

Замыкающая система однозначно разрешима. Ее порядок определяется числом точек пристрелки, и он останется неизменным, и не будет зависеть от того, какая сетка будет использоваться на положительных и отрицательных подынтервалах пристрелки при численном интегрировании пристрелочных задач Коши.

3. Если локализация начального приближения $z^{(0)}$ выполнена с достаточной точностью и $\det \frac{\partial H(z^{(k)})}{\partial z} \neq 0$ в точке $z = z^*$ и некоторой ее окрестности, то последовательность $\{z^{(k)}\}_0^\infty$ сходится.

Практическая реализация данного метода зависит от выбора подынтервалов пристрелки $J_{2j-1}^{(+)}$ и $J_{2j-1}^{(-)}$, определения их длин и параметров с учетом свойств замыкающей системы уравнений и оптимизации ее по числу уравнений, определения пристрелочных траектории и организации итерационных процессов.

УДК 535.34+535.35+535.372

Н.Н. Крук, д-р физ.-мат. наук, зав. кафедрой (БГТУ, г. Минск);
Д.В. Петрова, канд. хим. наук, науч. сотр.,
(Институт физики микроструктур РАН, г. Нижний Новгород, Россия);
Л.Л. Гладков, -р физ.-мат. наук, проф., (БГАС, г. Минск);
Д.В. Кленицкий, доц., канд. физ.-мат. наук (БГТУ, г. Минск);
А.А. Слиж, студ., (БГТУ, г. Минск).

ВЗАИМОСВЯЗЬ ОСНОВНОСТИ МАКРОЦИКЛА И АРХИТЕКТУРЫ ПЕРИФЕРИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ АЛКИЛИРОВАННЫХ КОРРОЛОВ

Корролы являются представителями семейства сокращенных тетрапиррольных соединений, в макроцикле которых отсутствует один метиновый мостик, а пара соседних пиррольных колец соединена связью C_a-C_a . Сокращенный макроцикл коррола сохраняет свой ароматический характер благодаря тому, что макроциклическое кольцо содержит три пиррольных и одно пирролениновое кольцо, в отличие от макроцикла порфиринового свободного основания, который состоит из двух пиррольных и двух пирролениновых колец. Характерной особенностью свободных оснований корролов является сосуществование NH-таутомеров из-за различного расположения трех протонов в ядре макроцикла (Рис. 1). Каждый из NH-таутомеров обладает своими уникальными свойствами благодаря асимметрии мак-

роцикла. Число таутомеров зависит от архитектуры замещения: при замещении пар *A, B* и *C, D* пиррольных колец, а также промежуточного метинового мостика равномерно наблюдаются два NH-таутомера, в случае асимметричного замещения могут образовываться четыре NH-таутомера.

Размер ядра макроцикла слишком мал для трех протонов, поэтому стерические препятствия в ядре выталкивают протоны из средней плоскости макроцикла с образованием сильно неплоской конформации макроцикла. Молекулярная подвижность дипиррометенов (кольца *B, C*) и дипирролов (кольца *A, D*) различна, что приводит к различиям в молекулярной структуре таутомеров, в которых два протона NH располагаются либо на дипиррометеновом (как правило, это длинноволновый таутомер T1), либо на дипиррольном фрагменте (коротковолновой таутомер T2). Одним из наиболее заметных структурных изменений при образовании неплоских конформеров является наклон пиррольных/пирролениновых колец относительно средней плоскости макроцикла. Считается, что наклон колец облегчает межмолекулярные взаимодействия в сольватной оболочке и способствует изменениям основных и кислотных свойств ядра макроцикла. Электронная структура и степень неплоских искажений макроцикла модулируются стерическими и электронными взаимодействиями атомов макроцикла с заместителями. Таким образом, выбирая соответствующую архитектуру замещения, можно модулировать кислотно-основные равновесия для каждого из NH-таутомеров.

Макроцикл каждого из NH-таутомер обладает своим собственным контуром π -сопряжения, и разница в контуре π -сопряжения для таутомеров может быть использована для смещения равновесия между таутомерами. Если архитектура замещения имитирует распределение электронной плотности, напоминающее распределение электронной плотности для данного NH-таутомера, равновесие NH-таутомеров смещается в сторону стабилизации этого таутомера. NH-таутомеры могут легко переходить друг в друга как в основном, так и в возбужденном состояниях. Таким образом, из-за NH-таутомеризации необходимо рассматривать сопряженную схему NH-таутомерного и кислотно-основных равновесий (Рис.1).

Корролы, замещенные по S_b -положениям пиррольных колец, описаны как первые производные коррола, однако, им уделено гораздо меньше внимания по сравнению с корролами, замещенными по S_m -положениям. Причина заключается в существенно меньшем выходе продукта в результате синтеза. Недавние достижения в синтетической химии вывели S_b -замещенные (чаще всего, алкилированные) корролы в число молекул, представляющих практический интерес. Известно,

что замещение C_b и C_m положений тетрапиррольного макроцикла приводит к образованию двух групп производных, которые сохраняют свои специфические физико-химические и спектрально-люминесцентные свойства благодаря различным моделям влияния на молекулярные орбитали.

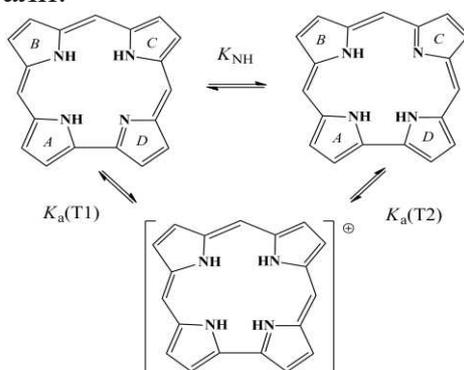


Рисунок 1 – Схема кислотно-основных равновесий в растворе между равновесной системой двух NH-таутомеров и протонированной формой коррола в основном состоянии

Это справедливо для таутомеров NH свободных оснований корролов, особенности спектров поглощения основного состояния которых были недавно выявлены и сравнены [1]. Обнаружено, что электронная структура и молекулярная конформация протонированных форм корролов также изменяются при изменении архитектуры замещения. Так, в C_b -алкилированном корроле молекулярные орбитали НОМО и НОМО–1 почти вырождены, что усиливает конфигурационное взаимодействие и уменьшает силу осциллятора длинноволновой Q_x полосы. Напротив, энергетический зазор НОМО–НОМО–1 в C_m -арил-корролах увеличивается, что приводит к росту поглощению Q_x полосы.

Размер ядра макроцикла и углы наклона пиррола в C_b -алкилированных корролах изменяются в зависимости от архитектуры замещения. Было обнаружено, что наличие/отсутствие стерических препятствий в дипиррольном фрагменте макроцикла, когда водороды атомов углерода C2 и C18 замещены/не замещены (объемными) группами, приводит к длине связи C1–C19. Изменение длины связи, в свою очередь, вызывает изменения размера ядра макроцикла и приводит к изменению характера наклона пиррольного кольца.

В настоящей работе нами изучены процессы протонирования ядра в алкилированных корролах с различной архитектурой замещения с использованием квантово-химических расчетов методом функционала плотности и методов молекулярной спектроскопии. В качестве объектов исследования использовали корролы с различной локализацией стерических взаимодействий на периферии макроцикла: у одного восемь алкильных заместителей присоединены к C_b -

положениях всех четырех пиррольных колец ($H_3OAlkCor$), а у другого четыре алкильные группы расположены в S_b -положениях дипиррометенового фрагмента ($H_3TAlkCor$). Установлено, что различная архитектура периферического замещения в дипиррольном фрагменте двух алкилированных корролов определяет разницу в характере и величине неплоских искажений свободного основания тетрапиррольного макроцикла. Таутомеры Т1 двух исследованных корролов демонстрируют неплоское искажение макроцикла волнового типа, при этом параметр отклонений атомов скелета от средней плоскости макроцикла $\Delta 23$ значительно больше для $H_3TAlkCor$ по сравнению с $H_3OAlkCor$. Величина параметра отклонения средней плоскости $\Delta 23$ для таутомеров Т2 исследуемых корролов практически не различается, однако тип неплоской деформации макроцикла, определенный с помощью анализа диаграмм Эшенмозера, оказался различным: волнообразный для $H_3TAlkCor$ и седлообразный для $H_3OAlkCor$.

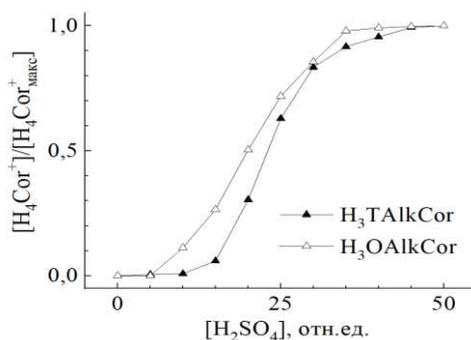


Рисунок 2 – Кривые спектрофотометрического титрования исследованных корролов

Угол наклона пирроленинового кольца относительно средней плоскости макроцикла был заметно выше для $H_3TAlkCor$, что объясняется уменьшением размера ядра макроцикла, когда длина связи C_1-C_{19} имеет тенденцию к укорочению при отсутствии S_b -заместителей в дипиррольном фрагменте. Большая доступность наклоненного пиррольного кольца для протонов приводит к увеличению скорости протонирования $d[H_4Cor^+]/d[H^+]$, что проявляется в большем наклоне кривой титрования в области точки перегиба. Значение pK_a коррелирует с суммой констант Гаммета алкильных заместителей макроцикла, и, поскольку алкильные группы являются донорами электронной плотности, $pK_a(H_3OAlkCor) > pK_a(H_3TAlkCor)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gladkov L. L., Klenitsky D. V., Kruk M. M. Absorption spectra of protonated corroles: two distinct patterns due to peripheral substitution architecture // *Organics*. – 2023. – No. 4. – P. 490–502.