

ФИЗИКА PHYSICS

УДК 535.34+541.65

Н. Н. Крук

Белорусский государственный технологический университет

ФЕНОМЕНОЛОГИЯ МНОГОЦЕНТРОВЫХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ЯДРЕ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В работе представлено феноменологическое рассмотрение факторов, обуславливающих многоцентровый характер межмолекулярных взаимодействий в ядре макрогетероциклических соединений, различающихся строением макроцикла и архитектурой его периферического замещения, в конденсированной фазе. Отмечено, что асимметрия молекулярной структуры вносит основной вклад в различие реакционной способности центров одного типа. Обосновано описание состояния молекулярной системы с помощью функции, которая учитывает неэквивалентность реакционных центров и взаимодействие между ними. Для описания состояния ядра макроцикла корролов предложена и успешно апробирована многоцентровая двухпараметрическая модель, учитывающая возможность участия каждого из реакционных центров в двух процессах – протонировании и депротонировании.

Ключевые слова: макрогетероцикл, реакционный центр, межмолекулярные взаимодействия, водородная связь.

Для цитирования: Крук Н. Н. Феноменология многоцентровых межмолекулярных взаимодействий в ядре макрогетероциклических соединений // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2023. № 2 (272). С. 34–39. DOI: 10.52065/2520-6141-2023-272-2-6.

M. M. Kruk

Belarusian State Technological University

PHENOMENOLOGY OF MULTICENTER INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN THE CORE OF MACROHETEROCYCLIC COMPOUNDS

The paper presents a phenomenological consideration of the factors that determine the multicenter nature of intermolecular interactions in the core of macroheterocyclic compounds, which differ in the structure of the macrocycle and the architecture of its peripheral substitution, in the condensed phase. It is noted that the asymmetry of the molecular structure makes the main contribution to the difference in the reactivity of centers of the same type. It was substantiated that state of the molecular system can be described with the function which takes into account the nonequivalence of reaction centers and the interaction between them. To describe the state of the core of the corrole macrocycle, a multicenter two-parameter model, which takes into account the possibility of participation of each of the reaction centers in two processes - protonation and deprotonation, was proposed and successfully tested.

Keywords: macroheterocycle, reaction center, intermolecular interactions, hydrogen bond.

For citation: Kruk M. M. Phenomenology of multicenter intermolecular interactions in the core of macroheterocyclic compounds. *Proceedings of BSTU, issue 3, Physics and Mathematics. Informatics*, 2023, no. 2 (272), pp. 34–39. DOI: 10.52065/2520-6141-2023-272-2-6 (In Russian).

Введение. Анализ и моделирование процессов межмолекулярного взаимодействия в растворах являются одними из важнейших междисциплинарных задач, стоящих перед современной молекулярной физикой, биологической химией, физической химией, физикой наноструктур и статистической термодинамикой. Представления о межмолекулярных

взаимодействиях эволюционировали одновременно с формированием и углублением представлений о строении и физико-химических характеристиках молекулярных систем. В простейшем случае взаимодействующие молекулы (реагенты) рассматриваются либо как материальные точки, либо сферы – черные сферы (рис. 1, а) и подразумевается, что любой контакт двух

реагентов приводит к протеканию некоторого процесса либо реакции. Однако оказалось, что измеренные константы скорости процессов во многих случаях оказываются (существенно) меньше констант скорости диффузионного сближения реагентов. Поэтому предположили наличие некоторой дополнительной стадии, которая лимитирует скорость взаимодействия. Молекулы в этом случае моделируют серыми сферами (рис. 1, б). Такая модель указывает на то, что вероятность протекания реакции при столкновении реагентов заметно ниже 1, но при этом взаимодействовать могут любые точки сферы, т. е. реакция происходит при любой взаимной ориентации реагентов.

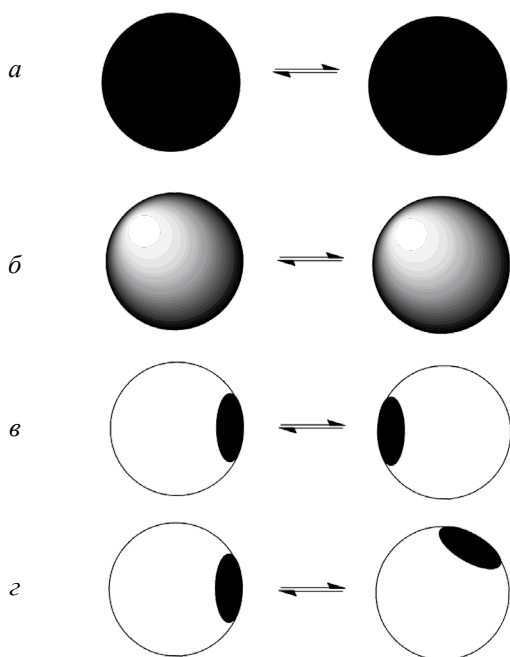
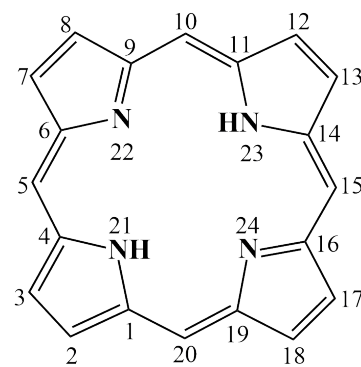


Рис. 1. Схематическое изображение моделей взаимодействия двух одинаковых молекул (см. текст для пояснения)

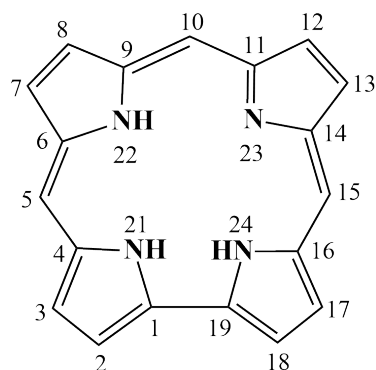
Открытие клеточного эффекта для межмолекулярных процессов в растворах [1], благодаря которому молекулы находятся на расстоянии, благоприятном для взаимодействия большее время, и имеют возможность повторных контактов, и обнаружение зависимости скорости межмолекулярных взаимодействий от взаимной ориентации реагентов привело к понятию анизотропии реакционной способности молекул. Полагают, что на поверхности сферы, которой моделируется молекула в этом случае, имеется небольшой реакционноспособный фрагмент – реакционный центр. Для того чтобы реакция произошла, требуется, чтобы осуществился контакт двух реакционных центров (рис. 1, в). В пределе, если размеры реагирующих молекул существенно различаются, необходимо, чтобы субстрат в результате диффузионного движения

«обнаружил» реакционный центр в макромолекуле. Если же молекулы контактируют в неблагоприятной ориентации (рис. 1, г), то реакция не происходит. Таким образом, следует говорить о процессах молекулярного распознавания в исследуемых системах, потому что межмолекулярные процессы происходят при взаимодействии отдельных функциональных групп – реакционных центров. В общем виде, если молекула содержит единственный реакционный центр, то ее состояние (способность) к участию в некотором межмолекулярном процессе может быть представлена в виде некоторой однопараметрической зависимости $S = f(x)$.

Свободные основания тетрапиррольных макроциклических соединений (рис. 2) способны к участию в различных межмолекулярных взаимодействиях благодаря наличию: а) аминогрупп пиррольных колец; б) неподеленных электронных пар у иминных атомов азота пирролениновых колец; в) реакционных центров, формируемых периферическими заместителями.



а



б

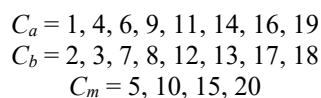


Рис. 2. Молекулярная структура свободных оснований порфирина (а) и коррола (б). Для коррола приведена структура коротковолнового таутомера T2. Нумерация атомов дана согласно номенклатуре IUPAC

Благодаря симметричному строению макроцикла порфиринов (рис. 2, а) можно было ожидать, что реакционная способность однотипных центров будет одинаковой. Однако реакционные центры оказываются неэквивалентными из-за электронной (структурно-индуцированной электронной) межцентральной коммуникации в макроцикле. Поэтому отклик второго центра, после того как один из них уже провзаимодействовал, будет отличаться. Причем такая коммуникация может либо усиливать реакционную способность второго центра (положительная кооперативность), либо уменьшать ее (отрицательная кооперативность).

Кроме этого, следует отметить, что в конденсированной фазе даже у симметричных (симметрично замещенных) соединений может индуцироваться асимметрия молекулярной конформации. В качестве примеров можно привести существенные отклонения от сферической симметрии распределения электронной плотности атомов углерода в молекуле бензола, относящейся к точечной группе симметрии D_{6h} , в жидком состоянии [2], снижение молекулярной симметрии по механизму Яна – Теллера, которое приводит к снятию вырождения электронных состояний. Поэтому при сольватации у конформационно-подвижных тетрапиррольных макроциклов возможны заметные отклонения от симметричной молекулярной конформации.

Значительно большая асимметрия наблюдается у макроциклических соединений, которые содержат в составе различные гетероциклы либо отличаются типом соединительных мостиков между ними. Так, свободные основания корролов (рис. 2, б) отличаются тем, что два пиррольных фрагмента соединены не метиновыми мостиками, а непосредственно С–С-связью. Симметрия макроцикла корролов существенно снижается по сравнению со свободными основаниями порфиринов. Дополнительным возмущающим фактором в свободных основаниях корролов является наличие в макроциклическом ядре трех протонов, которые не могут разместиться в плоскости сокращенного макроцикла и индуцируют формирование неплоского конформера [3].

В настоящей работе представлено феноменологическое рассмотрение многоцентровых межмолекулярных кислотно-основных взаимодействий в ядре макроцикла корролов. Формальное на первый взгляд феноменологическое рассмотрение имеет эвристическую ценность [4], поскольку позволяет обобщить результаты исследования различных факторов, которые влияют на межмолекулярные взаимодействия и, таким образом, способствует установлению физической сущности их механизмов.

Основная часть. Тетрапиррольные макроциклы являются амфотерными, увеличение кислотности микроокружения (уменьшение pH) приводит к протонированию иминных атомов азота пирролениновых колец, а при уменьшении кислотности (увеличении pH) диссоциируют протоны аминогрупп пиррольных колец. Свободные основания корролов, как было отмечено выше, содержат в ядре макроцикла три протона. Такое состояние макроцикла является неустойчивым и обуславливает выраженные кислотные свойства свободных оснований корролов [5]: один из трех протонов в ядре макроцикла коррола может относительно легко диссоциировать в полярных апротонных растворителях. Установить корреляцию между смещением кислотно-основного равновесия в ядре макроцикла и каким-либо из эмпирических параметров, описывающих основность либо полярность растворителя, не удалось [6].

Если макроцикл свободных оснований порфиринов в отсутствие стерических возмущающих факторов является плоским и при симметричном периферическом замещении оба реакционных центра можно считать эквивалентными, то в случае свободных оснований корролов неплоская конформация тетрапиррольного макроцикла обуславливает различную реакционную способность отдельных пиррольных колец и стабилизация свободного основания будет определяться взаимодействием каждого из пиррольных колец с молекулами микроокружения. Рассмотрение усложняется наличием в растворе двух NH-таутомеров. Однако задача не может быть сведена к анализу двух процессов, протекающих параллельно, поскольку скорость внутримолекулярной NH-таутомеризации существенно выше скорости межмолекулярных взаимодействий [7]. В результате необходимо рассмотреть протолитическое равновесие между депротонированной формой коррола и системой двух находящихся в равновесии NH-таутомеров свободного основания.

Таким образом, рассмотрение отдельных кислотно-основных равновесий четырех различных центров в ядре макроцикла коррола целесообразно заменить рассмотрением взаимодействия четырехцентральной системы, в которой все центры находятся в состоянии термодинамического равновесия, с окружением в сольватной оболочке. Поскольку молекулы растворителя обладают как основными, так и кислотными свойствами (способностью вступать в межмолекулярные взаимодействия выступая либо акцептором, либо донором протона в образовании водородной связи), то свойства растворителя необходимо описывать с помощью двухпараметрической модели. Так, если протонирование макроцикла коррола описать

функцией $f(x)$, а депротонирование – функцией $g(x)$, то стабилизация свободного основания коррола будет определяться их линейной комбинацией. Очевидно, что весовые коэффициенты в линейной комбинации двух функций определяются количеством пиррольных и пирролениновых колец, которые соотносятся как 3 : 1 (в нормированной форме 0,75 : 0,25). Следовательно, функция, определяющая стабилизацию свободного основания коррола, может быть записана в виде $S = 0,75f(x) + 0,25g(x)$. Таким образом, стабилизация свободного основания в результате многоцентрового межмолекулярного взаимодействия при сольватации не зависит в явном виде от строения взаимодействующего NH-таутомера. В то же время дуальная роль молекул растворителя фиксируется в виде двухпараметрической модели.

Каков должен быть вид функций $f(x)$ и $g(x)$? С нашей точки зрения, для назначения обобщенных функций при рассмотрении сольватационных эффектов наиболее приемлемым является использование линейных соотношений сольватационной энергии, введенных Тафтом и др. [8], которые подразумевают, что взаимодействия растворенной молекулы с растворителем разделяются на две группы: а) неспецифические эффекты сольватации, обусловленные биполярным характером либо поляризуемостью партнеров, и б) специфические эффекты, обусловленные формированием межмолекулярных водородных связей. Причем при рассмотрении водородных связей разделяют два случая: а) растворенная молекула является донором в образовании водородной связи, а молекула растворителя – акцептором (*англ.*, HBA – hydrogen bond acceptor), либо б) молекула растворителя является донором в образовании водородной связи (*англ.*, HBD – hydrogen bond donor), а растворенная молекула – акцептором. Рассматриваемые соотношения сольватационной энергии подразумевают линейные соотношения обоих вкладов в наблюдаемые сольватационные эффекты. Исходя из данных соображений в качестве функции $f(x)$ нами выбран параметр Камлета – Тафта α , представляющий собой меру кислотности растворителя (HBD), а в качестве функции $g(x)$ – параметр Камлета – Тафта β , представляющий собой меру основности растворителя (HBA) [9, 10]. Эти функции характеризуют способность растворителя донировать либо акцептировать протон для образования межмолекулярной водородной связи с молекулой растворенного вещества.

Критерием достоверности предложенной функции S является однозначность при описании экспериментальной зависимости состояния ядра макроцикла коррола от свойств растворителя. Анализ представленной на рис. 3 зависимости для 10-(4,6-дихлоропиримидинил)-5,15-

димезитил-коррола указывает на адекватность предложенной модели. При этом следует отметить, что даже небольшие (не превышающие 0,1) изменения относительных весов функций $f(x)$ и $g(x)$ приводят к тому, что однозначность описания исчезает. Это говорит о том, что выбранное соотношение весов 3 : 1 не является формальным подгоночным параметром, а имеет под собой реальную физическую основу, как было указано выше.

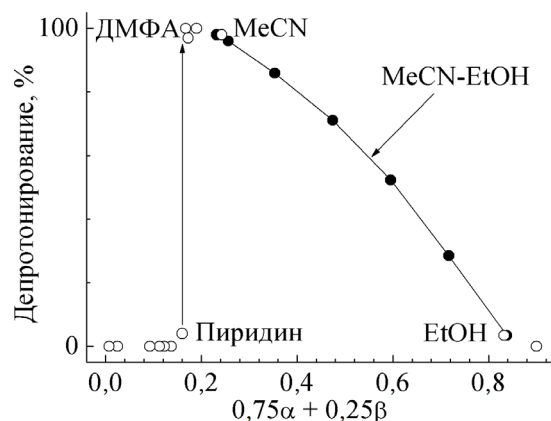


Рис. 3. Доля депротонированных молекул коррола в зависимости от функции $0,75\alpha + 0,25\beta$ для различных растворителей (○) и бинарных смесей MeCN/EtOH (●)

Представленная на рис. 3 зависимость действительно является однозначной, но не монотонной. Однако вид зависимости логично объясняется природой молекул растворителя. В области малых значений функции сгруппированы апротонные растворители, в области больших значений – протонные. Это дает основания предположить, что быстрое депротонирование ядра макроцикла коррола в узком интервале значений функции $S = 0,16-0,18$, и медленное протонирование при увеличении функции S в диапазоне от 0,85 до 0,25 обусловлены различными причинами. Соответственно, механизмы этих процессов различны. Так, для малополярных апротонных растворителей (бензол, 1,2-дихлорбензол, этилацетат, дихлорметан, диоксан, тетрагидрофуран, пиридин), для которых значение функции S находится в диапазоне от 0,025 (бензол) до 0,160 (пиридин), по-видимому, имеет место слабая неспецифическая сольватация молекулы коррола. Данные растворители не обладают способностью к специфической сольватации отдельных центров в ядре макроцикла коррола.

Значения функции S для пиридина и диметилформамида (ДМФА) близки, однако в пиридине минорное количество молекул коррола депротонируется (не более 4%), а в диметилформамиде доля депротонированных молекул

коррола составляет 96%. Практически полное депротонирование молекул коррола наблюдалось также и в других биполярных апротонных растворителях (диметилсульфоксид, ацетон, ацетонитрил) [6]. Предложено, что переход от неполярных к биполярным апротонным растворителям приводит к скачкообразным изменениям в сольватной оболочке молекулы коррола, и в результате специфической сольватации ядра макроцикла происходит диссоциация одного из протонов [11].

Резкое увеличение вклада параметра α в функцию $S = \alpha + \beta$ в протонных растворителях (вода, алифатические спирты) приводит к тому, что молекулы полярных протонных растворителей будут участвовать в сольватации ядра макроцикла, в ходе которой присоединяется протон и образуется свободное основание коррола. Доля депротонированных молекул в бинарных смесях ацетонитрил-этанол (MeCN/EtOH) уменьшается при постепенном увеличении объемной доли этанола в смеси (рис. 3). Очевидно, что пропорциональные изменениям объемной доли протонного растворителя указывает на неспецифическое взаимодействие протонсодержащих молекул со специфически сольватированным ядром макроцикла. Переход от биполярных апротонных к протонным растворителям отражает, таким образом, константу основности pK_a ядра макроцикла.

Заключение. Таким образом, в работе представлено феноменологическое рассмотрение многоцентровых межмолекулярных взаимодействий в ядре макрогетероциклических соедине-

ний. Обоснована многоцентровая двухпараметрическая модель для объяснения зависимости состояния ядра макроцикла корролов от природы растворителя. Неэквивалентность отдельных реакционных центров и наличие быстрой NH-таутомеризации в ядре макроцикла приводит к необходимости учитывать возможность как протонирования, так и депротонирования. Предложенная модель апробирована при анализе экспериментальной зависимости, обнаруженной ранее для 10-(4,6-дихлоропиримидинил)-5,15-димезитил-коррола, и показано, что модель адекватно описывает экспериментальные результаты. Установлено, что скачкообразное изменение состояния ядра макроцикла при переходе от неполярных апротонных растворителей к биполярным апротонным обусловлено процессами специфической сольватации. В то же время зависимость состояния ядра макроцикла от объемной доли протонного растворителя в бинарном растворе при переходе от биполярных апротонных к протонным растворителям указывает на неспецифическое взаимодействие протонсодержащих молекул со специфически сольватированным ядром макроцикла.

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. (Круку Н. Н.).

Список литературы

1. Frank J., Rabinovich E. Some remarks about free radicals and photochemistry of solutions // Trans. Farad. Soc., 1934. Vol. 30, P. 120–130.
2. Experimental determination of deviation from spherical electron densities of atoms in benzene molecules in the liquid state / Y. Kameda [et al.] // Bull. Chem. Soc. Jpn., 2022. Vol. 95, no. 12. P. 1680–1686.
3. Molecular structures and absorption spectra assignment of corrole NH tautomers / W. Beenken [et al.] // Journ. Phys. Chem., A. 2014. Vol. 118, no. 3. P. 862–871.
4. В. Гейзенберг Роль феноменологических теорий в системе теоретической физики // Успехи физических наук. 1967. Т. 91, вып. 4. С. 731–733.
5. How acidic are corroles and why? / A. Mahammed [et al.] // Tetrahedr. Lett. 2003. vol. 44. P. 2077–2079.
6. Solvent-Dependent Deprotonation of meso-Pyrimidinylcorroles: Absorption and Fluorescence Studies / M. M. Kruk [et al.] // J. Phys. Chem., A. 2012. vol. 116, no. 44. P. 10704–10711.
7. Thermochromism of Corrole Solutions in Ethanol / Y. H. Ajeeb [et al.] // Journ. Appl. Spectr. 2019. Vol. 86, no 5. P. 788–794.
8. Linear solvation energy relations / R.W. Taft [et al.] // Journ. Solution Chem. 1985. Vol. 14, no. 3. P. 153–186.
9. Kamlet M. J., Taft R.W. The solvatochromic comparison method. I. The β -scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities // J. Am. Chem. Soc. 1976. Vol. 98, no. 2. P. 377–383.
10. Taft R.W., Kamlet M. J. The solvatochromic comparison method. II. The α -scale of solvent hydrogen-bond donor (HBD) acidities // J. Am. Chem. Soc. 1976. Vol. 98, no. 10. P. 2886–2894.
11. Kruk M. M. Solvatochromism of the free base corroles // Journ. Appl. Spectr. 2022. Vol. 89, no 4. P. 624–630.

References

1. Frank J., Rabinovich E. Some remarks about free radicals and photochemistry of solutions. *Trans. Farad. Soc.*, 1934, vol. 30, pp. 120–130.
2. Kameda Y., Kowaguchi M., Amo Y., Usuki T., Okuyama D., Sato T. J. Experimental determination of deviation from spherical electron densities of atoms in benzene molecules in the liquid state. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2022, vol. 95, no. 12, pp. 1680–1686.
3. Beenken W., Presselt M., Ngo T. H., Dehaen W., Maes W., Kruk M. M. Molecular structures and absorption spectra assignment of corrole NH tautomers. *Journ. Phys. Chem., A*, 2014, vol. 118, no. 3, pp. 862–871.
4. Heisenberg W. Role of phenomenological theories in the theoretical physics system. *Uspekhi fizicheskikh nauk* [Progress in Physics], 1967, vol. 91, no. 4, pp. 731–733 (In Russian).
5. Mahammed A., Weaver J. J., Gray H. B., Abdela M., Gross Z. How acidic are corroles and why? *Tetrahedr. Lett.*, 2003, vol. 44, pp. 2077–2079.
6. Kruk M. M., Ngo T. H., Savva V. A., Starukhin A. S., Dehaen W., Maes W. Solvent-Dependent Deprotonation of meso-Pyrimidinylcorroles: Absorption and Fluorescence Studies. *J. Phys. Chem., A*, 2012, vol. 116, no. 44, pp. 10704–10711.
7. Ajeeb Y. H., Minchenya A. A., Klimovich P. G., Maes W., Kruk M. M. Thermochromism of Corrole Solutions in Ethanol. *Journ. Appl. Spectr.*, 2019, vol. 86, no. 5, pp. 788–794.
8. Taft R.W., Abboud J.-L. M., Kamlet M. J., Abraham M. H. Linear solvation energy relations. *Journ. Solution Chem.*, 1985, vol. 14, no. 3, pp. 153–186.
9. Kamlet M. J., Taft R. W. The solvatochromic comparison method. I. The β -scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, vol. 98, no. 2, pp. 377–383.
10. Taft R. W., Kamlet M. J. The solvatochromic comparison method. II. The α -scale of solvent hydrogen-bond donor (HBD) acidities. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, vol. 98, no. 10, pp. 2886–2894.
11. Kruk M. M. Solvatochromism of the free base corroles. *Journ. Appl. Spectr.*, 2022, vol. 89, no. 4, pp. 624–630.

Информация об авторе

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

Information about the author

Kruk Mikalai Mikalaevich – DSc (Physics and Mathematics), 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 25.05.2023