

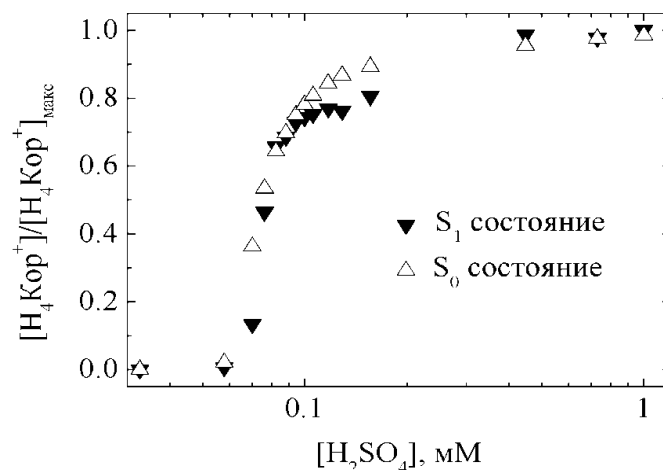
УДК 535.37+541.65+543.4

Д. В. Кленицкий, канд. физ-мат. наук, доц.;  
Н. Н. Крук, д-р физ.-мат. наук, зав. каф. физики (БГТУ, г. Минск);  
Г. А. Гладкова, канд. техн. наук, доц.  
(УО «Военная академия Республики Беларусь», г. Минск);  
В. Маес, проф. (Университет Хассельта, г. Хассельт, Бельгия)

## **ВЗАИМОСВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ КОНФОРМАЦИИ И ОСНОВНОСТИ МАКРОЦИКЛА СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ КОРРОЛОВ В ОСНОВНОМ И НИЖНИХ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ**

Основность свободных оснований корролов проявляется в протонировании атома азота (присоединении к нему протона) пирроленинового кольца при взаимодействии с кислотами. Нами исследована основность молекулы 10-(4,6-дихлорпиримидин-5-ил)-5,15-димезитилкоррола в этаноле при титровании раствора серной кислотой.

Увеличение концентрации кислоты в растворе приводит к уменьшению интенсивности полос с максимумами при 606 и 644,5 нм в спектре флуоресценции. Данные полосы относятся к флуоресценции, испускаемой соответственно таутомерами Т2 и Т1, отличающиеся расположением протонов в ядре тетрапиррольного макроцикла. Одновременно, в спектре появляется широкая полоса флуоресценции с максимумом при 675 нм, обусловленная появлением монопротонированных молекул коррола. Анализ изменения интенсивности флуоресценции при 644,5 нм и 606 нм позволил сделать вывод о том, что протонирование таутомера Т1 происходит быстрее, чем в случае таутомера Т2, т. е. в нижнем возбужденном синглетном  $S_1$  состоянии основность таутомера Т1 больше основности таутомера Т2. При малых концентрациях кислоты, когда протонируется Т1 таутомер, относительные концентрации монопротонированного коррола в  $S_0$  и  $S_1$  состояниях практически совпадают (рисунок 1). Это указывает на то, что соответствующее значение основности таутомера Т1 остается неизменным при заселении  $S_1$  состояния. При более высоких концентрациях кислоты, когда протонируется таутомер Т2, образование монопротонированных молекул в основном синглетном  $S_0$  состоянии происходит быстрее, чем в возбужденном синглетном  $S_1$  состоянии. Следовательно, таутомер Т2 в  $S_0$  состоянии является более основным по сравнению с  $S_1$  состоянием.



**Рисунок 1 - Зависимость доли протонированных молекул коррола в основном S<sub>0</sub> и нижнем возбужденном S<sub>1</sub> синглетных состояниях от концентрации кислоты в растворе**

Различную основность двух NH-таутомеров коррола можно объяснить особенностями их молекулярной конформации [1]. Используя квантово-химическую программу PRIRODA [2], была выполнена оптимизация молекулярной геометрии основного синглетного S<sub>0</sub> состояния двух NH-таутомеров и изучено влияние неплоскостных искажений макроцикла корролов на основность макроцикла. Рассчитанный угол наклона пирроленинового кольца к плоскости макроцикла в T1 таутомере равен, 6,7°, а для T2 таутомера 3,9°. Это делает атом азота пирроленинового кольца таутомера T1 более доступным для межмолекулярных взаимодействий, что является причиной увеличения его основности. Одно и то же значение основности T1 таутомера в основном и нижнем возбужденном синглетных состояниях, которое следует из эксперимента по титрованию флуоресценции, свидетельствует о незначительных изменениях конформации макроцикла, по крайней мере, в макрообразующем квадранте, содержащем пирролениновое кольцо. Отсутствие больших конформационных изменений в возбужденном синглетном S<sub>1</sub> состоянии для обоих NH-таутомеров корролов подтверждается небольшим значением сдвига Стокса. Для таутомера T2 основность в возбужденном синглетном S<sub>1</sub> состоянии уменьшается по сравнению с основностью в основном состоянии, что согласуется с меньшим значением угла наклона пирроленинового кольца.

Учитывая важную роль долгоживущих триплетных состояний в работе также изучена основность молекулы в возбужденном нижнем триплетном T<sub>1</sub> состоянии. Спектроскопические методы исследования по ряду причин не подходят для кислотно-основных измерений в триплетном состоянии. Поэтому мы использовали связь между молеку-

лярной конформацией и основностью макроцикла корролов подтвержденной для синглетных состояний. Анализ молекулярных конформации двух таутомеров свободных оснований корролов в  $T_1$  состоянии однозначно указывает на увеличение степени неплоских искажений макроциклов. Угол наклона пирроленинового кольца в таутомере T2, равный  $4^\circ$ , остается практически таким же, как и угол в основном синглетном состоянии. Соседнее с ним кольцо лежит почти в средней плоскости макроцикла, увеличивая тем самым защиту пирроленинового кольца от доступа из растворителя, а угол наклона других пиррольных колец увеличивается, делая пирролениновое кольцо более доступным для взаимодействия. Принимая во внимание умеренное увеличение общей степени неплоских искажений, можно ожидать очень небольшого увеличения основности, если оно будет вообще. У таутомера T1 угол наклона пирроленинового кольца к плоскости макроцикла уменьшается по сравнению с основным состоянием до  $4,5^\circ$ , однако одновременно значительно увеличивается угол наклона других пиррольных колец, что приводит к общему увеличению степени неплоских искажений. В результате можно ожидать небольшое увеличение основности из-за снижения степени экранирования места протонирования в таком искаженном макроцикле.

Заметим, что замещение макроцикла коррола по мезоположениям приводит к увеличению как общей степени неплоских искажений макроцикла в основном  $S_0$  и нижнем возбужденном  $T_1$  состояниях, так и к увеличению наклона пиррольного кольца, подлежащего протонированию, по отношению к средней плоскости макроцикла, тем самым, обеспечивая условия для увеличения основности макроцикла. Требуется проведение дополнительных исследований, направленных на количественную оценку обсуждаемых в работе связей между структурой и наблюдаемыми свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Corrole NH Tautomers: Spectral Features and Individual Protonation / Yu. B. Ivanova [et al.] // J. Phys. Chem., A. – 2012. – Vol. 116, № 44. – P. 10683-10694.
2. Laikov, D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets / D. N. Laikov // Chem. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 281, № 1–3. – P. 151–156.