

Д.В. Кленицкий, доц., канд. физ.-мат. наук (БГТУ, г. Минск);
Л.Л. Гладков, проф., д-р физ.-мат. наук (БГАС, г. Минск);
Г.А. Гладкова, доц., канд. техн. наук (Военная академия РБ, г. Минск);
Д.В. Петрова, науч. сотр., канд. хим. наук (Инст. физики
микроструктур РАН, г. Нижний Новгород, РФ);
В. Маес, проф. (Университет Хассельта, г. Дипенбек, Бельгия)
Н.Н. Крук, зав. каф. физики, проф., д-р физ.-мат. наук (БГТУ, г. Минск)

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ КОНФОРМАЦИИ И АРОМАТИЧНОСТИ NH-ТАУТОМЕРОВ НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ КОРРОЛОВ

Корролы относятся к группе сокращенных тетрапиррольных соединений, у которых четыре пиррольных кольца, соединены между собой тремя метиновыми мостиками и одной C_a-C_a связью. Подобно порфиринам, коро́лы являются ароматическими соединениями. Даже при отсутствии периферических заместителей, сокращение размеров ядра макроцикла коро́лов и наличие трех протонов в ядре приводит к тому, что формируется непланарная конформация макроцикла. При этом архитектура замещения и тип периферических заместителей могут сильно влиять на конформацию молекулы.

Нами изучено влияние периферического замещения в мезо-положениях на молекулярную конформацию коро́лов и степень их ароматичности. В растворах коро́лы с различным типом периферического замещения существуют в виде смеси NH-таутомеров (рис. 1), которые различаются расположением протонов в ядре макроцикла. Заметим, что электронная и геометрическая структура таутомеров коро́лов, а значит, и их реакционная способность могут существенно различаться. Это должно приводить к различным спектрально-люминесцентным и физико-химическими свойствам. В случае незамещенного и симметричного замещенного A_3 -типа (с одинаковыми заместителями в положениях 5, 10, 15 макроцикла) либо A_2B -типа коро́ла (с одинаковыми заместителями в положениях 5 и 15 и любым другим заместителем в положении 10) должно наблюдаться два NH-таутомера T1 и T2. При несимметричном замещении у коро́лов ABC-типа, когда все три заместителя в мезо-положениях различны, должны наблюдаться четыре NH-таутомера T1, T2, T3 и T4.

Используя программный пакет для квантово-химических расчетов «Природа» методом функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом PBE и трехэкспоненциальным базисом 3z нами выполнена оптимизация несимметрично замещенных

5,10-димезитил-королла (H_3Cor1), 5- NO_2 -фенил-10-пентафторофенил-15-фенил-королла (H_3Cor2) и проанализирована их молекулярная конформация, а также их степень ароматичности. Результаты анализа сравнивались с незамещенным (H_3Cor) и симметрично замещенным 5,10,15-три(пентафторфенил)-корролом (H_3Cor0).

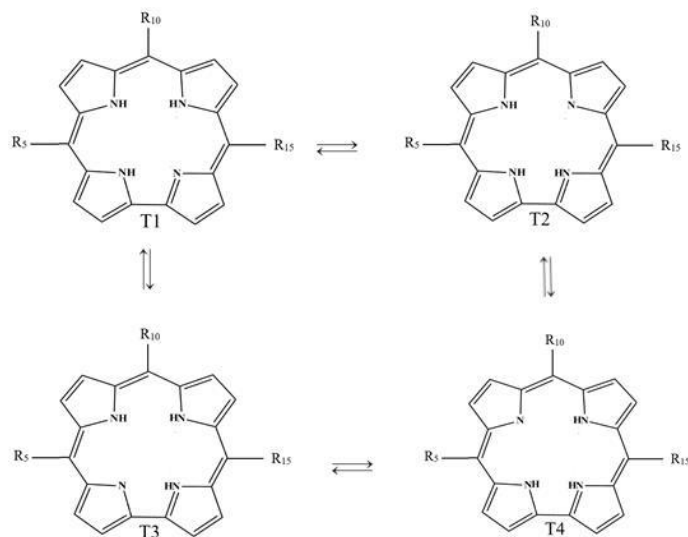


Рисунок – NH-таутомеры мезо-замещенных королюв

Для оценки степени неплоскостных искажений макроцикла мы использовали параметр $\Delta 23$, представляющий собой среднее квадратичное отклонение одного макроциклического атома от плоскости макроцикла [1, 2], а степень ароматичности оценивали с помощью индекса ароматичности НОМА $I_{НОМА}$ [3]. Результаты вычислений приведены в таблице.

Таутомеры T1 и T2 незамещенного короля H_3Cor характеризуются волнообразным типом неплоскостных искажений с немного различающимися параметром $\Delta 23$. При симметричном H_3Cor0 и антисимметричном H_3Cor1 , H_3Cor2 замещении в мезоположениях характер неплоскостных искажений у T1 и T2 таутомеров не изменяется. Однако степень искажений существенно увеличивается. Это обусловлено увеличением угла наклона пиррольных колец к плоскости макроцикла, а также увеличением их расстояния до плоскости. У T3 и T4 таутомеров антисимметрично замещенных королюв также имеет место волнообразный тип неплоскостных искажений. Однако у них изменяется характер альтернирования пиррольных колец B и C относительно плоскости по сравнению с T1 и T2 таутомерами. Причем у H_3Cor2 соотношение между величиной неплоскостных искажений таутомеров оказывается совершенно другой, чем у H_3Cor , H_3Cor0 и H_3Cor1 .

Таблица – среднеквадратичное отклонение атомов от плоскости макроцикла $\Delta 23$ и индекс ароматичности $I_{\text{НОМА}}$

Таутомер	T1	T2	T3	T4
H ₃ Cor				
$\Delta 23$	0.163	0.152	–	–
$I_{\text{НОМА}}$	0.666	0.654	–	–
H ₃ Cor0				
$\Delta 23$	0.227	0.218	–	–
$I_{\text{НОМА}}$	0.651	0.608	–	–
H ₃ Cor1				
$\Delta 23$	0.198	0.192	0.191	0.169
$I_{\text{НОМА}}$	0.652	0.598	0.643	0.592
H ₃ Cor2				
$\Delta 23$	0.259	0.261	0.275	0.231
$I_{\text{НОМА}}$	0.626	0.575	0.628	0.577

Молекулярная структура корролов допускает несколько вариантов контура π -сопряжения, удовлетворяющих правилу Хюккеля [3]. Возможны восемь контуров, содержащие 18 π -электронов, восемнадцать контуров с 22 π -электронами и один контур, содержащий все 26 π -электронов макроцикла. Для всех возможных контуров сопряжения мы вычислили индексы ароматичности $I_{\text{НОМА}}$, изученных молекул. В таблице приведены индексы для контуров с максимальным значением $I_{\text{НОМА}}$.

У T1 таутомера незамещенного коррола H₃Cor индекс ароматичности оказался немного большим, чем у T2 таутомера. Причем контуры сопряжения с максимальными значениями индекса ароматичности для этих таутомеров различаются. Так у T1 таутомера контур сопряжения замыкается по внешней границе макроцикла, а у T2 максимальным значением индекса обладает контур, содержащий все атомы азота (крестоподобный контур).

При периферическом замещении в мезо-положениях индекс ароматичности таутомеров уменьшается, как для T1, так и для T2 таутомера. Большему влиянию подвергается T2 таутомер, для которого индекс ароматичности уменьшается больше. При этом контур сопряжения для T1 таутомера не изменяется, а для T2 таутомера контур сопряжения изменяется так, что число атомов азота в контуре сопряжения уменьшается (для H₃Cor0 и H₃Cor2 – два атома азота, а для H₃Cor1 – три атома азота)

У несимметрично замещенных корролов H₃Cor1, H₃Cor2 индексы ароматичности для T3 и T4 таутомеров оказались близки к индексам ароматичности T1 и T2 таутомеров, соответственно. Причем соотношение между индексами у этих двух соединений имеет обратный

характер. Если у H_3Cor1 индексы ароматичности для T1 и T2 таутомеров больше, чем для T3 и T4 таутомеров, то у H_3Cor2 имеет место обратное соотношение. Для T3 таутомера контур сопряжения замыкается по внешней границе макроцикла, как и у T1 таутомера, а контур сопряжения T4 таутомера содержит два атома азота.

Таким образом, несимметричное замещение корролов в мезоположениях приводит к характерным особенностям как в их молекулярной конформации, так и в степени ароматичности таутомеров. Степень неплоскостных искажений макроцикла зависит от периферических заместителей и различается для четырех таутомеров. Величина индекса ароматичности зависит от характера электронной коммуникации между макроциклом и периферическими заместителями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Molecular structure and conformation of free base corroles. / M. M. Kruk [et al.] // *Macroheterocycles*, 2019, vol. 12, P. 58 – 67.
2. Крук Н. Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск, БГТУ. 2019. С. 216.
3. Квантово-химический расчет и спектроскопическое исследование контура π -сопряжения в NH-таутомерах свободных оснований корролов / Д.В. Кленицкий [и др.] // *Журн. прикл. спектр.*, 2021. Т. 88, С. 836–844.

УДК 004.41.42

Н.А. Жияляк, доц., канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

АНАЛИЗ ПРОГРАММНОГО КОДА МОБИЛЬНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ С ЦЕЛЬЮ ВЫЯВЛЕНИЯ ЕГО УЯЗВИМОСТЕЙ

Проблема информационной безопасности мобильных систем на сегодняшний момент особо актуальна. Это связано с масштабностью такого явления как мобильность: население мира составляет 7,91 млрд человек. Более 67,1% из них используют мобильные телефоны. За прошлый год этот показатель увеличился на 1,8% – пользоваться сотовой связью стали ещё 95 млн уникальных абонентов, а их общее количество к началу 2023 года достигло 5,31 млрд.

Рядовые пользователи не задумываются о безопасности конфиденциальной информации, которую злоумышленник может получить из их же мобильного устройства (личная переписка, финансовые данные, интеллектуальная собственность). Поэтому необходимо уделять проблематике безопасности мобильных систем особое внимание [1].