

ФИЗИКА PHYSICS

УДК 535.37+541.65+543.4

Н. Н. Крук¹, Д. В. Кленецкий¹, Л. Л. Гладков², В. Маес³
¹Белорусский государственный технологический университет
²Белорусская государственная академия связи
³Хассельтский университет (Бельгия)

ВЛИЯНИЕ АСИММЕТРИИ МАКРОЦИКЛА НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ NH-ТАУТОМЕРОВ ПРОИЗВОДНЫХ СВОБОДНОГО ОСНОВАНИЯ КОРРОЛА

С использованием метода функционала плотности рассчитана равновесная молекулярная конформация длинноволнового (T1) и коротковолнового (T2) NH-таутомеров свободных оснований незамещенного коррола и трех производных с различной архитектурой периферического замещения. Установлено, что длина связи C₁C₁₉ в дипиррольном фрагменте существенно различается для двух NH-таутомеров. Уменьшение длины связи C₁C₁₉ при переходе от длинноволнового T1 таутомера к коротковолновому T2 таутомеру обусловлено ростом непланарности ди-пиррольного фрагмента, который, в свою очередь, приводит к уменьшению силы стерических взаимодействий между заместителями в положениях C₂ и C₁₈ пиррольных колец. Величина двугранного угла между пирролениновым кольцом, которое протонируется, и средней плоскостью макроцикла обратно пропорциональна длине связи C₁C₁₉ для двух NH-таутомеров. Из-за различного положения пирроленинового кольца данная зависимость более выражена для таутомера T1. У таутомера T2 пирролениновое кольцо отклоняется от средней плоскости макроцикла на меньший угол благодаря наличию внутримолекулярной водородной связи. Результатом таких структурных различий является снижение основности макроцикла таутомера T2 по сравнению с таутомером T1. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что асимметричное строение макроцикла корролов обуславливает ключевую роль внутримолекулярных взаимодействий в дипиррольном фрагменте в формировании молекулярной конформации макроцикла.

Ключевые слова: коррол, NH-таутомеры, неплоскостные искажения, периферическое замещение.

Для цитирования: Крук Н. Н., Кленецкий Д. В., Гладков Л. Л., Маес В. Влияние асимметрии макроцикла на молекулярную структуру NH-таутомеров производных свободного основания коррола // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2022. № 1 (254). С. 38–43.

M. M. Kruk¹, D. V. Klenitsky¹, L. L. Gladkov², W. Maes³
¹Belarusian State Technological University
²Belarusian State Academy of Communications
³Hasselt University (Belgium)

MACROCYCLE ASYMMETRY INFLUENCE ON THE MOLECULAR STRUCTURE OF NH-TAUTOMERS OF THE FREE BASE CORROLE DERIVATIVES

Equilibrium molecular conformation of the long-wavelength (T1) and short-wavelength (T2) NH-tautomers of the free base unsubstituted corrole and three derivatives with different architecture of peripheral substitution has been calculated with density functional method. It was found that the C₁C₁₉ bond length in the dipyrrole fragment was substantially different for two NH-tautomers. The shortening of the C₁C₁₉ bond length in going from the long-wavelength T1 tautomer to the short-wavelength T1 tautomer was due to increase in the nonplanarity of the dipyrrole fragment, which, in its turn, led to the decrease in the strength of the steric interactions between the substituents in the C₂ and C₁₈ positions of the pyrrolic rings. The dihedral angle between the pyrroline ring to be protonated and the macrocycle mean plane is reciprocal to the C₁C₁₉ bond length for both NH-tautomers. Due to different position

of the pyrrolenine ring this dependence is more pronounced for the T1 tautomer. In case of the T2 tautomer the pyrrolenine ring deviate from the macrocycle mean plane for the lower angle due to the presence of the intramolecular hydrogen bonding. As a result of such structural differences the macrocycle basicity of the T2 tautomer decreased compared to that of the T1 tautomer. Based on the obtained results it was concluded that asymmetric macrocycle structure provided for the key role of the intramolecular interactions in the dipyrrole fragment for the macrocycle molecular conformation.

Key words: corrole, NH-tautomers, nonplanar distortions, peripheral substitution.

For citation: Kruk M. M., Klenitsky D. V., Gladkov L. L., Maes W. Macrocycle asymmetry influence on the molecular structure of NH-tautomers of the free base corrole derivatives. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics*, 2022, no. 1 (254), pp. 38–43 (In Russian).

Введение. Асимметричное строение макроцикла корролов, которое обусловлено заменой одного из метиновых мостиков между пиррольными кольцами на C_aC_a связь, приводит к тому, что структурные элементы макроцикла являются неэквивалентными [1]. С одной стороны, это можно рассматривать просто как различия длин связей и валентных углов у одинаковых молекулярных фрагментов. Но, с другой стороны, это приводит к тому, что некоторые структурные элементы оказываются очень чувствительными к изменению архитектуры периферического замещения, состоянию кислотно-основных равновесий в ядре макроцикла и др. Этому также способствует сокращение размеров ядра макроцикла и наличие дополнительного протона в ядре, обуславливающие формирование непланарной конформации тетрапиррольного макроцикла [1, 2].

Ранее нами было показано, что молекулярная конформация макроцикла свободных оснований корролов существенно зависит от архитектуры замещения и типа периферических заместителей [1–3]. Было установлено, что в зависимости от архитектуры периферического замещения молекулы свободных оснований корролов можно разделить на группы, различающиеся локализацией стерических взаимодействий периферических заместителей, при этом для каждой из групп характерны определенные значения параметра ΔZ , который показывает отклонение атомов макроцикла от его средней плоскости. Ряд структурных элементов изменяется параллельно изменению величины параметра ΔZ , однако конформационные изменения отдельных фрагментов определяются локальным взаимодействием соседних периферических заместителей. В качестве одного из таких фрагментов была предложена связь C_1C_{19} в дипиррольном фрагменте, длина которой может быть сопоставлена с размерами ядра тетрапиррольного макроцикла и, по-видимому, отражает баланс непланарных и планарных структурных изменений в макроцикле [3]. В частности, была установлена корреляция между длиной связи C_1C_{19} и двугранным углом

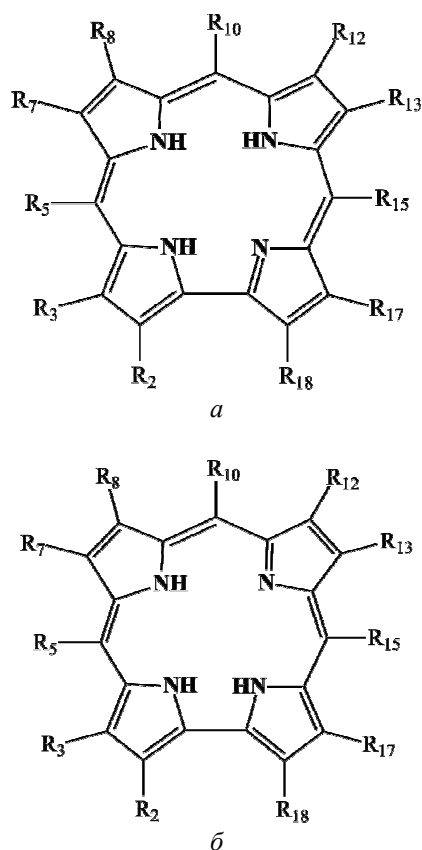
между пиррольным кольцом, которое протонируется, и средней плоскостью макроцикла. На основании этой корреляции было предложено, что основность макроцикла длинноволнового NH таутомера, которая связывается с выходом протонируемого кольца из плоскости макроцикла, можно контролировать путем модуляции длины связи C_1C_{19} [3].

Оптимизация молекулярной структуры исследованных соединений в вышеупомянутых работах была проведена с использованием полуэмпирических методов. Квантово-химические расчеты, выполненные полуэмпирическими методами, дают верные тенденции изменений в молекулярной структуре и электронных спектрах поглощения для семейств тетрапиррольных соединений с последовательно модифицированной молекулярной структурой [4]. Однако молекулярная конформация, рассчитанная таким образом, характеризуется симметрией не выше C_{2v} из-за альтернирования длин одиночных и двойных связей в макроцикле и формирования «резонансной» структуры [5]. Данный результат обусловлен отсутствием учета электронной корреляции в применяемых методах, и реалистичные структуры симметрии D_{2h} могут быть получены путем оптимизации молекулярной геометрии с использованием методов, учитывающих электронную корреляцию [4, 6]. Способы учета электронной корреляции были предложены на основе теории возмущений второго порядка Меллера – Плессета и метода функционала плотности [5]. Данное обстоятельство побудило нас выполнить оптимизацию геометрии макроцикла семейства свободных оснований корролов с различной архитектурой периферического замещения методом функционала плотности и сопоставить результаты с полученными ранее полуэмпирическими методами.

В настоящей работе нами рассчитана молекулярная конформация длинноволновых и коротковолновых NH таутомеров (далее по тексту обозначенных, соответственно, как таутомеры T1 и T2) свободных оснований корролов. Проанализирована взаимозависимость между

длиной связи C_1C_{19} в дипиррольном фрагменте и величинами, характеризующими неплоскостные искажения макроцикла: параметра $\Delta 23$, двугранного угла между средней плоскостью макроцикла и протонирующимся пиррольным кольцом (φ_D и φ_C соответственно для таутомеров T1 и T2), и внешних двугранных углов χ_i между соседними пиррольными кольцами.

Основная часть. Структура исследованных в настоящей работе производных свободного основания коррола приведена на рис. 1



- 1 – $R_2 = R_3 = R_5 = R_7 = R_8 = R_{10} = R_{12} = R_{13} = R_{15} = R_{17} = R_{18} = H$
- 2 – $R_8 = R_{12} = n$ -бутил
 $R_7 = R_{13} =$ метил
 $R_2 = R_3 = R_5 = R_{10} = R_{15} = R_{17} = R_{18} = H$
- 3 – $R_8 = R_{12} = n$ -бутил
 $R_2 = R_3 = R_7 = R_{13} = R_{17} = R_{18} =$ метил
 $R_5 = R_{10} = R_{15} = H$
- 4 – $R_2 = R_3 = R_7 = R_8 = R_{12} = R_{13} = R_{17} = R_{18} = H$
 $R_{10} = 4,6$ -дихлоропиримидин-5-ил
 $R_5 = R_{15} =$ мезитил

Рис. 1. Структура NH таутомеров исследованных соединений:

a – таутомер T1; *б* – таутомер T2.

Заместители в макроцикле обозначены согласно нумерации атомов по номенклатуре IUPAC

Архитектура периферического замещения выбиралась так, чтобы обеспечить различную

локализацию стерических взаимодействий на периферии тетрапиррольного макроцикла и, таким образом, проследить их влияние на связь C_1C_{19} в дипиррольном фрагменте.

У незамещенного коррола **1** стерические взаимодействия на периферии макроцикла отсутствуют, поэтому его логично принять за реперное соединение. У соединения **2** алкильные заместители присоединены к C_b атомам пиррольных колец *B* и *C*, а у соединения **3** они расположены на всех четырех пиррольных кольцах. Различие между соединениями **2** и **3** заключается в том, что у последнего есть стерические взаимодействия между алкильными группами, присоединенными к различным пиррольным кольцам в положениях C_2 (пиррол *A*) и C_{18} (пиррол *D*). Соединение **4** замещено по C_m атомам макроцикла арильными фрагментами, которые содержат в *орто*-положениях либо объемные метильные группы, либо атомы хлора. Данные *орто*-заместители являются источником стерических напряжений из-за взаимодействия с макроциклическими протонами в положениях $C_3, C_7, C_8, C_{12}, C_{13}$ и C_{17} .

Переходя к анализу рассчитанной молекулярной геометрии, необходимо указать, что длина связи C_1C_{19} в дипиррольном фрагменте двух NH-таутомеров принципиально различается. Очевидно, что это является результатом расположения пиррольных протонов в ядре макроцикла. У таутомера T1 протоны находятся в дипиррометеновых фрагментах, которые характеризуются большим расстоянием между атомами азота пиррольных колец [1]. У таутомера T2 пара пиррольных протонов расположена в дипиррольном фрагменте макроцикла, и они испытывают сильные стерические возмущения. В результате макроцикл деформируется и пиррол *A* располагается под большим углом по отношению к средней плоскости макроцикла. Увеличение двугранного угла между пирролами *A* и *D* приводит к уменьшению стерических взаимодействий протонов (заместителей) в положениях C_2 и C_{18} , которое, в свою очередь, приводит к уменьшению длины связи C_1C_{19} .

На рис. 2 приведена зависимость длины связи C_1C_{19} от величины внешнего двугранного угла χ_4 между пиррольными кольцами *A* и *D* для трех соединений (**1**, **2** и **4**), у которых положения C_2 и C_{18} не замещены. Анализ графика указывает на то, что большие локальные отклонения от планарности в дипиррольном фрагменте макроцикла таутомера T2 приводят к тому, что связь C_1C_{19} становится короче на 0,5 пм. Напротив, большая копланарность дипиррольного фрагмента макроцикла таутомера T1 обуславливает растяжение связи.

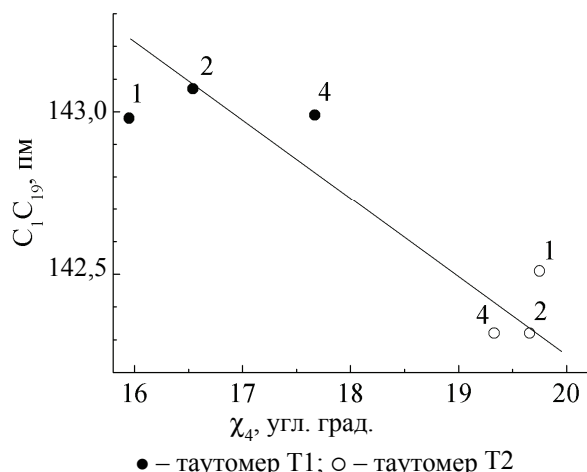


Рис. 2. Зависимость длины связи C_1C_{19} от величины внешнего двугранного угла χ_4 между пиррольными кольцами A и D в дипиррольном фрагменте свободных оснований корролов **1**, **2** и **4**

Следует отметить, что несмотря на уменьшение размеров ядра макроцикла при сокращении длины связи C_1C_{19} , таутомер T2 в целом характеризуется меньшей степенью неплоскостных искажений. Величина среднеквадратичного отклонения атомов от средней плоскости тетрапиррольного макроцикла Δ_{23} у таутомера T2 систематически ниже, чем у таутомера T1. Например, для корролов **1** и **2** значения параметра Δ_{23} составляют соответственно 16,3 против 15,2 пм и 17,8 против 15,7 пм. Это указывает на то, что стерические взаимодействия в ядре макроцикла локализованы.

Заслуживает внимания тот факт, что стерические взаимодействия арильных заместителей в мезо-положениях макроцикла не оказывают влияния на длину связи C_1C_{19} в дипиррольном фрагменте. Ее величины для соединений **1**, **2** и **4** оказываются очень близкими. Таким образом, это еще раз указывает на то, что стерические взаимодействия мезо-заместителей локализованы и структурные изменения не охватывают весь макроцикл.

Отгалкивание метильных групп, присоединенных в положениях C_2 и C_{18} соединения **3** приводит к увеличению длины связи C_1C_{19} у обоих NH-таутомеров (см. рис. 2 и 3). При этом изменения длины связи у таутомеров T1 и T2 оказываются близкими. Анализ зависимости, представленной на рис. 3, позволяет сделать вывод, что стерические взаимодействия метильных групп формируют инкремент длины связи C_1C_{19} , примерно равный 0,5 пм. Величина двугранного угла ϕ_i между протонирующимся пирролениновым кольцом и средней плоскостью макроцикла обратна пропорциональна длине связи C_1C_{19} . Обращает на себя внимание тот факт, что размах наблюдаемых изменений двугранного угла ϕ_D (таутомер T1) заметно

больше, чем у двугранного угла ϕ_C (таутомер T2). С одной стороны, это означает, что основность макроцикла таутомера T1, которая связывается нами с величиной угла ϕ_i [3], сильнее зависит от архитектуры периферического замещения, чем в случае таутомера T2. С другой стороны, это приводит к тому, что при NH-таутомеризации производных корролов с развитой архитектурой периферического замещения амплитуда конформационных перестроек возрастает.

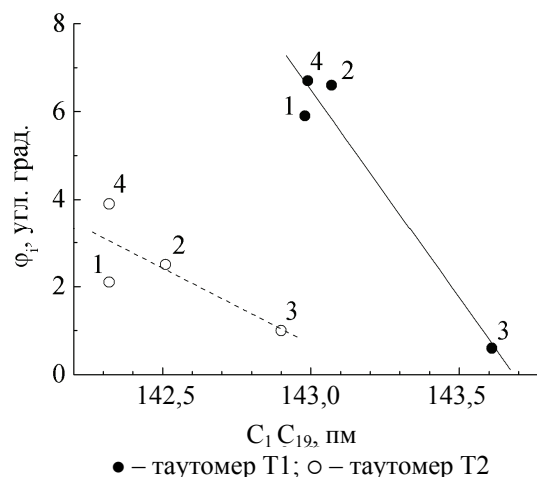


Рис. 3. Зависимость величины двугранного угла ϕ_i между протонирующимся пирролениновым кольцом и средней плоскостью макроцикла от длины связи C_1C_{19}

Локальные параметры, характеризующие геометрию ядра макроцикла, также изменяются при модуляции стерических взаимодействий на периферии макроцикла. Так, на рис. 4 показаны зависимости внутренних двугранных углов χ'_i между пиррольными кольцами, соседними с пирролениновым кольцом, которое протонируется, от длины связи C_1C_{19} в дипиррольном фрагменте.

Анализ зависимостей указывает на линейную взаимосвязь данных величин. У таутомера T2 уменьшение длины связи C_1C_{19} сопровождается одинаковым увеличением двугранных углов χ'_2 и χ'_3 . Относительно небольшие изменения обусловлены тем, что протонируемое пирролениновое кольцо C принадлежит менее стерически напряженному дипиррометеновому фрагменту, а также тем, что копланарное расположение пиррольных колец C и D стабилизируется внутримолекулярной водородной связью. У таутомера T1 двугранный угол χ'_3 испытывает практически такое же увеличение. Однако двугранный угол χ'_4 , напротив, уменьшается с уменьшением длины связи C_1C_{19} . Это связано с тем, что, во-первых, пиррольное кольцо A испытывает деформацию и становится неплоским.

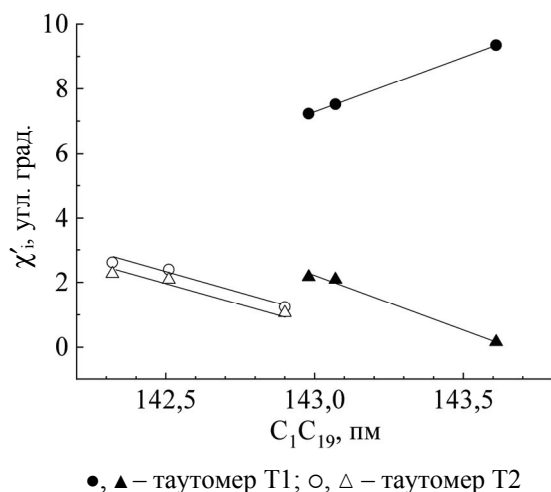


Рис. 4. Зависимость величины внутренних двугранных углов χ'_4 между плоскостями протонирующегося пирролинового кольца и соседних пиррольных колец от длины связи C_1C_{19}

Во-вторых, происходит делокализация стericких возмущений в макроцикле, проявляющаяся в том, что уменьшение величины двугранного угла χ'_4 сопровождается повышением

величины двугранного угла χ'_1 между пиррольными кольцами *A* и *B*.

Заключение. С использованием метода функционала плотности рассчитана равновесная молекулярная конформация длинноволнового (Т1) и коротковолнового (Т2) NH-таутомеров производных свободного основания коррола с различной архитектурой периферического замещения. Установлено согласие между вновь полученными результатами и результатами квантово-химических расчетов полуэмпирическими методами, выполненными ранее. Показано, что длина связи C_1C_{19} в дипиррольном фрагменте существенно меньше у коротковолнового таутомера Т2. Уменьшение длины связи C_1C_{19} при переходе от длинноволнового таутомера Т1 к коротковолновому таутомеру Т2 объяснено ростом непланарности дипиррольного фрагмента. Длина связи C_1C_{19} для двух NH-таутомеров зависит от природы заместителей в положениях C_2 и C_{18} пиррольных колец дипиррольного фрагмента. Таким образом, асимметрия макроцикла свободных оснований корролов приводит к тому, что длина связи C_1C_{19} в дипиррольном фрагменте является маркером молекулярной конформации макроцикла.

Список литературы

1. Kruk M. M., Klenitsky D. V., Maes W. Molecular structure and conformation of free base corroles // *Macroheterocycles*. 2019. Vol. 12, no. 1. P. 58–67.
2. Крук Н. Н., Кленецкий Д. В., Маес В. Квантово-химическое исследование молекулярной структуры алкилированных корролов // *Труды БГТУ. Сер. 3, Физ.-мат. науки и информатика*. 2018. № 1. С. 36–42.
3. Крук Н. Н., Кленецкий Д. В., Маес В. Исследование структурных факторов, определяющих основность алкилированных производных свободного основания коррола // *Труды БГТУ. Сер. 3, Физ.-мат. науки и информатика*. 2020. № 1. С. 32–47.
4. Крук Н. Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск: БГТУ, 2019. 216 с.
5. Electron correlation in tetrapyrroles: ab initio calculations on porphyrin and the tautomers of chlorin / J. Almlöf [et al.] // *Journal Phys. Chem.* 1993. Vol. 97, no. 42. P. 10964–10970.
6. Vagnberg T., Ghosh A. First-Principles Quantum Chemical Analysis of the Factors Controlling Ruffling Deformations of Porphyrins: Insights from the Molecular Structures and Potential Energy Surfaces of Silicon, Phosphorus, Germanium, and Arsenic Porphyrins and of a Peroxidase Compound I Model // *Journal Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121, no. 51. P. 12154–12160.

References

1. Kruk M. M., Klenitsky D. V., Maes W. Molecular structure and conformation of free base corroles. *Macroheterocycles*, 2019, vol. 12, no. 1, pp. 58–67.
2. Kruk M. M., Klenitsky D. V., Maes W. Quantum-chemical study of the molecular structure of alkylated corroles. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 3, Physics and Mathematics. Informatics, 2018, no. 1, pp. 36–42 (In Russian).
3. Kruk M. M., Klenitsky D. V., Maes W. Study of structural factor detrmintive for basicity of the alkylated derivatives of the free base corroles. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 3, Physics and Mathematics. Informatics, 2020, no. 1, pp. 32–47 (In Russian).
4. Kruk M.M. *Stroyeniye i opticheskiye svoystva tetrapirrol'nykh soyedineniy* [Structure and optical properties of tetrapyrrolic compounds]. Minsk, BGTU Publ., 2019. 216 p. (In Russian).
5. Almlöf J., Fischer T.H., Gassman P.G., Ghosh A., Haeser M. Electron correlation in tetrapyrroles: ab initio calculations on porphyrin and the tautomers of chlorin. *Journal Phys. Chem.*, 1993, vol. 97, no. 42, pp. 10964–10970.

6. Vangberg, T. A., Ghosh A. First-Principles Quantum Chemical Analysis of the Factors Controlling Ruffling Deformations of Porphyrins: Insights from the Molecular Structures and Potential Energy Surfaces of Silicon, Phosphorus, Germanium, and Arsenic Porphyrins and of a Peroxidase Compound I Model. *Journal Am. Chem. Soc.*, 1999, vol. 121, no. 51, pp. 12154–12160.

Информация об авторах

Крук Николай Николаевич – доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Сverdlova, 13а, Республика Беларусь). E-mail: m.kruk@belstu.by

Кленицкий Дмитрий Викентьевич – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Сverdlova, 13а, Республика Беларусь). E-mail: klen@belstu.by

Гладков Лев Львович – доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры высшей математики. Белорусская государственная академия связи (220114, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 8/2, Республика Беларусь). E-mail: llglad@tut.by

Маес Воутер – кандидат химических наук, профессор. Хассельтский университет (г. Дипенбек, B-3590, Бельгия). E-mail: wouter.maes@uhasselt.be

Information about the authors

Kruk Mikalai Mikalaevich – DSc (Physics and Mathematics), Associate Professor, Head of the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m.kruk@belstu.by

Klenitsky Dmitry Vikentievich – PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klen@belstu.by

Gladkov Lev L'vovich – DSc (Physics and Mathematics), Associate Professor, Professor, the Department of Higher Math. Belarusian State Academy of Communications (8/2, F. Skorina str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: llglad@tut.by

Maes Wouter – PhD (Chemistry), Professor. Hasselt University (B-3590, Diepenbeek, Belgium). E-mail: wouter.maes@uhasselt.be

Поступила после доработки 06.12.2021