

УДК 535.37+541.65+543.4

Н. Н. Крук, д-р. физ.- мат. наук, зав. кафедрой;

Д. В. Кленицкий, канд. физ.-мат. наук, доц.  
(БГТУ, г. Минск);

В. Маес, проф.

(Университет Хассельта, Бельгия)

## **ВЗАИМОСВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ОСНОВНОСТИ АЛКИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СВОБОДНОГО ОСНОВАНИЯ КОРРОЛА**

Известно, что тетрапиррольные соединения проявляют как основные, так и кислотные свойства, которые проявляются в присоединении либо диссоциации протона(ов) в соответствующих условиях. Основные свойства исследовались для большого количества производных порфиринов, различающихся по архитектуре периферического замещения. Было установлено [1], что протонирование сопровождается значительными неплоскостными искажениями тетрапиррольного макроцикла, результатом которых является экспонирование протонов пиррольных колец и неподеленной электронной пары атомов азота пирролениновых колец в растворитель. Такие структурные изменения приводят к значительному росту основности и кислотности макроцикла благодаря благоприятным условиям для межмолекулярных взаимодействий.

В макроцикле корролов отсутствует один из атомов углерода в *мезо*-положении макроцикла и два соседних пиррольных фрагмента соединены  $C_aC_a$  связью [2]. Сокращение размеров ядра макроцикла корролов и наличие дополнительного протона в ядре способствует тому, что, даже при отсутствии стерических взаимодействий периферических заместителей, формируется непланарная конформация тетрапиррольного макроцикла, которая будет определяться архитектурой замещения и типом периферических заместителей. Асимметричный характер макроцикла корролов приводит к тому, что углы наклона относительно средней плоскости макроцикла будут различными для всех пиррольных фрагментов, и, следовательно, основность всех пиррольных колец будет различной [3].

В настоящей работе квантово-химическими методами рассчитаны молекулярные конформации длинноволновых NH-таутомеров 18 метилированных производных свободного основания коррола и выявлены локальные характеристики молекулярной конформации, которые определяют основность макроцикла. Проведен анализ данных характеристик для исследуемых соединений и определена архи-

текстура периферического замещения макроцикла, необходимая для наибольшей и наименьшей основности макроцикла. Исследуемые соединения различаются архитектурой периферического замещения, которая определяет локализацию стерических взаимодействий на периферии тетрапиррольного макроцикла. Усиление стерических взаимодействий и их распространение на весь макроцикл приводит к существенному росту величины степени неплоскостных искажений макроцикла  $\Delta_{23}$ . Однако, для основности макроцикла важна не только величина степени неплоскостных искажений макроцикла  $\Delta_{23}$  в целом, но и локальные конформационные характеристики, определяющие положение пирроленинового фрагмента, который протонируется, его поворот из плоскости макроцикла и экспонирование неподеленной электронной пары атома азота в растворитель.

Анализ рассчитанных величин двугранного угла  $\varphi_D$  между плоскостью пирроленинового кольца D и средней плоскостью макроцикла 7C и параметра  $\Delta_{23}$  значений говорит об отсутствии однозначной корреляции этих величин. В то же время надо отметить, что все исследованные молекулы можно разделить на две группы, для одной из которых наблюдается бóльшая величина двугранного угла  $\varphi_D$  ( $7-15^\circ$ ) и имеет заметную линейную зависимость от величины  $\Delta_{23}$ . Для другой группы величина угла  $\varphi_D$  равна  $0,5-3,5^\circ$  и не зависит от величины  $\Delta_{23}$ .

У соединений первой группы отсутствуют стерические взаимодействия между пиррольными кольцами в дипиррольном фрагменте из-за того, что в положениях  $C_2$  и  $C_{18}$  либо нет метильных заместителей вообще, либо есть только один. В данных структурах отсутствует отталкивание пиррольных колец, на что указывает малая длина связи  $C_1C_{19}$ , которая составляет  $141,9-142,4$  пм. В результате размеры ядра макроцикла уменьшаются, что приводит к стерическим напряжениям, которые минимизируются посредством формирования неплоскостных конформеров с большими углами наклона пиррольных колец относительно средней плоскости макроцикла. У соединений второй группы существует отталкивание метильных групп, присоединенных в положениях  $C_2$  и  $C_{18}$ , в результате чего длина связи  $C_1C_{19}$  существенно увеличивается. Вследствие этого увеличиваются размеры макроциклического ядра, что приводит к заметному снижению стерических напряжений в макроцикле. Равновесная молекулярная конформация формируется главным образом за счет изменения углов и длин связей в плоскости макроцикла, а не за счет больших отклонений макроцикла от планарного строения.

Таким образом, производные свободных оснований корролов с

метильными заместителями в квадрантах, не включающих дипиррольный фрагмент, должны иметь высокую основность в результате формирования конформера с большим углом наклона пирроленинового кольца относительно средней плоскости макроцикла. При этом атом азота пирроленинового кольца экспонируется в раствор и доступен для межмолекулярных взаимодействий. Напротив, если заместители размещены в  $C_b$ -положениях пиррольных колец дипиррольного фрагмента и соседних с ним  $C_m$ -положениях макроцикла, то соединения должны иметь низкую основность из-за того, что неподеленная электронная пара азота пирроленинового кольца лежит практически в плоскости тетрапиррольного макроцикла и экранируется от межмолекулярных взаимодействий в растворе. Следовательно, замещенные в трех  $C_m$ -положениях макроцикла производные будут обладать большей основностью по сравнению с  $C_b$ -замещенными производными. При этом основность  $C_m$ -замещенных производных будет существенно зависеть от типа заместителя, поскольку степень стерических взаимодействий с макроциклом (например, из-за наличия или отсутствия объемных групп в *орто*-положениях арильных заместителей) способна влиять на длину связи  $C_1C_{19}$  в дипиррольном фрагменте.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kruk, M. M. Influence of macrocycle protonation on the photo-physical properties of porphyrins / M. M. Kruk, A. S. Starukhin, W. Maes // *Macroheterocycles*. – 2011. – Vol. 4, no. 2. – P. 69–79.
2. Kruk, M. M. Molecular structure and conformation of free base corroles / M. M. Kruk, D. V. Klenitsky, W. Maes // *Macroheterocycles*. – 2019. – Vol. 12, no. 1. – P. 58–67.
3. Ivanova, Yu. B. 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.