

УДК 535.37+541.65+543.4

**Д. В. Кленецкий, Н. Н. Крук**

Белорусский государственный технологический университет

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ТИПА ПЕРИФЕРИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ МАКРОЦИКЛА КОРРОЛОВ И ХАРАКТЕРА ЕГО НЕПЛОСКОСТНЫХ ИСКАЖЕНИЙ**

Проведен анализ характера неплоскостных искажений тетрапиррольного макроцикла свободных оснований корролов для молекулярных конформаций NH таутомеров, полученных в результате квантово-химических расчетов (5,10-мезитил-15-2,6-дихлоропиримидинил-коррол) и рентгеноструктурного анализа (5,10,15-фенил-18-нитро-коррол). Установлено, что характер неплоскостных искажений близок для соответствующих NH таутомеров двух корролов, что свидетельствует о наличии характерных черт у молекулярных конформаций NH таутомеров. Несмотря на то, что для всех трех изученных молекулярных конформаций NH таутомеров обнаруживаются неплоскостные искажения волнообразного типа, амплитуды отклонений отдельных атомов макроцикла для них заметно различаются. Для количественной оценки величины неплоскостных искажений макроцикла корролов впервые введен параметр  $\Delta_{23}$ , который представляет собой среднеквадратичное отклонение одного макроциклического атома от средней плоскости макроцикла  $C_7$ . Отмечен небольшой рост величины  $\Delta_{23}$  для 5,10,15-фенил-18-нитро-коррола, который, по-видимому, вызван синергизмом неплоскостной деформации макроцикла и вращения арильных заместителей в *мезо*-положениях. Показано, что асимметрия молекулярной конформации корролов близка к асимметрии, наблюдаемой у стерически затрудненных порфиринов, для которых объемные заместители сгруппированы на одной половине макроцикла. Однако в случае корролов действуют стерические факторы в ядре макроцикла, приводящие к формированию волнообразно искаженного макроцикла, а в случае порфиринов стерические факторы локализованы на периферии макроцикла, в результате чего формируется седлообразно искаженный конформер.

**Ключевые слова:** коррол, NH таутомер, порфирин, средняя плоскость макроцикла, неплоскостные искажения.

**D. V. Klenitsky, M. M. Kruk**

Belarusian State Technological University

**RELATIONSHIP BETWEEN THE CORROLE MACROCYCLE PERIPHERAL SUBSTITUTION TYPE AND CHARACTER OF ITS NONPLANAR DISTORTIONS**

The analysis of the character of tetrapyrrolic macrocycle nonplanar distortions of free base corroles has been carried out. The molecular conformations of the corrole NH tautomers have been obtained with the quantum-chemical calculations (5,10-mesityl-15-2,6-dichloropyrimidinyl-corrole) and X-ray analysis (5,10,15-phenyl-18-nitro-corrole). The character of nonplanar distortions was found to be similar for corresponding NH tautomers of both corroles, this point out to the features of the NH tautomer molecular conformations. Despite the fact, that all three studied molecular conformations have wave-type nonplanar distortions, the magnitudes of deviations for individual atoms are noticeably different. To estimate quantitatively the nonplanar macrocycle distortions of the corrole macrocycle the  $\Delta_{23}$  value has been introduced for the first time.  $\Delta_{23}$  value is the average least-square deviation from the mean macrocycle plane  $C_7$  per one macrocycle atom. Small increase in the  $\Delta_{23}$  value has been found for the 5,10,15-phenyl-18-nitro-corrole. It is likely to be due to synergism of the macrocycle nonplanar deformation and rotation of aryl substituents in the *meso*-positions. It was shown that asymmetry of corrole molecular conformation is similar to that of sterically hindered porphyrins having the bulky substituents grouped on the one moiety of macrocycle. However, in case of corroles sterical hindrance is in the macrocycle core, leading to the wave-type macrocycle, whereas in case of porphyrins the sterical factors are on the macrocycle periphery, resulting in the saddle-type distorted conformer.

**Key words:** corrole, NH tautomer, porphyrin, macrocycle mean plane, nonplanar distortions.

**Введение.** Молекулярная конформация свободных оснований корролов и их металло-комплексов является предметом пристального

изучения. Как известно, в макроцикле корролов отсутствует один из атомов углерода в *мезо*-положении, вследствие чего два пиррольных

фрагмента соединены непосредственно  $C_a-C_a$  связью. В результате у корролов формируется сокращенный макроцикл, в котором размеры ядра оказываются меньшими по сравнению с его размерами у порфиринов. Расстояние между протонами, присоединенными к атомам азота на противоположных пиррольных кольцах, оказывается близким к сумме их ван-дер-ваальсовских радиусов, что приводит к нарушению плоскостности макроцикла. Более того, сокращение  $\pi$ -сопряженного макроциклического контура приводит к изменению характера альтернирования связей. В результате молекула свободного основания коррола содержит в ядре три протона (три пиррольных кольца и одно пирролениновое), а не два, как молекулы свободных оснований порфиринов (по два пиррольных и пирролениновых кольца). Увеличение числа протонов в ядре макроцикла, как установлено ранее для протонированных форм порфиринов [1], также приводит к нарушению планарного строения макроцикла корролов. Вместе с тем, уменьшение расстояния между парой соседних пиррольного и пирроленинового колец создает условия для формирования внутримолекулярной водородной связи, которая является фактором, способствующим планаризации тетрапиррольного макроцикла. Таким образом, молекулярная конформация макроцикла коррола определяется как результат одновременного воздействия нескольких факторов, вклад которых может изменяться как под влиянием внешних условий (физико-химические свойства микроокружения молекулы), так и в зависимости от строения (типа периферического замещения макроцикла) молекулы коррола. Анализ роли последнего фактора затруднен тем, что молекулы корролов обладают пониженной симметрией: точечная группа симметрии не выше  $C_s$ , в то время как свободные основания порфиринов относятся к точечной группе симметрии  $D_{2h}$ . Снижение молекулярной симметрии для свободных оснований корролов допускает возможность их существования в виде двух таутомеров, отличающихся электронной структурой и конформацией макроцикла в результате различного расположения протонов в ядре макроцикла. Нами показано [2–6], что NH таутомеры действительно наблюдаются для свободных оснований корролов с различным типом периферического замещения ( $AB_2$ -,  $A_2B$ - и  $A_3$ -корролы), даже в жидких растворах при комнатных температурах.

Цель настоящей работы заключается в анализе характера неплоскостных искажений тетрапиррольного макроцикла свободных оснований корролов для молекулярных конформаций, полученных в результате квантово-химических

расчетов [5], рентгено-структурного анализа [7], и определении их особенностей по сравнению с неплоскостными искажениями, выявленными у свободных оснований порфиринов. В качестве объектов исследования выбраны 5,10-мезитил-15-2,6-дихлоропиримидинил-коррол (далее в тексте –  $AB_2$ -коррол), молекулярные конформации двух NH таутомеров (T1 и T2) которого были рассчитаны квантово-химическими методами, и 5,10,15-фенил-18-нитро-коррол (далее в тексте –  $A_3$ -коррол), для которого методами рентгено-структурного анализа установлена молекулярная структура NH таутомера T1.

**Основная часть.** В основе анализа неплоскостных искажений лежит расчет отклонений атомов макроцикла от так называемой средней плоскости макроцикла [8]. В случае порфиринов средняя плоскость выбирается как плоскость с минимальной суммой среднеквадратичных отклонений всех 24 атомов макроцикла. У незамещенной молекулы порфина, молекулы тетрафенил-порфирина или октаалкилзамещенных производных практически все атомы лежат в средней плоскости. В случае корролов выбор средней плоскости макроцикла затруднен из-за ассиметрии молекулы: не все атомы макроцикла оказываются эквивалентными. Кроме этого, средняя плоскость макроцикла должна быть одной и той же для двух NH таутомеров, т. е. должна оставаться инвариантной при NH таутомеризации, чтобы анализ геометрических параметров молекулы выполнялся в одном и том же базисе. Нами была предложена в качестве средней плоскости макроцикла плоскость, определяемая как плоскость с минимальными среднеквадратичными отклонениями атомов C1, C4, C5, C6, C9, C16, и C19 (далее по тексту – 7C плоскость) [5, 6]. Строение NH таутомеров коррола с нумерацией атомов макроцикла согласно номенклатуре IUPAC показано на рис. 1, где черными кружками отмечены атомы, координаты которых использованы для расчета средней плоскости макроцикла. Ранее нами было отмечено, что оба NH таутомера характеризуются неплоскостными искажениями волнообразного типа, а амплитуда отклонений отдельных атомов макроцикла для них существенно различается [6].

Однако амплитуды отклонений отдельных атомов от средней плоскости макроцикла не позволяют дать количественную оценку величины неплоскостных искажений макроцикла в целом. При анализе неплоскостных искажений тетрапиррольного макроцикла у порфиринов был введен параметр  $\Delta_{24}$ , представляющий собой среднее отклонение, рассчитанное для 24 атомов макроцикла [8].

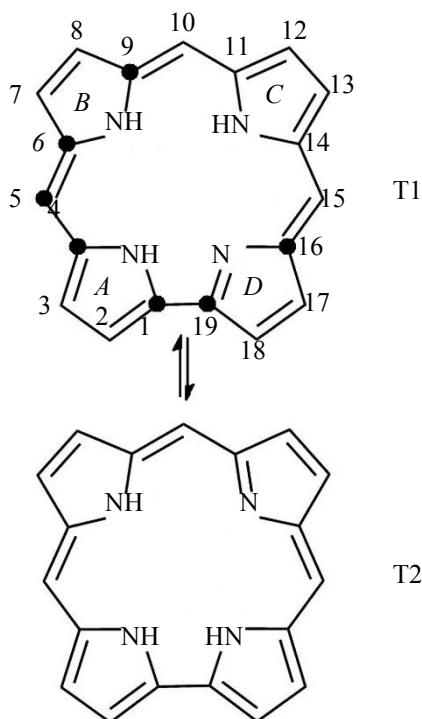


Рис. 1. Структура NH таутомеров свободного основания коррола. Цифры показывают нумерацию макроциклических атомов согласно номенклатуре IUPAC. Черные кружки обозначают атомы углерода, координаты которых использованы для расчета средней плоскости макроцикла 7C

Для характеристики неплоскостных искажений сокращенного макроцикла корролов, содержащего 23 атома, необходимо ввести величину  $\Delta z_3$ :

$$\Delta z_3 = \sqrt{\frac{1}{23} \sum_{i=1}^{23} \Delta z_i^2},$$

где  $\Delta z_i$  – отклонение  $i$ -го атома макроцикла от средней плоскости макроцикла (7C плоскости).

Анализ рассчитанных величин  $\Delta z_3$  показывает, что оба NH таутомера АВ<sub>2</sub>-коррола обнаруживают одинаковые в пределах ошибки неплоскостные искажения (0,200 и 0,198 Å для таутомеров T1 и T2 соответственно). В то же время для А<sub>3</sub>-коррола отмечается небольшое увеличение величины  $\Delta z_3 = 0,215$  Å. По нашему мнению, данное изменение величины  $\Delta z_3$  может быть объяснено различием во вращательной степени свободы арильных заместителей в мезо-положениях макроцикла у двух исследованных корролов.

Действительно, в первом случае все заместители имеют объемные атомы (группы) в каждом орто-положении арильных колец (либо метильные группы, либо атомы хлора). Это препятствует свободному вращению замести-

телей. Во втором случае во всех мезо-положениях присоединены фенильные группы, у которых нет стерических ограничений для вращения, что позволяет молекуле коррола сформировать конформер с существенно меньшими двугранными углами между плоскостями фенильных групп и средней плоскостью макроцикла. Это согласуется с рассчитанными величинами двугранных углов  $\theta$  для двух корролов, приведенными в таблице. Таким образом, можно предположить, что степень непланарности макроцикла коррола зависит от типа заместителей в мезо-положении.

**Величины двугранных углов между плоскостью 7C и плоскостью пиррольного кольца –  $\varphi$ , между плоскостью пиррольного кольца и N-H связью –  $\delta$ , между плоскостью 7C и плоскостью мезо-заместителя –  $\theta$**

Двугранный угол	Молекула (таутомер)		
	AB <sub>2</sub> (T1)	AB <sub>2</sub> (T2)	A <sub>3</sub> (T1)
$\varphi_A$	19,0	19,3	15,7
$\varphi_B$	11,4	7,3	10,1
$\varphi_C$	5,6	3,9	5,9
$\varphi_D$	6,7	5,4	3,2
$\delta_A$	4,7	18,9	8,6
$\delta_B$	25,7	15,7	21,9
$\delta_C$	3,1	–	2,7
$\delta_D$	–	6,7	–
$\theta_{10}$	76,2	77,0	34,9
$\theta_5$	81,3	83,7	50,3
$\theta_{15}$	88,8	89,4	61,1

Сравнительный анализ величин двугранных углов  $\varphi$  и  $\delta$ , которые характеризуют наклон пиррольных колец по отношению к средней плоскости макроцикла 7C и степень пирамидализации пиррольных атомов азота, показывает, что молекулярные конформации двух NH таутомеров имеют характерные особенности. Так, величина двугранного угла  $\varphi$  для пиррольных колец B и C у таутомера T1 заметно выше, чем у таутомера T2, в то время как области его значений для пиррольных колец A и D перекрываются. Характерным отличием молекулярной конформации таутомера T1 является также выраженная пирамидализация атома азота пиррола B при весьма слабой пирамидализации пирролов A и C. Пирамидализация проявляется в выходе протона из плоскости пиррольного кольца, который характеризуется углом  $\delta$ . Напротив, у таутомера T2 углы  $\delta$  для пиррольных колец A и B оказываются сравнимыми.

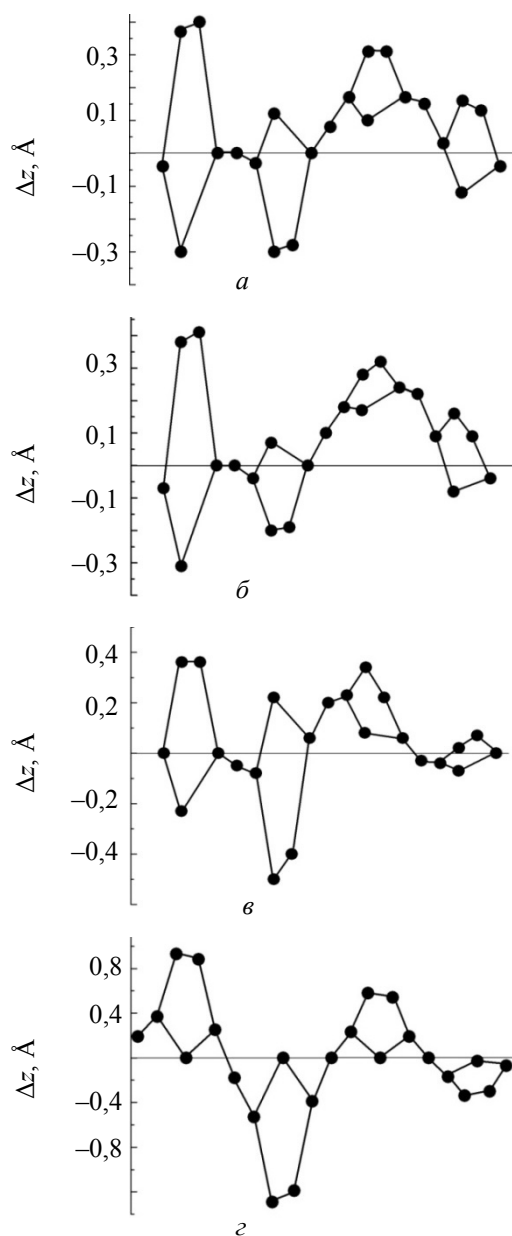


Рис. 2. Диаграмма отклонений атомов от средней плоскости макроцикла:  
*a* – T1 таутомер АВ<sub>2</sub>-коррола; *б* – T2 таутомер АВ<sub>2</sub>-коррола; *в* – T1 таутомер А<sub>3</sub>-коррола; *г* – 2,3,7,8-этил-5,10,15,20-фенилпорфирин. Пиррольные (пирролениновые) кольца *A, B, C, D* изображены слева направо

Нами обнаружена еще одна характерная черта молекулярной конформации NH таутомеров коррола, которая заключается в том, что асимметричный характер неплоскостных искажений макроцикла NH таутомеров коррола (рис. 2, *a–в*), аналогичен асимметричному искажению макроцикла порфиринов, у которых объемные периферические заместители локализованы на одной половине макроцикла (рис. 2, *г*).

Молекула порфирина формирует конформер седлообразного типа, у которого все атомы азота остаются в средней плоскости макроцикла. А в случае корролов атомы азота пиррольных колец *B, C*, и *D* находятся вне средней плоскости макроцикла по одну сторону от нее. Такая молекулярная конформация характеризуется как волнообразно искаженная. Следует отметить, что направление данного волнообразного искажения остается неизменным при NH таутомеризации.

**Заключение.** Выполнен анализ характера неплоскостных искажений тетрапиррольного макроцикла NH таутомеров свободных оснований двух 5,10,15-триарилкорролов, различающихся степенью стерических препятствий для вращения арильных групп. Установлено, что NH таутомеры обладают характерными структурными особенностями. Для количественной оценки величины неплоскостных искажений макроцикла корролов впервые введен параметр  $\Delta z$ , который представляет собой среднеквадратичное отклонение одного макроциклического атома от средней плоскости макроцикла  $\zeta$ .

С использованием данного подхода показано, что у стерически ненапряженных корролов величина  $\Delta z$  больше, что указывает на синергизм вращения арильных групп и неплоскостных отклонений скелетных атомов макроцикла, в первую очередь, наклона пиррольных колец относительно средней плоскости макроцикла.

### Литература

1. Kruk M. M., Starukhin A. S., Maes W. Influence of macrocycle protonation on the photophysical properties of porphyrins // *Macroheterocycles*. 2011. Vol. 4, no 2. P. 69–79.
2. Corrole NH tautomers: spectral features and individual protonation / Ivanova Yu. B. [et al.] // *Journal of Physical Chemistry, A*. 2012. Vol. 116, no. 44. P. 10 683–10 694.
3. Unraveling the fluorescence features of individual corrole NH tautomers / Kruk M. M. [et al.] // *Journal of Physical Chemistry, A*. 2012. Vol. 116, no. 44. P. 10 695–10 703.
4. Solvent-dependent deprotonation of meso-pyrimidinylcorroles: absorption and fluorescence studies / Kruk M. M. [et al.] // *Journal of Physical Chemistry, A*. 2012. Vol. 116, no. 44. P. 10 704 – 10 711.
5. Molecular structures and absorption spectra assignment of corrole NH tautomers / Beenken W. [et al.] // *Journal of Physical Chemistry, A*. 2014. Vol. 118, no. 3. P. 862–871.

6. Кленецкий Д. В., Крук Н. Н. Анализ неплоскостных искажений макроцикла свободного основания коррола // Труды БГТУ. 2014. № 6: Физ.-мат. науки и информ. С. 44–46.
7.  $\beta$ -Nitro-5,10,15-tritolyllcorroles / Paolesse R. [et al.] // *Inorganic Chemistry*. 2012. Vol. 51. P. 6928–6942.
8. Nonplanar porphyrins and their significance in proteins / Shelnut J. A. [et al.] // *Chemical Society Reviews*. 1998. Vol. 27, no.1. P. 31–41.

### References

1. Kruk M. M., Starukhin A. S., Maes W. Influence of macrocycle protonation on the photophysical properties of porphyrins. *Macroheterocycles*, 2011, vol. 4, no. 2, pp. 69–79.
2. Ivanova Yu. B., Savva V. A., Mamardashvili N. Z., Starukhin A. S., Ngo T. N., Dehaen W, Maes W., Kruk M. M. Corrole NH tautomers: spectral features and individual protonation. *Journal of Physical Chemistry, A*, 2012, vol. 116, no. 44, pp. 10 683–10 694.
3. Kruk M. M., Ngo T. N., Verstappen P., Starukhin A., Hofkens J., Dehaen W, Maes W. Unraveling the fluorescence features of individual corrole NH tautomers. *Journal of Physical Chemistry, A*, 2012. vol. 116, no. 44, pp. 10 695–10 703.
4. Kruk M. M., Ngo T. N., Savva V. A., Starukhin A. S., Dehaen W, Maes W. Solvent-dependent deprotonation of meso-pyrimidinylcorroles: absorption and fluorescence studies. *Journal of Physical Chemistry, A*, 2012, vol. 116, no. 44, pp. 10 704–10 711.
5. Beenken W., Presselt M., Ngo T. N., Dehaen W, Maes W., Kruk M. M. Molecular structures and absorption spectra assignment of corrole NH tautomers. *Journal of Physical Chemistry, A*, 2014, vol. 118, no. 3, pp. 862–871.
6. Klenitsky D. V., Kruk M. M. Analysis of the nonplanar distortions of the free base corrole macrocycle. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 6, Physics and mathematics and computer science, pp. 44–46 (in Russian).
7. Paolesse R., Stefanelli M., Pomarico G., Tortola L., Nardis S., Fronczek F. R., McCandless G. T., Smith K. M., Manowong M., Fang Y., Kadish K. M., Rosa A., Riccardi G.  $\beta$ -Nitro-5,10,15-tritolyllcorroles. *Inorganic Chemistry*, 2012, vol. 51, pp. 6928–6942.
8. Shelnut J. A., Song X.-Zh., Ma J.-G., Jia S.-L., Jentzen W., Medforth G. J. Nonplanar porphyrins and their significance in proteins. *Chemical Society Reviews*, 1998, vol. 27, no. 1, pp. 31–41.

### Информация об авторах

**Кленецкий Дмитрий Викентьевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: klen@belstu.by

**Крук Николай Николаевич** – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: m.kruk@belstu.by

### Information about the authors

**Klenitsky Dmitry Vikentievich** – Ph. D. Physics and Mathematics, associate professor, associate professor Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klen@belstu.by

**Kruk Mikalai Mikalaevich** – D. Sc. Physics and Mathematics, Head of the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m.kruk@belstu.by

Поступила 19.02.2015