

РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ МАКРОЦИКЛА В ФОРМИРОВАНИИ ОСНОВНОСТИ АЛКИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СВОБОДНОГО ОСНОВАНИЯ КОРРОЛА

Кленицкий Д.В.¹, Маес В.², Крук Н.Н.¹

¹ Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

² Хассельтский университет, Дипенбек, Бельгия

В настоящей работе методами квантовой химии рассчитана молекулярная структура макроцикла длинноволновых NH таутомеров семейства метилзамещенных производных свободного основания коррола с различной архитектурой периферического замещения. Исследуемые соединения различаются архитектурой периферического замещения, которая определяет локализацию стерических взаимодействий на периферии тетрапиррольного макроцикла. Усиление стерических взаимодействий и их распространение на весь макроцикл приводит к существенному росту величины степени неплоскостных искажений макроцикла Δ_{23} . Однако, для определения основности макроцикла имеет значение не только величина степени неплоскостных искажений макроцикла в целом, но и локальные конформационные характеристики, определяющие положение пирроленинового фрагмента, который протонируется [1]. Атом азота пирроленинового кольца может либо экспонироваться в растворитель, либо экранироваться близлежащими фрагментами макроцикла от межмолекулярных взаимодействий. В первом случае основность молекулы будет возрастать, а во втором уменьшаться.

Анализ полученных значений двугранных углов Φ_D между плоскостью пирроленинового кольца D и средней плоскостью макроцикла γ_C указывает на отсутствие однозначной корреляции величины угла Φ_D и величины Δ_{23} для всего массива данных. В то же время обнаружено, что величина двугранного угла Φ_D между протонирующимся пирролениновым кольцом и средней плоскостью макроцикла γ_C зависит от длины связи C_1C_{19} , которая, в свою очередь, определяется архитектурой периферического замещения. Установление корреляции позволяет предложить молекулярные структуры, которые будут существенно различаться основностью макроцикла. Показано, что производные свободных оснований корролов с заместителями в квадрантах, не включающих дипиррольный фрагмент, должны иметь высокую основность в результате формирования конформера с большим углом наклона пирроленинового кольца относительно средней плоскости макроцикла. Напротив, если заместители размещены в C_b -положениях пиррольных колец дипиррольного фрагмента и соседних с ним C_m -положениях макроцикла, то соединения должны иметь низкую основность из-за того, что неподеленная электронная пара азота пирроленинового кольца лежит практически в плоскости тетрапиррольного макроцикла и экранируется от межмолекулярных взаимодействий в растворе. Замещенные в трех C_m -положениях макроцикла производные обладают большей основностью по сравнению с C_b -замещенными производными. При этом основность C_m -замещенных производных будет существенно зависеть от типа заместителя, поскольку степень стерических взаимодействий с макроциклом (например, из-за наличия или отсутствия объемных групп в *орто*-положениях арильных заместителей) способна влиять на длину связи C_1C_{19} в дипиррольном фрагменте.

Библиографические ссылки

1. Presselt M., Dehaen W., Maes W. et al. Quantum chemical insights into the dependence of porphyrin basicity on the *meso*-aryl substituents: thermodynamics, buckling, reaction sites and molecular flexibility // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17. P. 14096–14106.