

Доц. А.Б. Крылов¹; зав. кафедрой Н.Н. Крук¹;
проф. Л.Л. Гладков²; доц. Д.В. Кленицкий
(¹БГТУ, г. Минск; ²БГАС, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ КОНФОРМАЦИИ И АРОМАТИЧНОСТИ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИНА

Значительная часть фундаментальных исследований этих соединений посвящено изучению взаимосвязи молекулярной структуры с другими характеристиками, представляющими интерес для решения определенных практических задач, например, с ароматичностью [1]. Тетрапиррольные соединения обладают развитой сопряженной электронной системой, которая обеспечивает коммуникацию π -электронов атомов по всему макроциклу. Макрогетероциклические соединения со значительными отклонениями от планарного строения могут быть ароматическими, причем в формировании ароматического π -сопряженного контура принимают участие все скелетные атомы макроцикла, вклады которых могут существенно варьироваться в зависимости от строения молекулы [2].

В настоящей работе мы изучили роль замещения одного из пиррольных атомов азота в ядре макроцикла в формировании молекулярной конформации, электронной структуры и степени ароматичности порфиринового макроцикла. В качестве объектов исследования были выбраны порфин H_2P и его N_{21} -замещенные CH_3 или CF_3 группами производные $H(N-CH_3)P$ порфирин и $H(N-CF_3)P$ порфирин. Оптимизацию молекулярной конформации макроцикла исследуемых соединений в основном синглетном S_0 -состоянии проводили методом функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом PBE и трех-экспоненциальным базисом 3z, реализованном в программном пакете для квантово-химических расчетов «Природа». Для оптимизированной структуры рассчитывали энергию основного состояния молекулы, энергии молекулярных орбиталей и определяли длины связей между скелетными атомами макроцикла. Установлено, что при замещении протона в пиррольном фрагменте макроцикла CH_3 либо CF_3 группой формируется неплоский конформер из-за того, что размеры данных групп не позволяют им расположиться в ядре макроцикла. В результате пиррольное кольцо выворачивается из плоскости макроцикла (нарушается плоское строение пиррольного кольца) с одновременным поворотом пиррольного кольца вокруг своей оси. Для макроцикла это оказывается термодинамически более выгодно. Гибридизацию sp^{λ^2} рассчитана с помощью выражения $1 + \lambda^2 \cos \theta = 0$, где

θ – усредненная величина трех различных углов $\text{CaN}_{21}\text{Ca}'$, $\text{CaNC}_{\text{зам}}$ и $\text{Ca}'\text{NC}_{\text{зам}}$. Если $\lambda^2 = 2$, то это плоская форма макроцикла (порфин), если $\lambda^2 = 3$, то это тетраэдрическая (пирамидальная) форма. Отклонение связи $\text{N}-\text{CH}_3$ (или $\text{N}-\text{CF}_3$) от плоскости пиррольного кольца означает, что пиррольный атом азота приобретает частичный sp^3 характер. Результаты расчета показывают, что, действительно, величина степени гибридизации (степени пирамидализации) λ^2 заметно увеличивается. Для $\text{H}(\text{N}-\text{CH}_3)\text{П}$ порфирина $\lambda^2 = 2,208$, а у $\text{H}(\text{N}-\text{CF}_3)\text{П}$ порфирина λ^2 увеличивается до 2,667. Наблюдается изменение размеров и формы ядра макроцикла, которое приобретает пирамидальную форму.

Значительные конформационные перестройки и перераспределение электронной плотности в макроцикле могут привести к изменению формы π -сопряженного контура и ароматичности молекулы. Для анализа контура сопряжения и ароматичности нами использовался структурный критерий, поскольку ароматичность определяет длину связей в цепи сопряжения. В качестве меры ароматичности молекулы использовали индекс ароматичности $I_{\text{НОМА}}$, который вычисляли для двух возможных контуров сопряжения: аннуленоподобного 18-членного контура и 22-членного контура Шлейера (рисунок 1).



Рисунок 1 – Схема рассчитанных контуров сопряжения в макроцикле: а) 18-членный аннуленоподобный контур; б) 22-членный контур Шлейера

Рассчитанные значения индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ для аннуленоподобного 18-членного контура и 22-членного контура Шлейера приведены на рисунке 2 в виде зависимости от степени гибридизации λ^2 атома азота пиррольного кольца. Для 18-членного контура, имеющего π -сопряжения через внешний фрагмент $\text{C}_a-\text{C}_b-\text{C}_b-\text{C}_a$ пиррольного кольца индекс ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ возрастает, а для 22-членного контура Шлейера индекс ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ падает. Видимо участие в контуре N-замещения ухудшает сопряжение по внутреннему фрагменту $\text{C}_a-\text{N}-\text{C}_a$ пиррольного кольца за счет пирамидализации атома азота. Величина индекса ароматичности $I_{\text{НОМА}}$ для каждого из исследованных контуров сопряжения линейно зависит от степени гибридизации пиррольного атома азота. Полагаем, что управление гибридизацией атомов посредством замещения в ядре и на периферии тетрапиррольного макроцикла может быть положено в основу способа направленного изменения его ароматичности.

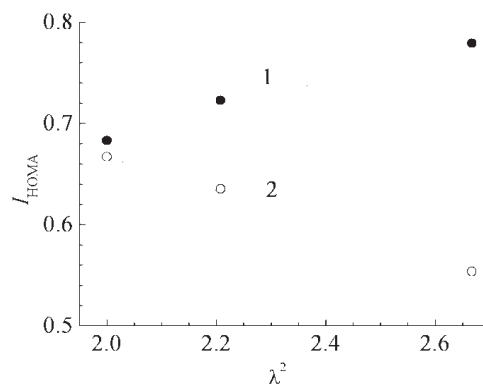


Рисунок 1 – Зависимость индекса ароматичности I_{HOMA} от показателя степени гибридизации λ^2 атома азота замещенного пиррольного кольца: 18-членный аннуленоподобный контур (1); 22-членный контур Шлейера (2)

Таким образом, в работе установлено, что значительный наклон замещаемого пиррольного кольца по отношению к средней плоскости макроцикла сопровождается значительной пирамидализацией атома азота. С использованием модели гармонического осциллятора для ароматичности (НОМА) рассчитаны индексы ароматичности I_{HOMA} макроцикла для аннуленоподобного 18-членного контура сопряжения и 22-членного контура сопряжения Шлейера. Показано, что N-замещение ухудшает сопряжение по внутреннему фрагменту $\text{C}_a\text{-N-C}_a$ пиррольного кольца за счет пирамидализации атома азота. При этом одновременно возрастает индекс ароматичности I_{HOMA} 18-членного контура π -сопряжения через внешний фрагмент $\text{C}_a\text{-C}_b\text{-C}_b\text{-C}_a$ пиррольного кольца. Величина индекса ароматичности I_{HOMA} для каждого из исследованных контуров сопряжения линейно зависит от степени гибридизации пиррольного атома азота. Предложено, что управление гибридизацией атомов посредством замещения в ядре и на периферии тетрапиррольного макроцикла может быть положено в основу способа изменения его ароматичности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Конвергенция 2025» (подпрограмма «Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии», задание шифр 3.03.10 (НИР 2)) и гранта Президента Республики Беларусь в сфере науки на 2023 г. (Крук Н.Н.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Крук Н. Н. Структура и оптические свойства тетрапиррольных соединений / Н. Н. Крук // Минск, БГТУ. – 2019. – С. 216.
2. Fliegl H., Sundholm D. Aromatic Pathways of Porphins, Chlorins, and Bacteriochlorins // J. Org. Chem. – 2012. – Vol. 77, no. 7. – P. 3408–3414.