

И. В. Вершиловская, канд. биол. наук, ст. преп.;
Д. В. Кленицкий, канд. физ.-мат. наук, доц.;
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)

О ФОРМИРОВАНИИ МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО КОНТУРА π -СОПРЯЖЕНИЯ В СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЯХ КОРРОЛОВ

Проблема определения контура сопряженной π -электронной системы тетрапиррольных макроциклов является предметом многочисленных исследований. Молекулярная структура тетрапиррольного макроцикла с восемью точками ветвления допускает существование нескольких вариантов контура π -сопряжения. Для собственно порфиринов, макроцикл которых включает 26 π -электронов, сразу несколько контуров, содержащих все 26, 22 или 18 π -электронов сопряженной системы удовлетворяют правилу Хюккеля $[4n + 2]$ при значении n соответственно равном 6, 5 и 4. Высказано предположение, что контур сопряжения, определяющий ароматические свойства молекулы, представляет собой не один из вышеупомянутых контуров, а их линейную комбинацию, а потенциально различный вклад отдельных возможных контуров сопряжения в макроциклическую ароматичность нашел отражение в предложении дифференцировать молекулы порфиринов и их аналогов согласно числу π -электронов в самом коротком возможном контуре сопряжения [1].

Молекулы корролов, как известно, относятся к группе так называемых сокращенных тетрапиррольных макроциклических соединений, поскольку один из атомов углерода в *мезо*-положении отсутствует и два соседних пиррольных фрагмента соединены C_a-C_a связью. При переходе к сокращенному макроциклу корролов правило Хюккеля удовлетворяется посредством того, что он содержит три пиррольных и одно пирролениновое кольцо, по сравнению с порфириновым макроциклом, содержащим по два пиррольных и пирролениновых кольца. В результате макроцикл молекулы свободного основания коррола также обладает 26 π -электронами, как и макроцикл свободного основания порфирина. Однако в ядре макроцикла свободного основания коррола содержатся три протона, а не два, как в молекулах свободных оснований порфиринов. Три протона не могут разместиться в плоскости ядра сокращенного тетрапиррольного макроцикла (также как и в макроцикле порфирина). Это влечет за собой нарушение планарного строения макроцикла корролов. Вместе с тем в сокращенном макроцикле корролов уменьшается расстояние между

двумя соседними пиррольным и пирролениновым кольцами, что создает условия для формирования внутримолекулярной водородной связи, которая, в свою очередь, способствует планаризации тетрапиррольного макроцикла. Таким образом, в результате воздействия двух факторов формируется непланарная конформация макроцикла. В то же время молекулярная конформация макроцикла коррола будет зависеть от типа периферических заместителей и архитектуры замещения, которые, как показано для порфиринов, способны существенно изменить молекулярную конформацию молекулы.

Сокращение макроцикла корролов приводит к тому, что π -электроны обобществляются меньшим количеством скелетных атомов. Поэтому принято считать, что макроцикл корролов является π -электроноизбыточным по сравнению с макроциклом порфиринов. Кроме этого, асимметрия макроцикла обуславливает некоторую «неравномерность» распределения скелетных атомов, которая может приводить к определенным изменениям в формировании π -сопряженного макроциклического контура. По-видимому, макроциклический кольцевой ток будет по-разному разветвляться в дипиррометеновом и дипиррольном фрагментах. Отмечается, что такие различия могут привести к некоторому снижению ароматичности макроцикла корролов. К сожалению, до настоящего времени вопрос о формировании контура сопряжения в макроцикле свободных оснований корролов не рассматривался. Как правило, авторы ограничивались общими соображениями, основные из которых изложены выше. Следует отметить еще одну существенную особенность корролов – эффективную NH-таутомеризацию в основном и возбужденных состояниях. Таутомеризация протекает и в макроцикле порфиринов, но из-за их высокой симметрии электронная структура у двух NH-таутомеров тождественна и, за исключением отдельных соединений, характеризующихся ассиметричной архитектурой периферического замещения, на формирование контура π -сопряжения в макроцикле не влияет. Из-за ассиметричного строения макроцикла корролов, электронная структура NH-таутомеров оказывается различной. Весьма вероятно, что контур π -сопряжения будет индивидуальным для каждого из NH-таутомеров. Более того, может оказаться, что контур π -сопряжения будет зависеть от температуры – с ростом температуры индивидуальность контуров сопряжения отдельных NH-таутомеров может исчезнуть из-за возрастания скорости NH-таутомеризации.

Поскольку ароматичность не является непосредственно измеряемой физической величиной, то для количественной оценки ароматичности применяются различные критерии либо параметры-

дескрипторы, которые отражают влияние ароматичности на энергию молекулы, ее структурные параметры и магнитные свойства, стабильность и реакционную способность в определенных (тестовых) реакциях [1]. К числу наиболее важных критериев ароматичности следует также отнести структурные критерии, поскольку характер ароматичности существенно влияет на молекулярную структуру. Экспериментальной характеристикой, чувствительной к характеру ароматичности молекулы, является длина связей в цепи сопряжения. Например, для антиароматической системы наблюдается значительное альтернирование длин связей, в то время как в ароматических системах длины связей выравниваются. Характер альтернирования длин связей связывается с величиной ароматичности и рассчитывается с использованием модели гармонического осциллятора (*англ.* НОМА – harmonic oscillator model of aromaticity) [1]:

$$I_{\text{НОМА}} = 1 - \frac{\alpha_i}{n} \sum_{i=1}^n (R_{\text{опт}} - R_i)^2,$$

где $\alpha_i = 257,7$ – параметр для С–С связей, $R_{\text{опт}} = 1,388 \text{ \AA}$ – оптимальная длина С–С связи, $\alpha_i = 93,52$ – параметр для С–N связей, $R_{\text{опт}} = 1,334 \text{ \AA}$ – оптимальная длина С–N связи. Параметры выбраны таким образом, чтобы обеспечить для молекулы бензола индекс ароматичности НОМА, равный 1. Для ароматических тетрапиррольных макроциклов индекс ароматичности оказывается равным 0,87–0,90, при этом длины связей C_a-C_m практически одинаковы: 1,40–1,41 \AA , в то время как для антиароматических тетрапиррольных молекул индекс ароматичности может существенно снижаться до 0,5 и ниже, а длины связей C_a-C_m заметно альтернированы: 1,36–1,49 \AA .

В случае свободных оснований корролов возможно формирование восьми различных контуров сопряжения: один, включающий весь макроцикл, четыре 18-электронных и четыре 22-электронных контура. Различие в значениях индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}}$, полученные для 18-электронных и 22-электронных контуров указывают на существенно различное вовлечение скелетных атомов макроцикла в формирование контура \square -сопряжения. Большие значения индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ для 18-электронного контура сопряжения позволяет считать его доминирующим. Обнаружено также, что индекс ароматичности различается и для двух таутомерных форм, а именно: в основном электронном S_0 состоянии длинноволновой таутомер Т1 менее ароматичен, чем коротковолновой таутомер Т2. Для длинноволнового таутомера Т1 доминирующим контуром сопряжения следует считать 18-электронный контур, для которого получено максимальное значе-

ние индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}} = 0,616$ (рис. 1, *a*). Для коротковолнового таутомера Т2 наибольшая величина $I_{\text{НОМА}} = 0,642$ рассчитана для другого контура (рис. 1б). Очевидно, что ароматичность двух NH-таутомеров, хоть и незначительно, но достоверно различается.

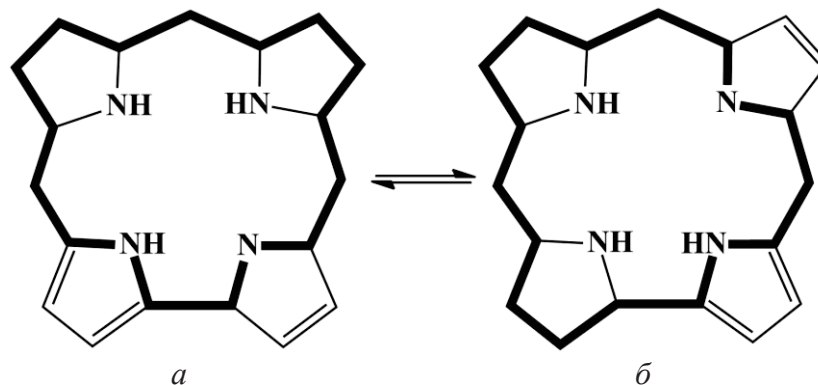


Рисунок 1 – Доминирующие 18-электронные контура сопряжения двух NH-таутомеров корролов: *a*) длинноволновой таутомер Т1; *б*) коротковолновой таутомер Т2

Кроме этого установлено, что тенденция изменения индекса ароматичности при заселении нижнего возбужденного триплетного T_1 состояния у двух NH-таутомеров противоположная. Таутомер Т1 в нижнем возбужденном триплетном T_1 состоянии становится более ароматическим ($I_{\text{НОМА}} = 0,740$), в то время как таутомер Т2, напротив, - менее ароматическим ($I_{\text{НОМА}} = 0,547$). При этом конфигурация доминирующих контуров сопряжения не изменяется. Данные результаты указывают на то, что таутомерное равновесие в растворе – это не просто равновесие двух конформеров, а равновесие молекулярных структур, заметно различающихся степенью ароматичности. При этом следует заметить, что различия в величине индекса ароматичности двух NH-таутомеров в нижнем возбужденном T_1 состоянии почти в 10 раз больше, чем различия, определенные для основного S_0 состояния NH-таутомеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крук Н. Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений : монография. Минск : БГТУ, 2019. 216 с.