

УДК 535.37+541.65+543.4

Н. Н. Крук, Д. В. Кленицкий

**АНАЛИЗ ХАРАКТЕРА НЕПЛОСКОСТНЫХ ИСКАЖЕНИЙ
МАКРОЦИКЛА СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ КОРРОЛОВ**

*Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а,
220006 Минск, Беларусь
m.kruk@belstu.by*

Новые материалы, основанные на использовании особенностей фотофизических и физико-химических свойств корролов, интенсивно исследуются с целью использования их при разработке новых оптических сенсоров и оптоэлектронных устройств. В последние два десятилетия исследование корролов получило новый импульс в силу развития новых эффективных методов их синтеза. 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. Это приводит к изменению контура π -сопряжения и характера альтернирования связей в макроцикле. В результате молекула свободного основания коррола содержит в ядре три протона, а не два, как молекулы свободных оснований 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. Вместе с тем, уменьшение расстояния между парой соседних пиррольного и пирролининового колец создает условия для формирования внутримолекулярной водородной связи, которая является фактором, способствующим планаризации 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 молекулярной структуры коррола (типа периферического замещения).

В основе анализа неплоскостных искажений лежит расчет величины отклонений атомов от средней плоскости макроцикла, которая определяется как плоскость с наименьшим среднеквадратичным отклонением скелетных атомов макроцикла. Следовательно, результаты анализа будут зависеть от выбора этой плоскости. Для корролов выбор средней плоскости макроцикла затруднен, так как из-за асимметрии молекулы не все атомы макроцикла эквивалентны. Кроме этого, средняя плоскость макроцикла должна быть одной и той же для двух NH таутомеров, т.е. должна оставаться инвариантной при NH таутомеризации. В результате проведенного анализа молекулярной структуры двух NH таутомеров (T1 и T2) 5,10-мезитил-15-2,6-дихлоропиримидинил-коррола (AB₂ коррола), полученной в результате квантово-химических расчетов [1], было показано, что 7 атомов углерода C1, C4, C5, C6, C9, C16, C19 практически остаются в одной плоскости для двух таутомеров (нумерация согласно номенклатуре IUPAC). Поэтому в качестве средней плоскости макроцикла

использована плоскость, определяемая минимальными среднеквадратичными отклонениями атомов C1, C4, C5, C6, C9, C16, и C19 (7C плоскость).

Нами показано, что оба NH таутомера характеризуются неплоскостными искажениями волнообразного типа относительно средней плоскости макроцикла, амплитуды отклонений отдельных атомов макроцикла для них существенно различаются. В качестве меры неплоскостных искажений сокращенного макроцикла корролов, содержащего 23 скелетных атома, мы ввели величину Δ_{23} :

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

где Δz_i – отклонение i -го атома макроцикла от средней плоскости макроцикла. Анализ рассчитанных величин Δ_{23} показывает, что оба NH таутомера АВ₂ коррола обнаруживают одинаковые в пределах ошибки неплоскостные искажения (0,200 и 0,198 Å для таутомеров Т1 и Т2 соответственно). Подобный анализ выполнен для 5,10,15-фенил-18-нитро-коррола (А₃ коррола), для которого методами рентгеноструктурного анализа установлена молекулярная структура таутомера Т1 [2]. Нами найдено небольшое увеличение величины $\Delta_{23} = 0,215$ Å. По нашему мнению, данное изменение величины Δ_{23} 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 заместителей. 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 для двух корролов. Таким образом, можно предложить, что степень непланарности макроцикла коррола зависит от типа заместителей в *мезо*-положении.

Нами обнаружена еще одна характерная черта молекулярной конформации NH таутомеров корролов, которая заключается в том, что асимметричный характер неплоскостных искажений макроцикла аналогичен асимметричному искажению макроцикла порфиринов, у которых объемные периферические заместители локализованы на одной половине макроцикла. Но молекула порфирина формирует конформер седлообразного типа, у которого все атомы азота остаются в средней плоскости макроцикла. А в случае корролов атомы азота трех пиррольных колец находятся вне средней плоскости макроцикла плоскости по одну сторону от нее. В результате формируется волнообразно искаженная молекулярная структура макроцикла. Следует отметить, что направление данного волнообразного искажения остается неизменным при NH таутомеризации.

- [1] Beenken, W. Molecular Structures and Absorption Spectra Assignment of Corrole NH tautomers / W. Beenken, [et al] // Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – V. 118. – №3. – P. 862.
- [2] Paolesse, R. β -Nitro-5,10,15-tritolyllcorroles / R. Paolesse [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2012. – V. 518.– P. 6928.