

УДК 535.37+541.65+543.4

Н. Н. Крук¹, Л. Л. Гладков², Д. В. Кленецкий¹**РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ КОНФОРМАЦИИ В ФОРМИРОВАНИИ
ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ**

¹ *Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а,
220006 Минск, Беларусь*

m.kruk@belstu.by

² *Белорусская государственная академия связи, ул. Ф. Скорины, 8/2, 220114 Минск,
Беларусь*

llglad@tut.by

Характерной чертой тетрапиррольных соединений является наличие развитой сопряженной электронной системы, которая обеспечивает коммуникацию π -электронов по всему макрогетероциклу. Представления о формировании сопряженной π -электронной системы в макрогетероцикле и ее свойствах претерпели существенную эволюцию за последние 50 лет. Изначально предполагали, что планарность макроцикла порфина и его простейших производных является ключевой характеристикой, которая обеспечивает формирование контура π -электронного сопряжения, и, следовательно, определяет ароматичность молекулы. Однако развитие методов рентгеноструктурного анализа и квантовой химии позволили установить, что существует огромное количество тетрапиррольных соединений с молекулярной конформацией макроцикла с существенными отклонениями от планарности. При этом неплоские конформеры являются конформационно лабильными, что привело к формированию научной концепции конформационной подвижности макроцикла [1-2], и пересмотру ранних представлений о жестком планарном макроцикле. В настоящее время установлено, что макрогетероциклические соединения со значительными отклонениями от планарного строения могут быть ароматическими, причем в формировании контура π -сопряжения принимают участие все скелетные атомы макроцикла, вклады которых могут существенно варьироваться в зависимости от молекулярной структуры [3].

В связи с этим, вызывают значительный интерес *N*-замещенные тетрапиррольные молекулы, у которых один из пиррольных протонов замещен алкильной либо арильной группой. Первоначально *N*-замещенные тетрапиррольные молекулы были синтезированы с целью изучения влияния структурных модификаций на свойства биологически важных эндогенных порфиринов, однако впоследствии оказалось, что они являются природными продуктами. *N*-замещенные тетрапиррольные молекулы представляют собой вредные побочные продукты метаболизма лекарств в печени и реакции гемоглобина в крови. Структурные изменения макроцикла при такой структурной модификации локализованы и заключаются в повороте *N*-замещенного пиррольного кольца по отношению к средней плоскости макроцикла, который происходит из-за того, что размеры группы-заместителя не позволяют ей расположиться в ядре плоского макроцикла [4]. Однако, поворот *N*-замещенного пиррольного кольца как целого не компенсирует все стерические затруднения, возникающие в ядре макроцикла. Термодинамически выгодной оказывается частичная

их компенсация за счет нарушения планарности пиррольного цикла: во-первых, пиррольное кольцо обнаруживает «излом» относительно линии, соединяющей C_a и C_a' атомы; во-вторых, связи $N-C_a$, $N-C_a'$ и $N-C_{зам}$ не лежат в одной плоскости, что означает увеличение степени гибридизации атома азота пиррольного кольца, которая приобретает частичный sp^3 характер [5]. В нашей недавней работе показано, что в N-замещенных производных порфина за счет пирамидализации атома азота ухудшается π -сопряжение по внутреннему фрагменту C_a-N-C_a' N-замещенного пиррольного кольца и одновременно усиливается сопряжение через его внешний фрагмент $C_a-C_b-C_b-C_a'$ [5], причем величина индекса ароматичности $I_{НОМА}$ для соответствующих контуров сопряжения линейно зависит от степени гибридизации λ^2 пиррольного атома азота. N-замещение является сильным возмущающим фактором для электронных спектров поглощения: батохромный сдвиг $H(N-CH_3)OЭП$ по отношению к $H_2OЭП$ составляет 580 см^{-1} . Поэтому представляло значительный интерес установить механизмы формирования батохромного сдвига полос в электронных спектрах поглощения N-замещенных производных порфиринов.

В результате исследования установлено, что при замещении протона в пиррольном фрагменте макроцикла алкильными либо галоидно-алкильными группами формируется неплоский конформер, причем отклонение замещенного пиррольного кольца от средней плоскости макроцикла сопровождается значительной пирамидализацией атома азота достигающей значения $\lambda^2 = 2,729$ в случае замещения CCl_3 группой. В результате анализа взаимосвязи положения длинноволнового электронного перехода и молекулярной конформации исследованных молекул сделан вывод о том, что батохромный сдвиг обусловлен в первую очередь пирамидализацией атома азота, что приводит к расширению контура π -сопряжения: положение максимума линейно зависит от степени гибридизации λ^2 пиррольного атома азота. В то же время наклон замещенного пиррольного кольца по отношению к средней плоскости макроцикла практически не зависит от природы N-заместителя и обуславливает не более четверти от наблюдаемого батохромного сдвига. Предполагается, что ароматичность тетрапиррольного макроцикла можно направленно изменить путем управления гибридизацией скелетных атомов углерода или гетероатомов в пятичленных циклах.

- [1] Röder B. Correlation of photophysical parameters with macrocycle distortion in porphyrins with graded degree of saddle distortion / B. Röder, M. Büchner, I. Rückmann, M. O. Senge // Photochem. Photobiol. Sci. – 2010. – Vol. 9. – P. 1152–1158.
- [2] Senge M. O. Conformational control of cofactors in nature – the influence of protein-induced macrocycle distortion on the biological function of tetrapyrroles / M. O. Senge, S. A. MacGovan, J. O'Brien // Chem. Commun. – 2015. – Vol. 51. – P. 17031–17063.
- [3] Fliegl H. Aromatic Pathways of Porphins, Chlorins, and Bacteriochlorins / H. Fliegl, D. Sundholm // J. Org. Chem. – 2012. – Vol. 77. – P. 3408–3414.
- [4] Lavalley D. K. The Chemistry and Biochemistry of N-Substituted Porphyrins. New-York: VCH Publishers. – 1987. 313 p.
- [5] Крук Н. Н. Молекулярная конформация и ароматичность N-замещенных производных порфина. / Н. Н. Крук, Л. Л. Гладков, Д. В. Кленецкий, А. Б. Крылов // Труды БГТУ. Сер. 3, Физ.-мат. науки и информ. – 2023. – Т. 266. – С. 34 – 41.