

РОЛЬ N-ЗАМЕЩЕНИЯ В ФОРМИРОВАНИИ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ПОРФИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

А. Б. Крылов¹, Л. Л. Гладков², Д. В. Кленицкий¹, Н. Н. Крук¹

¹УО «Белорусский государственный технологический университет», Минск, Беларусь

²УО «Белорусская государственная академия связи», Минск, Беларусь

Тетрапиррольные макроциклические соединения, родоначальником которых является порфин H_2P , играют исключительно важную роль в формировании биосферы нашей планеты, что обуславливает неослабевающий интерес ученых к исследованиям как природных тетрапиррольных соединений, так и синтетических тетрапиррольных макроциклов, число которых постоянно растет. Следует отметить, что синтез новых соединений стимулируется не только развитием новых методов органической химии, но и востребованностью новых молекулярных систем с заданными физико-химическими и спектрально-люминесцентными характеристиками для создания и совершенствования новых материалов и технологий. Поэтому значительная часть фундаментальных исследований макрогетероциклических тетрапиррольных соединений и их аналогов представляет собой исследование взаимосвязей «структура-свойство», которые представляют интерес для решения определенных практических задач [1].

В настоящей работе методами квантовой химии с использованием метода функционала плотности рассчитана конформация молекулы порфина, четырех его N-замещенных производных и двух модельных молекул порфина. Установлено, что при замещении протона в пиррольном фрагменте макроцикла формируются неплоские конформеры. При этом значительный наклон замещаемого пиррольного кольца по отношению к средней плоскости макроцикла сопровождается значительной пирамидализацией атома азота: в порфине H_2P атом азота имеет sp^2 гибридизацию, в $H(N-CH_3)P$ порфирине показатель степени гибридизации λ^2 увеличивается до 2,208, в $H(N-CF_3)P$ порфирине $\lambda^2=2,667$, а в $H(N-Cl_3)P$ порфирине $\lambda^2=2,729$. Молекулярные орбитали макроцикла испытывают существенные сдвиги, величина и направление которых определяются свойствами заместителей. С использованием модели гармонического осциллятора для ароматичности (НОМА) рассчитаны индексы ароматичности $I_{НОМА}$ макроцикла для аннуленоподобного 18-членного контура сопряжения и 22-членного контура сопряжения Шлейера [2]. Показано, что N-замещение ухудшает сопряжение по внутреннему фрагменту C_a-N-C_a пиррольного кольца за счет пирамидализации атома азота, при этом одновременно возрастает индекс ароматичности $I_{НОМА}$ 18-членного контура π -сопряжения через внешний фрагмент $C_a-C_b-C_b-C_a$ пиррольного кольца. Показано, что величина индекса ароматичности $I_{НОМА}$ 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 управления его ароматичностью.

Библиографические ссылки

1. Крук Н. Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск: БГТУ, 2019. 216 с.
2. Aromaticity from the viewpoint of molecular geometry: application to planar systems / T. M. Krygowski [et al.] // Chem. Rev. 2014. Vol. 114. P. 6383–6422.