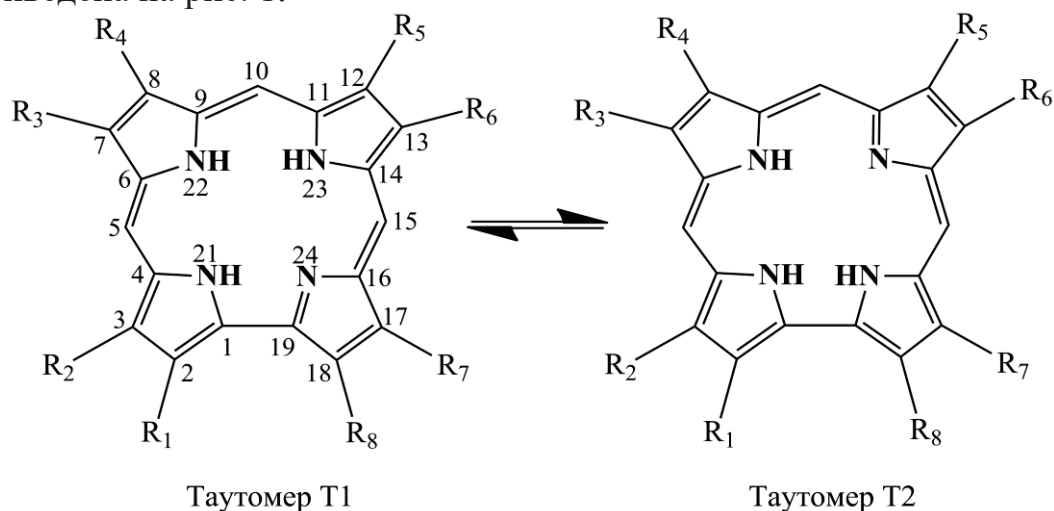


Д. В. Кленицкий, канд. физ.-мат. наук, доц.;
 И. В. Вершиловская, канд. биол. наук, ст. преп.;
 Н. Н. Крук, д-р физ.-мат. наук, зав. кафедрой (БГТУ, г. Минск);
 Л. Л. Гладков, д-р физ.-мат. наук, проф. (БГАС, г. Минск);
 В. Маес, проф. (Университет Хассельта, г. Хассельт, Бельгия);
 Ю. Х. Аджиб (Университет искусств, наук
 и технологий Ливана, г. Бейрут, Ливан)

ВЗАИМОСВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ КОНФОРМАЦИИ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ АЛКИЛИРОВАННЫХ КОРРОЛОВ

В работе методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии и квантовой химии детально исследованы молекулярная структура, электронные спектры поглощения и флуоресценции свободных оснований окта- и тетраалкилзамещенных производных свободного основания корролов: 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола (Н₃ОАлкК) и 7,13-диметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррола (Н₃ТАлкК). Молекулярная структура исследованных NH-таутомеров приведена на рис. 1.



$R_1 = R_2 = R_3 = R_6 = R_7 = R_8 = \text{CH}_3$; $R_4 = R_5 = n\text{-C}_4\text{H}_9$ Н₃ОАлкК

$R_1 = R_2 = R_7 = R_8 = \text{H}$; $R_3 = R_6 = \text{CH}_3$; $R_4 = R_5 = n\text{-C}_4\text{H}_9$ Н₃ТАлкК

**Рисунок 1 – Молекулярная структура двух NH-таутомеров
 исследуемых соединений**

Данные соединения различаются числом присоединяемых метильных групп и архитектурой периферического замещения, которая определяет локализацию стерических взаимодействий на периферии тетрапиррольного макроцикла. Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции растворов исследуемых соединений в ди-

хлорметане регистрировали на спектрофлуорометре CM2203 (ЗАО «Солар», Беларусь). Оптимизацию молекулярной геометрии двух NH таутомеров исследуемых соединений проводили с использованием метода функционала плотности (DFT) с помощью пакета программ для квантово-химических расчетов «Природа» [2].

Анализ совокупности спектрально-люминесцентных данных позволил сделать вывод о том, что спектры поглощения и флуоресценции исследованных соединений представляют собой суперпозицию спектров двух NH-таутомеров. Выполнено отнесение полос к определенным электронным и вибранным переходам [3], которое приведено в таблице.

Таблица – Отнесение полос в спектрах поглощения и флуоресценции Н₃ОАлкК и Н₃ТАлкК в дихлорметане

Н ₃ ОАлкК			Н ₃ ТАлкК		
$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Отнесение		$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Отнесение	
	Таутомер Т1	Таутомер Т2		Таутомер Т1	Таутомер Т2
<i>Поглощение</i>					
610	Q _x (0,0)		605	Q _x (0,0)	
593		Q _x (0,0)	584		Q _x (0,0)
569	Q _x (0,1)		565	Q _x (0,1)	
551	Q _y (0,0)	Q _x (0,1)	543	Q _y (0,0)	Q _x (0,1)
535		Q _y (0,0)	527		Q _y (0,0)
<i>Флуоресценция</i>					
599		Q _x (0,0)	589		Q _x (0,0)
615	Q _x (0,0)		609	Q _x (0,0)	
656		Q _x (1,0)	–		
676	Q _x (1,0)		666	Q _x (1,0)	

Установлено, что в основном электронном состоянии молекулы Н₃ОАлкК находятся преимущественно в виде коротковолнового таутомера Т2. Это указывает на то, что энергия основного состояния этого таутомера меньше энергии основного состояния длинноволнового таутомера Т1. Согласно квантово-химическим расчетам энергия основного состояния коротковолнового таутомера Т2 на 270 см⁻¹ меньше, чем у длинноволнового таутомера Т1. Для NH-таутомеров Н₃ТАлкК рассчитанная разница в энергии основного состояния оказалась всего 20 см⁻¹ (меньшей энергией также обладает таутомер Т2). Практически одинаковая энергия основного S₀ состояния объясняет близкие концентрации двух таутомеров в растворе. В нижнем возбужденном S₁ состоянии Н₃ТАлкК происходит эффективная NH-таутомеризация, в то время как в молекуле Н₃ОАлкК смещение равновесия между двумя NH-таутомерами не происходит. Наблюдает-

мые явления обусловлены различиями во взаимном расположении нижнего возбужденного S_1 состояния у двух NH-таутомеров. Результаты расчетов показывают, что S_1 состояние коротковолнового таутомера T2 H_3OAlkK лежит всего на $\Delta E(S_1) = 165 \text{ см}^{-1}$ выше, чем у длинноволнового таутомера T1. Поэтому в случае малой величины энергетического барьера E_a для NH-таутомеризации равновесное распределение концентраций NH-таутомеров в возбужденном S_1 состоянии может установиться до испускания флуоресценции. В случае NH-таутомеров H_3TAlkK энергетический зазор между S_1 состояниями $\Delta E(S_1) = 555 \text{ см}^{-1}$. Причем S_1 состояние коротковолнового таутомера T2 лежит выше, чем у длинноволнового таутомера T1. При таком расположении электронных состояний следует предположить возможность протекания фотоиндуцированной NH-таутомеризации в S_1 состоянии в направлении T2→T1. Величина квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ H_3OAlkK и H_3TAlkK составляет соответственно 0,14 и 0,12. Различия этих значений могут быть обусловлены электронными и структурными эффектами периферического замещения. Изменение количества алкильных заместителей, являющихся донорами электронной плотности, в S_b положениях макроцикла приводит к повышению энергии молекулярных орбиталей, имеющих пучности на S_b атомах. Данные эффекты могут объяснить относительно небольшие наблюдаемые изменения величины $\Phi_{\text{фл}}$.

С другой стороны, в сокращенном макроцикле коррола влияние архитектуры периферического замещения имеет существенные особенности. В отличие от S_b -алкилированных порфиринов, у которых стерические взаимодействия заместителей локализованы на отдельных пиррольных кольцах, сокращение расстояния между атомами углерода C_2 и C_{18} соседних пиррольных колец в дипиррольном фрагменте макроцикла коррола приводит к тому, что при введении заместителей в эти положения их сферы Ван дер Ваальса могут перекрываться, и область стерических взаимодействий распространяется (делокализуется) на два соседних пиррольных кольца. Анализ молекулярной конформации серии рассчитанных квантово-химическими методами модельных алкилированных производных свободного основания коррола с разным количеством алкильных заместителей и архитектурой замещения показал [4], что длина связи C_1C_{19} в дипиррольном фрагменте существенно зависит от характера замещения атомов углерода C_2 и C_{18} . Если они не замещены, то длина связи C_1C_{19} уменьшается, приводя к сокращению размеров макроцикла и способствуя его неплоскостным искажениям. Напротив, стерические взаимодействия заместителей в C_2 и C_{18} положениях приводят к увеличению длины связи C_1C_{19}

и, соответственно, к стабилизации более планарной конформации макроцикла. Молекула Н₃ТАлкК относится к первому случаю, а Н₃ОАлкК – ко второму. Согласно результатам, выполненных нами квантовохимических расчетов для таутомеров Т1(Т2) длина связи С₁С₁₉ равна 1,436(1,429) и 1,431(1,425) Å соответственно для Н₃ОАлкК и Н₃ТАлкК.

Сопоставление результатов анализа молекулярной конформации и электронных спектров поглощения исследованных молекул Н₃ОАлкК и Н₃ТАлкК указывает на то, что спектро-структурная корреляция в данном случае является как минимум двухпараметрической. Периферическое замещение приводит к одновременному сокращению/расширению размеров макроцикла и увеличению/уменьшению степени его непланарности. Спектральный сдвиг формируется как результат совместного действия двух факторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Petrova D. V., Semeikin A. S., Berezina N. M., Berezin M. B., Bazanov M. I. Synthesis and Some Physical-Chemical Properties of meso-Aryl- and Alkyl Substituted Corroles and their Metal Complexes // *Macroheterocycles*. 2019. Vol.12, № 2. P. 119–128.

2. Laikov D. N., Ustynyuk Yu. A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // *Russian Chem. Bull*. 2005. Vol. 54, № 3. P. 820–826.

3. Аджиб Ю.Х., Кленицкий Д.В., Вершиловская И.В., Петрова Д.В., Семейкин А.С., Маес В., Гладков Л.Л., Крук Н.Н. Спектрально-люминесцентные свойства и NH-таутомерия свободных оснований алкилированных производных корролов // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2020. Т. 87, № 3. С. 378–386.

4. Крук Н.Н., Кленицкий Д.В., Маес В. Исследование структурных факторов, определяющих основность алкилированных производных свободного основания коррола // *Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика*. Минск: БГТУ, 2020. № 1 (230). С. 32–37.