

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ЖИДКОФАЗНЫХ СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРААРИЛДИТИАПОРФИРИНОВ

© 2022 г. Ю. Б. Иванова<sup>а,\*</sup>, С. Г. Пуховская<sup>б</sup>, А. Н. Киселев<sup>а</sup>, С. А. Сырбу<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук,  
ул. Академическая 1, Иваново, 153045 Россия

<sup>б</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153460 Россия  
\*e-mail: jjiv@yandex.ru

Поступило в Редакцию 8 октября 2021 г.

После доработки 22 ноября 2021 г.

Принято к печати 25 ноября 2021 г.

Спектрофотометрическим методом исследованы основные свойства 5,10,15,20-тетраарил-21-тиа- и 5,10,15,20-тетраарил-21,23-дитиапорфиринов в ацетонитриле. Проведена оптимизация геометрических параметров молекул тиопорфиринов в приближении DFT (гибридный функционал B3LYP/6-311 G) и исследована взаимосвязь их геометрического строения с основными и спектральными свойствами. Впервые обнаружена способность дипротонированных форм тиопорфиринов координировать перхлорат- и трифторацетат-ионы в нейтральных растворителях, которая может быть использована при создании жидкофазных сенсорных материалов.

**Ключевые слова:** порфирин, гетеропорфирин, кислотно-основные свойства

**DOI:** 10.31857/S0044460X22020123

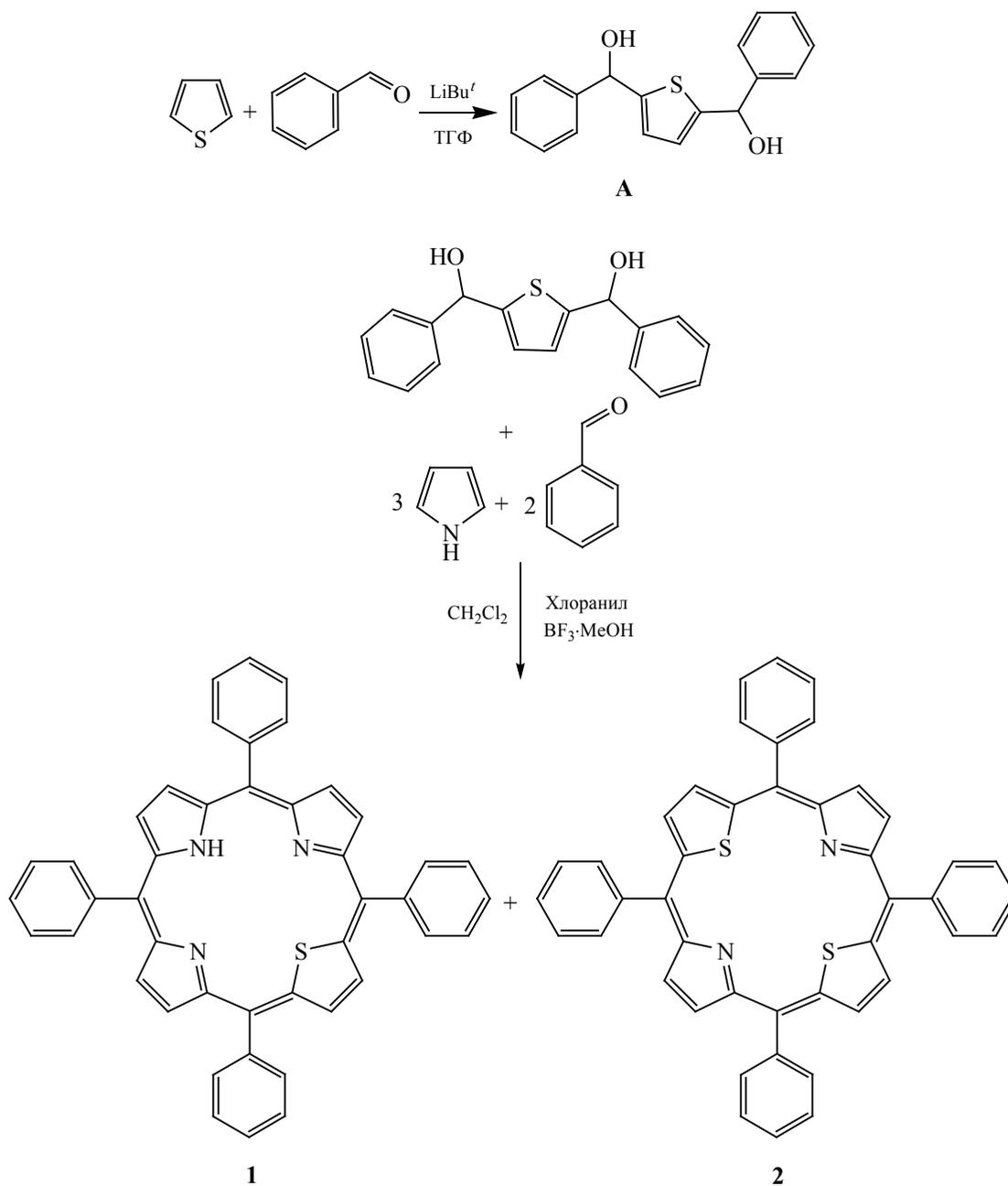
Создание новых материалов для решения конкретных научно-практических задач – одна из основных тенденций развития современной химии. Макрогетероциклические соединения зарекомендовали себя как прекрасные строительные блоки для материалов нового поколения. Благодаря внутрициклическим координационным центрам они способны образовывать как стабильные комплексы практически со всеми металлами, обладающие уникальными физико-химическими свойствами, так и устойчивые ионизированные формы.

Одно из наиболее перспективных направлений – это создание материалов, обладающих чувствительностью по отношению к газам, ионам или малым неорганическим молекулам. Тетрапиррольные соединения могут использоваться в качестве преобразователей первичного аналитического сигнала в оптический отклик сенсора. Они обладают

достаточно интенсивной флуоресценцией, а также другими хорошо регистрируемыми оптическими свойствами. Порфирины и их производные востребованы для создания новых сенсорных соединений в биомедицине [1–7] и катализе [8–10], а также новых материалов [11–15].

Функционализированные порфирины получают путем введения необходимых заместителей в реакционный центр. При замене одного или двух пиррольных атомов азота на атомы C, S, Se, Te, P и Si существенно изменяются физико-химические свойства образующихся гетеропорфиринов по сравнению с обычными порфиринами [16–18]. Модификация порфиринового ядра способствует усилению взаимодействия субстрата с рецепторной платформой сенсора [19–27], по данным исследования структурных, спектральных и электрохимических свойств гетеропорфиринов [19, 20,

Схема 1.



28–32]. Для создания химических сенсоров наиболее существенны кислотно-основные свойства исходных соединений [33].

Методом спектрофотометрического титрования нами исследованы основные свойства 5,10,15,20-тетрафенил-21-тиапорфирина (HPS) **2** и 5,10,15,20-тетрафенил-21,23-дитиапорфирина (PS<sub>2</sub>) **3** в ацетонитриле при 298 К, проведен

сравнительный анализ их свойств со свойствами 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина ( $\text{H}_2\text{TPP}$ ) **1**, проанализирована способность дипротонированных форм гетеропорфиринов координировать перхлорат-ионы в ацетонитриле и хлороформе.

Синтез 21-тиа- и 21,23-дитиапорфиринов включал предварительный этап получения диола **A** по методике, описанной в работах [34–36]. Диол **A**

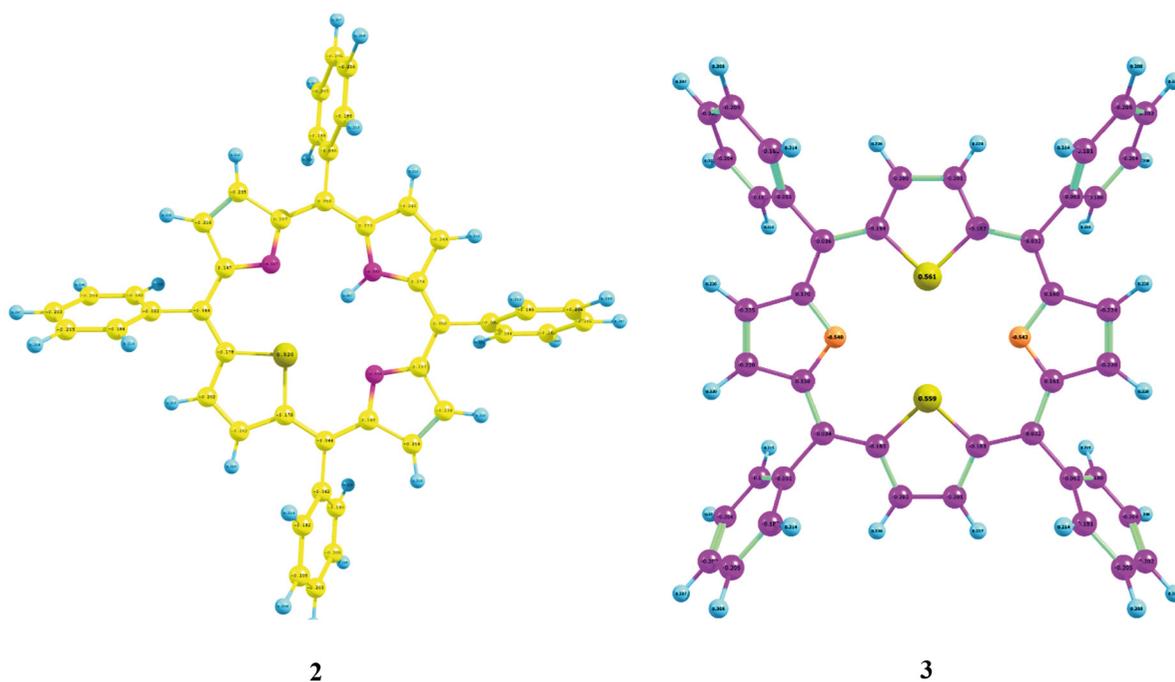


Рис. 1. Структуры порфиринов **2**, **3** по данным расчетов методом B3LYP/6-311G.

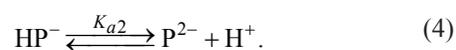
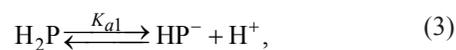
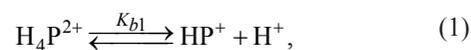
конденсировали с бензальдегидом и пирролом (в мольном соотношении 1:2:3) в условиях образования порфирина [37] и получили 21-тиапорфирин **2** с выходом 15.7% (схема 1). В качестве побочного продукта был выделен 21,23-дитиапорфирин **3** с выходом 3.2%.

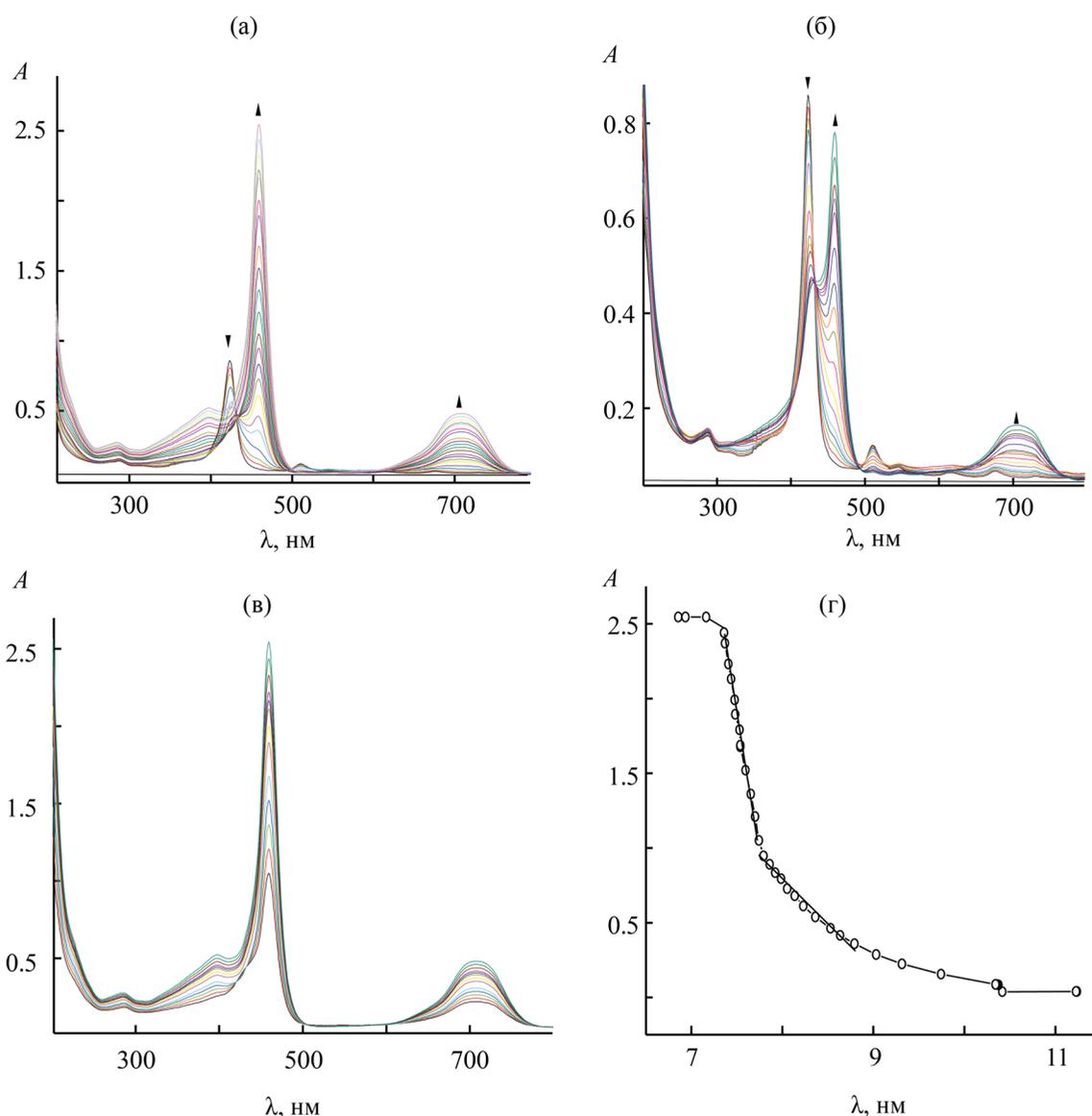
По данным PCA [38] и результатам квантово-химических расчетов [39], молекула  $H_2TRP$  **1** имеет близкое к плоскостному строение с небольшим рифлением порфиринового макроцикла. По данным расчетов, *мезо*-фенильные группы, проявляя слабые электроакцепторные свойства, оттягивают электронную плотность из макрокольца. Замещение на фенильные группы уменьшает электронную плотность на *мезо*-атомах углерода порфина на  $\sim 0.03 e^-$ , а эффективный заряд на атомах азота практически не изменяется.

Квантово-химические расчеты структурных параметров порфиринов **2** и **3** выполнены с использованием пакета программ Gaussian 09 [42] в приближении DFT [гибридный функционал B3LYP/6-311+g(d,p)]. Используемый набор базисных функций 6-311+g(d,p) заимствован из библиотеки EMSL [41, 42]. Структуры порфиринов **2**, **3** и заряды на атомах показаны на рис. 1. На

центральных атомах серы находится значительный положительный заряд; происходит некоторое искажение плоского строения макроциклического фрагмента из-за большего ионного радиуса атомов серы по сравнению с атомом азота.

Порфирины ( $H_2P$ ) в органических растворителях проявляют амфотерные свойства и в присутствии кислот и оснований могут протонироваться и депротонироваться по внутрициклическим атомам азота. В первом приближении (без участия растворителя и без стабилизации образующихся частиц противоионами) кислотно-основное взаимодействие порфиринов может быть описано уравнениями (1)–(4) [43].



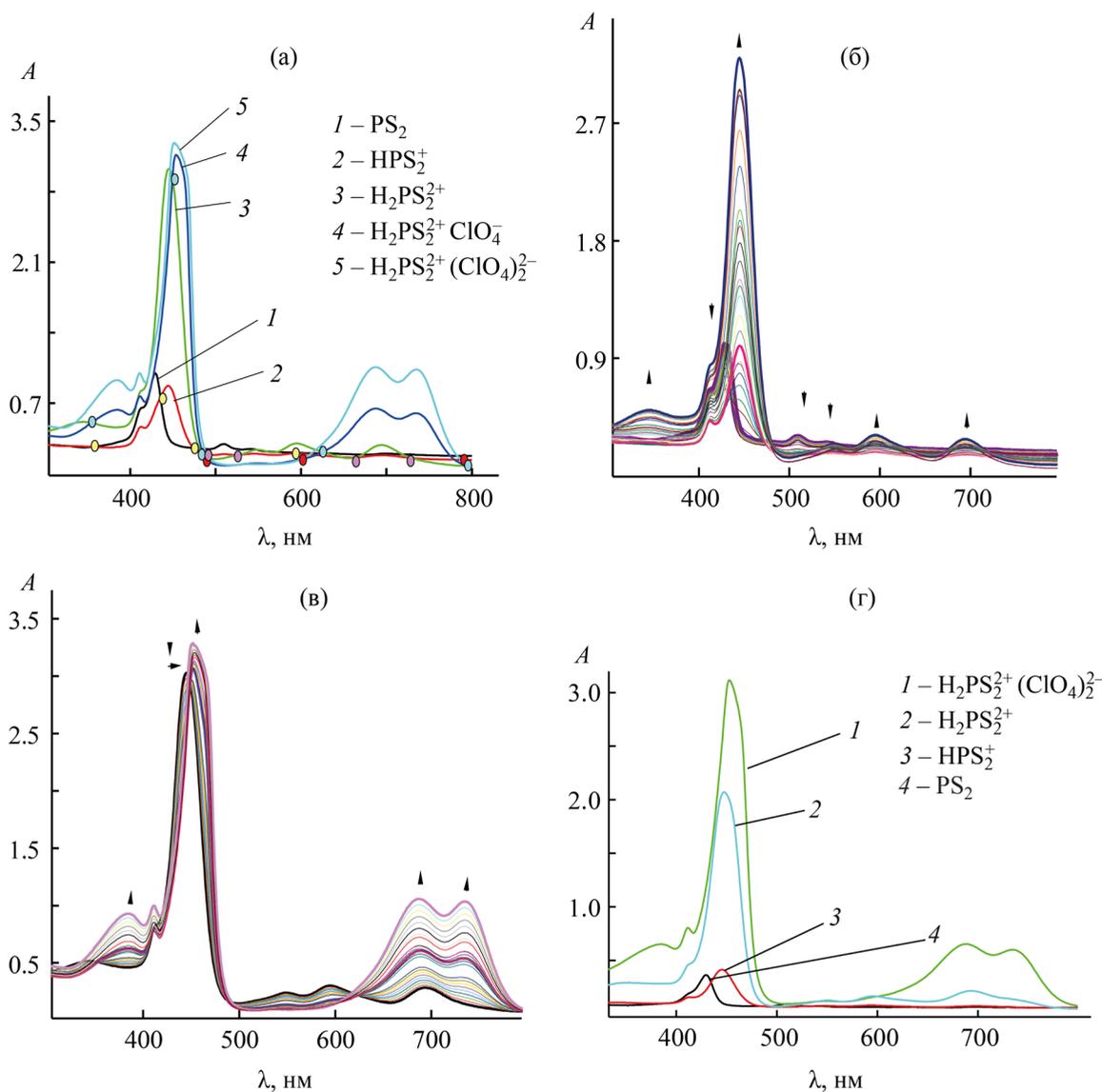


**Рис. 2.** Изменения электронных спектров поглощения соединения **2** ( $c_{\text{порф}} 2.33 \times 10^{-6}$  моль/л) в системе  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{HClO}_4$  ( $0-3.01 \times 10^{-4}$  моль/л): (а) обе ступени; (б) 1-я ступень,  $\text{HClO}_4$  ( $0-1.40 \times 10^{-4}$  моль/л); (в) – 2-я ступень,  $\text{HClO}_4$  ( $1.40 \times 10^{-4}-3.01 \times 10^{-4}$  моль/л); (г) зависимость оптической плотности  $A$  соединения **2** от концентрации кислоты в титранте  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{HClO}_4$  ( $0-3.01 \times 10^{-4}$  моль/л) при  $\lambda 460$  нм.

Здесь  $\text{H}_2\text{P}$ ,  $\text{HP}^-$ ,  $\text{P}^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{P}^+$ ,  $\text{H}_4\text{P}^{2+}$  – молекулярная, депротонированные и протонированные формы порфирина.

Соединения **2** и **3** исследовали спектрофотометрическим методом в бинарном растворителе  $\text{HClO}_4-\text{CH}_3\text{CN}$  при 298 К. Спектрофотометрический анализ реакционной способности полученных гетерозамещенных порфиринов **2** и **3** в

сравнении с соединением **1** в ацетонитрильных растворах показал, что соединения **2** и **3** обладают очень слабыми кислотными свойствами. В соединениях **1–3** реализуется диссоциация протонированных форм (1), (2), что позволяет исследовать и сравнить их основные свойства. Известно, что при протонировании изменяется симметрия молекулы [44].



**Рис. 3.** Изменения электронных спектров поглощения соединения **3** ( $c_{\text{порф}} 4.98 \times 10^{-6}$  моль/л) в системе  $\text{CH}_3\text{CN}-\text{HClO}_4$  ( $0-4.08 \times 10^{-3}$  моль/л): (а) 1–4-я ступени; (б) 1-я и 2-я ступени,  $\text{HClO}_4$  ( $0-1.77 \times 10^{-4}$  моль/л); (в) 3-я и 4-я ступени ( $1.77 \times 10^{-4}-4.08 \times 10^{-3}$  моль/л); (г) изменение ЭСП соединения **3** при добавлении раствора хлорной кислоты (образуются формы  $\text{HPS}_2^+$ ,  $\text{H}_2\text{PS}_2^{2+}$ ) и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4$  (0.01 моль/л) к дипротонированной форме  $\text{H}_2\text{PS}_2^{2+}$  (образуется форма  $\text{H}_2\text{PS}_2^{2+}(\text{ClO}_4)_2^{2-}$ ) в ацетонитриле при 298 К.

Основные контуры сопряжения молекул  $\text{H}_2\text{P}$ ,  $\text{H}_3\text{P}^+$  и  $\text{H}_4\text{P}^{2+}$  образуют ароматические системы, включающие  $\pi$ -электроны и различающиеся размером, зарядом и симметрией [45, 46]. Все кислотно-основные формы порфиринов интенсивно окрашены и имеют характерные различия в электронных спектрах поглощения (ЭСП).

На рис. 2, 3 приведены электронные спектры поглощения соединений **2** и **3** в ацетонитриле при

титровании 0.01 М. растворами  $\text{HClO}_4$  в ацетонитриле. В этих условиях хлорная кислота полностью диссоциирована и протонирование осуществляется за счет сольватированного протона [47]. С увеличением концентрации  $\text{HClO}_4$  в системе  $\text{HPS}-\text{HClO}_4-\text{CH}_3\text{CN}$  в электронных спектрах поглощения соединения **2** наблюдается образование двух семейств изобестических точек, что обусловлено двумя индивидуальными равновесиями между

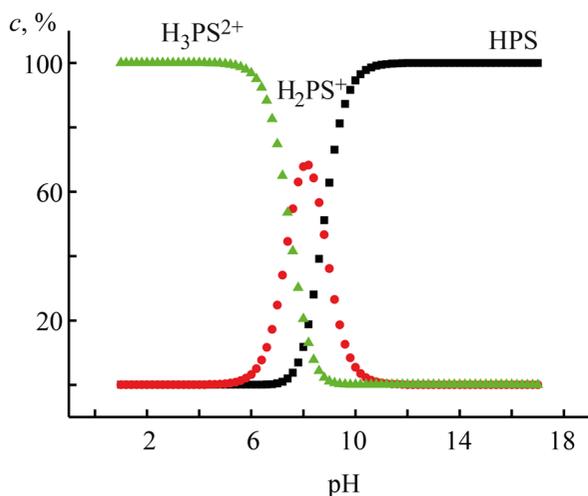


Рис. 4. Распределение концентраций молекулярных, моно- и дипротонированных форм соединения **2** в ходе титрования раствором  $\text{HClO}_4$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

парами светопоглощающих центров:  $\text{HSP}/\text{H}_2\text{SP}^+$  и  $\text{H}_2\text{SP}^+/\text{H}_3\text{SP}^{2+}$ . Экспериментальными данными (кривая спектрофотометрического титрования, рис. 2г) подтверждается ступенчатость взаимодействия порфирина **2** с  $\text{HClO}_4$ .

Учитывая диссоциацию протонированных форм (1), (2), уравнение материального баланса

(5) и распределение текущей концентрации всех форм (6), путем несложных расчетов можно получить распределение концентраций молекулярной и протонированных форм при титровании (7)–(9).

$$c^\circ(100\%) = c(\text{H}_2\text{P}) + c(\text{H}_3\text{P}^+) + c(\text{H}_4\text{P}^{2+}), \quad (5)$$

$$A_t = (A_{\text{H}_2\text{P}}kb_1 \cdot kb_2 + A_{\text{H}_3\text{P}^+}a \cdot kb_2 + a^2A_{\text{H}_4\text{P}^{2+}}) / (kb_1 \cdot kb_2 + a \cdot kb_2 + a^2), \quad (6)$$

$$[\text{H}_2\text{P}] = (kb_1 \cdot kb_2 / (kb_1 \cdot kb_2 + a \cdot kb_2 + a^2)) \times 100\%, \quad (7)$$

$$[\text{H}_3\text{P}^+] = (a \cdot kb_2 / (kb_1 \cdot kb_2 + a \cdot kb_2 + a^2)) \times 100\%, \quad (8)$$

$$[\text{H}_4\text{P}^{2+}] = (a^2 / (kb_1 \cdot kb_2 + a \cdot kb_2 + a^2)) \times 100\%. \quad (9)$$

Здесь  $a^2$ ,  $kb_2$ ,  $kb_1$  соответственно  $10^{-\text{pH}}$ , константы протонирования по первой и второй ступеням.

Распределение концентраций молекулярных, моно- и дипротонированных форм соединения **2** в ходе титрования (система  $\text{HPS}-\text{CH}_3\text{CN}-\text{HClO}_4$ ), согласно уравнениям (6)–(9), представлено на рис. 4.

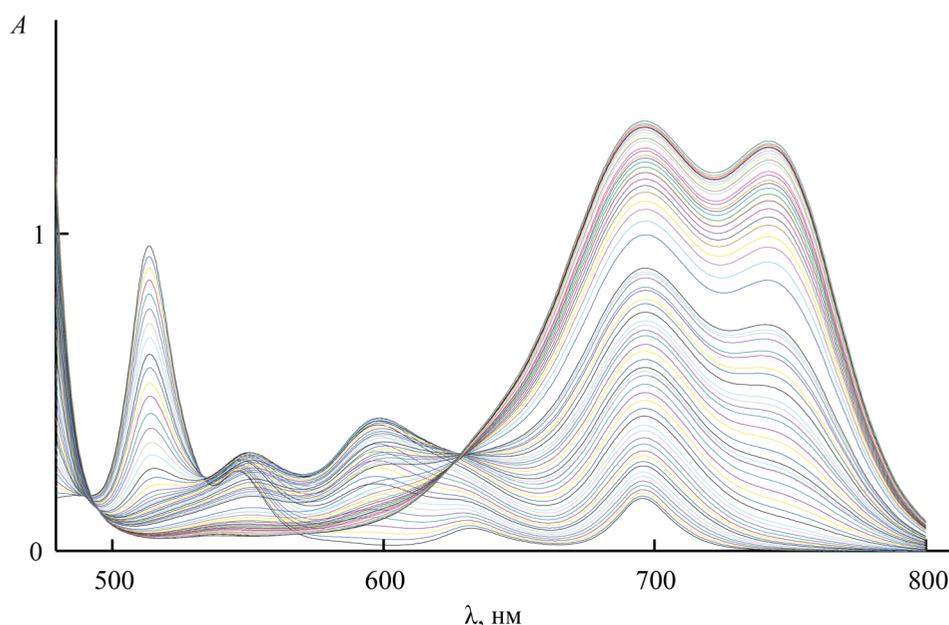


Рис. 5. Изменения электронных спектров поглощения соединения **3** ( $c_{\text{порф}} 3.15 \times 10^{-4}$  моль/л) в системе  $\text{CHCl}_3-\text{CF}_3\text{COOH}$  ( $0-4.08 \times 10^{-3}$  моль/л).

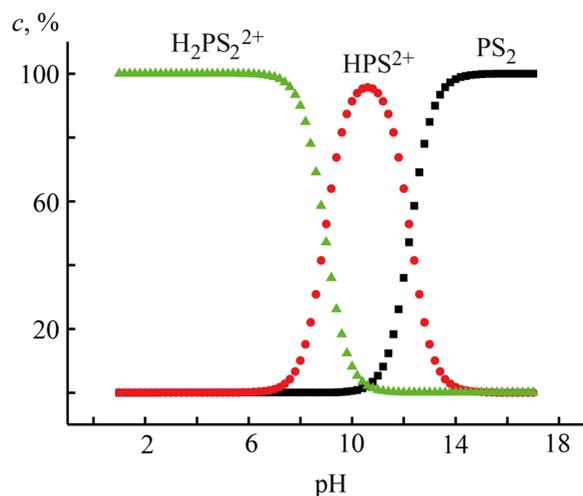


Рис. 6. Распределение концентраций молекулярных, моно- и дипротонированных форм соединения **3** в ходе титрования раствором  $\text{HClO}_4$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

В ходе титрования соединения **3** (система  $\text{PS}_2 \sim \text{CH}_3\text{CN} \sim \text{HClO}_4$ ) наблюдались 4 семейства спектральных кривых, каждому из которых соответствует свой набор изобестических точек (рис. 3), свидетельствующих о последовательном протекании четырех стадий. Аналогичные результаты получены при титровании 21,23-дифталапорфирина **3** и в системе  $\text{CHCl}_3 \sim \text{CF}_3\text{COOH}$  (рис. 5).

Дипротонированный порфириновый макроцикл  $\text{H}_4\text{P}^{2+}$  в ряде случаев может проявлять свойства анион-молекулярного рецептора [48, 49]. Внутрициклические группы NH способны координировать молекулы оснований различной природы (молекулы растворителя  $\text{Solv}$  и анионы  $\text{An}^-$ ) с образованием индивидуальных и/или смешанных комплексов  $[\text{H}_4\text{P}^{2+}](\text{Solv})_2$ ,  $[\text{H}_4\text{P}^{2+}](\text{An}^-)(\text{Solv})$ ,  $(\text{H}_4\text{P}^{2+})(\text{An}^-)_2$ . Ацетонитрил – растворитель, слабо сольватирующий как катионные, так и анионные частицы [50, 51]. Глубина протонирования (глубина внедрения протона в электронную оболочку донорного атома) в этом растворителе достаточно высока, поскольку протоны в растворе слабо связываются растворителем и степень специфической сольватации на центральных атомах невелика.

По-видимому, при титровании соединения **3** раствором  $\text{HClO}_4$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  происходит последовательное присоединение двух протонов (1-я и 2-я ступени титрования); распределение концен-

траций молекулярной и протонированных форм (рис. 6), а затем, возможно, присоединение одного (3-я ступень титрования) и второго ионов  $\text{ClO}_4^-$  (4-я стадия титрования).

С учетом слабой координирующей способности ацетонитрила лигандный обмен с растворителем не вносит существенного вклада, и ступени 3 и 4 можно разделить. Для подтверждения этого предположения мы провели дополнительный эксперимент, в котором, рассчитав область концентрации дипротонированной формы по уравнению (9), довели реакционную смесь до  $\text{pH} \sim 6.3\text{--}6.5$  и провели титрование полученного двухзарядного катиона ацетонитрильным 0.01 М. раствором  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4$ . Наблюдался переход спектра дважды депротонированной формы в спектр ассоциата  $\text{H}_2\text{PS}_2^{2+}(\text{ClO}_4)_2^{2-}$  (рис. 3г), что свидетельствует о возможности ассоциации между двухзарядным катионом и перхлорат ионами.

Состояние  $\text{CF}_3\text{COOH}$  в хлороформе изучено недостаточно хорошо. Мы предполагаем, что при использованных для титрования концентрациях происходит взаимодействие дипротонированной формы дифталапорфирина **3** с молекулами  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (3-я и 4-я ступени). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **3** в дейтерохлороформе с избытком трифторуксусной кислоты представлен в Дополнительных материалах.

Количественные величины ступенчатых и суммарных констант ионизации для исследованных соединений при 298 К вычислены по уравнению (10), их соответствующие значения и параметры ЭСП молекулярных и ионизированных форм в системе ацетонитрил– $\text{HClO}_4$  представлены в табл. 1.

$$\text{p}K = -\lg K = \text{pH} - \lg \text{Ind}. \quad (10)$$

Здесь  $K$  – константа основности по первой ( $k_{b1}$ ) или второй ( $k_{b2}$ ) ступеням,  $\text{Ind}$  – индикаторное отношение соответственно для ступеней 1–4:  $[\text{H}_2\text{P}]/[\text{H}_3\text{P}^+]$ ,  $[\text{H}_3\text{P}^+]/[\text{H}_4\text{P}^{2+}]$ ,  $[\text{H}_2\text{P}]/[\text{H}_4\text{P}^{2+}]$ ,  $[\text{H}_4\text{P}^{2+}\text{ClO}_4^-]/[\text{H}_4\text{P}^{2+}(\text{ClO}_4)_2^{2-}]$ ,  $\text{pH} = -(2.48\text{--}2.65) \cdot \lg c_{\text{HClO}_4}$  [52]. Погрешность измерения констант не превышала 3–5%.

Проведенные исследования позволяют оценить рецепторные свойства протонированных форм тетрапиррольных соединений, полученных разными методами. Это существенно расширяет возмож-

**Таблица 1.** Показатели констант основности и спектральные характеристики молекулярных и протонированных форм порфиринов **1–3** в системе ацетонитрил–HClO<sub>4</sub> при 298 К<sup>a</sup>

Порфирин	$\lambda(\text{lg}\epsilon)^a$					$pK_{b1}$	$pK_{b2}$	$\sum pK^b$
H <sub>2</sub> TPP <b>1</b>	413 (5.02)	512 (3.56)	546 (3.12)	589 (2.92)	646 (2.96)	–	–	18.67 [54]
H <sub>4</sub> TPP <sup>2+</sup>	441 (5.04)	–	–	–	661 (4.17)	–	–	19.8 [45]
HPS <b>2</b>	423 (5.56)	510 (4.49)	544 пл (3.90)	616 (3.63)	676 (3.83)	8.76	7.48	16.24
H <sub>2</sub> PS <sup>+</sup>	430 (5.29)	459 (5.60)	–	–	708 (4.20)	–	–	–
H <sub>3</sub> PS <sup>2+</sup>	395 пл (5.34)	460 (5.11)	–	–	710 (5.39)	–	–	–
PS <sub>2</sub> <b>3</b>	412 пл (5.12)	–	509 (4.36)	541 (3.80)	700 (3.66)	12.25	8.95	21.20
		429 (5.30)	–	–	–	–	–	–
HPS <sub>2</sub> <sup>+</sup>	413 пл (4.97)	444 (5.24)	546 (4.19)	594 (3.70)	693 (3.66)	–	–	–
H <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	345 (5.01)	445 (5.37)	548 (3.77)	594 (3.83)	694 (3.82)	–	–	–
H <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>–</sup>	381 пл (5.10)	412 (4.77)	451 (5.39)	689 (4.17)	738 (4.12)	5.93	4.29	10.22
H <sub>2</sub> PS <sub>2</sub> <sup>+</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>–</sup>	385 пл (5.27)	411 (5.30)	454 (5.82)	686 (5.33)	735 (5.32)	–	–	–

<sup>a</sup> Погрешность в определении коэффициентов экстинкции по результатам трех параллелей опытов 1–3%.

<sup>b</sup>  $\sum K = k_{b1} \cdot k_{b2}$ .

ности создания новых макрогетероциклических соединений для детектирования и селективного связывания анионов различной природы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения **2** и **3** получали по методикам [34–36] и очищали хроматографированием на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (III степень активности по Брокману), элюент – дихлорметан. Индивидуальность соединений контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol (Merck), толщина слоя 0.5 мм, элюент – CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Спектральные характеристики использованных в работе соединений соответствовали литературным данным [34–36].

В качестве растворителя использовали дипольный апротонный растворитель – ацетонитрил высокой степени очистки (менее 0.03% воды), в котором исходные объекты находились в молекулярной форме, что подтверждалось спектральными данными. Спектрофотометрическое титрование ацетонитрильными растворами хлорной кислоты растворов порфиринов в ацетонитриле проводили на спектрофотометре Cary 100 Varian. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H записаны на спектрометре Bruker-500 (Германия) на рабочей частоте 500 МГц в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт – TMS. Методика эксперимента и обработки экспериментальных данных подробно представлена в работах [48, 52].

**5,10,15,20-Тетрафенилпорфирин (1).** Выход 38%. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 8.30 м (8H,

фенил, H<sup>o</sup>), 7.80 м (12H, фенил, H<sup>m,n</sup>), 8.75 м (8H, пиррол), –3.75 с (2H, NH).

**5,10,15,20-Тетрафенил-21-тиапорфирин (2).** Выход 15.7%. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: –2.76 уш. с. (1H, NH), 7.77 м (12H, фенил, H<sup>m,n</sup>), 8.20 д (8H, фенил, H<sup>o</sup>, *J* 7.0 Гц), 8.56 д (2H, пиррол, *J* 4.4 Гц), 8.63 д (2H, пиррол, *J* 4.4 Гц), 8.89 д (2H, пиррол, *J* 4.4 Гц), 9.19 д (2H, тиофен, *J* 4.3 Гц).

**5,10,15,20-Тетрафенил-21,23-дифтиапорфирин (3).** Выход 3.2%. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 7.82 м (12 H, фенил, H<sup>m,n</sup>), 8.26 д (8 H, фенил, H<sup>o</sup>, *J* 7.0 Гц), 8.70 с (4H, пиррол), 9.70 с (4H, тиофен).

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Иванова Юлия Борисовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2580-1328>

Пуховская Светлана Геннадьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8349-2239>

Киселев Алексей Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6664-6221>

Сырбу Сергей Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1482-2809>

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 075-15-2021-579) с привлечением оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X22020123 для авторизованных пользователей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Calvete M.J.F., Pinto S.M.A., Pereira M.M., Geraldes C.F.G.C.* // *Coord. Chem. Rev.* 2017. Vol. 333. P. 82. doi 10.1016/j.ccr.2016.11.011
2. *Giuntini F., Boyle R., Sibrian-Vazquez M., Vicente M.G.H.* *Handbook of Porphyrin Science.* Singapore: World Scientific Publishers, 2013. Vol. 27. P. 303. doi 10.1142/9789814407755\_0017
3. *Sekkat N., Van den Bergh H., Nyokong T., Lange N.* // *Molecules.* 2012. Vol. 17. P. 98. doi 10.3390/molecules17010098
4. *Calvete M.J.F., Simões A.V.C., Henriques C.A., Pinto S.M.A., Pereira M.M.* // *Curr. Org. Synth.* 2014. Vol. 11. P. 127. doi 10.2174/15701794113106660090
5. *Simões A.V.C., Adamowicz A., Dabrowski J.M., Calvete M.J.F., Abreu A.R., Stochel G., Arnaut L.G., Pereira M.M.* // *Tetrahedron.* 2012. Vol. 68. P. 8767. doi 10.1016/j.tet.2012.08.007
6. *Pinto S.M.A., Tome V.A., Calvete M.J.F., Pereira M.M., Burrows H.D., Cardoso A.M.S., Pallier A., Castro M.M.C.A., Toth E., Geraldes C.F.G.C.* // *J. Inorg. Biochem.* 2016. Vol. 154. P. 50. doi 10.1016/j.jinorgbio.2015.10.013
7. *Simões A.V.C., Pinto S.M.A., Calvete M.J.F., Gomes C.M.F., Ferreira N.C., Castelo-Branco M., Llop J., Pereira M.M., Abrunhosa A.J.* // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 99540. doi 10.1039/C5RA16103G
8. *Marfin Yu S., Vashurin A.S., Rumyantsev E.V., Puhovskaya S.G.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2013. Vol. 66. P. 306. doi 10.1007/s10971-013-3009-6
9. *Calvete M.J.F., Silva M., Pereira M.M., Burrows H.D.* // *RSC Adv.* 2013. Vol. 3. P. 22774. doi 10.1039/C3RA44038A
10. *Cuesta-Aluja L., Castilla J., Masdeu-Bulto A.M., Henriques C.A., Calvete M.J.F., Pereira M.M.* // *J. Mol. Catal. A.* 2016. Vol. 423. P. 489. doi 10.1016/j.molcata.2015.10.025
11. *Li L.L., Diau E.W.G.* // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. P. 291. doi 10.1039/C2CS35257E
12. *Dini D., Calvete M.J.F., Hanack M.* // *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. P. 13043. doi 10.1021/acs.chemrev.6b00033
13. *Calvete M.J.F.* // *Int. Rev. Phys. Chem.* 2012. Vol. 31. P. 319. doi 10.1080/0144235X.2012.713210
14. *Pinto S.M.A., Neves A.C.B., Calvete M.J.F., Abreu A.R., Rosado M.T.S., Costa T., Burrows H.D., Pereira M.M.* // *J. Photochem. Photobiol. (A).* 2012. Vol. 242. P. 59. doi 10.1016/j.jphotochem.2012.05.031
15. *Marques A.T., Pinto S.M.A., Monteiro C.J.P., de Melo J.S.S., Burrows H.D., Scherf U., Calvete M.J.F., Pereira M.M.* // *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 2012. Vol. 50. P. 1408. doi 10.1002/pola.25908
16. *Latos-Grazynski L.* *The Porphyrin Handbook.* Singapore: World Scientific: Singapore, 2000. Vol. 2. P. 361.
17. *Kaur T., Lee Way-Zen, Ravikanth M.* // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55. P. 5305. doi 10.1021/acs.inorgchem.6b00214
18. *Bialek M.J., Latos-Grazynski L.* // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55. P. 1758. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b02684
19. *Chmielewski P.J., Grzeszczuk M., Latos-Grazynski L., Lisowski J.* // *Inorg. Chem.* 1989. Vol. 28. P. 3546. doi 10.1021/ic00317a030
20. *Latos-Grazynski L., Lisowski J., Olmstead M.M., Balch A.L.* // *Inorg. Chem.* 1989. Vol. 28. P. 3328. doi 10.1021/ic00316a015
21. *Latos-Grazynski L., Lisowski J., Olmstead M.M., Balch A.L.* // *Inorg. Chem.* 1989. Vol. 28. P. 4065. doi 10.1021/ic00321a005
22. *Lisowski J., Grzeszczuk M., Latos-Grazynski L.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1989. Vol. 161. P. 153. doi 10.1016/S0020-1693(00)83086-8
23. *Pandian R.P., Chandrashekar T.K.* // *Inorg. Chem.* 1994. Vol. 33. P. 3317. doi 10.1021/ic00093a020
24. *Pandian R.P., Chandrashekar T.K.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1994. P. 119. doi 10.1007/BFb0036827
25. *Chmielewski P.J., Latos-Grazynski L., Olmstead M.M., Balch A.L.* // *Chem. Eur. J.* 1997. Vol. 3. P. 268. doi 10.1002/chem.19970030216
26. *Chmielewski P.J., Latos-Grazynski L.* // *Inorg. Chem.* 1998. Vol. 37. P. 4179. doi 10.1021/ic971387i
27. *Paolesse R., Lvova L., Nardis S., Di Natale C., D'Amico A.* // *Microchim. Acta.* 2008. Vol. 163. P. 103. doi 10.1007/s00604-008-0949-6
28. *Latos-Grazynski L., Lisowski J., Chmielewski P.J., Grzeszczuk M., Olmstead M.M., Balch A.L.* // *Inorg. Chem.* 1994. Vol. 33. P. 192. doi 10.1021/ic00080a004
29. *Latos-Grazynski L., Pacholska E., Chmielewski P.J., Olmstead M.M., Balch A.L.* // *Inorg. Chem.* 1996. Vol. 35. P. 566. doi 10.1021/ic950329z
30. *Gross Z., Saltsman I., Pandian R.P., Barzilay C.* // *Tetrahedron Lett.* 1997. Vol. 38. P. 2383. doi 10.1016/S0040-4039(97)00357-2
31. *Chang-Hee Lee, Won-Seob Cho* // *Tetrahedron Lett.* 1999. P. 8879. doi 10.1016/S0040-4039(99)01901-2

32. *Chmielewski P.J., Latos-Grazynski L.* // *Inorg. Chem.* 1992. Vol. 31. P. 5231. doi 10.1021/ic00051a014
33. *Никольский Б.П., Евстропьев К.С.* // *ЖФХ.* 1930. Т. 1. С. 729.
34. *Latos-Grazynski L., Lisowski J., Olmstead M.M., Balch A.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. Vol. 109. P. 4428. doi 10.1021/ja00248a067
35. *Heo P.-Y., Shin K., Lee C.-H.* // *Bull. Korean Chem. Soc.* 1996. Vol. 17. P. 515. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2010.31.5.1400>
36. *Gross Z., Saltsmann I., Pandian R.P., Barzilay C.* // *Tetrahedron Lett.* 1997. Vol. 38. P. 2383. doi 10.1016/S0040-4039(97)00357-2
37. *Ullman A., Manassen J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. Vol. 97. P. 6540. doi 10.1021/ja00855a042
38. *Schmidt N., Fink R., Hieringer W.* // *J. Chem. Phys.* 2010. Vol. 133. N 5. P. 54703. doi 10.1063/1.3435349
39. *Slota R., Broda M.A., Dyrda G., Ejsmont K., Mele G.* // *Molecules.* 2011. Vol. 16. N 12. P. 9957. doi 10.3390/molecules16129957
40. *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., 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.
41. *Feller D.* // *J. Comp. Chem.* 1996. Vol. 17. N 13. P. 1571. doi 10.1002/(SICI)1096-987X(199610)17:13<1571:AID-JCC9>3.0.CO;2-P
42. *Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T., Sun L., Gurumoorhi V., Chase J., Li J., Windus T.L.* // *J. Chem. Inf. Model.* 2007. Vol. 47. N 3. P. 1045. doi 10.1021/ci600510j
43. *Andrianov V.G., Malkova O.V.* // *Macroheterocycles.* 2009. Vol. 2. P. 130. doi 10.6060/mhc2009.2.130
44. *Berezin B.D.* Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. New York: John Wiley & Sons, 1981. P. 280.
45. *Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н.* Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. С. 520.
46. *Tagawa K., Mori S., Okujima T., Takase M., Uno H.* // *Tetrahedron.* 2017. Vol. 73. P. 794. doi 10.1016/j.tet.2016.12.067
47. *Kolthoff I.M., Chantooni M.K., Sadhana Ir.* // *Anal. Chem.* 1967. Vol. 39. N 13. P. 1627. doi 10.1021/ac50156a039
48. *Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б., Мамардашвили Н.Ж.* // *ЖОХ.* 2007. Т. 77. Вып. 8. С. 1448; *Ivanova Yu.B., Sheinin V.B., Mamardashvili N.Zh.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. Vol. 77. N 8. P. 1458. doi 10.1134/S1070363207080270.
49. *Крук М.М., Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б., Старухин А.С., Мамардашвили Н.Ж., Коифман О.И.* // *Макрогетероциклы.* 2008. Т. 1. С. 50; *Kruk M.M., Ivanova Yu.B., Sheinin V.B., Starukhin A.S., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I.* // *Macroheterocycles.* 2008. Vol. 1. P. 50. doi 10.6060/mhc2008.1.50
50. *Reimers J.R., Hall L.E.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. P. 3730. doi 10.1021/ja983878n
51. *Kruk M.M., Starukhin A.S., Maes W.* // *Macroheterocycles.* 2011. Vol. 4. N 2. P. 69. doi 10.6060/mhc2011.2.01
52. *Пуховская С.Г., Иванова Ю.Б., Дао Тхе Нам, Ващури А.С.* // *ЖФХ.* Т. 88. № 10. С. 1670; *Pukhovskaya S.G., Ivanova Yu.B., Nam D.T., Vashurin A.S.* // *Russ. J. Phys. Chem. (A).* 2014. Vol. 88. N 10. P. 1670. doi 10.1134/S0036024414100288

# Physico-Chemical Basis for Creation of Liquid-Phase Sensor Materials Based on Tetraaryldithiaporphyrins

Y. B. Ivanova<sup>a,\*</sup>, S. G. Pukhovskaya<sup>b</sup>, A. N. Kiselev<sup>a</sup>, and S. A. Syrbu<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia*

<sup>b</sup> *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153460 Russia*

*\*e-mail : jjiv@yandex.ru*

Received October 8, 2021; revised November 22, 2021; accepted November 25, 2021

Basic properties of 5,10,15,20-tetraaryl-21-thia- and 5,10,15,20-tetraaryl-21,23-dithiaporphyrins in acetonitrile were investigated spectrophotometrically. The optimization of the geometric parameters of heteroporphyrins in the DFT approximation (hybrid functional B3LYP/6-311G) was carried out. The results of a study of the relationship between the geometric structure of the studied porphyrins and the main and spectral properties are presented. For the first time, the ability of doubly protonated forms of thia-substituted heteroporphyrins to coordinate perchlorate- and trifluoroacetate-ions in neutral solvents was discovered, which can be used to create liquid-phase sensor materials.

**Keywords:** porphyrin, heteroporphyrin, acid-base properties