

СПЕКТРАЛЬНОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНОСТИ ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОИДОВ

© 2020 г. Д. Б. Березин^{а,*}, А. Е. Лихонина^а, О. В. Шухто^а, Д. Р. Каримов^а,
И. Н. Серов^а, М. А. Крестьянинов^б

^а Ивановский государственный химико-технологический университет, Научно-исследовательский институт
макрогетероциклических соединений, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия

^б Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: berezin@isuct.ru

Поступило в Редакцию 25 декабря 2019 г.

После доработки 25 декабря 2019 г.

Принято к печати 31 декабря 2019 г.

Изучены электронные спектры поглощения катионных форм порфириноидов в ацетонитриле и в бензоле с добавлением уксусной или трифторуксусной кислот, рассчитаны величины констант кислотно-основного взаимодействия. Ряды изменения основности исследованных соединений, полученные из спектрофотометрических, квантово-химических (DFT, B3LYP, CC-pVDZ с привлечением NBO-анализа) и термодинамических данных, согласуются между собой.

Ключевые слова: порфириноиды, кислотно-основное взаимодействие, основные центры, NBO-анализ

DOI: 10.31857/S00444460X20060078

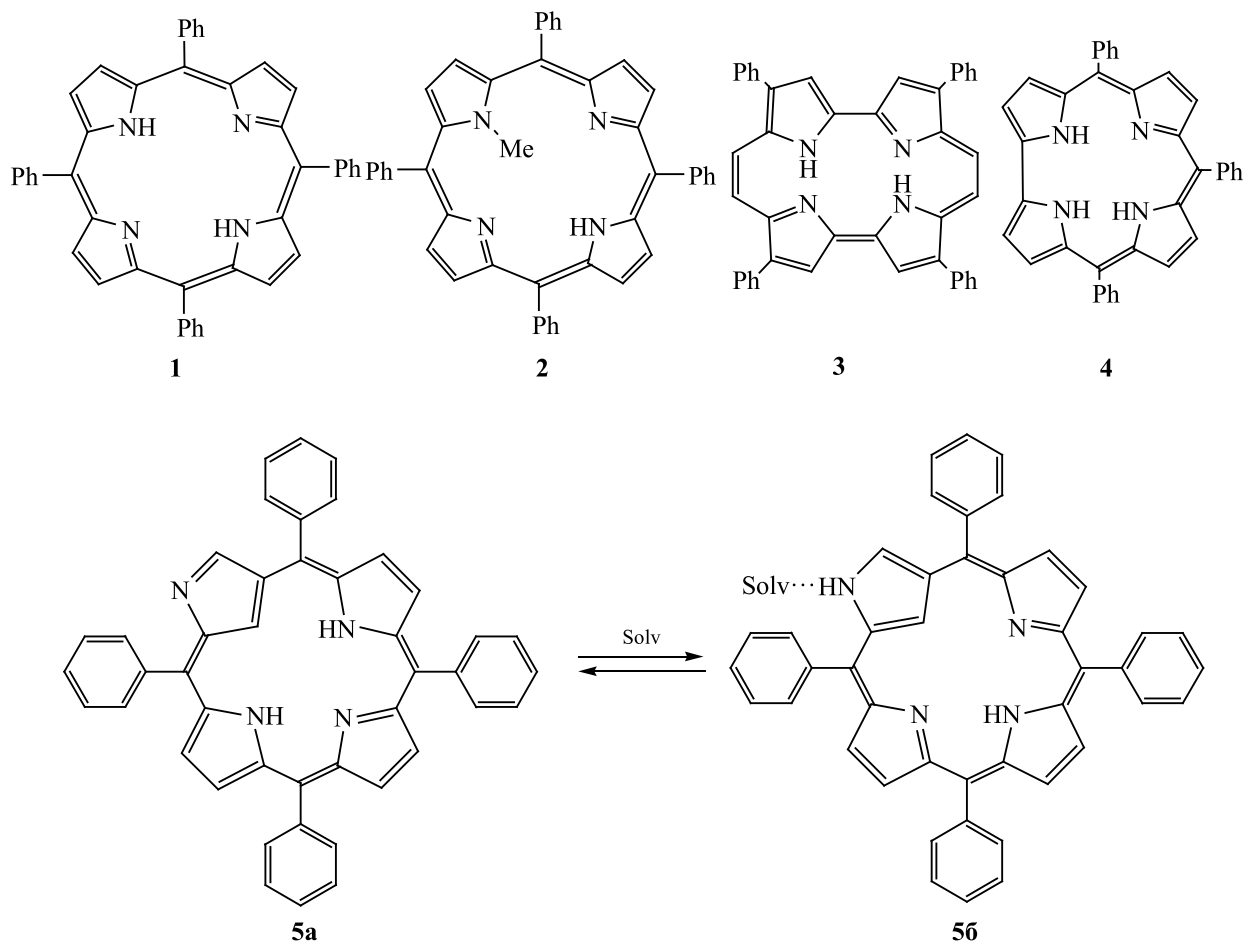
Изучение кислотно-основных форм ароматических макрогетероциклов – порфиринов (H_2P) и их аналогов, порфириноидов (H_nPn), – позволяет не только решить ряд фундаментальных задач, например установить взаимосвязь между строением макроцикла и его базовыми физико-химическими характеристиками или продвинуться в понимании механизма реакции металлокомплексобразования H_2P [1–11], но и реализовать ряд возможностей практического применения этих соединений. Двукратно протонированные формы порфиринов и их аналогов – хорошие модели для изучения свойств неплоских ароматических макрогетероциклов [1, 2, 11–15], а также перспективны в качестве высокочувствительных молекулярных сенсоров на анионы [2, 16, 17]. Они участвуют в целом ряде pH-зависимых процессов, включая протекающие *in vivo* при фотодинамической инактивации опухолей и патогенных микроорганизмов [18–21].

При исследовании основности аналогов порфиринов уделяется внимание вопросам химической [1–4, 6–9] или электрохимической [5] генерации ка-

тионных форм королю, изомерных и N-замещенных порфириноидов, а также изучению их свойств методами электронной спектроскопии поглощения и испускания, спектроскопии ЯМР ^1H , спектроскопии рентгеноструктурного, квантово-химического и термического анализа [1–9, 12–15, 22–28]. Анализ данных проводился с учетом специфических таутомерных процессов в молекулах порфириноидов [2, 4–7, 9, 14, 23, 24]. При этом кислотно-основные взаимодействия обычно обсуждаются в рамках отдельного класса H_nPn или же в сравнении с порфиринами.

Нами изучено влияние структуры макроциклического контура молекул различных классов, полярности и основности растворителя, а также силы кислоты на основность ряда порфириноидов: мезо-тетрафенилпорфирина **1** ($H_2\{ms-Ph\}_4P$) как реперного соединения, его N-замещенного аналога **2** ($H[N-Me]\{ms-Ph\}_4P$), а также инвертированного ($H_2[2-N,21-CH]\{ms-Ph\}_4P$, **5a**) и $H[2-NH,21-CH]\cdot\{ms-Ph\}_4P$, **5b**) аналогов, β -фенилзамещенного порфицена **3** ($H_2\{\beta-Ph\}_4Por$) и мезо-трифенилкор-

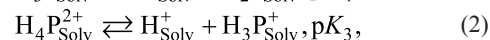
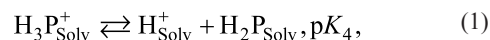
Схема 1.



рола 4 ($H_3\{ms-Ph\}_3Cor$) (схема 1). Протонирование соединений H_nPn изучали в неполярной (бензол) и полярной (ацетонитрил) апротонных средах в присутствии уксусной и трифторуксусной (TFA) кислот. Для подтверждения основности порфириноидов и вероятности образования ими конкретных катионных форм были проведены квантово-химические расчеты ожидаемых структур $H_2P \cdot nHX$ методом DFT с применением NBO-анализа [23, 24, 29–33].

Отличительная особенность большинства порфириноидов 2–5 [2–4, 9, 15, 25] – асимметричность (поляризованность) их молекул, включая асимметрию расположения центров основности. Соединения 1–3 имеют внутри координационной полости молекулы два основных sp^2 -атома азота ($=N-$), подвергающихся протонированию с образованием моно- (1) и дикатионов (2) в среде сильных кислот (рис. 1) [1, 3, 8]. В случае соединения 1 спектрально фиксируемый симметричный дикатион с характерным электронным спектром поглощения начинает

образовываться уже в ледяной уксусной кислоте, а полностью титрование заканчивается в присутствии следов сильных кислот (табл. 1) [1].



ЭСП изомера мезо-тетрафенилпорфирина порфицена 3, напротив, в АсОН не изменяется, а спектрально фиксируемый дикатион образуется только в сильноокислых средах (H_2SO_4 или TFA) (рис. 1), либо в системах $CHCl_3$ –TFA или MeCN–TFA с высокой концентрацией кислоты (0.1–0.5 и 0.2–0.6 моль/л соответственно) (рис. 2). Результаты спектрофотометрического титрования соединения 3 показывают, что тангенс угла наклона индикаторной зависимости $lgInd = f(c_{TFA})$, как и у соединения 1, близок к двум, что подтверждает образование дикатиона [8]. В случае соединения 2 дикатион образуется уже при добавлении в MeCN 0.02 моля TFA (табл. 1). Исходя из полученных в ходе спек-

Таблица 1. Параметры кислотно-основного взаимодействия соединений **1–5** в системах органический растворитель–кислота НХ при 298 К^а

Система	Параметр	1	2	3	4	5
MeCN–AcOH	Δ^b	–	0–0.31	–	0–2.60	0–0.46/0.46–9.00
	n_{HX}	–	2	–	2	3/2
	λ	–	530	–	680	800/811
	$pK_{3,4} [pK_3]/(pK_4)$	–	(0.85)	–	(0.3)	(0.99)/[–0.51]
MeCN–TFA	Δ	0–18×10 ^{–4}	0–0.02	0.2–0.6	0–3.36×10 ^{–4} /4–13.5	0–3.3×10 ^{–5} /3.3×10 ^{–5} – 2.1×10 ^{–3}
	n_{HX}	2	2	2	1/2.8	5.2/1.5
	λ	440	675	653	680/607	798/828
	$pK_{3,4} [pK_3]/(pK_4)$	1.71	2.25	0.28	(4.80)/[–0.73]	(4.48)/[3.52]
C ₆ H ₆ –AcOH	Δ	–	0–1.25	–	0–17.5	0–4/4–17
	n_{HX}	–	1.6	–	1.6	1.4/3.5
	λ	–	572	–	671	790/813
	$pK_{3,4} [pK_3]/(pK_4)$	–	0.45	–	(1.02)	(0.01)/[–0.94]
C ₆ H ₆ –TFA	Δ	0–2×10 ^{–4}	0–0.05	0.1–0.5	0–6.0	0–4.7×10 ^{–5} /4.7×10 ^{–5} – 5.12×10 ^{–3}
CHCl ₃ –TFA ^в	n_{HX}	2	1	20	5	1/1
	λ	652	675	626	610	790/838
	$pK_{3,4} [pK_3]/(pK_4)$	1.98	[3.55]	–	[0.06]	(4.65)/[2.39]

^а Погрешность в определении констант составляет не более 10%, λ – аналитическая длина волны, нм; n – число молекул кислоты, взаимодействующих с макроциклом.

^б Δ – интервал концентраций кислоты, моль/л.

^в Система использовалась только в случае соединения **3** [8].

трофотометрического титрования данных, можно сделать вывод о более высокой основности макрогетероцикла **2** по сравнению с соединениями **1** и особенно **3**.

Молекула коррола **4** имеет в своем составе только один sp^2 -атом азота (=N–) и является однокислотным N-основанием. Обычно монакатионы корролов (H_4Co^{+}) образуются в среде кислот средней силы (AcOH) или в разбавленных растворах сильных кислот (TFA). Вторая ступень протонирования соединения **4** проходит по атому $C_{\text{мезо}}$ в существенно более концентрированных растворах сильных кислот и приводит к деароматизации π -системы макрогетероцикла. Спектрально зафиксировать образование дикатионов H_5Co^{2+} можно в 4.0–13.5 М. растворе TFA (табл. 1) в C₆H₆ или в MeCN [9].

Инвертированный порфириноид в зависимости от природы среды может существовать в виде одного из двух таутомеров **5a**, **5b** или в виде их равновесной смеси [24]. В таутомере **5b** оба sp^2 -N-атома (=N–) расположены в координационной полости макроцикла, тогда как в таутомере **5a** один из них мигрирует на периферию молекулы. По сравнению с симметрично замещенными порфиринами

(например, соединение **1**), макроцикл подвергается ступенчатому протонированию. Монакатион таутомера **5a**, который протонируется по периферическому N-атому, образуется уже в растворах 4 М. AcOH в бензоле и 0.46 М. AcOH в ацетонитриле или в присутствии 3.3×10^{–5}–4.7×10^{–5} М. TFA (табл. 1, рис. 2б) в этих же растворителях. Присоединение второго протона к внутрициклическому атому азота происходит при более высокой кислотности

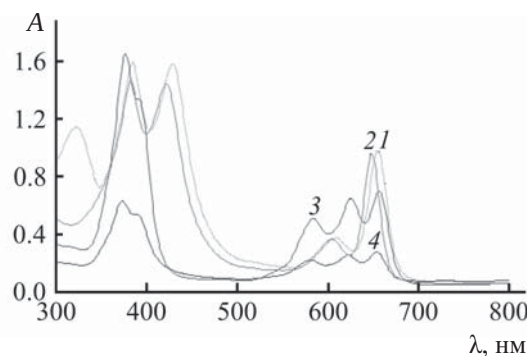


Рис. 1. ЭСП порфицена **3** и его дикатионных форм в различных растворителях при 298 К. 1 – TFA, 2 – H₂SO₄, 3 – C₆H₆, 4 – AcOH.

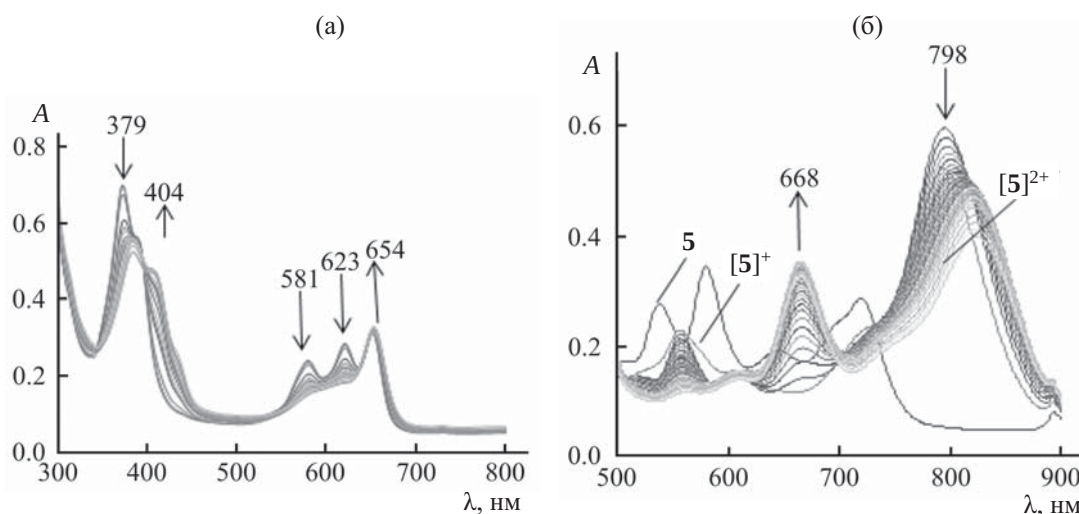


Рис. 2. Изменение ЭСП соединений **3** (а) и **5** (б) в ходе титрования в системе MeCN–TFA ($c_{\text{TFA}} = 0.2\text{--}0.6$ и $0\text{--}2.1 \times 10^{-3}$ моль/л соответственно) при 298 К.

среды и завершается лишь в 17 и 9 М. АсОН или в 5.1×10^{-3} и 2.1×10^{-3} М. TFA в C_6H_6 и в MeCN соответственно (табл. 1).

Из данных табл. 2 следует, что влияние природы растворителя (сольватохромный эффект) на изменение электронных спектров поглощения порфириноидов **1–5** минимально, если H_nPn не являются NH-активными [1, 26, 34] и не подвергаются протонированию-депротонированию. Характер изменения ЭСП при протонировании макроциклов **1–5** определяется строением молекул и взаимным расположением центров основности в них. Длинноволновая полоса Q_x в ЭСП рассматриваемых порфириноидов в ряде случаев претерпевает при N-протонировании bathochromное смещение (табл. 2), однако причины этого различны для соединений разных классов. У мезо-фенилзамещенного порфирина **1** оно вызвано возрастанием участия фенильных групп в π -сопряжении с основным хромофором при образовании седлообразно неплоского дикатиона ($\Delta\lambda = 7\text{--}12$ нм) [1, 11, 12]; при этом монокатион соединения **1** практически не образуется (спектрально не фиксируется) [2, 14]. Молекула N-замещенного аналога мезо-тетрафенилпорфина **2** сильно искажена в результате внутрициклического замещения [3, 13, 15, 25, 27] и практически не испытывает дальнейших структурных изменений в ходе протонирования, поэтому bathochromный сдвиг при ее протонировании отсутствует (табл. 2). Отсутствуют возможности для поляризации макроцикла или возникновения дополнительного π -сопряжения

и при протонировании порфицена **3**, что также приводит к слабому (до 10 нм) гипсохромному сдвигу полос в сильно кислых средах [8, 28]. Выраженное bathochromное смещение полос Q_x в молекулах коррола **4** и инвертированного аналога мезо-тетрафенилпорфина **5a** в ходе монопротонирования макроцикла (от 20 до 35 и от 55 до 75 нм соответственно) вызвано существенной поляризацией низкосимметричных соединений протоном, причем вследствие периферического расположения и доступности основного центра этот сдвиг максимален у соединения **5a**, а при образовании дикатиона достигает 100 нм (табл. 2). Присоединение второго протона к мезо-углеродному атому молекулы коррола **4** приводит к раскрытию π -системы ароматического макроцикла с гипсохромным сдвигом полосы Q_x ($\Delta\lambda = 45$ нм).

Квантово-химическая оптимизация геометрии и NBO-анализ [23, 29–33] продуктов взаимодействия макроциклов **1–5** с молекулами АсОН и TFA позволили определить основные геометрические характеристики и энергетические параметры кислотно-основного взаимодействия H_nPn и НХ (табл. 3) [23]¹. За исключением порфицена **3**, все исследованные нами порфириноиды взаимодействуют с одной или двумя молекулами кислот АсОН и TFA (рис. 3). Согласно проведенному NBO-анализу, взаимодействие макроцикла **3** с АсОН отсутствует (перенос заря-

¹ За исключением соединения **3**, расчеты выполнены ранее в работе [23].

Таблица 2. Параметры электронных спектров поглощения соединений 1–5 в органических растворителях^{а, б}

Растворитель	$\lambda_{\text{Соре}}$, нм	λ_4 , нм (lgε)	λ_3 , нм (lgε)	λ_2 , нм (lgε)	λ_1 , нм (lgε)	Δ^b
1						
C ₆ H ₆	418 (5.58)	514 (4.33)	548 (3.96)	591 (3.81)	647 (3.68)	–
CHCl ₃	418 (5.67)	514 (4.29)	549 (3.87)	590 (3.71)	646 (3.55)	–1
ДМФА	416 (5.62)	513 (4.28)	548 (3.91)	590 (3.73)	646 (3.68)	–1
MeCN	–	512	546	583	642	–5
TFA	–	–	–	582	659	12
MeCN–(18×10 ^{–4} М.) TFA ^б	–	–	–	591	649	7 ^г
C ₆ H ₆ –(2×10 ^{–4} М.) TFA ^б	–	–	–	603 (4.03)	654 (4.72)	7 ^г
2						
C ₆ H ₆	426 (5.30)	499 (3.84) 521 (4.13)	572 (4.26)	614 (3.78)	677 (3.77)	–
CHCl ₃	425(5.30)	501 (3.88) пл, 533 (4.17)	574 (4.30)	615 (3.86)	676 (3.84)	–1
ДМФА	425(5.24)	498 (3.95) пл, 532 (4.18)	564 (4.32)	614 (3.90)	676 (3.87)	–1
MeCN	427	527	567	606	671	–6
HOAc ^б	428 (5.33)	–	559 (3.95)	600 (4.19)	668 (4.36)	–9
MeCN–(5×10 ^{–4} М.) TFA ^а	428	–	560	603	663	–8 ^г
MeCN–(0.02 М.) TFA ^б	444	–	–	603	666	–5 ^г
MeCN–(0.30 М.) AcOH ^б	–	–	565	612	670	–1 ^г
C ₆ H ₆ –(6.25×10 ^{–5} М.) TFA ^а	440	–	582	624	677	0 ^г
C ₆ H ₆ –(0.05 М.) TFA ^б	445	–	–	612	675	–2 ^г
C ₆ H ₆ –(1.20 М.) AcOH ^а	–	538	580	624	667	–10 ^г
C ₆ H ₆ –(12.2 М.) AcOH ^б	–	–	–	620	674	–3 ^г
3						
C ₆ H ₆	377 (4.95)	–	586 (4.44)	627 (4.54)	658 (4.59)	–
CHCl ₃	376 (4.94)	–	584 (4.44)	626 (4.54)	657 (4.57)	–1
MeCN	379	–	581	623	654	–4
ДМФА	385 (4.93), 427 (4.93)	–	583 (4.43)	626 (4.55)	655 (4.58)	–3
AcOH	374	–	582	622	654	–4
TFA ^б	383 (4.89), 422 (4.89)	–	–	604 (4.29)	648 (4.7)	–10
MeCN–(0.6 М.) TFA ^б	383, 404	–	–	568 пл	655	–3 ^г
CHCl ₃ –(0.5 М.) TFA ^б	390, 423	–	–	604	650	–7 ^г
4						
C ₆ H ₆	420 (4.97)	565 (4.10)	580 (4.09) пл	617 (3.99)	650 (4.01)	–
CHCl ₃	415 (4.79)	575 (4.10)	–	613 (4.03)	645 (3.95)	–5
MeCN	413 (4.93)	575 (4.13)	–	617 (4.05)	651 (3.96) пл	1
ДМФА	426 (5.02), 447 (4.86)	536 (3.94)	–	593 (4.07)	641 (4.53)	–9
AcOH	422 (4.93), 452 (4.74)	545 (3.83)	–	–	681 (4.46)	31

Таблица 2. (продолжение)

Растворитель	$\lambda_{\text{Core}}, \text{нм}$	$\lambda_4, \text{нм}$ (lgε)	$\lambda_3, \text{нм}$ (lgε)	$\lambda_2, \text{нм}$ (lgε)	$\lambda_1, \text{нм}$ (lgε)	Δ^b
4						
TFA	387 (4.65), 425 (4.74), 440 (4.80), 468 (4.63) пл	—	—	—	604 (4.40)	—46
MeCN—(3.4×10 ^{−4} М.) TFA ^a	—	—	—	548	687	36 ^г
MeCN—(13.5 М.) TFA ^б	442	—	—	651 пл	606	—45 ^г
MeCN—(2.6 М.) HOAc ^a	—	—	—	546	683	32 ^г
C ₆ H ₆ —(6 М.) TFA ^б	—	—	—	—	606	56 ^г
5a и 5б^д						
C ₆ H ₆	437 (5.42)	506 (3.89)	542 (4.20)	584 (4.38)	728 (4.28)	—
CHCl ₃	437 (5.38)	505 (3.95)	541 (4.32)	584 (4.44)	729 (4.41)	1
ДМФА ^д	442 (5.35)	545 (3.96)	594 (4.08)	644 (4.24)	698 (4.34)	—30
AcOH	459 (5.28)	—	—	663 (4.16)	829 (4.29)	101
MeCN	442 (5.13)	547 (4.00)	588 (4.05)	651 (3.77)	705 пл, 728 (3.90)	0
MeCN—(0.5 М.) AcOH ^a	—	—	561	638	800	72 ^г
MeCN—(9.0 М.) AcOH ^б	—	544	586	656	811	83 ^г
MeCN—(3.3×10 ^{−5} М.) TFA ^a	—	560, 562	611	668	798	70 ^г
MeCN—(2.1×10 ^{−3} М.) TFA ^б	—	—	607	669	828	100 ^г
C ₆ H ₆ —(4.0 М.) AcOH ^a	—	553	604	662	800	72 ^г
C ₆ H ₆ —(17 М.) AcOH ^б	—	544	595	657	813	85 ^г
C ₆ H ₆ —(4.7×10 ^{−5} М.) TFA ^a	—	542	593	664	782	54 ^г
C ₆ H ₆ —(5.1×10 ^{−3} М.) TFA ^б	—	537	592	662	832	103 ^г

^a Длины волн полос поглощения в ЭСП, принадлежащих монокатионной форме порфириноида.^б Длины волн полос поглощения в ЭСП, принадлежащих дикатионной форме порфириноида.^в Δ - интервал концентраций кислоты, моль/л.^г Δλ₁ - значения сольватохромных сдвигов длинноволновых полос Q_x порфириноидов (относительно бензола, нм) и их смещений при протонировании.^д Рассчитано относительно соответствующего чистого растворителя (нм). Спектр соответствует таутомерной форме **5б**.

да $q_{\text{стаб}} = 0.006$), что согласуется с идентичностью ЭСП в этой среде спектру свободного основания (табл. 2, рис. 1). Взаимодействие соединения **3** с более сильным протонодонором TFA протекает по двум основным центрам, при этом, исходя из величин двугранных углов, макроцикл в дикатионе остается практически плоским (табл. 3), а характерные для этого цикла прочные Н-связи сохраняются, и энергия стабилизации ($E_{\text{стаб}}$) соответствующих орбиталей понижается с 205 до ~120 кДж/моль, а величина $E_{\text{стаб}}$ за счет образования дикатиона в TFA составляет всего 30–40 кДж/моль.

Квантово-химический анализ геометрии структуры и энергетики продуктов взаимодействия молекул порфириноидов с кислотами подтвердил ожидаемый характер локализации протонов в молекулах H₂Pn при последовательном образовании ими моно- и дикатионных форм. Например, как и ожидалось, образование монокатиона таутомера **5a** с участием внешнециклического атома азота энергетически более выгодно ($E_{\text{стаб}}$ на 230 кДж/моль выше по сравнению с протонированием внутрициклического атома азота) [23].

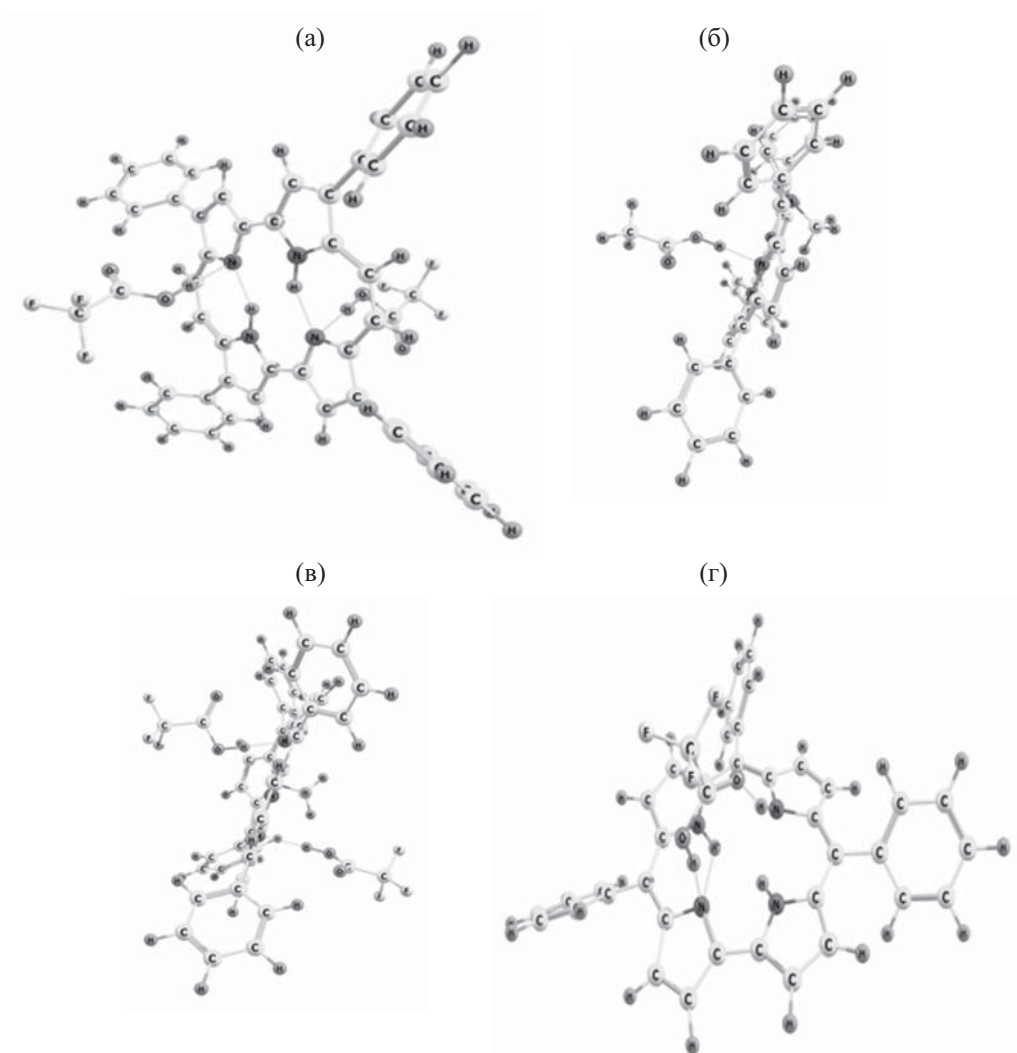


Рис. 3. Оптимизированные структуры катионных солей соединения **3** с двумя молекулами TFA (а), соединения **2** с одной молекулой AcOH (б) и двумя молекулами TFA (в), а также соединения **4** с молекулой TFA (г).

Полученные нами тангенсы углов наклона ($\text{tg}\alpha$) индикаторных зависимостей в ходе спектрофотометрического титрования порфириноидов **1–5** характеризуют число молекул кислоты $n\text{HX}$, участвующих в протонировании на рассматриваемой стадии (табл. 1). Значения $\text{tg}\alpha$ сильно зависят от природы среды и приближаются к ожидаемым (1 или 2) по мере возрастания кислотности титранта и полярности растворителя (например, при переходе к системе MeCN–TFA). Учет функции кислотности H_0 в системах с менее полярными растворителями (C_6H_6 –AcOH, CH_2Cl_2 –TFA) [9, 35] позволяет получить тангенсы угла наклона зависимости $\lg(\text{Ind}) = f(\lg H_0)$, близкие к действительным [9]. Однако в изученных нами системах растворителей низкие концентрации титрантов, либо отсутствие данных

по величинам H_0 не позволили ими воспользоваться. В соответствии с вышесказанным, наиболее оптимальна для сопоставления констант pK_4 , $pK_{3,4}$ (табл. 1), рассчитанных из спектрофотометрических данных система MeCN–TFA, в которой величины n близки к ожидаемым, а макроциклы **1–5a** можно расположить в ряд по возрастанию основности (3) (табл. 1). Ряд описывает возрастание основных свойств как моно-, так и дикатионов исследуемых порфириноидов, за исключением H_5Co^{2+} , вторая ступень протонирования которого идет не по внутрициклическим азотам, а по мезо-углеродному атому.

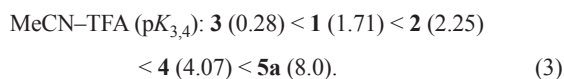
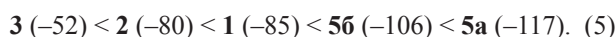
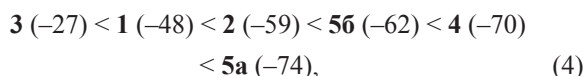


Таблица 3. Энергетические и структурные параметры трифторацетата порфицена 3

Участники кислотно-основного взаимодействия	φ, град			-E, кДж/моль	μ, Д	ΔE _{вз} , кДж/моль	BSSE	ΔE _{стаб} ^{NBO} , кДж/моль LPN→BD*H-O LPN→BD*H-N	q _{стаб} ^{NBO} , ед. з. LPN→BD*H-O LPN→BD*H-N	φ, град N→H-O N→H-N	r, Å	
	β-β	N-N	Ph								N→H-N N→N	N→H-O N→O
3	1.66–1.67	0.141	44.4–48.2	1913.86	0.011	28.12	–	–	–	–	1.67	–
3·TFA	0.60–3.15	1.441	44.5–52.4	2440.74	3.830	–27.78	16.52	205.94	0.100	153.7	2.66	–
								33.05	0.017	176.4	1.72	1.84
								127.36	0.047	151.8	1.68	2.84
								158.78	0.081	153.8	2.68	
3·2TFA	0.73–3.98	0.373	44.6–52.6	2967.58	0.992	–52.47	30.06	32.34	0.017	175.4	1.73	1.84
								39.87	0.021	177.5	1.74	1.82
								122.4	0.059	151.7	2.70	2.84
								119.0	0.058	151.5	2.70	2.82

Согласно квантово-химическим данным, полученным для продуктов взаимодействия макроциклов с молекулами кислот ($E_{вз}$, кДж/моль, табл. 3) [23], устойчивость моно- и дикатионов соединений **1–5** в TFA возрастает в рядах (4) и (5) соответственно, что практически полностью согласуется с данными, полученными в ходе спектрофотометрических измерений.



Таким образом, наименее основной среди исследованных макроциклов порфицен **3** не подвергается протонированию даже в ледяной уксусной кислоте, а образование его дикатиона наблюдается только в сильно протонодонорных средах (TFA) (табл. 1, рис. 1, 2а, 3а). Отсутствие взаимодействия соединения **3** с AcOH подтверждается данными NBO-анализа и обусловлено высокой прочностью внутримолекулярных Н-связей в молекуле порфицена [8] (табл. 3). Внутрициклическое N-замещение молекулы H₂P **1** приводит к увеличению основности неплоского макроцикла **2** и дифференцированию силы этих макроциклов как двухкислотных оснований. Соединение **5a** в кислых средах подвергается ступенчатому протонированию (рис. 2б), при этом первая стадия протекает по

внешнециклическому атому азота. Коррол **4** также может образовывать дикатион в кислых средах. Первая ступень протонирования протекает по N-основному центру в присутствии небольших добавок кислот, в то время как дикатион образуется только в средах с высокой кислотностью (4.0–13.5 М. TFA) с участием одного из C_{мезо}-атомов и разрушением ароматической π-системы макроцикла [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования **1–5** получены, очищены и спектрально идентифицированы в соответствии с известными методиками [34, 36–39]. Трифторуксусную кислоту марки ХЧ (Acros) перегоняли с использованием дефлегматора. Уксусную кислоту ХЧ (Химреактив) очищали согласно рекомендациям [40]. Бензол осушали кипячением над фосфорным ангидридом и перегоняли; MeCN марки «Aldrich» хроматографической чистоты и хлороформ CHCl₃ марки ХЧ использовали без дополнительной очистки. ДМФА марки Ч предварительно сушили над молекулярными ситами и перегоняли в вакууме. Количество воды в растворителях, оцененное титрованием по Фишеру, составляло менее 0.1%.

Исследование кислотно-основных свойств порфириноидов **1–5** проводили методом спектрофото-

метрического титрования. Электронные спектры поглощения исследуемых соединений регистрировали в среде различных растворителей с использованием спектрофотометров Shimadzu U 2000 и Drawell G9 в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см. Результаты, полученные в ходе эксперимента, а также расчетные данные представлены в табл. 1, 2.

Молярные коэффициенты погашения (ϵ) в максимумах полос ЭСП рассчитывали в соответствии с законом Ламберта–Бугера–Бера (6).

$$\lg \epsilon = \lg \left(\frac{A}{lc} \right). \quad (6)$$

Здесь A – оптическая плотность на выбранной длине волны, l – длина светопоглощающего слоя (см), c – молярная концентрация (моль/л).

Логарифм констант диссоциации протонированных форм (pK_3 , pK_4 , $pK_{3,4}$) рассчитывали графическим методом, используя зависимость $\lg \text{Ind} = f(c_{\text{HX}})$, где $\text{HX} = \text{AcOH}$, TFA) и уравнение (7).

$$\lg \text{Ind} = \lg K + n \lg [\text{HX}], \quad (7)$$

где $\lg \text{Ind}$ – логарифм отношения концентраций спектрально фиксируемых форм соединения, выраженный соотношением (8).

$$\lg \text{Ind} = \lg \frac{A_i - A_0}{A_\infty - A_i}. \quad (8)$$

Здесь $\lg [\text{HX}]$ – логарифм концентрации кислоты, A_0 , A_i и A_∞ – начальное, текущее и конечное значение оптической плотности, K_i – константа кислотно-основного взаимодействия.

Оптимизацию геометрических параметров макроцикла **3** и продуктов его взаимодействия с одной или двумя молекулами трифторуксусной кислоты выполняли с использованием пакета программ Gaussian 09 [29], метода функционала плотности, гибридного функционала B3LYP [30] и базисного набора CC-pVDZ [31]. В рамках NBO-анализа [32, 33] рассчитаны энергии взаимодействия кислотно-основных центров ($E_{\text{вз}}$), а также энергии стабилизации орбиталей ($E_{\text{стаб}}$), величины перенесенного заряда ($q_{\text{стаб}}$), геометрия параметров реакционных центров катионных солей порфириноида **3**. Расчетные данные представлены в табл. 3, а для макроциклов **1**, **2**, **4** и **5** – опубликованы ранее [23].

Работа выполнена с привлечением оборудования Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Успехи химии порфиринов / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб: СПбГУ, 2001. Т. 3. 360 с.
2. Крук Н.Н. Структура и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск: БГТУ, 2019. 223 с.
3. Березин Д.Б. N-Замещенные порфириноиды: строение, спектроскопия, реакционная способность. Saarbrücken: Lambert Academic Publishing, 2012. 64 с.
4. Toganoh M., Furuta H. In: Handbook of porphyrin science / Ed. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard R. New York: Academic Press, 2010. Vol. 10. p. 295. doi 10.1142/9789814280228_0010
5. Xue S., Ou Zh., Ye L., Lu G., Fang Yu., Jiang X., Kadish K.M. // Chem. Eur. J. 2014. Vol. 21. N 6. P. 2651. doi 10.1002/chem.201405570
6. Sakashita R., Ishida M., Furuta H. // J. Phys. Chem. (A). 2015. Vol. 119. N 6. P. 1013. doi 10.1021/jp512229k
7. Ivanova Yu.B., Savva V.A., Mamardashvili N.Z., Starukhin A.S., Ngo Th.H., Dehaen W., Maes W., Kruk M.M. // J. Phys. Chem. (A). 2012. Vol. 116. N 44. P. 10683. doi 10.1021/jp305325e
8. Березин Д.Б., Таланова А.Е., Шухто О.В., Петрова Д.В., Гусейнов С.С., Крестьянинов М.А., Семейкин А.С. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 8. С. 1319; Berezin D.B., Talanova A.E., Shukhto O.V., Petrova D.V., Guseynov S.S., Kresn'yaninov M.A., Semeykin A.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 8. P. 1319. doi 10.1134/S1070363215080150
9. Березин Д.Б., Каримов Д.Р., Кустов А.В. Корролы и их производные: синтез, свойства, перспективы практического применения. М.: Ленанд, 2018. 304 с.
10. Березин Д.Б., Толдина О.В. // ЖНХ. 2002. Т. 47. № 12. С. 2075; Berezin D.B., Toldina O.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. Vol. 47. N 12. P. 2075.
11. Rosa A., Ricciardi G., Baerends E.J., Romeo A., Scolaro L.M. // J. Phys. Chem. (A). 2003. Vol. 107. N 51. P. 11468. doi 10.1021/jp030999n
12. Senge M.O. In: The porphyrin handbook / Ed. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard R. New York: Academic Press, 2000. Vol. 1. P. 239.
13. Sazanovich I.V., Panarin A.Y., Bolotin V.L., Chirvony V.S., Berezin D.B., Semeykin A.S., Van Hoek A. // J. Porph. Phthaloc. 2005. Vol. 9. N 1. P. 59. doi 10.1142/S1088424605000113

14. Kruk M.M., Starukhin A.S., Maes W. // *Macrocyclic heterocycles*. 2011. Vol. 4. N 2. P. 69. doi 10.6060/mhc2011.2.01
15. Roucan M., Flanagan K.J., O'Brien J., Senge M.O. // *Eur. J. Org. Chem.* 2018. Vol. 2018. N 46. P. 6432. doi 10.1002/ejoc.201800960
16. Kruk M.M., Starukhin A.S., Mamardashvili N.Zh., Mamardashvili G.M., Ivanova Yu.B., Maltseva O.V. // *J. Porph. Phthal.* 2009. Vol. 13. N 11. P. 1148. doi 10.1142/S1088424609001492
17. Сесслер Дж.Л., Гейл Ф.А., Вон-Сеоб Х. *Химия анионных рецепторов*. М.: Красанд, 2011. 456 с.; Sessler J.L., Gale Ph.A., Cho W.-S. *Anion Receptor Chemistry*. Cambridge: Royal Soc. Chem. 2006. doi 10.1039/9781847552471-00259
18. Kustov A.V., Belykh D.V., Smirnova N.L., Venediktov E.A., Kudayarova T.V., Kruchin S.O., Berezin D.B. // *Dyes Pigments*. 2018. Vol. 149. P. 553. doi 10.1016/j.dyepig.2017.09.073
19. Yakavets I., Millard M., Zorin V., Lassalle H.-P., Bezdetnaya L. // *J. Controlled Release*. 2019. Vol. 304. P. 268. doi 10.1016/j.jconrel.2019.05.035
20. Кустов А.В., Березин М.Б. // *J. Chem. Eng. Data*. 2013. Vol. 58. N 9. P. 2502. doi 10.1021/je400388j
21. Kustov A.V., Kustova T.V., Belykh D.V., Khudyaeva I.S., Berezin D.B. // *Dyes Pigments*. 2020. Vol. 173. 107948. doi 10.1016/j.dyepig.2019.107948
22. Березин Д.Б., Семейкин А.С., Андрианов В.Г., Березин М.Б. // *ЖОХ*. 2000. Т. 70. Вып. 9. С. 1541; Berezin D.B., Semeikin A.S., Andrianov V.G., Berezin M.B. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2000. Т. 70. N 9. P. 1453.
23. Лихонина А.Е., Крестьянинов М.А., Моршнев Ф.К., Критский Е.Л., Кудаярова Т.В., Березин Д.Б. // *ЖФХ*. 2020. Т. 94. № 1. С. 110; Likhonina A.E., Krestyaninov M.A., Morshnev F.K., Kritsky E.L., Kudayarova T.V., Berezin D.B. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2020. Vol. 94. N 1. P. 98. doi 10.1134/S0044453720010185
24. Березин Д.Б., Таланова А.Е., Крестьянинов М.А., Серов И.Н., Семейкин А.С. // *ЖФХ*. 2016. Т. 90. № 10. С. 1465; Berezin D.B., Talanova A.E., Krestyaninov M.A., Serov I.N., Semeikin A.S. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2016. Vol. 90. N 10. P. 1948. doi 10.7868/S0044453716100058
25. Lavalley D.K. *The chemistry and biochemistry of N-substituted porphyrins*. New York: VCH Publ., 1987. 313 p.
26. Berezin D.B., Karimov D.R. // *Macrocyclic heterocycles*. 2009. Vol. 2. N 1. P. 42.
27. Stolzenberg A.M., Simerly S.W., Steffey B.D., Scott H.G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119. N 49. P. 11843. doi 10.1021/ja972210q
28. Fowler C.J., Sessler J.L., Lynch V.M., Waluk J., Gebauer A., Lex J., Heger A., Zuniga-y-Rivero F., Vogel E. // *J. Chem. Eur.* 2002. Vol. 8. N 15. P. 3485. doi 10.1134/S1070363215080150
29. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J., Gaussian 09, Revision D. 01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
30. Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A. // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 54. P. 724. doi 10.1063/1.1674902
31. Weinhold F. // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 1997. Vol. 398–399. P. 181. doi 10.1016/S0166-1280(96)04936-6
32. Glendening E.D., Reed A.E., Weinhold F. *NBO 3.0 Program manual*. University of Wisconsin, Madison, 1998.
33. Alabugin I.V., Manoharan M., Peabody S. Weinhold F. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. N 19. P. 5973. doi 10.1021/ja034656e
34. Березин Д.Б., Андрианов В.Г., Семейкин А.С. // *Оптика и спектроскопия*. 1996. Т. 80. № 4. С. 618.
35. Suslova E.E., Ovchenkova E.N., Lomova T.N. // *Tetrahedron Lett.* 2014. Vol. 55. P. 4325. doi 10.1016/j.tetlet.2014.06.021.
36. Latos-Grażyński L. // *Inorg. Chem.* 1985. Vol. 24. N 11. P. 1681. doi 10.1021/ic00205a018
37. Koszarna B., Gryko D.T. // *J. Org. Chem.* 2006. Vol. 71. N 10. P. 3707. doi 10.1021/jo060007k
38. Geier III G.R., Lindsey J.S. // *Org. Lett.* 1999. Vol. 1. N 9. P. 1455. doi 10.1021/ol9910114
39. Nonell S., Bou N., Borrell J.I., Teixido J., Villanueva A., Juarranz A., Canete M. // *Tetrahedron Lett.* 1995. Vol. 36. N 19. P. 3405. doi 10.1016/0040-4039(95)00493-V
40. Бургер К. *Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах*. М.: Мир, 1984. 256 с.; Burger K. *Solvation, ionic and complex formation reactions in non-aqueous solvents*. Amsterdam: Elsevier, 1983.

Spectral and Quantum-Chemical Study of Basicity of Phenyl-Substituted Porphyrinoids

D. B. Berezin^{a,*}, A. E. Likhonina^a, O. V. Shukhto^a, D. R. Karimov^a,
I. N. Serov^a, and M. A. Krest'yaninov^b

^a *Ivanovo State University of Chemical Technology, Research Institute of Macroheterocyclic Compounds, Ivanovo, 153000 Russia*

^b *G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia*
**e-mail: berezin@isuct.ru*

Received December 25, 2019; revised December 25, 2019; accepted December 31, 2019

The electronic absorption spectra of cationic forms of porphyrinoids in acetonitrile and in benzene with the addition of acetic or trifluoroacetic acids were studied, and the values of the acid-base interaction constants were calculated. The series of changes in the basicity of the studied compounds obtained from spectrophotometric, quantum chemical (DFT, B3LYP, CC-pVDZ using NBO analysis) and thermodynamic data are consistent with each other.

Keywords: porphyrinoids, acid-base interaction, basic centers, NBO analysis