

УДК 535.37+541.65+543.4

Д. В. Клеицкий, кандидат физико-математических наук, доцент (БГТУ);
Н. Н. Крук, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой (БГТУ)

АНАЛИЗ НЕПЛОСКОСТНЫХ ИСКАЖЕНИЙ МАКРОЦИКЛА СВОБОДНОГО ОСНОВАНИЯ КОРРОЛА

Выполнен анализ характера неплоскостных искажений двух NH-таутомеров свободного основания коррола. Найдены среднеквадратичные отклонения атомов тетрапиррольного макроцикла от средней плоскости макроцикла, которая определена как плоскость с минимальными среднеквадратичными отклонениями атомов C1, C4, C5, C6, C9, C16 и C19. Показано, что оба NH-таутомера характеризуются неплоскостными искажениями волнообразного типа, однако амплитуда отклонений для них существенно различается. Из-за наличия стерических препятствий в ядре тетрапиррольного макроцикла пиррольные и пирролениновые кольца наклонены относительно средней плоскости макроцикла, а для пиррольных атомов азота выражена тенденция к пирамидализации.

The analysis of the nonplanar distortions for two NH tautomers of the corrole free base has been carried out. The least-square deviations from the macrocycle mean plane for the tetrapyrrolic macrocycle atoms have been determined. The mean macrocycle plane is assigned as a plane with the smallest least-square deviations of C1, C4, C5, C6, C9, C16, and C19 atoms. Both NH tautomers have nonplanar distortions of the wave-type, but the magnitude of the deviations was found to be substantially different. Both pyrrolic and pyrrolic rings are tilted relatively to the mean macrocycle plane due to the steric hindrances in the tetrapyrrolic macrocycle core, and the tendency to the pyramidalization been revealed for the pyrrolic nitrogens.

Введение. Корролы представляют собой класс тетрапиррольных соединений с сокращенным макроциклом, в котором два пиррольных фрагмента соединены C_a-C_a связью, что обусловлено отсутствием одного из атомов углерода в *мезо*-положении. Отсутствие одного C_m атома углерода приводит к изменению контура π -сопряжения и характера альтернирования связей в макроцикле. Поэтому корролы отличаются от порфиринов наличием трех протонов в ядре тетрапиррольного макроцикла вместо двух и снижением молекулярной симметрии. Именно наличие трех протонов обуславливает существенные различия в механизме и скоростях NH-таутомеризации корролов. Пониженная симметрия корролов (не выше C_s) по сравнению с порфиринами (D_{2h}) подразумевает, что два таутомера различаются геометрией и электронной структурой. Это открывает возможности для регистрации NH-таутомерных форм для любого производного корролов, независимо от периферического замещения, даже в жидких растворах при комнатных температурах, в отличие от порфиринов, где NH-таутомеры симметрично замещенных производных структурно и спектрально неразличимы. Таким образом, любое изменение равновесия между двумя NH-таутомерами коррола может оказать влияние на форму спектра поглощения в основном состоянии, спектров люминесценции, а также на спектральные и фотофизические свойства, зависящие от физико-химических свойств раствора в целом.

Исследование корролов получило новый импульс в последнее десятилетие в силу развития эффективных методов синтеза *мезо*-триарил-корролов. Современные материалы, основанные на использовании особенностей фотофизических и физико-химических свойств корролов, интенсивно исследуются с целью использования при разработке новых оптических сенсоров и оптоэлектронных устройств.

Недавно были разработаны протоколы эффективного синтеза *мезо*-замещенных корролов NH-таутомеров трех семейств (AB_2 -, A_2B - и A_3 -корролы), в которых в качестве функционально-активного фрагмента А использованы различные арильные заместители. Литературные данные указывают на то, что в жидких растворах при комнатной температуре корролы действительно сосуществуют в виде двух NH-таутомеров, которые отличаются электронными спектрами поглощения [1–4], спектрами флуоресценции [2–3], основностью и кислотностью макроциклического ядра [1, 3–4]. Было показано, что соотношение двух NH-таутомеров изменяется при варьировании температуры и изотопном H–D-замещении макроциклических протонов [1–2]. Показано, что в возбужденном синглетном S_1 -состоянии имеет место NH-таутомеризация, что приводит к переключению канала излучательной дезактивации энергии электронного возбуждения при изменении температуры: при высоких температурах (>270 K) доминирует люминесценция длинноволнового T1, а при низких температурах (<100 K) – коротковолнового

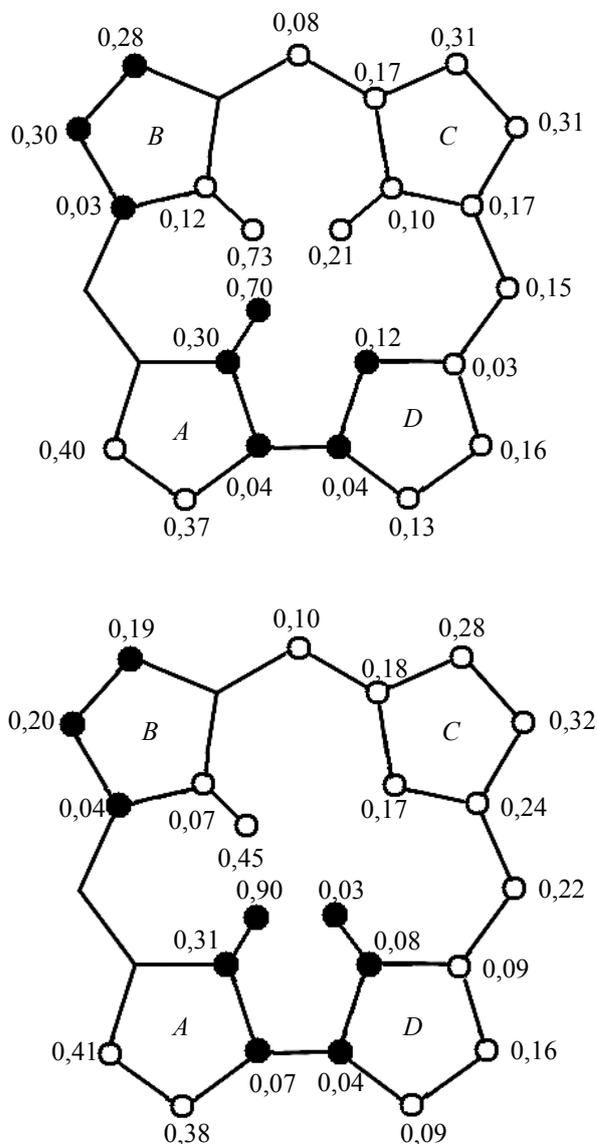
T_2 таутомера [2]. На основании четырехорбитальной модели Гоутермана и квантово-химических расчетов сделано однозначное отнесение электронных спектров поглощения к молекулярным структурам с определенным расположением протонов [4]. Фотофизические характеристики корролов могут быть адекватно описаны с учетом явления внутреннего тяжелого атома [5].

Цель данной работы заключается в выяснении особенностей молекулярной структуры двух NH-таутомеров коррола на основании анализа данных квантово-химических расчетов, опубликованных нами недавно в [4].

Основная часть. Как было отмечено ранее [4], результаты анализа неплоскостных искажений макроцикла коррола будут зависеть от выбора средней плоскости макроцикла. По нашему мнению, все предыдущие подходы к определению средней плоскости имеют существенные ограничения. С одной стороны, они не учитывают свойственную макроциклу коррола асимметрию, а с другой – они не учитывают явление NH-таутомеризации. Благодаря асимметрии выбор средней плоскости макроцикла у коррола затруднен, так как не все атомы эквивалентны по их значению для определения средней плоскости. Из всех предлагавшихся вариантов плоскость 11С, включающая три S_m атома и восемь S_a атомов, является наилучшим приближением, но она также не учитывает асимметрию макроцикла. Представляется логичным, что 7 атомов углерода C1, C4, C5, C6, C9, C16, C19 остаются в той же плоскости для двух NH-таутомеров, в то время как два S_a атома пиррольного кольца С (C11 и C14) и два соседних S_m атома метиновых мостиков (C10 и C15) существенно отклоняются от плоскости 7С, причем амплитуда данных отклонений различна для двух NH-таутомеров. Поскольку средняя плоскость макроцикла должна оставаться инвариантной при NH-таутомеризации, плоскость 7С, определяемая как плоскость с минимальными среднеквадратичными отклонениями атомов C1, C4, C5, C6, C9, C16 и C19, оказывается удобнее для использования, чем плоскость 11С. Это требование обусловлено тем, что равновесная молекулярная структура должна оставаться неизменной при быстрой NH-таутомеризации, чтобы анализ геометрических параметров выполнялся в одном и том же базисе.

Различия в ориентации непротонированного пиррольного кольца (т. е. пирроленинового кольца) у таутомеров T_1 (пиррол D) и T_2 (пиррол C) были предложены нами ранее для объяснения различной основности двух NH-таутомеров [4]. Хорошо известно, что формирование

неплоских конформеров у порфиринов, которое сопровождается экспонированием атомов азота пирролениновых колец в растворитель, приводит к заметному росту основности [6, 7].



Среднеквадратичные отклонения (в ангстремах) атомов тетрапиррольного макроцикла NH-таутомеров коррола:

T_1 – вверху; T_2 – внизу. Темные и светлые круги обозначают положение атомов соответственно под и над средней плоскостью макроцикла

Рассчитанные различия в геометрии NH-таутомеров (рисунок) согласуются с нашими экспериментальными результатами, показывающими, что более высокая основность должна быть приписана таутомеру с наибольшим углом наклона пирроленинового кольца. Как следует из данных, приведенных на рисунке, угол наклона непротонированного кольца относительно средней плоскости макроцикла существенно больший для таутомера T_1 : атом азота

пиррола D расположен на $0,12 \text{ \AA}$ ниже, а атомы C_b – на $0,13\text{--}0,16 \text{ \AA}$ выше средней плоскости макроцикла. Напротив, у таутомера $T2$ атом азота пиррола C и атомы C_b расположены на $0,17$ и $0,28\text{--}0,32 \text{ \AA}$ выше средней плоскости макроцикла. В результате угол наклона пиррола C оказывается почти в два раза меньше, поэтому таутомеру $T2$ должна быть приписана меньшая основность. Следует отметить, что совокупность отклонений пиррольных колец от средней плоскости макроцикла приводит к формированию волнообразной структуры молекулы свободного основания коррола.

Нами была обнаружена еще одна характерная черта молекулярной конформации NH-таутомеров коррола, которая заключается в существенном отклонении NH-протонов от плоскости пиррольных колец [4]. Эти отклонения обуславливают пирамидизацию пиррольных азотов, т. е. подразумевается, что гибридизация атомов азота пиррольных колец приобретает частичный sp^3 -характер. Грубая оценка состояния гибридизации $sp^{3/2}$ может быть сделана с помощью выражения $1 + \lambda^2 \cos \theta = 0$, где θ – усредненная величина угла одной C–N–C и двух H–N–C связей, принимая во внимание, что все три угла ($C_a\text{--}N\text{--}C'_a$, $C_a\text{--}N\text{--}H$ и $C'_a\text{--}N\text{--}H$), строго говоря, различны. Максимальная пирамидизация $\lambda^2 = 2,19$ обнаружена для пиррола B в таутомере $T1$. Следует отметить, что величина λ^2 для пирролов A и C в таутомере $T1$ почти не отличается от значения 2, т. е. они имеют практически плоское строение. У таутомера $T2$ величины пирамидизации λ^2 оказались меньше для всех пиррольных колец, но при этом все они заметно отличаются от величины $\lambda^2 = 2$. Согласно экспериментальным данным, именно таутомер $T2$ является наиболее кислотным [3]. Сопоставление этих фактов позволяет сделать вывод о том, что при депротонировании ядра тетрапиррольного макроцикла протон может отрываться от любого из трех пиррольных колец, что существенно повышает кислотность макроцикла в целом, хотя кислотность каждого из пиррольных колец в отдельности уступает таковой величине для пиррола B в таутомере $T1$. Более низкая кислотность таутомера $T1$ обусловлена тем, что суммарная вероятность дис-

социации протона для одного пиррола с сильно выраженной пирамидизацией и двух практически плоских пирролов оказывается ниже.

Заключение. Рассчитана средняя плоскость макроцикла коррола $7C$, определяемая как плоскость с минимальными среднеквадратичными отклонениями атомов $C1$, $C4$, $C5$, $C6$, $C9$, $C16$ и $C19$. Найдены величины среднеквадратичных отклонений атомов тетрапиррольного макроцикла двух NH-таутомеров относительно средней плоскости макроцикла. Показано, что молекулярная конформация существенно отличается для двух NH-таутомеров. Обсуждена взаимосвязь структурных параметров макроцикла NH-таутомеров коррола и их кислотно-основных свойств.

Литература

1. Corrole NH Tautomers: Spectral Features and Individual Protonation / Yu. B. Ivanova [et al.] // Journal of Physical Chemistry, A. 2012. Vol. 116, No. 44. P. 10683–10694.
2. Unraveling the Fluorescence Features of Individual Corrole NH Tautomers / M. M. Kruk [et al.] // Journal of Physical Chemistry, A. 2012. Vol. 116, No. 44. P. 10695–10703.
3. Solvent-Dependent Deprotonation of meso-Pyrimidinylcorroles: Absorption and Fluorescence Studies / M. M. Kruk [et al.] // Journal of Physical Chemistry, A. 2012. Vol. 116, No. 44. P. 10704–10711.
4. Molecular Structures and Absorption Spectra Assignment of Corrole NH tautomers / W. Beenzen [et al.] // Journal of Physical Chemistry, A. 2014. Vol. 118, No. 3. P. 862–871.
5. Luminescence of meso-pyrimidinylcorroles: relationship with substitution pattern and heavy atom effects / F. Nastasi [et al.] // Photochem. Photobiol. Sci. 2011. Vol. 10. P. 143–150.
6. Senge M. O. Exercises in Molecular Gymnastics – Bending, Stretching and Twisting Porphyrins // Chem. Commun. 2006. Vol. 2. P. 243–256.
7. Correlation of Photophysical Parameters with Macrocycle Distortion in Porphyrins with Graded Degree of Saddle Distortion / B. Röder [et al.] // Photochem. Photobiol. Sci. 2010. Vol. 9. P. 1152–1158.

Поступила 01.03.2014