

УДК 535.37+541.65+543.4

**Д. В. Кленецкий<sup>1</sup>, Л. Л. Гладков<sup>2</sup>, И. В. Вершиловская<sup>1</sup>, В. Маес<sup>3</sup>, Н. Н. Крук<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет<sup>2</sup>Белорусская государственная академия связи<sup>3</sup>Хассельтский университет (Бельгия)**ВЗАИМОСВЯЗЬ АРХИТЕКТУРЫ ПЕРИФЕРИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ  
СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ КОРРОЛОВ И АРОМАТИЧНОСТИ  
МАКРОЦИКЛА**

С использованием модели гармонического осциллятора для ароматичности (НОМА) рассчитаны индексы ароматичности  $I_{\text{НОМА}}$  макроцикла двух NH-таутомеров свободных оснований корролов с различной архитектурой периферического замещения. Молекулярная конформация длинноволнового T1 и коротковолнового T2 NH-таутомеров исследованных соединений рассчитана методом функционала плотности. Показано, что форма доминирующего 18-членного контура  $\pi$ -сопряжения таутомера T2 одинакова у всех исследованных производных коррола, а форма доминирующего контура сопряжения таутомера T1 различается в зависимости от архитектуры периферического замещения. Установлено, что величина индекса ароматичности  $I_{\text{НОМА}}$  зависит от характера электронной коммуникации между макроциклом и периферическими заместителями. Присоединение электронодонорных заместителей в  $C_b$ -положениях макроцикла приводит к уменьшению ароматичности каждого из двух NH-таутомеров. Величина индекса ароматичности  $I_{\text{НОМА}}$  убывает пропорционально сумме резонансных констант Гаммета  $\sigma_R$  периферических заместителей. Предполагается, что данная зависимость может быть положена в основу способа управления ароматичностью макроцикла свободных оснований корролов.

**Ключевые слова:** коррол, NH-таутомеры, ароматичность, периферическое замещение.

**Для цитирования:** Кленецкий Д. В., Гладков Л. Л., Вершиловская И. В., Маес В., Крук Н. Н. Взаимосвязь архитектуры периферического замещения свободных оснований корролов и ароматичности макроцикла // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2022. № 2 (260). С. 43–48.

**D. V. Klenitsky<sup>1</sup>, L. L. Gladkov<sup>2</sup>, I. V. Vershilovskaya<sup>1</sup>, W. Maes<sup>3</sup>, M. M. Kruk<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Belarusian State Technological University<sup>2</sup>Belarusian State Academy of Communications<sup>3</sup>Hasselt University (Belgium)**INTERRELATION BETWEEN THE PERIPHERAL SUBSTITUTION ARCHITECTURE  
OF THE FREE BASE CORROLES AND MACROCYCLE AROMATICITY**

Using the harmonic oscillator model for aromaticity (НОМА), the aromaticity indices  $I_{\text{НОМА}}$  for the macrocycle of two NH-tautomers of free base corroles with different peripheral substitution architectures were calculated. The molecular conformation of the long-wavelength T1 and short-wavelength T2 NH tautomers of the studied compounds was calculated by the density functional method. It was shown that the shape of the dominating 18-membered contour of the  $\pi$ -conjugation of the T2 tautomer is the same for all the studied corrole derivatives, while the shape of the dominating conjugation contour of the T1 tautomer differs depending on the architecture of the peripheral substitution. It has been established that the value of the aromaticity index  $I_{\text{НОМА}}$  depends on the nature of the electronic communication between the macrocycle and peripheral substituents. The attachment of electron-donating substituents to the  $C_b$ -positions of the macrocycle leads to a decrease in the aromaticity of each of the two NH-tautomers. The value of the aromaticity index  $I_{\text{НОМА}}$  decreases in proportion to the sum of the Hammett resonance constants  $\sigma_R$  of the peripheral substituents. It is proposed that this dependence can be used as a basis for controlling the aromaticity of the free base corroles macrocycle.

**Key words:** corrole, NH-tautomers, aromaticity, peripheral substitution.

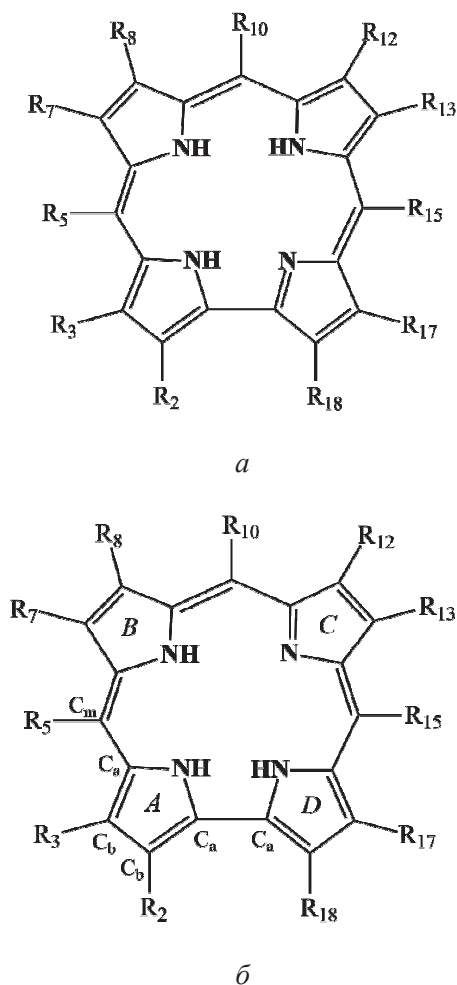
**For citation:** Klenitsky D. V., Gladkov L. L., Vershilovskaya I. V., Maes W., Kruk M. M. Interrelation Relation between the peripheral substitution architecture of the free base corroles and macrocycle aromaticity. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics*, 2022, no. 2 (260), pp. 43–48 (In Russian).

**Введение.** Известно, что макрогетероциклические порфириноидные соединения, к которым относятся корролы, характеризуются сопряженной системой электронных орбиталей, которая обеспечивает делокализацию  $\pi$ -электронов скелетных атомов углерода и гетероатомов по всему макроциклу [1]. Формирование контура  $\pi$ -электронного сопряжения выгодно с термодинамической точки зрения и обеспечивает макроциклу устойчивость. Макроциклические молекулы с сопряженной делокализованной системой  $\pi$ -электронов при определенных условиях приобретают дополнительную устойчивость, которая связана с заселением определенных «связывающих» молекулярных орбиталей. Данное свойство называют ароматичностью, и, согласно правилу Хюккеля, ароматичными являются макроциклические системы, в молекулах которых имеется  $4n + 2$   $\pi$ -электронов ( $n$  – целое число). Макроцикл NH-таутомеров свободных оснований корролов содержит 26  $\pi$ -электронов, поэтому имеется несколько вариантов контуров  $\pi$ -сопряжения, которые удовлетворяют правилу Хюккеля при  $n = 4, 5$  и 6. Недавно нами показано [2, 3], что для каждого из двух NH-таутомеров из восьми возможных контуров сопряжения наиболее вероятными являются 18-электронные контуры, которые включают в себя дипиррометеновый фрагмент. Предложено, что если путем периферического замещения создать в макроцикле распределение электронной плотности, соответствующее одному из NH-таутомеров, то можно сместить NH-таутомерное равновесие в сторону преимущественной стабилизации данного таутомера. Этот способ успешно апробирован [2].

В настоящей работе мы изучили влияние периферического замещения на степень ароматичности NH-таутомеров свободного основания корролов. В качестве объектов исследования были выбраны NH-таутомеры свободного основания незамещенного коррола (1), замещенные алкильными группами по  $C_b$ -положениям пиррольных колец макроцикла 7,13-диметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррол (2) и 2,3,7,13,17,18-гексаметил-8,12-ди-*n*-бутилкоррол (3), а также замещенный арильными группами по  $C_m$ -положениям метиновых мостиков 10-(4,6-ди-хлоропиримидинил)-5,15-димезитилкоррол (4), с расположением заместителей АВ<sub>2</sub> типа. Молекулярная структура исследованных производных свободного основания коррола приведена на рис. 1.

**Основная часть.** Оптимизацию молекулярной конформации макроцикла таутомеров исследуемых соединений в основном синглетном  $S_0$ -состоянии проводили методом функционала

плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом PBE и трехэкспоненциальным базисом 3z с помощью программного пакета для квантово-химических расчетов «Природа» [4].



- 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; *b* – таутомер T2

(заместители в макроцикле обозначены согласно нумерации атомов по номенклатуре IUPAC, на структуре таутомера T2 отмечены пиррольные кольца и показаны обозначения атомов углерода)

Затем рассчитывался спектр нормальных колебаний, и отсутствие мнимых частот колеба-

тельных мод служило критерием достижения стационарной точки. Известно, что оптимизация конформации тетрапиррольных молекул методом функционала плотности с учетом электронной корреляции приводит к адекватным значениям длин связей, согласующимся со значениями, полученными методами рентгеноструктурного анализа [5]. Для оптимизированной структуры рассчитывали энергию основного состояния каждого из таутомеров, энергии молекулярных орбиталей и определяли длины связей между скелетными атомами макроцикла.

Поскольку ароматичность не является строго определенной физической величиной, то для того, чтобы сделать количественную оценку, предложен ряд критериев и эмпирических параметров [1]. Одним из наиболее важных критериев ароматичности является структурный критерий, поскольку ароматичность существенно влияет на молекулярную структуру и определяет длину связей в цепи сопряжения [6]. У неароматических (или антиароматических) молекул длины связей существенно альтернированы, а у ароматических длины связей практически выравниваются. В качестве меры ароматичности молекулы нами использовался индекс ароматичности  $I_{НОМА}$ :

$$I_{НОМА} = 1 - \sum_{i=1}^2 \frac{\alpha_i}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} (R_i^{opt} - R_j)^2,$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – количество C–C и C–N связей в контуре  $\pi$ -сопряжения;  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – безразмерные эмпирические параметры, определяемые атомами, формирующими химическую связь, равные соответственно 257,7 и 93,52 в случае C–C и C–N связей;  $R_1^{opt} = 1,388 \text{ \AA}$  и  $R_2^{opt} = 1,334 \text{ \AA}$  – оптимальные длины C–C и C–N связей;  $R_j$  – длина связи в контуре сопряжения. Эмпирические параметры в этом соотношении выбраны таким образом, чтобы обеспечить для молекулы бензола величину индекса ароматичности  $I_{НОМА} = 1$ . Индекс ароматичности был вычислен для возможных 18-членных контуров сопряжения таутомеров T1 и T2 изученных молекул, обозначенных как 18-1–18-4 (см. рис. 2).

Рассчитанные индексы ароматичности  $I_{НОМА}$  для четырех исследованных соединений приведены в таблице. Анализ значений индекса ароматичности  $I_{НОМА}$  показывает, что они различаются для двух NH-таутомеров и зависят от характера периферического замещения. Для всех изученных молекул таутомер T1 показал большую ароматичность, чем таутомер T2, при этом доминирующие контуры различаются для таутомеров T1 и T2.

Для таутомера T1 незамещенного коррола 1 доминирующим является контур 18-4 с максимальным значением  $I_{НОМА} = 0,665$ , а для таутомера T2 этого же соединения контур 18-2 с  $I_{НОМА} = 0,642$  (доминирующие контуры сопряжения в таблице выделены полужирным шрифтом). Причем для таутомера T1 имеются контуры сопряжения (18-1, 18-2) с практически одинаковыми значениями  $I_{НОМА}$ , которые близки  $I_{НОМА}$  доминирующего контура, чего не наблюдается для таутомера T2.

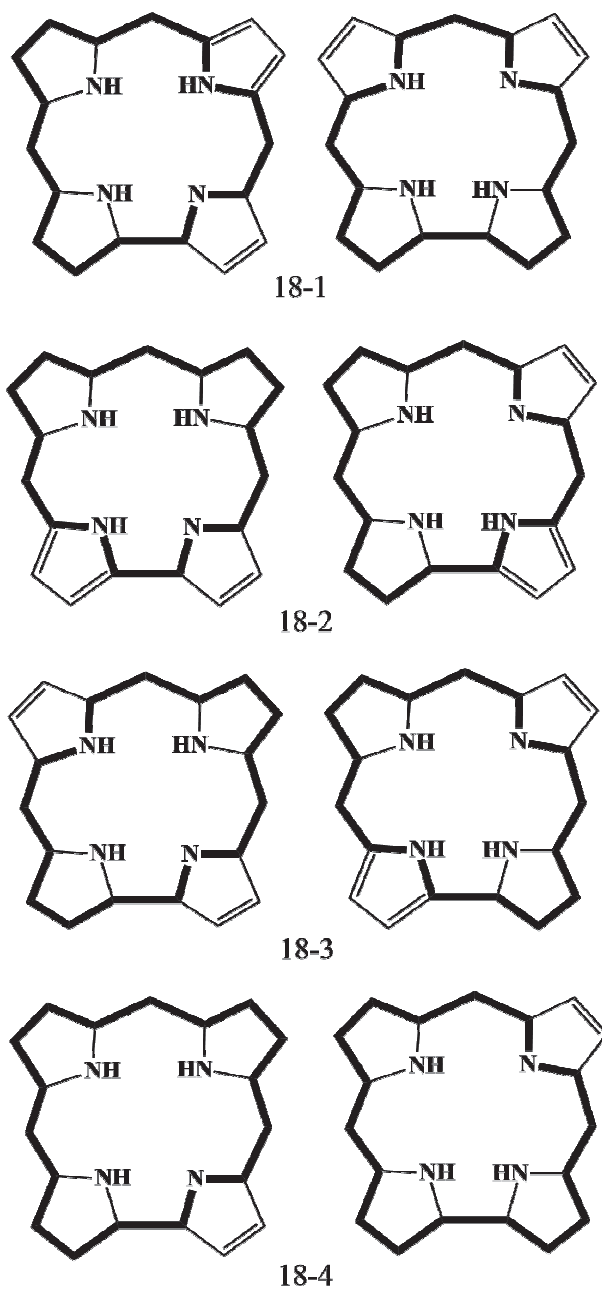


Рис. 2. Схема возможных 18-членных контуров сопряжения в макроцикле таутомеров T1 (левый столбец) и T2 (правый столбец) свободного основания коррола

**Индекс ароматичности  $I_{\text{НОМА}}$   
для 18-электронных контуров сопряжения  
свободных оснований корролов**

№	Таутомер	Контур			
		18-1	18-2	18-3	18-4
1	T1	0,649	0,649	0,503	<b>0,665</b>
	T2	0,584	<b>0,642</b>	0,560	0,592
2	T1	<b>0,632</b>	0,581	0,476	0,610
	T2	0,600	<b>0,609</b>	0,537	0,579
3	T1	<b>0,601</b>	0,588	0,451	0,592
	T2	0,562	<b>0,590</b>	0,494	0,539
4	T1	0,608	0,618	0,450	<b>0,641</b>
	T2	0,516	<b>0,595</b>	0,521	0,546

Подобная ситуация имеет место и для мезо-замещенного коррола **4**. Это свидетельствует о том, что для таутомера T1 этих соединений проводимость контура через атом азота пиррольного кольца *B*, которое расположено напротив пирроленинового кольца *C*, существенно меньше, чем через атомы углерода этого кольца. Для пиррольных колец *A* и *C*, соседних с пирролениновым кольцом *D*, проводимость по фрагменту  $C_a-NH-C_a$  сравнима с проводимостью по фрагменту  $C_a-C_b-C_b-C_a$  этих колец. Как следствие, индексы  $I_{\text{НОМА}}$  для контуров 18-1, 18-2, 18-4 имеют близкие значения, которые значительно превышают значение индекса для контура 18-3. Изменение индексов  $I_{\text{НОМА}}$  можно объяснить, если предположить, что проводимость через атом азота пиррольного кольца, которое противоположно пирролениновому кольцу, более слабая, чем через атомы азота пиррольных колец, соседних с пирролениновым кольцом.

Для таутомера T2 корролов **1** и **4** ситуация изменяется. Имеется доминирующий контур 18-2 и контуры 18-1, 18-3, 18-4 с близкими значениями  $I_{\text{НОМА}}$ , которые значительно меньше доминирующего значения. Сравнение 18-электронных контуров между собой в этом случае и анализ индексов  $I_{\text{НОМА}}$  показывает, что для пиррольного кольца *D* соседнего с пирролениновым кольцом *C* проводимость по фрагменту  $C_a-NH-C_a$  превышает проводимость по фрагменту  $C_a-C_b-C_b-C_a$  этого кольца. Для оставшихся пиррольных колец *A*, *B* проводимость через атом азота пиррольного кольца приблизительно сравнима с проводимостью через атомы углерода

этого кольца. Проводимость через атом азота пиррольного кольца *D* превышает проводимость через атомы азота колец *A* и *B*.

При алкилировании макроцикла по  $C_b$ -положениям пиррольных колец ароматичность корролов **2** и **3** уменьшается по сравнению с незамещенным и мезозамещенным корролами **1** и **4** как для таутомера T1, так и для таутомера T2. Ароматичность тетраалкилированного коррола **3** оказывается больше, чем у октаалкилированного коррола **4**. При этом по сравнению с незамещенным корролом **1** у таутомера T1 этих соединений изменяется доминирующий контур сопряжения с 18-4 на 18-1. Причем у коррола **4** значения  $I_{\text{НОМА}}$  для контуров сопряжения 18-2, 18-4 сравнимы с доминирующим контуром. Для таутомера T2 этих молекул доминирующий контур не изменяется по сравнению с незамещенным корролом **1**. При этом у коррола **3** контуры 18-1, 18-4 близки по значениям индекса ароматичности  $I_{\text{НОМА}}$  с доминирующим контуром. Изменение контуров сопряжения можно объяснить уменьшением эффективности сопряжения фрагмента  $C_a-C_b-C_b-C_a$  пиррольных колец, в котором присоединены заместители.

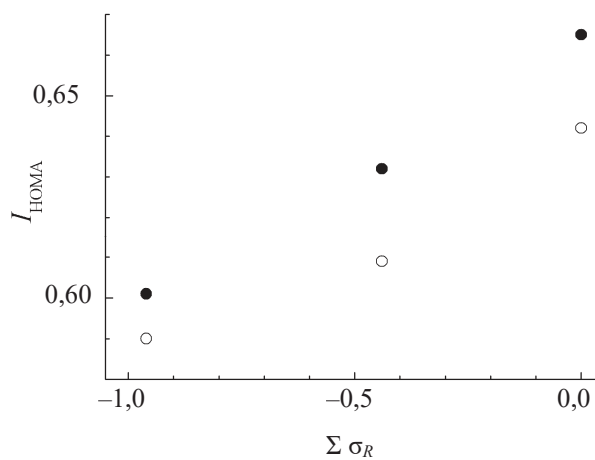


Рис. 3. Зависимость индекса ароматичности  $I_{\text{НОМА}}$  от суммы резонансных констант Гаммета  $\sigma_R$  периферических заместителей таутомера T1 (●) и таутомера T2 (○) корролов 1–3.

Следует отметить, что величина индекса ароматичности  $I_{\text{НОМА}}$  обнаруживает взаимосвязь с донорно-акцепторными характеристиками периферических заместителей. Введение алкильных заместителей в макроцикле и увеличение их электронодонорной способности (значения констант Гаммета  $\sigma_R$  взяты из источника [7]) в соединениях **2** и **3** по сравнению с корролом **1** приводит к уменьшению индекса ароматичности  $I_{\text{НОМА}}$  (рис. 3). Коррол **4** не включен в данную корреляционную зависимость, так как рас-

пределение электронной плотности на  $C_b$  и  $C_m$  атомах углерода различается и влияние заместителей может отличаться количественно. Увеличение электронной плотности в макроцикле способствует ее делокализации, и поэтому, возможно, приводит к снижению ароматичности макроцикла. Кроме того, известно [8], что избыточная электронная плотность благоприятствует росту конформационной подвижности тетрапиррольного макроцикла, которая, в свою очередь, ведет к ухудшению пространственного перекрытия молекулярных орбиталей. Очевидно, что влияние изменения электронной плотности в макроцикле на ароматичность свободных оснований корролов требует дальнейшего изучения с привлечением более широкого набора производных.

**Заключение.** Таким образом, в результате исследования установлено, что изменение свойств NH-таутомеров корролов с различным типом пе-

рифферического замещения связано с формированием различных контуров сопряжения в макроцикле. Показано, что доминирующий контур  $\pi$ -электронного сопряжения таутомера T2 имеет одинаковую форму для всех исследованных производных, в то время как доминирующий контур таутомера T1 изменяется в зависимости от архитектуры периферического замещения. Установлено, что величина индекса ароматичности  $I_{\text{НОМА}}$  зависит от характера электронной коммуникации между макроциклом и периферическими заместителями. Присоединение электроно-донорных заместителей в  $C_b$ -положениях макроцикла приводит к уменьшению ароматичности, которая для каждого из двух NH-таутомеров убывает пропорционально сумме резонансных констант Гаммета заместителей. Данная зависимость может быть положена в основу способа управления ароматичностью макроцикла свободных оснований корролов.

### Список литературы

1. Крук Н. Н. Структура и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск: БГТУ, 2019. 216 с.
2. Квантово-химический расчет и спектроскопическое исследование контура  $\pi$ -сопряжения в NH-таутомерах свободных оснований корролов / Д. В. Клешицкий [и др.] // Журн. прикл. спектр. 2021. Т. 88, № 6. С. 836–844.
3. Инверсия ароматичности NH-таутомеров свободных оснований корролов в нижнем триплетном  $T_1$  состоянии / Л. Л. Гладков [и др.] // Журн. прикл. спектр. 2022. Т. 89, № 3. С. 323–329.
4. Laikov D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 281, no. 1. P. 151–156.
5. Senge M. O., MacGovan S. A., O'Brien J. Conformational control of cofactors in nature – the influence of protein-induced macrocycle distortion on the biological function of tetrapyrroles // Chem. Commun. 2015. Vol. 51, no. 96. P. 17031–17063.
6. Fliegl H., Sundholm D. Aromatic Pathways of Porphins, Chlorins, and Bacteriochlorins // J. Org. Chem. 2012. Vol. 77, no. 7. P. 3408–3414.
7. Murov S. L., Carmichael I., Hug G. L. Handbook of photochemistry. New-York: Marcel Dekker, 1993. 420 p.
8. Atropisomerism and conformational aspects of meso-tetraarylporphyrins and related compounds / A. Tome [et. al.] // J. Porph. Phthal. 2011. Vol. 15, no. 1. P. 1–28.

### References

1. 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).
2. Klenitsky D. V., Gladkov L. L., Verшилovskaya I. V., Petrova D. V., Semeikin A. S., Maes W., Kruk M. M. Quantum-chemical calculation and spectroscopic study of  $\pi$ -conjugation pathway in NH-tautomers of the free base corroles. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journal Applied Spectroscopy], 2022, vol. 88, no. 6, pp. 1111–1118 (In Russian).
3. Klenitsky D. V., Gladkov L. L., Verшилovskaya I. V., Maes W., Kruk M. M. Inversion of aromaticity of NH-tautomers of the free base corroles in the lowest triplet  $T_1$  state. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journal Applied Spectroscopy], 2022, vol. 89, no. 3, pp. 323–329 (In Russian).
4. Laikov D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chem. Phys. Lett.* 1997, vol. 281, no. 1. pp. 151–156.
5. Senge M. O., MacGovan S. A., O'Brien J. Conformational control of cofactors in nature – the influence of protein-induced macrocycle distortion on the biological function of tetrapyrroles. *Chem. Commun.* 2015, vol. 51, no. 96, pp. 17031–17063.

6. Fliegl H., Sundholm D. Aromatic Pathways of Porphins, Chlorins, and Bacteriochlorins. *J. Org. Chem.*, 2012, vol. 77, no. 7, pp. 3408–3414.

7. Murov S. L., Carmichael I., Hug G. L. Handbook of photochemistry. New-York, Marcel Dekker Publ., 1993. 420 p.

8. Tome A., Silva A. M. S., Alkorta I., Elguero J. Atropisomerism and conformational aspects of meso-tetraarylporphyrins and related compounds. *J. Porph. Phthal.*, 2011, vol. 15, no. 1, pp. 1–28.

### Информация об авторах

**Кленицкий Дмитрий Викентьевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 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

**Вершиловская Ирина Вацлавовна** – кандидат биологических наук, старший преподаватель кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vi\_va@tut.by

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

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

### Information about the authors

**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

**Vershilovskaya Irina Vatslavovna** – PhD (Biology), Senior Lecturer, the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vi\_va@tut.by

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

**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

*Поступила после доработки 05.05.2022*