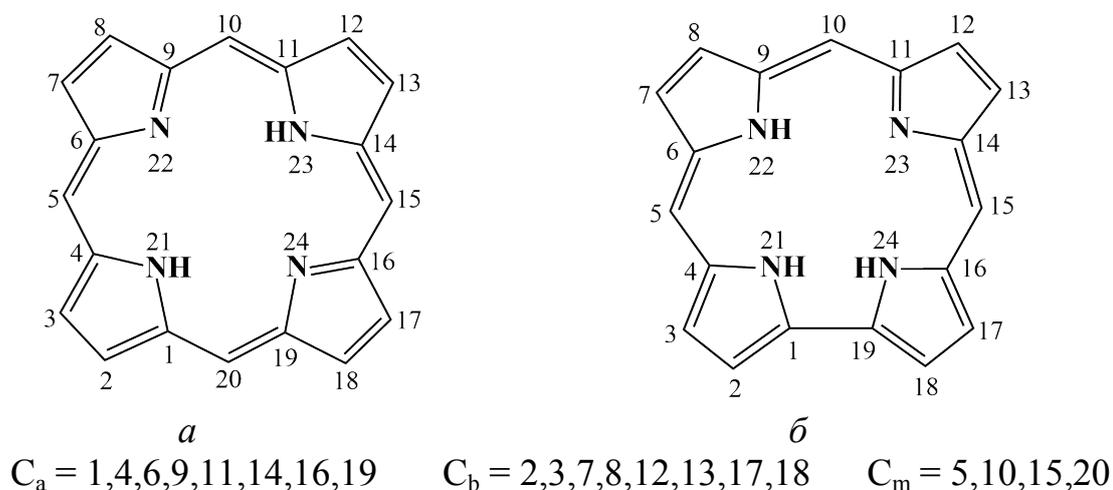


## МНОГОЦЕНТРОВЫЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

*Н. Н. Крук*

*Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, Республика Беларусь*

В настоящее время принято говорить о межмолекулярных взаимодействиях как о процессах молекулярного распознавания в молекулярных системах, потому что межмолекулярные процессы происходят при взаимодействии отдельных функциональных групп – реакционных центров. В простейшем случае, если у молекулы есть один реакционный центр, то ее способность к участию в некотором межмолекулярном процессе может быть представлена в виде однопараметрической зависимости  $S = f(x)$ . Свободные основания тетрапиррольных макрогетероциклических соединений (рисунок 1) способны к участию в различных межмолекулярных взаимодействиях благодаря наличию: а) аминогрупп пиррольных колец; б) неподеленных электронных пар у иминных атомов азота пирролениновых колец; в) реакционных центров, формируемых периферическими заместителями.



Для коррола приведена структура коротковолнового таутомера T2.

Нумерация атомов дана согласно номенклатуре IUPAC

**Рисунок 1 – Молекулярная структура свободных оснований порфирина (а) и коррола (б)**

В случае порфиринов можно было ожидать, что реакционная способность однотипных центров будет одинаковой благодаря симметричной молекулярной структуре (рисунок 1а). Однако реакционные центры оказываются неэквивалентными из-за электронной межцентровой коммуникации в макроцикле и асимметричности молекулярной конформации, которая формируется в конденсированной фазе даже у симметричных (симметрично замещенных) соединений. Поэтому при сольватации у конформационно подвижных тетрапиррольных макроциклов возможны заметные отклонения от симметричного строения.

Значительно бóльшая асимметрия наблюдается у тетрапиррольных макроциклов, которые содержат в составе различные гетероциклы либо отличаются типом соединительных мостиков между ними. Так, свободные основания корролов (рисунок 1б) отличаются тем, что два пиррольных фрагмента соединены не метиновыми мостиками, а непосредственно С–С связью. Симметрия макроцикла корролов существенно снижается по сравнению со свободными основаниями порфиринов. Дополнительным возмущающим фактором в свободных основаниях корролов является наличие в макроциклическом ядре трех протонов, которые не могут разместиться в плоскости сокращенного макроцикла и индуцируют формирование неплоского конформера волнообразного типа [1].

Все тетрапиррольные макрогетероциклы являются амфотерными, увеличение кислотности (уменьшение рН) микроокружения приводит к протонированию иминных атомов азота пирролениновых колец, а при уменьшении кислотности (увеличении рН) диссоциируют протоны аминогрупп пиррольных колец. Реакционные центры в ядре молекулы порфирина попарно одинаковы, однако взаимодействие между ними приводит к тому, что в общем случае протонирование представляет собой двухстадийный процесс. Высокая конформационная подвижность макроцикла приводит к непланарным искажениям макроцикла седлообразного типа при присоединении первого протона. Следовательно, второй протон взаимодействует с пирролениновым кольцом, которое повернуто под углом  $\varphi$  к средней плоскости макроцикла. В этом случае формирование дважды протонированной формы следует описывать с помощью произведения нескольких функций переменной  $x$ :  $S = f_1(x)f_2(x)$ . Функции  $f_1(x)$  и  $f_2(x)$  являются функциями одного вида, но не одинаковыми, поскольку между двумя центрами имеется взаимодействие. В зависимости от строения молекулы соотношение значений функций  $f_1(x)$  и  $f_2(x)$  может существенно отличаться. В случае большого различия (низкая кооперативность реакционных центров) происходит последовательное формирование моно- и дважды протонированных форм, а в случае малого различия (высокая кооперативность) происходит практически одновременное присоединение двух протонов и формирование дважды протонированной формы. Различная кооперативность связывания протонов должна быть учтена посредством введения параметрической зависимости в функции  $f_1(x)$  и  $f_2(x)$ , которые трансформируются, таким образом, в функции  $f_1(x, n_1) = f(x)n_1$  и  $f_2(x, n_2) = f(x)n_2$ , где  $n_i$  – функция кооперативности. Функция кооперативности взаимодействия  $n_i$  в явном виде не может быть описана однопараметрической зависимостью, поскольку константа скорости связывания протонов зависит от нескольких факторов. Необходимо учесть, что периферические заместители оказывают существенное влияние на распределение электронной плотности в макроцикле. В соответствии с характером распределения электронной плотности на молекулярных орбиталях макрогетероцикла донорно-акцепторные характеристики заместителей  $C_m$ -положениях макроцикла будут определять сродство атомов азота пиррольных колец к протонам в основном электронном  $S_0$  состоянии, что подтверждается однозначными корреляционными зависимостями констант Гаммета периферических заместителей и кон-

стант основности  $pK$  [2]. Следовательно, функция кооперативности  $n$  должна включать в качестве аргументов либо сами константы Гаммета (индуктивную  $\sigma_1$  и резонансную  $\sigma_R$ ) периферических заместителей, либо некоторую величину, характеризующую электронные эффекты заместителей. Функциональная взаимосвязь реакционных центров макроцикла и заместителей по аналогии с фермент-субстратными системами может быть определена как аллостерическое взаимодействие.

Известно, что для преодоления кулоновского отталкивания протонов в макроциклическом ядре при образовании дважды протонированной формы порфирина достаточно, чтобы угол седлообразности  $\varphi$  составил  $10\text{--}15^\circ$ . Однако на самом деле угол седлообразности варьируется в широких пределах и для некоторых производных порфиринов образование дважды протонированной формы сопровождается формированием седлообразного конформера с углом  $\varphi$ , превышающим  $30^\circ$ . При этом максимальная амплитуда седлообразных искажений обнаружена для молекул, у которых в  $S_m$ -положениях макроцикла присоединены арильные фрагменты. Степень неплоских искажений макроцикла и степень копланарности макроцикла и арильных заместителей, присоединенных в  $S_m$ -положениях макроцикла, взаимосвязаны [2]. Синергизм наклона пиррольных колец (угол  $\varphi$ ) и поворота арильных групп относительно средней плоскости макроцикла (угол  $\theta$ ) при образовании дважды протонированных форм 5,10,215,20-арилзамещенных порфиринов приводит к формированию седлообразного конформера, с максимальным углом наклона пиррольных колец  $\varphi$ . К вышесказанному следует добавить, что электронная коммуникация между ароматическим заместителем и макроциклом изменяется при изменении двугранного угла  $\theta$  при между их плоскостями [3]. Поэтому взаимная ориентация макроцикла и заместителей является фактором, модулирующим электронную коммуникацию между ними. Очевидно, что структурные параметры  $\varphi$  и  $\theta$  должны быть учтены в функциях  $f_1(x)$  и  $f_2(x)$ .

В случае свободных оснований корролов неплоская конформация тетрапиррольного макроцикла обуславливает различную реакционную способность отдельных пиррольных колец и приводит к необходимости назначения собственной функции  $f(x)$  для описания протонирования каждого из них. Состояние с тремя протонами в ядре макроцикла является неустойчивым и обуславливает выраженные кислотные свойства свободных оснований корролов: один из трех протонов в ядре макроцикла коррола может относительно легко диссоциировать в полярных апротонных растворителях [4], причем корреляция между смещением кислотно-основного равновесия в ядре макроцикла и каким-либо из эмпирических параметров, описывающих основность либо полярность растворителя, отсутствует. Очевидно, что требуется привлечение многопараметрической модели взаимодействий, причем должна быть учтена неустойчивость свободных оснований корролов, выражающуюся в стабилизации свободного основания в очень специфических условиях микроокружения, которая будет определяться взаимодействием каждого из пиррольных колец с молекулами раство-

рителя. Поскольку любая молекула растворителя обладает как основными, так и кислотными свойствами (способностью вступать в межмолекулярные взаимодействия выступая либо акцептором, либо донором протона в образовании водородной связи), то результат межмолекулярного взаимодействия при сольватации молекулами одного и того же растворителя будет существенно зависеть от структуры молекул. Депротонирование макроцикла коррола следует описать с помощью функции  $g(x)$ , тогда стабилизация свободного основания коррола будет определяться функцией, представляющей собой линейную комбинацию функций  $f(x)$  и  $g(x)$ . Весовые коэффициенты в линейной комбинации двух функций будут определяться количеством пиррольных и пирролининовых колец, которые соотносятся как 3:1 (в нормированной форме 0,75:0,25), и функция состояния запишется в виде  $S = 0,75f(x) + 0,25g(x)$ . Если в качестве функций  $f(x)$  и  $g(x)$  использовать параметры Камлета-Тафта  $\alpha$  и  $\beta$ , которые описывают способность растворителя донировать либо акцептировать протон для образования межмолекулярной водородной связи с растворенной молекулой, то выражение можно использовать для исследования обнаруженной ранее зависимости состояния ядра макроцикла корролов от природы растворителя [4].

Анализ экспериментальных результатов с помощью данной модели показал, что состояние ядра макроцикла действительно описывается предложенной многоцентровой моделью взаимодействий [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Конвергенция 2025» (подпрограмма «Междисциплинарные исследования и новые зарождающиеся технологии», задание шифр 3.03.10 (НИР 2)) и гранта Президента Республики Беларусь в сфере науки на 2023 год (научный руководитель – Крук Н. Н.).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kruk, M. M. Molecular structure and conformation of free base corroles / M. M. Kruk, D. V. Klenitsky, W. Maes // *Macroheterocycles*. – 2019. – Vol. 12, Issue 1. – P. 58–67.
2. Rosa, A. Synergism of porphyrin-core saddling and twisting of *meso*-aryl substituents / A. Rosa, G. Ricciardi, E. J. Baerends // *J. Phys. Chem. A*. – 2006. – V. 110, № 15. – P. 5180–5190.
3. Крук, Н. Н. Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений / Н. Н. Крук. – Минск : БГТУ, 2019. – 216 с.
4. Solvent-Dependent Deprotonation of *meso*-Pyrimidinyl-corroles: Absorption and Fluorescence Studies / Kruk M. M. [et al.] // *Journal of Physical Chemistry, A*. – 2012. – Vol. 116, № 44. – P. 10704–10711.
5. Крук, Н. Н. Феноменология многоцентровых межмолекулярных взаимодействий в ядре макрогетероциклических соединений / Н. Н. Крук // *Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика*. – 2023. – № 2 (272). – С. 7–13.