0,642$ рассчитана для другого контура (рис. 1б). У 22-членных контуров получены $I_{НОМА} = 0,424$ и $0,490$ соответственно для таутомеров Т1 и Т2. Представленные данные указывают на то, что ароматичность двух NH-таутомеров, хоть и незначительно, но достоверно различается.



а – длинноволновой таутомер Т1; б – коротковолновой таутомер Т2

Штриховой прямоугольник обозначает дипиррометеновый фрагмент макроцикла.

Стрелка указывает направление смещения электронной плотности в макроцикле

Рисунок 1 – Доминирующие 18-электронные контура сопряжения двух NH-таутомеров корролов

Возникает вопрос о причинах различия контуров сопряжения в NH-таутомерах. В макроцикле коррола при описании структуры обычно выделяют дипиррометеновый фрагмент (содержащий пиррольные атомы азота 22 и 23) и дипиррольный фрагмент (содержащий пиррольные атомы азота 21 и 24). Однако, у таутомера Т2 также можно выделить дипиррометеновый фрагмент, включающий в себя пиррольные кольца с атомами азота 21 и 22. В этом случае формирование контуров сопряжения у двух таутомеров можно считать подобным, поскольку они оба включают в себя некоторый дипиррометеновый фрагмент, причем контур сопряжения проходит по его внешней стороне. Если только в контур вовлекаются атомы азота (т. е. C_a-NH-C_a фрагменты), то индекс ароматичности резко падает во всех возможных вариантах контуров (до $I_{НОМА} = 0,383$ и $0,352$ соответственно у 18- и 22-электронных контуров).

Дипиррометеновый фрагмент «оголяет» со своей стороны ядро макроцикла от электронов, делая периферию макроцикла электроноизбыточной и оттягивая электронную плотность из ядра. Соответственно происходит поляризация на противоположных пиррольных кольцах, где обнаруживается тенденция к смещению электронной плотности от периферии к центру (см. рисунок 1).

Таким образом, на основании полученных результатов можно предложить способ стабилизации одного либо другого таутомера. Так, для стабилизации таутомера Т1 необходимо «насытить» электронодонорными заместителями положения 7, 8, 10, 12 и 13 макроцикла (все либо какие-то из них). В первом приближении введение электронодонорных групп в эти положения макроцикла способно сместить равновесие в сторону стабилизации Т1 таутомера, что мож-

но будет наблюдать в виде перераспределения интенсивностей полос, принадлежащих индивидуальным NH-таутомерам в спектре поглощения.

Данную гипотезу проверили с помощью анализа спектров поглощения двух свободных оснований корролов, исследованных нами ранее [5]. Первый из них – H_3OAlkK , макроцикл которого по всем четырем пиррольным кольцам замещен алкильными группами, являющимися донорами электронной плотности как по π -, так и по σ -связям. Второй – H_3TAlkK содержит такие же алкильные группы, но только в 7, 8, 12 и 13 положениях макроцикла. Совместный анализ спектров показывает, что, действительно, доля таутомера T1 в суммарном спектре H_3TAlkK оказалась большей.

Таким образом, в работе определены контуры π -сопряжения для двух таутомеров коррола, и показано, что они различаются. На основе полученных результатов предложен и экспериментально апробирован способ преимущественной стабилизации одного из таутомеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fliegl, H. Aromatic pathways of porphyrins, chlorins and bacteriochlorins / H. Fliegl, D. Sundholm // J. Org. Chem. – 2012. – Vol. 77, № 9. – P. 3408–3414.
2. Крук, Н. Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений / Н. Н. Крук. – Минск : БГТУ, 2019. – 216 с.
3. Березин, Д. Б. Корролы и их производные: синтез, свойства, перспективы практического применения / Д. Б. Березин, Д. Р. Каримов, А. В. Кустов. – Москва : ЛЕНАНД, 2018. – 303 с.
4. Krygowski, T. M. Aromaticity from the viewpoint of molecular geometry: application to planar systems / T. M. Krygowski [et al.] // Chem. Rev. – 2014. – V. 114. – P. 6383–6422.
5. Ajeeb, Y. H. Spectral and luminescent properties and NH-tautomerism of alkylated corrole free bases / Y. H. Ajeeb [et al.] // Journal of Appl. Spectr. – 2020. – Vol. 87, Issue 3. – P. 421–427.

ДАЛЬНЕЕ ПОЛЕ ИЗЛУЧЕНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР С КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ InGaN

Н. П. Тарасюк

*Учреждение образования «Брестский государственный
технический университет», г. Брест, Республика Беларусь*

Применение гетероструктур InGaN/GaN являются перспективными для создания оптоэлектронных устройств, работающих в ультрафиолетовой – синезеленой области спектра [1, 2].

В данной работе рассчитана полуширина лазерного излучения в дальней зоне различных дизайнов гетероструктур с активной областью, содержащей пять и десять квантовых ям InGaN. Использовалась модель одномерной планарной структуры. Амплитуда напряженности электрического вектора E_j TE-волны удовлетворяет волновому уравнению: