

# РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ МАКРОЦИКЛА В ФОРМИРОВАНИИ ОСНОВНОСТИ АЛКИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СВОБОДНОГО ОСНОВАНИЯ КОРРОЛА

Кленицкий Д.В.<sup>1</sup>, Маес В.<sup>2</sup>, Крук Н.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Хассельтский университет, Дипенбек, Бельгия

В настоящей работе методами квантовой химии рассчитана молекулярная структура макроцикла длинноволновых NH таутомеров семейства метилзамещенных производных свободного основания коррола с различной архитектурой периферического замещения. 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 определения основности макроцикла имеет значение не только величина степени неплоскостных искажений макроцикла в целом, но и локальные конформационные характеристики, определяющие положение пирроленинового фрагмента, который протонируется [1]. Атом азота пирроленинового кольца может либо экспонироваться в растворитель, либо экранироваться близлежащими фрагментами макроцикла от межмолекулярных взаимодействий. В первом случае основность молекулы будет возрастать, а во втором уменьшаться.

Анализ полученных значений двугранных углов  $\Phi_D$  между плоскостью пирроленинового кольца D и средней плоскостью макроцикла  $\gamma C$  указывает на отсутствие однозначной корреляции величины угла  $\Phi_D$  и величины  $\Delta_{23}$  для всего массива данных. В то же время обнаружено, что величина двугранного угла  $\Phi_D$  между протонирующимся пирролениновым кольцом и средней плоскостью макроцикла  $\gamma C$  зависит от длины связи  $C_1C_{19}$ , которая, в свою очередь, определяется архитектурой периферического замещения. Установление корреляции позволяет предложить молекулярные структуры, которые будут существенно различаться основностью макроцикла. Показано, что производные свободных оснований корролов с 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. 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. Замещенные в трех  $C_m$ -положениях макроцикла производные обладают 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.

## Библиографические ссылки

1. Presselt M., Dehaen W., Maes W. et al. Quantum chemical insights into the dependence of porphyrin basicity on the *meso*-aryl substituents: thermodynamics, buckling, reaction sites and molecular flexibility // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17. P. 14096–14106.