

УДК 535.37 + 539.19 + 543.42.062

С. Г. Пуховская<sup>1</sup>, Ю. Б. Иванова<sup>2</sup>, Н. А. Фомина<sup>1</sup>, С. А. Сырбу<sup>2</sup>

### СПЕКТРАЛЬНЫЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРА-МЕЗО-АЛКИЛ- И ТЕТРА-МЕЗО-ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОРФИРИНА

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Шереметевский пр., д. 10, 153000 Иваново, Россия.

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,  
ул. Академическая, д. 1, 153045 Иваново, Россия. E-mail: ssa@isc-ras.ru

*Исследованы основные и спектральные свойства серии мезо-замещенных порфиринов с алкильными и арильными заместителями. Квантово-химические расчеты структуры мезо-замещенных порфиринов выполнены в приближении DFT (гибридный функционал B3LYP). Показано, что введение даже четырех объемных заместителей (трет-бутильных групп) вызывает значительные внеплоскостные деформации порфиринового макроцикла и оказывает определяющее влияние на спектральные свойства соединения. Основные свойства порфиринов изучены методом спектрофотометрического титрования в системе ацетонитрил – HClO<sub>4</sub>. Определены спектральные параметры молекулярных и протонированных форм для 10 мезо-замещенных порфиринов. Установлено, что для порфиринов с плоской структурой макроцикла природа заместителя оказывает определяющее влияние на основность лиганда. Измерены константы диссоциации катионных форм мезо-замещенных производных порфирина. Показано, что полученные значения pK<sub>b</sub> находятся в хорошем согласии с классическими представлениями о природе заместителей, даже тех, которые введены не непосредственно в макроцикл, а через фенильный «буфер».*

**Ключевые слова:** порфирины, основные свойства, протонированные формы, координационные свойства.

DOI: 10.18083/LCAppl.2019.1.87

S. G. Pukhovskaya<sup>1</sup>, Yu. B. Ivanova<sup>2</sup>, N. A. Fomina<sup>1</sup>, S. A. Syrbu<sup>2</sup>

### SPECTRAL AND ACID-BASE PROPERTIES OF TETRA-MESO-ALKYL- AND TETRA-MESO-PHENYL SUBSTITUTED DERIVATIVES OF PORPHYRIN

<sup>1</sup>Ivanovo State University of Chemical Technology,  
10 Sheremetev Ave., Ivanovo, 153000, Russia.

<sup>2</sup>G. A. Krestov Institute of Solutions Chemistry, RAS,  
1 Akademicheskaya St., Ivanovo, 153045, Russia. E-mail: ssa@isc-ras.ru

*The basic and spectral properties of a series of meso-substituted porphyrins with alkyl and aryl substituents were investigated. Quantum-chemical calculations of meso-substituted porphyrins were performed in the DFT approximation (hybrid functional B3LYP). It is shown that the introduction of four bulk substituents (tert-butyl groups) causes significant out-of-plane deformations of the porphyrin macrocycle and has a decisive influence on spectral properties of the compound. The basic properties of porphyrins were studied by spectrophotometric titration using acetonitrile – HClO<sub>4</sub> system. Spectral parameters of the molecular and protonated forms of 10 meso-substituted porphyrins were determined. It has been established that for porphyrins with a planar macrocycle structure, the nature of substituent has a decisive influence on the basicity of the ligand. Dissociation constants of cationic forms of meso-substituted porphyrin derivatives were measured. It is shown that pK<sub>b</sub> values obtained are in good agreement with the classical ideas about the nature of substituents, even if they are introduced into the macrocycle indirectly, but through the phenyl “buffer”.*

**Key words:** porphyrins, basic properties, protonated forms, coordination properties.

## Введение

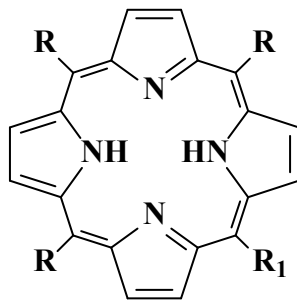
Порфирины и металлопорфирины широко распространены в природе и имеют большое биологическое значение [1]. Исследования уникальных свойств порфиринов могут послужить основой не только для решения фундаментальных проблем (механизмы превращения энергии в процессе фотосинтеза, получение синтетических переносчиков кислорода и др.), но и многих практически важных вопросов, например, создание сенсорных и каталитически активных материалов нового поколения. Также возрастает интерес к порфиринам как к потенциальным лиотропным и термотропным дискотическим мезогенам, поскольку жидкие кристаллы (ЖК) на их основе могут быть использованы для получения наноструктурированных материалов. Многообразие полезных свойств порфиринов и их аналогов связано с особенностями их строения [2–14]. Введение заместителей различной природы дает возможность варьирования физико-химическими свойствами соединений класса порфиринов в широких пределах [8–14]. Базой в этом случае являются знания основных фундаментальных свойств уже известных порфиринов. Это, прежде всего, количественные характеристики реакций, определяющие возможности их применения [15–18].

Анализ литературных данных и собственные исследования показали [19–21], что введение объемных заместителей в *мезо*- и  $\beta$ -пиррольные положения порфиринового макроцикла вызывают значительные изменения геометрического строения порфиринов, что характерным образом влияет на их физико-химические свойства и в том числе на положение полос в ЭСП.

Для того чтобы соотнести какие-либо физико-химические изменения в свойствах порфириновой

молекулы, связанные с деформацией макроцикла, необходимо найти соответствующее модельное соединение, в котором путем конкретного дизайна обеспечено то или иное конформационное искажение тетрапиррольного фрагмента. Кроме того, необходимо выбрать метод расчета, позволяющий корректно сопоставить конформационное строение и экспериментально измеренные свойства молекулы. В последние годы возросла популярность применения расчетов с использованием теории функционала плотности орбиталей Кона – Шэма (DFT) благодаря своей способности отображать и прогнозировать физико-химические свойства больших многоатомных систем, таких как порфирины и родственные им соединения [22–35].

В настоящей работе взаимосвязь влияния электронных и структурных эффектов заместителей в *мезо*-положениях порфиринового макроцикла на физико-химические свойства и координирующую способность лиганда рассмотрены при изучении тетра-*мезо*-алкил- и тетра-*мезо*-фенилзамещенных порфиринов: 5,10,15,20-тетрабутилпорфирин (**I**, H<sub>2</sub>T*n*-BuP), 5,10,15,20-тетра-*изо*-бутилпорфирин (**II**, H<sub>2</sub>T*i*-BuP), 5,10,15,20-тетра-(*трет*-бутил)порфирин (**III**, H<sub>2</sub>T*t*-BuP), 5,10,15,20-тетрациклогексилпорфирин (**IV**, H<sub>2</sub>T*c*-Hex<sub>4</sub>P), 5,10,15,20-тетра(*о*-бромфенил)порфирин (**V**, H<sub>2</sub>T(*o*-BrP)P), 5,10,15,20-тетра(*м*-бромфенил)порфирин (**VI**, H<sub>2</sub>T(*m*-BrP)P), 5,10,15,20-тетра(*м*-гидроксифенил)порфирин (**VII**, H<sub>2</sub>T(*m*-OHP)P), 5-(*n*-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (**VIII**, H<sub>2</sub>(*n*-NO<sub>2</sub>P)TPP), 5,10,15,20-тетра(*м*-триметиламинофенил)порфирина тетра-йодид (**IX**, H<sub>2</sub>T(*m*-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P), 5,10,15,20-тетра(*м*-диметиламинофенил)порфирин (**X**, H<sub>2</sub>T(*m*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P) в сравнении с классическим *мезо*-замещенным порфирином – H<sub>2</sub>TPP (**XI**).



**I** R = R<sub>1</sub> = –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, **II** R = R<sub>1</sub> = –CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **III** R = R<sub>1</sub> = –C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, **IV** R = R<sub>1</sub> = –C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>  
**V** R = R<sub>1</sub> = *o*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **VI** R = R<sub>1</sub> = *m*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **VII** R = R<sub>1</sub> = *m*-OHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **VIII** R = –C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>1</sub> = *n*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  
**IX** R = R<sub>1</sub> = *m*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **X** R = R<sub>1</sub> = *m*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **XI** R = R<sub>1</sub> = –C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

## Эксперимент

В настоящей работе квантово-химические расчеты выполнены с использованием пакета программ *Gaussian 09* [36] в приближении DFT (гибридный функционал B3LYP). Использованный набор базисных функций 6-311G заимствован из библиотеки EMSL [37, 38].

Данные расчетов по координатам атомов использовали для построения графических зависимостей отклонения атомов порфиринового макроцикла от средней плоскости, проведенной через 24 атома макроцикла (рис. 1).

Изученные в работе порфирины синтезированы и выделены, с использованием описанных в литературе методик [39–44]. Индивидуальность соединения контролировали методом ТСХ на пластинках *Silufol* с толщиной слоя 0,5 мм («*Merck*»), элюент:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Использованные в работе растворители (уксусная кислота, хлорная кислота, ацетонитрил) и ацетаты меди и цинка марки «ч.д.а.» очищали стандартными методами [45–47].

Электронные спектры поглощения (ЭСП) и скорость реакций образования комплексов порфиринов (I–X) измеряли на спектрофотометрах «*Shimadzu UV-1800*» и «*Hitachi U-2000*». Кинетические измерения проводили в термостатируемых кюветах на шлифах в интервале температур от 288 до 348 К. Колебание температуры не превышало  $\pm 0,1$  К.

Исследование кислотно-основных свойств порфиринов проводили методом спектрофотометрического титрования. Методики эксперимента и обработки экспериментальных данных подробно представлены в работах [48–50]. Ошибка в определении соответствующих констант составляла  $\pm 3$ –5 %.

## Результаты и обсуждение

По имеющимся в литературе данным РСА [51] и результатам квантово-химических расчетов [52] молекула  $\text{H}_2\text{TPP}$  имеет близкое к плоскостному строение с небольшим рифлением порфиринового макроцикла. По данным расчетов, *мезо*-фенильные группы, проявляя слабые электроакцепторные свойства, способствуют смещению электронной плотности из макрокольца по сравнению с незамещенным порфином. Однако

фенильное замещение в порфине уменьшает электронную плотность на *мезо*-атомах углерода на  $\approx 0,03$  е, а эффективный заряд на атомах азота реакционного центра практически не изменяется.

Замена фенильных фрагментов на электронодонорные бутильные и *изо*-бутильные группы в *мезо*-положениях порфиринового макроцикла приводит к незначительному сдвигу полос в электронных спектрах поглощения (ЭСП) по сравнению с  $\text{H}_2\text{TPP}$  (табл.). Структура порфиринового макроцикла, по данным наших расчетов, методом B3LYP/6-311G остается плоской для 5,10,15,20-тетрациклогексилпорфирина, а для 5,10,15,20-тетрабутилпорфирина и 5,10,15,20-тетра(*изо*-бутил)порфирина – максимальное отклонение атомов от средней плоскости макроцикла, проведенной через 24 атома макроцикла, составляет не более 0,08 Å и 0,17 Å, соответственно (рис. 1).

Однако введение *трет*-бутильных групп в *мезо*-положения порфиринового макроцикла резко изменяет картину. Несмотря на ярко выраженный электронодонорный эффект заместителей, наблюдается батохромное смещение всех полос поглощения в ЭСП примерно на 30 нм. По данным [53] и нашим расчетам (рис. 2, табл.) 5,10,15,20-тетра(*трет*-бутил)порфирин имеет «*ruf*»-тип структуры макроцикла со значительными внеплоскостными деформациями. При этом наибольшее отклонение атомов от средней плоскости макроцикла, проведенной через 24 атома макроцикла, составляет примерно 1 Å.

Известно, что отмеченные структурные изменения опосредованно влияют и на электронное строение макроцикла, снижая его ароматичность и повышая электронную плотность на атомах азота координационного центра порфирина. Таким образом, увеличиваются как основные, так и кислотные свойства молекулы [13, 15, 17].

Основные свойства порфиринов I–X изучали методом спектрофотометрического титрования. Исследования *мезо*-замещенных производных порфина в системе АН –  $\text{HClO}_4$  показали, что с увеличением концентрации хлорной кислоты в электронных спектрах поглощения наблюдалось образование двух семейств спектральных кривых, каждому из которых соответствовал свой набор изосбестических точек, что свидетельствовало о двухстадийном процессе протонирования.

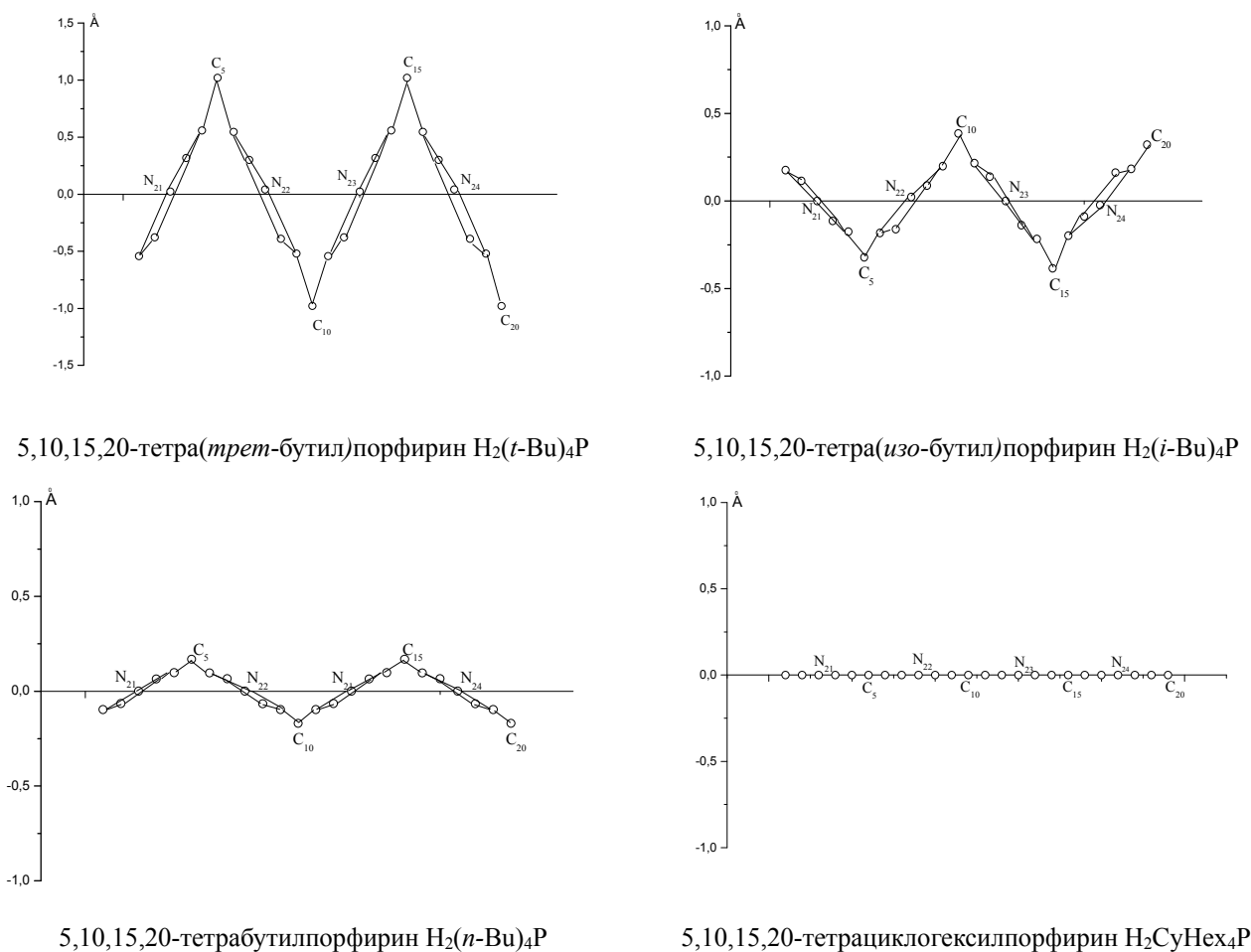


Рис. 1. Отклонение атомов от средней плоскости макроцикла, проведенной через 24 атома порфиринового макроцикла по данным расчетов методом B3LYP/6-311G(\*)

Fig. 1. The deviation of atoms from the average plane of the macrocycle, carried out through 24 atoms of the porphyrin macrocycle according to calculations using B3LYP/6-311G(\*) method

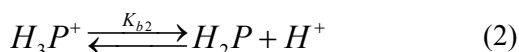
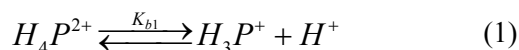
Монотонный характер кривой титрования при наличии двух семейств изобеситических точек является характерным признаком процессов протонирования с близкими значениями констант образования моно- и дипротонированных форм. Характерные примеры представлены на рис. 2–3. Эксперимент проводили в системе ацетонитрил (АН) – хлорная кислота (раствор 0,01 моль/л в ацетонитриле) при 298 К. В этих условиях  $HClO_4$ , имеющая высокую константу диссоциации в ацетонитриле [54], находится в полностью диссоции-

рованной форме и процесс протонирования осуществляется за счет сольватированного протона [55]. В зависимости от кислотности среды и типа тетрапиррольного лиганда можно получить как одно-, так и двухзарядные ионы, находящиеся в равновесии друг с другом и с нейтральной формой. Спектральные параметры молекулярных и протонированных форм, а также суммарные константы основной ионизации по первой и второй ступеням для исследованных соединений в системе АН –  $HClO_4$  при 298 К представлены в таблице.

Таблица. Параметры электронных спектров поглощения молекулярных и дважды протонированных форм *мезо*-замещенных порфиринов в ацетонитрилеTable. Parameters of electronic absorption spectra of molecular and double-protonated forms of *meso*-substituted porphyrins in acetonitrile

Порфирин	$\lambda(\lg\varepsilon)$ Core	$\lambda_4(\lg\varepsilon)$	$\lambda_3(\lg\varepsilon)$	$\lambda_2(\lg\varepsilon)$	$\lambda_1(\lg\varepsilon)$	$pK_{b1,2}$
H <sub>2</sub> ( <i>n</i> -Bu) <sub>4</sub> P	409 (4,85)	516 (3,84)	550 (3,69)	597 (3,41)	656 (3,54)	24,06
H <sub>3</sub> ( <i>n</i> -Bu) <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	413 (4,83)	-	-	587 (3,64)	634 (3,63)	
H <sub>4</sub> ( <i>n</i> -Bu) <sub>4</sub> P <sup>2+</sup>	415 (4,84)	-	580 (3,65)	-	627 (3,92)	
H <sub>2</sub> ( <i>i</i> -Bu) <sub>4</sub> P	410 (5,04)	517 (4,02)	550 (3,88)	597 (3,57)	655 (3,72)	18,41
H <sub>3</sub> ( <i>i</i> -Bu) <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	414(5,00)	473 (3,47)	-	590 (3,77)	637 (3,80)	
H <sub>4</sub> ( <i>i</i> -Bu) <sub>4</sub> P <sup>2+</sup>	418 (5,04)	470 (3,49)	583 (3,76)	-	630 (4,03)	
H <sub>2</sub> ( <i>t</i> -Bu) <sub>4</sub> P	446	552	596	628	692	
H <sub>2</sub> CyHex <sub>4</sub> P	416 (5,20)	521 (3,85)	558 (3,68)	603 (3,34)	659 (3,50)	24,83
HCyHex <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	418 (5,18)	557 sh (3,16)	599 (3,32)	-	648 (3,95)	
CyHex <sub>4</sub> P <sup>2+</sup>	426 (5,19)	549 (3,08)	596 (3,27)	-	646 (4,11)	
H <sub>2</sub> TPP	413 (5,02)	512 (3,56)	546 (3,12)	589 (2,92)	646 (2,96)	18,61
H <sub>3</sub> TPP <sup>+</sup>	413 (5,01)	442 (4,16)	512 (3,69)	547 (3,42)	660 (3,47)	
H <sub>4</sub> TPP <sup>2+</sup>	441 (5,04)	-	-	-	661 (4,17)	
H <sub>2</sub> T( <i>o</i> -BrP) <sub>4</sub> P	409	511 (4,13)	541 (3,37)	587 (3,59)	641 (2,91)	13,36
H <sub>3</sub> T( <i>o</i> -BrP) <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	409	512 (3,30)	547 (2,77)	580 (3,94)	631 (3,76)	
H <sub>4</sub> T( <i>o</i> -BrP) <sub>4</sub> P <sup>2+</sup>	429	-	540 (3,48)	579 (4,03)	628 (4,12)	
H <sub>2</sub> T( <i>m</i> -BrP) <sub>4</sub> P	414	512	547	591	648	19,47
H <sub>3</sub> T( <i>m</i> -BrP) <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	447	513	547	592	651	
H <sub>4</sub> T( <i>m</i> -BrP) <sub>4</sub> P <sup>2+</sup>	445	-	-	609	663	
H <sub>2</sub> T( <i>m</i> -OHP) <sub>4</sub> P	414 (5,41)	512 (4,25)	546 (3,83)	588 (3,75)	644 (3,58)	16,82
H <sub>3</sub> T( <i>m</i> -OHP) <sub>4</sub> P <sup>+</sup>	410	512 (4,01)	546 (3,67)	591 (3,73)	662 (4,15)	
H <sub>4</sub> T( <i>m</i> -OHP) <sub>4</sub> P <sup>2+</sup>	450			607 (3,92)	659 (4,59)	
H <sub>2</sub> ( <i>n</i> -NO <sub>2</sub> P) <sub>3</sub> P	415 (5,50)	513 (4,25)	548 (3,89)	589 (3,72)	644 (3,61)	10,73
H <sub>4</sub> ( <i>n</i> -NO <sub>2</sub> P) <sub>3</sub> P <sup>2+</sup>	438 (5,22)	-	-	597 (4,70)	655 (5,32)	
H <sub>2</sub> T( <i>m</i> -N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P) <sub>4</sub> PI <sub>4</sub>	414 (5,30)	512 (4,11)	543 (3,72)	586 (3,72)	646 (3,46)	9,64
H <sub>4</sub> T( <i>m</i> -N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P) <sub>4</sub> P <sup>2+</sup> I <sub>4</sub>	440 (5,29)	-	-	603 (3,93)	657 (4,38)	
H <sub>2</sub> T( <i>m</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P)P	418 (5,23)	517 (4,29)	550 (3,74)	591 (3,70)	649 (3,67)	10,83
H <sub>4</sub> T( <i>m</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> P)P <sup>2+</sup>	438 (5,49)	-	-	596 (4,09)	650 (4,56)	

В случае процессов диссоциации катионных форм, протекающих в кислой среде, равновесия в растворе описываются уравнениями 1 и 2, а значения  $pK_{b1,2}$  рассчитывали по уравнению 3.



Здесь H<sub>2</sub>P, H<sub>3</sub>P<sup>+</sup> и H<sub>4</sub>P<sup>2+</sup> – свободное основание, моно- и дважды протонированные формы порфиринов, соответственно.

$$pK_b = pH + \lg Ind, \quad (3)$$

где  $K_b$  – константа основности соединения;  $Ind$  – индикаторное отношение  $[H_4P^{2+}]/[H_2P]$ ,  $pH$  – аналитическое значение кислотности раствора, создаваемого титрантом (0,01 моль/л раствором HClO<sub>4</sub> в ацетонитриле).

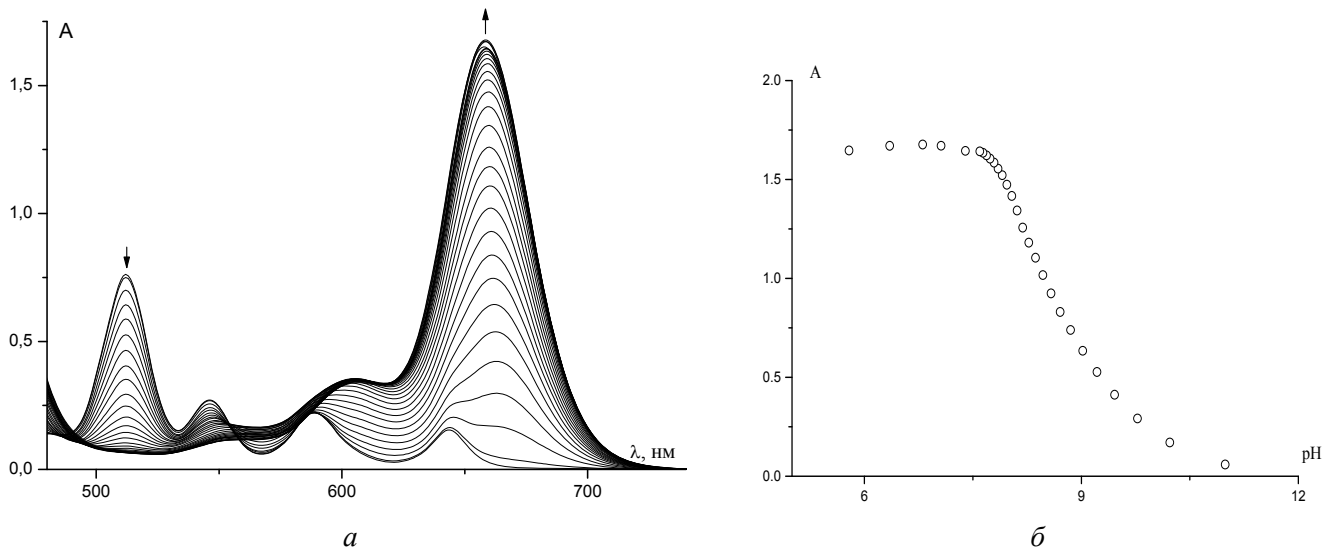
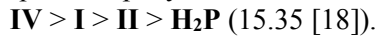


Рис. 2: *a* – Изменения ЭСП порфирина  $H_2T(m-OHP)P$  ( $C_{\text{порф}} = 4,66 \cdot 10^{-5}$  моль/л) при титровании  $HClO_4$  ( $C_{HClO_4} = 0 \div 5,89 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в ацетонитриле, *b* – кривая титрования при  $\lambda = 658$  нм

Fig. 2: *a* – Changes in the ESP of porphyrin  $H_2T(m-OHP)P$  ( $C_{\text{por}} = 4.66 \cdot 10^{-5}$  mol/l) during the titration with  $HClO_4$  ( $C_{HClO_4} = 0 \div 5.89 \cdot 10^{-4}$  mol/l) in acetonitrile, *b* – titration curve at  $\lambda = 658$  nm

Алкильные заместители в *мезо*-положениях макроцикла проявляют +I эффект, что приводит к увеличению электронной плотности на центральных атомах N по сравнению с незамещенным порфином и, как следствие, возрастают основные свойства порфиринов в ряду:



При спектрофотометрическом титровании ацетонитрильных растворов  $H_2(t-Bu)_4P$  хлорной кислотой не удалось зафиксировать устойчивые протонированные формы соединения. По-видимому, это связано с экстремальной деформацией макроцикла и неустойчивостью его протонированных форм.

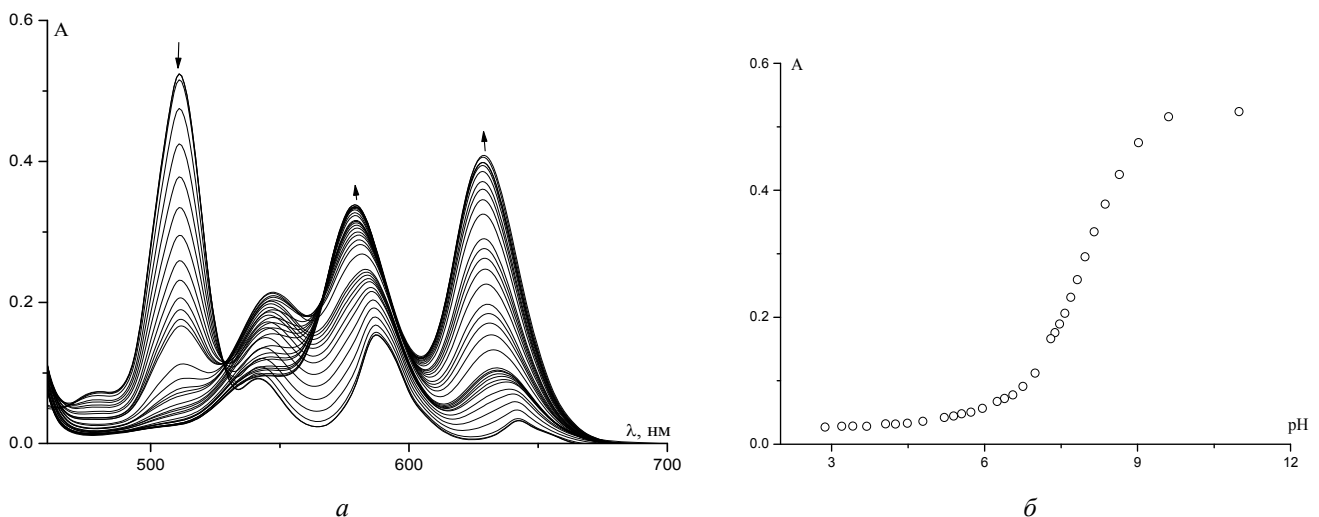


Рис. 3: *a* – Изменения ЭСП порфирина  $H_2T(o-BrP)P$  ( $C_{\text{порф}} = 3,92 \cdot 10^{-5}$  моль/л) при титровании  $HClO_4$  ( $C_{HClO_4} = 0 \div 8,12 \cdot 10^{-3}$  моль/л) в ацетонитриле, *b* – кривая титрования при  $\lambda = 511$  нм

Fig. 3: *a* – Changes in the ESP of porphyrin  $H_2T(o-BrP)P$  ( $C_{\text{por}} = 3.92 \cdot 10^{-5}$  mol/l) during the titration of  $HClO_4$  ( $C_{HClO_4} = 0 \div 8.12 \cdot 10^{-3}$  mol/l) in acetonitrile, *b* – titration curve at  $\lambda = 511$  nm

Фенильные заместители в *мезо*-положениях частично искажают плоскость ароматического макроцикла, проявляя слабые электроноакцепторные свойства. Рост основных свойств  $H_2TPP$  по сравнению с  $H_2P$  авторами [18] объясняется большей склонностью этого макроцикла к деформациям при образовании катионных форм (табл.). В случае  $H_2T(o-BrP)P$ , содержащем атомы брома в *орто*-положениях фенильных колец тетрафенилпорфина, заместитель проявляет индукционный (-I) эффект и слабый (+C) эффект сопряжения. Это приводит к ослаблению основных свойств молекулы. Однако введение атомов брома в *мета*-положение бензольного фрагмента ( $H_2T(m-BrP)P$ ) снижает влияние заместителя на распределение электронной плотности в макрокольце, и, как следствие, заместитель практически не влияет на основные свойства лиганда.

Обратная картина наблюдается в случае наличия OH-групп в *мета*-положениях фенильных колец тетрафенилпорфина, которые проявляют меньший индукционный (-I) эффект, чем +C-эффект, и  $H_2T(m-OHP)_4P$  обладает еще более слабыми основными свойствами по сравнению с  $H_2T(m-BrP)P$ . Порфирины VIII–X имеют более сильные электроноакцепторные функциональные группы ( $-N(CH_3)_2$ ,  $-N(CH_3)_3^+$ ,  $-NO_2$ ), связанные с макроциклом через фенильное кольцо, следовательно, мы наблюдаем дальнейшее снижение основных свойств порфиринового лиганда. Сильное электроноакцепторное влияние группы  $-NO_2$  в заместителе проявляется уже при введении одной группы. Наличие нитрогруппы в *пара*-положении одного фенильного фрагмента снижает основность порфина (VIII) ~ на 8 порядков. В случае ТФП с четырьмя  $-N(CH_3)_3^+$  группами, которые проявляют сильный индукционный -I и не проявляют эффекта сопряжения  $C=O$ , снижение основности порфина составляет 9 порядков по сравнению с незамещенным аналогом.

### Заключение

С применением квантово-химического метода теории функционала плотности B3LYP/6-311G определены структурные параметры серии *мезо*-тетра-алкилзамещенных порфиринов в газовой фазе. Показано, что введение даже четырех объемных заместителей (*трет*-бутильных групп) вызы-

вает значительные внеплоскостные деформации порфиринового макроцикла. Замена электронодонорных алкильных заместителей на сильные электроноакцепторные группы ( $-Br$ ,  $-NO_2$ ,  $-N(CH_3)_3^+$ ,  $-N(CH_3)_2$ ) снижает основность порфина на  $\approx 8-9$  порядков по сравнению с  $H_2TPP$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-00214 А с привлечением оборудования центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».*

### Список литературы / References

1. Berezin B.D. Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. New York : John Wiley & Sons, 1981, 256 p.
2. Buchler J.W. Synthesis and properties of metalloporphyrins. *Porphyrins* / ed. D. Dolphin. New York : Academic Press, 1978, **1**, 389–483.
3. Berezin B.D. New aspects of porphyrin coordination chemistry in Russia and former Soviet Union countries. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2003; **7** (11), 715–718.
4. Hambright P. Chemistry of water soluble porphyrins. *Porphyrin handbook*. New York : Acad. Press, 2000, 129 p.
5. Gurinovich G.P., Sevchenko A.N., Solovyov K.N. Spectroscopy of 25 chlorophyll and related compounds. Minsk : Publishing house Science and Technology, 1968, 520 p.
6. Retsek J.L., Medforth C.J., Nurco D.J., Gentemann S., Chirvony V.S., Smith K.M., Holten D. Conformational and Electronic Effects of Phenyl-Ring Fluorination on the Photophysical Properties of Nonplanar Dodecaarylporphyrins. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105** (27), 6396–6411. DOI: 10.1021/jp004556k.
7. Syrбу S.A., Ageeva T.A., Kolodina E.A., Semeikin A.S., Koifman O.I. Strategies for the synthesis of porphyrin monomers. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2006, **10** (4–6), 885–892.
8. Глазунов В. Г., Дао Тхе Нам, Иванова Ю. Б., Пуховская С. Г., Семейкин А. С. Влияние основности лигандов на кинетику реакции комплексообразования 5,10,15,20-тетра(трифторметил)порфина и 5,10,15,20-тетра(*изо*-бутил)порфина с ацетатом меди // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59, № 4. С. 34–40. [Glazunov V.G., Dao Tkhe Nam, Ivanova Yu.B., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S. Influence of ligands basicity on complexation kinetics of 5,10,15,20-tetra(trifluoromethyl)porphyrin and 5,10,15,20-tetra(*iso*-butyl)porphyrin with copper acetate. *Izv. vuzov. Chem. and Chem. Technology*, 2016, **59** (4), 34–40 (in Russ.).]

9. Dao Tkhe Nam, Ivanova Yu.B., Puhovskaya S.G., Kruk M.M., Syrbu S.A. Acid–base equilibria and coordination chemistry of the 5,10,15,20-tetraalkylporphyrins: implications for metalloporphyrin synthesis. *Journal RSC Advances*, 2015, **5** (33), 26125–26131. DOI: 10.1039/C5RA01323B.
10. Pukhovskaya S., Ivanova Yu., Dao The Nama, Vashurin A., Golubchikov O. Coordination and acid-base properties of *meso*-nitro derivatives of  $\beta$ -octaethylporphyrin. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2015, **19** (7), 858–864. DOI: 10.1142/S1088424615500649.
11. Пуховская С. Г., Ефимович В. А., Семейкин А. С., Голубчиков О. А. Кинетика образования комплексов меди с  $\beta$ -октафенилпорфирином в пиридине и уксусной кислоте // *Журн. неорг. химии*. 2010. Т. 55, № 9. С. 1580–1584. [Pukhovskaya S.G., Efimovich V.A., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. Kinetics of the formation of copper  $\beta$ -octaphenylporphyrin complexes in pyridine and acetic acid. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, **55** (9), 1494–1498. (in Russ.)].
12. Пуховская С. Г., Иванова Ю. Б., Дао Тхе Нам, Вашурин А. С. Зависимость основных свойств мезо-нитро-замещенных производных  $\beta$ -октаэтилпорфина от природы заместителей // *Журн. физ. химии*. 2014. Т. 88, № 10. С. 1487–1493. [Pukhovskaya S.G., Nam D.T., Vashurin A.S., Ivanova Yu.B. Dependence of the basic properties of *meso*-nitro-substituted derivatives of  $\beta$ -octaethylporphyrin on the nature of substituents. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2014, **88** (10), 1670–1676. DOI: 10.1134/S0036024414100288].
13. Голубчиков О. А., Пуховская С. Г., Кувшинова Е. М. Структуры и свойства пространственно искаженных порфиринов // *Успехи химии*. 2005. Т. 74, №3. С. 263–284. [Golubchikov O.A., Pukhovskaya S.G., Kuvshinova E.M. Structures and properties of spatially distorted porphyrins. *Russ. Chem. Rev.*, 2005. **74** (3), 249–264.]. DOI: 10.1070/RC2005v074n03ABEH000925.
14. Kuvshinova E.M., Semeikin A.S., Kolodina E.A., Syrbu S.A., Golubchikov O.A. Synthesis, physicochemical and coordination properties of 5,15-diphenyltetramethyltetraethylporphyrin nitro derivatives. *Russian Journal of General Chemistry*, 2012, **82** (3), 488–493. DOI: 10.1134/S1070363212030218.
15. Berezin D.B., Maltseva O.V. Effect of the type of molecular nonplanar structure on the chemical reactivity of NH bonds in the coordination center of porphyrin molecule. *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, **79** (4), 845–851. DOI: 10.1134/S1070363209040276.
16. Kuvshinova E.M., Kuzmin D.L., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. Structure of phenyl derivatives of octaethylporphyrin and dissociation kinetics of their  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ , and  $Cu^{2+}$  complexes in acetic acid. *Russian Journal of General Chemistry*. 2003, **73** (4), 652–654. DOI: 10.1023/a:1025673427341.
17. Березин Д. Б., Иванова Ю. Б., Шейнин В. Б. Кислотные свойства додеказамещенных порфиринов с химически активной NH-связью // *Журн. физ. химии*. 2007. Т. 81, № 12. С. 2205–2211. [Berezin D.B., Ivanova Yu.B., Sheinin V.B. The acid properties of dodecasubstituted porphyrins with a chemically active NH bond. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2007, **81** (12), 1986–1991. DOI: 10.1134/S003602440712014X].
18. Andrianov V. G., Malkova O. V. Acid-base properties of porphyrins in non-aqueous solutions. *Macroheterocycles*, 2009, **2**, 130–138.
19. Иванова Ю. Б., Плотникова А. О., Семейкин А. С., Любимова Т. В., Мамардашвили Н. Ж. Синтез и спектрофотометрическое исследование кислотно-основных свойств нитрозамещенных 5-фенил- $\beta$ -октаалкилпорфиринов // *Журн. общ. химии*. 2017. Т. 87, № 8. С. 1331–1341. [Ivanova Yu.B., Plotnikova A.O., Semeikin A.S., Lyubimova T.V., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Gen. Chem.* **2017**, **87** (8), 1742–1751. DOI: 10.1134/S1070363217080187].
20. Зенькевич Э. И., Сагун Е. И., Кнюкшто В. Н., Шульга А. М., Бачило С. М. Роль конформационных эффектов и перенос-зарядовых взаимодействий в спектрально-кинетических свойствах стерически затрудненных порфиринов // *Успехи химии порфиринов*. СПб : Изд-во НИИ химии СПбГУ, 2004. Т. 4. С. 76–104. [Zen'kevich E.I., Sagun E.I., Knyukshto V.N., Shul'ga A.M., Bachilo S.M. The role of conformational effects and charge-transfer interactions in the spectral-kinetic properties of sterically hindered porphyrins. *Advances in porphyrin chemistry*. St. Petersburg : Publishing House of the Research Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, 2004, **4**, 76–104. (in Russ.)].
21. Sun Z.C., She Y.B., Zhou Y., Song X.F. and Li K. Synthesis, Characterization and Spectral Properties of Substituted Tetraphenylporphyrin Iron Chloride Complexes. *Molecules*, 2011, **16**, 2960–2970. DOI: 10.3390/molecules16042960.
22. Słota R., Broda M.A., Dyrda G., Ejsmont K., Mele G. Structural and molecular characterization of *meso*-substituted zinc porphyrins: a DFT supported study. *Molecules*, 2011, **16** (12), 9957–9971.
23. Bare S.R., Kelly S.D., Vila F.D., Bolding E., Karapetrova E., Kas J., Mickelson G.E., Modica F.S., Yang N., Rehr J.J. Experimental (XAS, STEM, TPR, and XPS) and theoretical (DFT) characterization of supported rhenium catalysts. *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115** (13), 5740–5755.
24. Neese F. Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange-coupling. *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253** (5–6), 526–563.
25. Schmidt N., Fink R., Hieringer W. Assignment of near-edge X-ray absorption fine structure spectra of metalloporphyrins by means of time-dependent density-functional calculations. *J. Chem. Phys.*, 2010,



- 133 (5), 654–703. DOI: 10.1063/1.3435349.
26. Rosa A., Ricciardi G., Baerends E. J., Zimin M., Rodgers M.J., Matsumoto S. Ono Structural, optical, and photophysical properties of nickel (II) alkylthioporphyryns: insights from experimental and DFT/TDDFT studies. *Inorg. Chem.* 2005, **44**, 6609–6622. DOI: 10.1021/ic050838t.
27. Zandler M.E., D'Souza F. The remarkable ability of B3LYP/3-21G(\*) calculations to describe geometry, spectral and electrochemical properties of molecular and supramolecular porphyrin–fullerene conjugates. *C. R. Chimie.* 2006, **9**, 960–981. DOI: 10.1021/ic0497228.
28. Peng Q., Li M., Hu C., Pavlik J.W., Oliver A.G.E., Alp E., Hu M.Y., Zhao J.J., Sage T., Scheidt W.R. Probing Heme vibrational anisotropy: an imidazole orientation effect? *Inorg. Chem.* 2013, **52**, 11361–11369. DOI: 10.1021/ic401644g.
29. Бедрина М. Е., Егоров Н. В., Куранов Д. Ю. Исследование структуры и колебательных спектров фталоцианинатов цинка и порфирина цинка с помощью высокопроизводительного вычислительного комплекса // *Вестник МГТУ*. 2011. Т. 14, № 3. С. 628–637. [Bedrina M.E., Egorov N.V., Kuranov D.Yu. Investigation of the structure and vibrational spectra of zinc phthalocyaninates and zinc porphyrin with the help of a high-performance computing complex. *Vestnik MGTU*. 2011, **14** (3), 628–637. (in Russ.)].
30. Liao M.-S., Scheiner S. Electronic structure and bonding in metal porphyrins, metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn. *J. Chem. Phys.*, 2002, **117** (1), 205–219. DOI: 10.1063/1.1480872.
31. Jentzen W., Simpson M.C., Hobbs J.D., Song X., Ema T., Nelson N.Y., Medforth C.J., Smith K.M., Veyrat M. Ruffling in a Series of Nickel (II) *meso*-Tetrasubstituted Porphyrins as a Model for the Conserved Ruffling of the Heme of Cytochromes *c*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117** (45), 11085–11097. DOI: 10.1021/ja00150a008.
32. Jentzen W., Song X., Shelnutt J. Structural characterization of synthetic and protein-bound porphyrins in terms of the lowest-frequency normal coordinates of the macrocycle. *J. Phys. Chem. B*, 1997, **5647** (96), 1684–1699. DOI: 10.1021/jp963142h.
33. Cramer C.J., Truhlar D.G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11** (46), 10757–10816. DOI: 10.1039/b907148b.
34. Danovich D., Shaik S., Hebrew T. Theoretical Toolkits for Inorganic and Bioinorganic Complexes : Their Applications and Insights. *Compr. Inorg. Chem. II* / ed. by J. Reedijk. Elsevier Ltd. 2013, **9**, 1–57.
35. Neese F. Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange-coupling. *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253** (5–6), 526–563. DOI: 10.1016/j.ccr.2008.05.014.
36. 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. *Program package Gaussian 09, Revision D.01*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
37. Feller D. The Role of Databases in Support of Computational Chemistry Calculations. *J. Comp. Chem.*, 1996, **17** (13), 1571–1586. DOI: 10.1002/(SICI)1096-987X(199610)17:13<1571::AID-JCC9>3.0.
38. Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T., Sun L., Gurumoorthi V., Chase J., Li J., Windus T.L. Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences. *J. Chem. Inf. Model.*, 2007, **47** (3), 1045–1052. DOI: 10.1021/ci600510j.
39. Oulmi D., Maillard P., Guerquin-Kern J.-L., Huel C., Momenteau M. Glycoconjugated porphyrins. 3. Synthesis of flat amphiphilic mixed *meso*-(glycosylatedaryl)porphyrins and mixed *meso*-(glycosylatedaryl)alkyl-porphyrins bearing some mono- and disaccharide groups. *J. Org. Chem.*, 1995, **60** (6), 1554–1564. DOI: 10.1021/jo00111a013.
40. Senge M.O., Bischoff I., Nelson N.Y., Smith K.M. Synthesis, reactivity and structural chemistry of 5,10,15,20-tetraalkylporphyrins. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1999, **3**, 99–116. DOI: 10.1002/(SICI)1099-1409(199902)3:2<99::AID-JPP109>3.0.CO;2-6.
41. Rocha Gonsalves A.M. d'A, Varejao J.M.T.B., Pereira M.M. Some new aspects related to the synthesis of *meso*-substituted porphyrins. *J. Heterocyclic Chem.*, 1991, **28** (3), 635–640. DOI: 10.1002/jhet.5570280317.
42. Veyrat M., Ramasseul R., Turowska-Tyrk I., Scheidt W.R., Autret M., Kadish K.M., Marchon J.-C. Nickel(II) and zinc(II) *meso*-tetracyclohexylporphyrins. Structural and electronic effects induced by *meso*-cyclohexyl substitution in metalloporphyrins. *Inorg.*

- Chem.*, 1999, **38** (8), 1772–1779. DOI: 10.1021/ic981233i.
43. Adler A.D., Longo F.R., Finarelli J.D., Goldmacher J., Assour J., Korsakoff L. A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine. *J. Org. Chem.*, 1967, **32** (2), 476–476. DOI: 10.1021/jo01288a053.
44. Семейкин А. С., Койфман О. И., Березин Б. Д., Сырбу С. А. Синтез тетрафенилпорфиринов с активными группами в фенильных кольцах. 2. Получение тетра(оксифенил)порфиринов // *Химия гетероциклических соединений*. 1983. № 10. С. 1359–1361. [Semeikin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D., Syrbu S.A. Synthesis of tetraphenylporphins with active groups in the phenyl rings. 2. preparation of tetrakis(hydroxyphenyl)porphins., *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1983, **19** (10), 1082–1083. DOI: 10.1007/BF00505758].
45. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М. : Мир, 1976. 541 с. [Gordon A., Ford R. Sputnik chemist. M. : Mir, 1976, 541 p. (in Russ.)].
46. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М. : Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с. [Weisberger A., Proskauer E., Riddick J. Organic solvents. Physical properties and purification methods. M. : Publishing house inostr. lit., 1958, 518 p. (in Russ.)].
47. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы. М. : Химия, 1974. 407 с. [Karyakin Yu.V., Angelov I.I. Pure chemical reagents. M. : Chemistry, 1974, 407 p. (in Russ.)].
48. Иванова Ю. Б., Шейнин В. Б., Мамардашвили Н. Ж. Порфирин-галогенид-ионный рецептор // *Журн. общ. химии*. 2007. Т. 77, № 8. С. 1380–1385. [Ivanova Yu.B., Sheinin V.B., Mamardashvili N.Zh. Porphyrin Halide Ion Receptor. *Russian Journal of General Chemistry*, 2007, **77** (8), 1458–1462. DOI: 10.1134/S1070363207080270.
49. Dao Tkhe Nam, Pukhovskaya S.G., Ivanova Y.B., Liulkovich L.S., Semeikin A.S., Syrbu S.A., Kruk M.M. Porphyrin acidity and metal ion coordination revisited: electronic substitution effects. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2017, **89** (3–4), 325–332. DOI: 10.1007/s10847-017-0758-9.
50. Иванова Ю. Б., Чурахина Ю. И., Мамардашвили Н. Ж. Синтез и основные свойства биспорфиринкаликс[4]арена // *Журн. общ. химии*. 2008. Т. 78, № 4. С. 691–698. [Ivanova Yu.B., Churakhina Yu.I., Mamardashvili N.Zh. Synthesis and Basic Properties of Bisporphyrinocalix[4]arene. *Russian Journal of General Chemistry*, 2008, **78** (4), 673–677. DOI: 10.1134/S1070363208040269].
51. Schmidt N., Fink R., Hieringer W. Assignment of near-edge x-ray absorption fine structure spectra of metalloporphyrins by means of time-dependent density-functional calculations. *J. Chem. Phys.*, 2010, **133** (5), 054703-1–054703-13. DOI: 10.1063/1.3435349.
52. Słota R., Broda M.A., Dyrda G., Ejsmont K., Mele G. Structural and molecular characterization of meso-substituted zinc porphyrins: a DFT supported study. *Molecules*, 2011, **16** (12), 9957–9971. DOI: 10.3390/molecules16129957.
53. Bai Fu-Quan, Naoki N., Akira N., Hasegawa J. Excited States of a Significantly Ruffled Porphyrin: Computational Study on Structure-Induced Rapid Decay Mechanism via Intersystem Crossing. *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118** (23), 4184–4194. DOI: 10.1021/jp502349h.
54. Kolthoff I.M., Bruckenstein S., Chantooni M.K. Acid-Base Equilibria in Acetonitrile. Spectrophotometric and Conductometric Determination of the Dissociation of Various Acids<sup>1</sup>. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1961, **83** (19), 3927–3935. DOI: 10.1021/ja01480a001.
55. Kolthoff I.M., Chantooni M.K., Sadhana Ir. Titration of bases in acetonitrile. *Anal. Chem.*, 1967, **39** (13), 1627–1633. DOI: 10.1021/ac50156a039.

Поступила в редакцию 18.02.2019 г.  
Received 18 February 2019