

УДК 547.759.5:544.18:544.362

## СТРУКТУРА Н-АССОЦИАТОВ ПОРФИРИНОВ, ИНВЕРТИРОВАННЫХ ПОРФИРИНОИДОВ И КОРРОЛОВ С N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ

Д.Б. Березин<sup>1</sup>, М.А. Крестьянинов<sup>2</sup><sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Научно-исследовательский институт макротетрациклических соединений

E-mail: berezin@isuct.ru

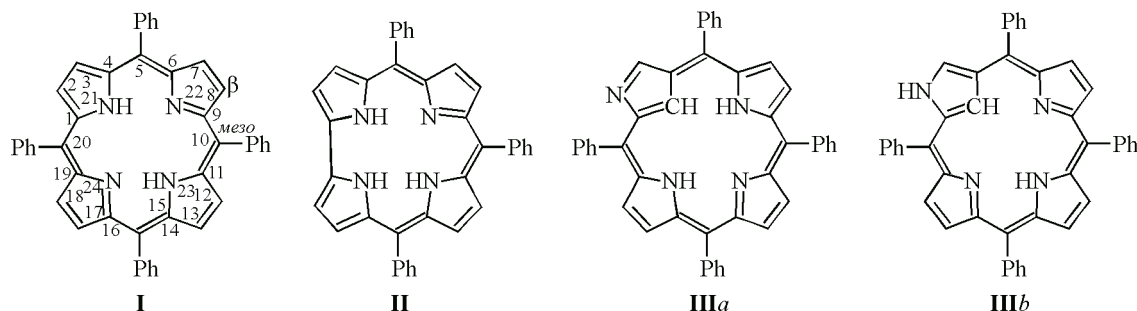
<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

Статья поступила 12 сентября 2013 г.

Посредством квантово-химических расчетов (DFT B3LYP, базис CC-pVDZ) впервые получено теоретическое подтверждение предложенной ранее структуры и энергетики взаимодействия компонентов Н-ассоциатов *мезо*-тетрафенилпорфирина и его аналогов (соед. I—III) с N,N-диметилформамидом (DMF) состава 1:1. По способности к образованию Н-ассоциатов с участием связей NH внутримолекулярных координационных центров (КЦ) макроциклы можно расположить в ряд: I ≈ IIIb < IIIa < II. Показано, что таутомер IIIb образует Н-ассоциат с участием внешнециклического протона <sup>2</sup>NH, а макроцикл коррола II имеет в КЦ прочную внутримолекулярную Н-связь. Одним из факторов, обуславливающих NH-активность макроциклов, является степень отклонения внутрциклических NH-протонов от плоскости молекулы в ее неассоциированной форме.

**Ключевые слова:** порфирин, порфириноид, коррол, инвертированный изомер порфирина, N,N-диметилформамид, Н-ассоциат, внутримолекулярная водородная связь, химическая активность связи NH, оптимизация геометрии, NBO-анализ.

Тетрапиррольные ароматические макротетрациклы порфирины (H<sub>2</sub>P), такие как *мезо*-тетрафенилпорфин (H<sub>2</sub>(*ms*-Ph)<sub>4</sub>P, I) и их структурные аналоги — порфириноиды — например, корролы (H<sub>3</sub>(*ms*-Ph)<sub>3</sub>Cor, соед. II) или инвертированные макроциклы (соед. III, *a* и *b*), а также их металлокомплексы (MP) представляют значительный практический интерес как активные компоненты новых материалов для техники, технологии и медицины [1—3]. Как следует из механизма реакции комплексообразования H<sub>2</sub>P [2], условия проведения синтеза MP в значительной степени определяются состоянием связей NH в координационном центре (КЦ) макроциклов, их NH-активностью, которая, в свою очередь, зависит от строения и характера функционального замещения порфириноида H<sub>2</sub>P.



Исследованию химической активности связей NH в КЦ молекул порфиринов, порфиразинов и их аналогов, которая наиболее ярко проявляется во взаимодействии этих макроциклов со слабыми основаниями В (1), посвящено большое число работ [ 4—12 ]:



Изучены кинетика [ 5 ] и термодинамика [ 6, 7 ] неполного переноса протона NH-группировки макроциклической молекулы  $\text{H}_2\text{P}$  на донорный центр основания В, влияние основности и полярности электронодонорной молекулы на процессы переноса [ 5, 7, 8 ], спектрофотометрическим [ 4—8 ] и дериватографическим [ 9, 10 ] методами установлен состав Н-ассоциатов различных  $\text{H}_2\text{P}$  с молекулами оснований [ 4—10 ], оценена энергетика их взаимодействия [ 9, 10 ], предложены количественные критерии оценки NH-активности макроциклов [ 11 ]. Несмотря на это, предполагаемое строение Н-ассоциатов  $\text{H}_2\text{P}$  и их аналогов с электронодонорами [ 4—8, 12 ] в большинстве случаев остается недоказанным. Поэтому в настоящей работе проведена оптимизация структуры свободных макроциклов I—III и их Н-ассоциированных форм с N,N-диметилформамидом (DMF), рассчитаны и сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными [ 6—8, 10, 11 ] их энергетические и поляризационные характеристики (см. таблицу).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оптимизацию геометрических параметров макроциклов I—III и их Н-ассоциированных форм проводили с использованием пакета программ Gaussian 09 [ 13 ], метода функционала плотности, гибридного функционала B3LYP [ 14 ] и базисного набора CC-pVDZ [ 15 ]. Каждая полученная структура соответствовала минимуму энергии, что подтверждено проведением расчета частот.

Энергию межмолекулярного взаимодействия компонентов исследуемых комплексов  $\Delta E$  с учетом суперпозиционной ошибки BSSE рассчитывали по соотношению [ 16 ]

$$\Delta E = E(\text{AB}, aUb, R) - [E(\text{A}, aUb, R) + E(\text{B}, aUb, R)]. \quad (2)$$

Ошибку, возникающую вследствие суперпозиции базисных наборов функций (BSSE), рассчитывали по уравнению

$$\text{BSSE} = [E(\text{A}, aUb, R) - E(\text{A}, a, R)] + [E(\text{B}, aUb, R) - E(\text{B}, b, R)], \quad (3)$$

где  $E(\text{AB}; aUb; R)$ ,  $E(\text{A}; a; R)$ ,  $E(\text{B}; b; R)$  — энергии комплекса и исходных молекул соответственно. Молекулы А и В разделены расстоянием  $R$  в комплексе АВ;  $a$  и  $b$  — базисный набор изолированных молекул;  $aUb$  — базисный набор комплекса АВ.

В рамках NBO-анализа были рассчитаны энергии стабилизации образующейся водородной связи ( $E_{\text{стаб}}$ ) и величина перенесенного заряда ( $q_{\text{стаб}}$ ) по уравнениям [ 17, 18 ]

$$E_{\text{стаб}} = -n_B F_{IJ} / \Delta E, \quad (4)$$

$$q_{\text{стаб}} = 2(F_{IJ} / \Delta E)^2, \quad (5)$$

где  $F_{IJ} = \langle n_B | F | \sigma_{\text{АН}}^* \rangle$ ;  $\Delta E = \langle n_B | F | n_B \rangle - \langle \sigma_{\text{АН}}^* | F | \sigma_{\text{АН}}^* \rangle$ ;  $n_B$  — заселенность орбитали неподеленной электронной пары атома кислорода или азота молекулы акцептора протона;  $\sigma_{\text{АН}}^*$  — заселенность антисвязывающей орбитали связи NH или CH молекулы донора протона;  $F_{IJ}$  — недиагональный элемент матрицы Фока, характеризующий взаимодействие (перекрывание) данных орбиталей;  $F$  — эффективный орбитальный гамильтониан;  $\Delta E$  — разница орбитальных энергий.

Согласно теории Вейнхольда [ 16 ], образование водородных связей происходит за счет переноса небольшого количества электронной плотности с орбиталей неподеленной электронной пары донорного атома ( $n_O$ ) молекулы акцептора протона на антисвязывающую орбиталь, например, связи NH ( $\sigma_{\text{NH}}^*$ ) молекулы донора протона [ 18 ]. Величина перенесенного заряда при образовании водородной связи должна превышать  $0,01e$  [ 16 ].

## Геометрические и энергетические параметры макроциклов I—III и их H-ассоциатов с DMF

Параметр		H <sub>2</sub> TPP (I)	I · DMF	H <sub>3</sub> ( <i>ms</i> -Ph) <sub>3</sub> Cor (II)	II · DMF
Двугр. угол, $\Psi_{\beta-\beta}$		0,0—5,4	2,5—6,1	9,6—15,2	9,2—14,7
Двугр. угол, $\Psi_{N-N}$		1,2	1,3	5,0	5,8
$\varphi_{Ph}$ , град.		71,2	69,0—77,9*	48,1—63,4	46,6—62,2
$-E^{**}$		1913,87	2162,40	1644,70	1893,24
$\Delta E$		0,00	<b>-23,60</b>	—	<b>-43,88***</b>
$\mu$ , D		0,029	<b>3,218</b>	1,425	<b>3,350</b>
$\Delta E_{int}$		—	-26,06	—	-52,31
BSSE		—	2,46	—	8,43
$\Delta E_{stab}^{(NBO)}$	LP N→BD* N—H	14,94	—	<b>122,88</b>	<b>102,68</b>
	LP N→BD* N—H	14,94	—	4,81	—
	LP N→BD* N—H	—	—	6,78	—
	LP1 O→BD* C—H	—	5,15	—	—
	LP2 O→BD* C—H	—	6,94	—	—
	Σ	—	12,09	—	—
	LP1 O→BD* N—H	—	—	—	38,49
	LP2 O→BD* N—H	—	—	—	65,35
	Σ	—	—	—	<b>103,84</b>
	LP N→BD* C—H	—	1,46	—	2,97
$q_{stab}^{(NBO)}$ , ед.з.	LP N→BD* N—H	0,007	—	<b>0,061</b>	<b>0,051</b>
	LP N→BD* N—H	0,007	—	0,001	—
	LP N→BD* N—H	—	—	0,004	—
	LP1 O→BD* C—H	—	0,002	—	—
	LP2 O→BD* C—H	—	0,004	—	—
	Σ	—	0,006	—	—
	LP1 O→BD* N—H	—	—	—	0,014
	LP2 O→BD* N—H	—	—	—	0,037
	Σ	—	—	—	<b>0,051</b>
	LP N→BD* C—H	—	0,001	—	0,002
$\varphi_{X \leftrightarrow Y-H}$ , град.	N→N—H	43,9	—	<b>25,5</b>	—
	N→N—H	43,9	—	47,1	—
	N→N—H	—	—	52,0	—
	O→C—H	—	<b>11,5</b>	—	—
	O→N—H	—	—	—	<b>9,3</b>
	N→C—H	—	12,9	—	23,0
$r_{X \leftrightarrow H}$ , Å	N→N—H	2,32	—	<b>1,73</b>	—
	N→N—H	2,32	—	2,39	—
	N→N—H	—	—	2,26	—
	O→C—H	—	<b>2,37</b>	—	—
	O→N—H	—	—	—	<b>1,79</b>
	N→C—H	—	2,66	—	2,42
$r_{X \leftrightarrow Y-H}$ , Å	N→N—H	2,94	—	<b>2,61</b>	—
	N→N—H	2,94	—	2,97	—
	N→N—H	—	—	2,74	—
	O→C—H	—	<b>3,43</b>	—	—
	O→N—H	—	—	—	<b>2,80</b>
	N→C—H	—	3,73	—	3,40

## О к о н ч а н и е т а б л и ц ы

Параметр	H <sub>2</sub> [ <sup>2</sup> N <sup>21</sup> CH]TPP (IIIa)	IIIa·DMF	H[ <sup>2</sup> NH <sup>21</sup> CH]TPP (IIIb)	(IIIb·DMF) <sub>1</sub>	(IIIb·DMF) <sub>2</sub>
Двугр. угол, Ψ <sub>β-β</sub>	10,2—16,3	13,5—18,9	0,1—6,7	2,5—10,4	0,1—11,9
Двугр. угол, Ψ <sub>N-N</sub>	4,9	6,9	5,1	4,9	5,1
φ <sub>Ph</sub> , град.	47,6—66,0	43,2—62,5	55,2—71,9	55,5—80,6*	55,3—71,8
-E**	1913,85	2162,38	1913,84	2162,37	2162,38
ΔE	54,24	<b>-23,94***</b>	76,27	<b>-23,40***</b>	<b>-42,08***</b>
μ, D	2,230	<b>3,845</b>	3,699	<b>5,362</b>	<b>8,716</b>
ΔE <sub>int</sub>	—	-33,29	—	-25,69	-46,51
BSSE	—	9,34	—	2,29	4,43
ΔE <sub>стаб</sub> <sup>(NBO)</sup>	17,49	—	11,09	—	—
	15,10	—	12,80	—	—
	—	—	—	—	—
	—	—	—	5,69	—
	—	—	—	4,73	—
	—	—	—	10,42	—
	—	29,08	—	—	31,92
	—	43,89	—	—	48,33
	—	<b>72,97</b>	—	—	80,25
	—	—	—	1,76	—
q <sub>стаб</sub> <sup>(NBO)</sup> , ед.з.	0,009	—	0,005	—	—
	0,008	—	0,006	—	—
	—	—	—	—	—
	—	—	—	0,002	—
	—	—	—	0,003	—
	—	—	—	0,005	—
	—	0,017 0,047	—	—	0,011
	—	<b>0,064</b>	—	—	0,026
	—	?	—	—	<b>0,037</b>
	—	—	—	0,001	—
φ <sub>X↔Y-H</sub> , град.	40,8	—	46,6	—	—
	41,6	—	45,7	—	—
	—	—	—	—	—
	—	—	—	<b>11,3</b>	—
	—	<b>16,8</b>	—	—	<b>15,1</b>
	—	47,7	—	12,0	—
r <sub>X↔H</sub> , Å	2,28	—	2,39	—	—
	2,31	—	2,35	—	—
	—	<b>1,95</b>	—	<b>2,40</b>	—
	—	2,73	—	2,65	<b>1,79</b>
	—	—	—	—	<b>2,42</b>
r <sub>X↔Y-H</sub> , Å	2,95	—	2,97	—	—
	2,97	—	2,95	—	—
	—	<b>2,91</b>	—	<b>3,46</b>	—
	—	3,35	—	3,72	<b>2,80</b>
	—	—	—	—	<b>3,40</b>

\* Относится к взаимодействующему фенильному фрагменту.

\*\* Здесь и ниже энергетические характеристики приведены в кДж/моль.

\*\*\* Рассчитано относительно соответствующего свободного макроциклического лиганда.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Структурно-энергетические характеристики свободных форм порфиринов.** В соответствии с полученными расчетными данными макроцикл (Mc) свободного тетрафенилпорфина ( $H_2TPP$ , **I**) является наиболее плоским среди изученных молекул (см. таблицу). Для него двугранные углы ( $\Psi_{\beta-\beta}$ ), характеризующие отклонение плоскостей, образуемых парами *цис*- и *транс*-расположенных  $\beta$ -углеродных атомов пиррольных колец  $H_2P$  друг от друга, составляют менее  $6^\circ$ , а отклонение атомов азота макроциклической полости  $N_4$  ( $\Psi_{N-N}$ ) от плоскости  $H_2P$  — около  $1^\circ$ . Ранее была установлена обратная зависимость между планарностью макроцикла  $H_2P$  и величинами угла наклона *мезо*-фенильных колец относительно плоскости Mc [19]. В случае молекулы **I** все *мезо*-фенильные фрагменты развернуты относительно основного  $\pi$ -макроцикла в среднем на  $71^\circ$  ( $\varphi_{Ph}$ , см. таблицу), что согласуется с представлениями о слабой степени сопряжения между двумя  $\pi$ -системами или даже о его полном отсутствии [20]. Рассчитанные величины  $\varphi_{X \leftrightarrow YH}$  углов  $N-N-H$  ( $44^\circ$ ) и расстояния  $r_{X \leftrightarrow H}$  и  $r_{X \leftrightarrow YH}$  между центрами  $N \leftrightarrow H$  и  $NH \leftrightarrow N$  — донорами и акцепторами  $H$ -связи ( $>1,8$  и  $>2,5 \text{ \AA}$  соответственно) — внутри макроциклической полости  $H_2TPP$  указывают на отсутствие внутримолекулярных водородных связей.

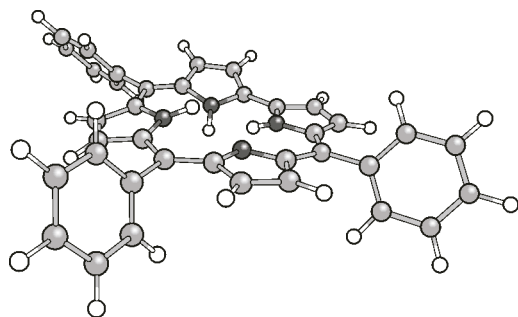
Порфириноиды **II** и **IIIa** содержат в координационной полости по три атома водорода вместо двух у собственно порфиринов (соед. **I**), что приводит к ряду структурных изменений этих молекул [21, 22]. Так, например, инвертированный изомер макроцикла  $H_2TPP$  (соед. **III**) в растворах полярных электронодонорных растворителей (Solv) подвергается таутомеризации с внутримолекулярным переносом  $NH$ -протона из координационной полости (таутомер *a*) на внешнециклический атом  $^2N$  (таутомер *b*) [8, 23]:



Расчет свободных таутомеров **IIIa** и **IIIb** показал, что переход от собственно порфирина **I** к его инвертированным аналогам **III** повышает электронную энергию макроцикла на 55—75 кДж/моль, дестабилизируя их, по-видимому, за счет снижения ароматичности молекул. При этом таутомер *a* оказался на 21 кДж/моль более термодинамически устойчивым (см. таблицу).

Сжатие макроцикла за счет удаления одного из четырех *мезо*-углеродных мостиков в случае коррола **II**, приводит к сближению центров  $N$  и  $NH$  макроциклической полости и благоприятствует образованию внутримолекулярных  $H$ -связей. По данным расчета уже в свободном состоянии молекула *мезо*-трифенилкоррола  $\{H_3(ms-Ph)_3Co\}$ , **II** образует прочную водородную связь, характеризующуюся величиной энергии стабилизации орбитали электронодонорного центра  $\Delta E_{стаб}^{(NBO)} = 123$  кДж/моль и переноса заряда между ними  $q_{стаб}^{(NBO)} 0,06$  ед.з. (см. таблицу). В образовании  $H$ -связи участвуют центры  $^{21}NH$  и  $^{22}N$  макроцикла, расположенные под углом  $25^\circ$  (рис. 1). При этом расстояния  $N \leftrightarrow H$  и  $NH \leftrightarrow N$  равны 1,73 и 2,61  $\text{\AA}$  соответственно. Свободный таутомер соед. **IIIa** аналогично  $H_2TPP$  не склонен к образованию внутримолекулярных  $H$ -связей (см. таблицу).

Молекулы порфириноидов **II** и **III** менее симметричны и являются менее плоскими по сравнению с  $H_2TPP$  (см. таблицу). Атомы азота КЦ в них отклоняются уже на  $5^\circ$ , а атомы  $C_\beta$  — на  $10$ — $16^\circ$ . Фенильные фрагменты макроциклов **II** и **IIIa** также отклонены от плоскости молекулы



в различной степени, в интервале  $\varphi_{Ph}$  от  $43$  до  $63^\circ$  (см. таблицу). Обычно чем менее плоской является макроциклическая молекула, тем ниже величина  $\varphi_{Ph}$ , что может свидетельствовать в пользу роста степени сопряжения *мезо*-фенильных фрагментов с основным  $\pi$ -хромофором [19]. Рассчитанный таутомер **IIIb**, не существующий в реальных условиях в свободной, не

Рис. 1. Внутримолекулярная  $H$ -связь в макроцикле **II**

Н-ассоциированной форме (6) [ 23 ], оказался лишь относительно неплоским (см. таблицу) и в то же время наиболее поляризованным ( $\mu = 3,7$  D) из изученных макроциклов.

Во фрагменте молекулы **II** с внутримолекулярной Н-связью, которая способствует локальному уплощению Мс, величина  $\Psi_{\beta-\beta}$  составляет всего  $3,5^\circ$ . Не участвующие в Н-связи протоны КЦ *мезо*-трифенилкоррола (**III**) выходят из плоскости макроцикла по разные ее стороны, что благоприятствует образованию ими Н-ассоциатов с электронодонорами. Все три атома водорода КЦ молекулы **IIIa** также выведены из плоскости макроцикла, при этом в наибольшей степени протон СН инвертированного кольца, не склонный к образованию Н-ассоциативных форм.

**Структурно-энергетические особенности Н-связанных макроциклов.** Полученные расчетные данные указывают на то, что молекула  $H_2TPP$  (**I**) не образует кислотно-основных Н-ассоциатов с электронодонорами, в частности DMF, с участием связей NH макроциклической полости. Оптимизация структуры  $H_2TPP \cdot DMF$  показала (рис. 2, *a*), что более энергетически оправданным является расположение молекул, при котором DMF вступает в очень слабое взаимодействие с *орто*-протоном одного из *мезо*-фенильных колец. Величина энергии стабилизации  $\Delta E_{\text{стаб}}^{(NBO)}$  в этом случае незначительна и составляет всего 12 кДж/моль. Об отсутствии эффективной Н-связи свидетельствует также величина переноса заряда  $q_{\text{стаб}}^{(NBO)}$ , не превышающая 0,01 ед.з. (см. таблицу); при этом расстояния между донорно-акцепторными центрами 2,37 и 3,43 Å соответственно, хотя угол отклонения протона СН от линии, связывающей центры С и О, очень мал.

Взаимодействие DMF с одним из фенилов молекулы **I** мало изменяет геометрию макроцикла, делая ее несколько менее симметричной (см. таблицу); наибольшему изменению подвергается взаимодействующее фенильное кольцо, угол разворота которого возрастает на  $7^\circ$ .

Неспособность  $H_2TPP$  (**I**) к образованию Н-ассоциата с участием КЦ макроцикла, т.е. низкая его NH-активность, была установлена ранее по отсутствию изменения структуры спектра поглощения (ЭСП) и слабополюсного сдвига в спектрах  $^1H$  ЯМР при замене некоординирующего растворителя на электронодонорный DMF, по неизменности Стоксова сдвига граничных полос с спектрах флуоресценции (ЭСИ) и ЭСП в этих средах, а также по отсутствию на термодиаграмме  $H_2TPP$ , кристаллизованного из DMF, стадии удаления связанного растворителя [ 7, 10, 11, 24—26 ]. Известно также, что образование порфиринами Н-ассоциатов с электронодонорами по КЦ может на несколько порядков увеличивать скорости их комплексообразования с солями *p*- и *d*-металлов [ 24, 25 ], чего не наблюдается в случае соед. **I**; напротив, координирующая способность классических собственно порфиринов, к которым относится соед. **I**, понижается в электронодонорных средах и возрастает в слабо протонодонорных, например в уксусной кислоте (НОАс) [ 27 ].

Напротив, порфириноиды **II—III** — аналоги  $H_2P$  — показали более высокую химическую активность связей NH в реакции (1). Так, в результате благоприятного внеплоскостного расположения протонов NH макроцикл  $H_3(ms-Ph)_3CoP$  (**II**) образует Н-связь с молекулой DMF

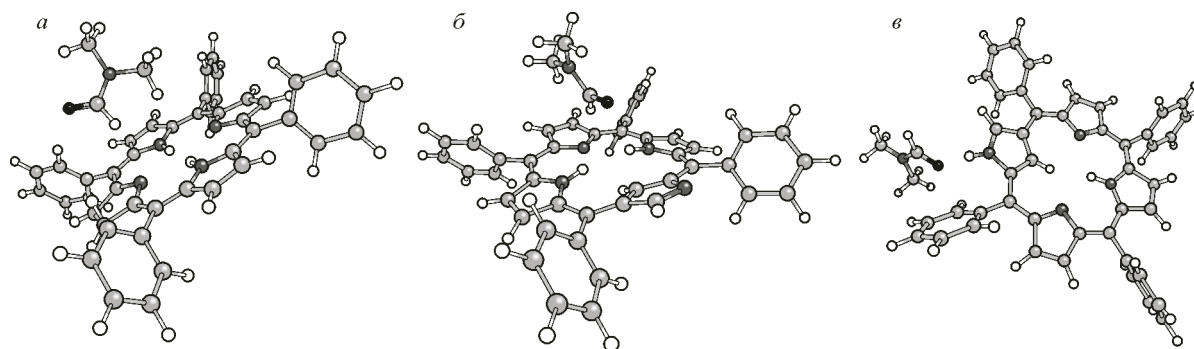


Рис. 2. Типы взаимодействий в молекулах **I** и **III**, а также их Н-ассоциатах с DMF по данным квантово-химического расчета: **I**·DMF (*a*), **IIIa**·DMF (*b*), **IIIb**·DMF (*v*)

( $\Delta E_{\text{стаб}}^{\text{(NBO)}} = 123$  кДж/моль и  $q_{\text{стаб}}^{\text{(NBO)}} = 0,061$  ед.з., см. таблицу). Угол между Н-связывающими центрами составил всего  $9^\circ$ , а расстояния  $r_{\text{X} \leftrightarrow \text{H}}$  и  $r_{\text{X} \leftrightarrow \text{YH}}$  — 1,79 и 2,80 Å. Соответственно, образование Н-ассоциата соед. **II** реализуется с участием его группировки  $^{24}\text{NH}$  (см. рис. 2, б), что, в частности, обусловлено стерическими причинами, когда расстояние между соседними NH-центрами  $\text{M}_\beta$  увеличено максимально. При этом протон группы  $^{23}\text{NH}$  направлен в сторону от плоскости макроцикла, противоположную локализации молекулы DMF, а внутримолекулярная Н-связь в Н-ассоциате трифенилкоррола  $\text{H}_3(\text{ms-Ph})_3\text{Cor}$  (**II**) сохраняется. Характеристики ее длины возрастают до 1,77 и 2,63 Å, а угол до  $27^\circ$ , прочность связи несколько снижается ( $\Delta E_{\text{стаб}}^{\text{(NBO)}} = 103$  кДж/моль) и  $q_{\text{стаб}}^{\text{(NBO)}} = 0,051$  ед.з., см. таблицу).

В составе Н-ассоциата с DMF планарность структуры молекулы  $\text{H}_3(\text{ms-Ph})_3\text{Cor}$  практически не изменяется,  $\text{M}_\beta$  даже несколько уплощается за счет выведения из его плоскости одного из трех NH-протонов, что видно исходя из величин углов отклонения атомов  $\text{C}_\beta$ , за исключением Н-связанного фрагмента ( $3,6^\circ$ ) (см. таблицу). Этот вывод согласуется с ранее экспериментально наблюдавшимся уменьшением Стоксовых сдвигов полос электронных спектров флуоресценции (ЭСИ) и поглощения (ЭСП) ассоциата соед. **II** по сравнению со свободной молекулой [10], а также с сильнопольным сдвигом сигнала NH-протона при образовании Н-ассоциата, обуславливающим рост ароматичности макроцикла [26]. Образование Н-ассоциата соед. **II** с DMF сопровождается характерными изменениями числа и интенсивности полос в ЭСП, а на термограмме Н-ассоциированной формы наблюдается выраженная ступень убыли массы, соответствующая испарению связанного растворителя (состав 1:1, 60 кДж/моль) [10], что хорошо согласуется с нашими расчетными данными (см. величину энергии взаимодействия частиц  $\Delta E_{\text{int}}$  в таблице). Присутствие в молекуле **II** внутримолекулярной Н-связи объясняет образование этим трианионным лигандом только одного типа Н-ассоциатов состава 1:1.

Взаимодействие тетрапиррольного макроцикла с молекулой DMF стабилизирует систему во всех изученных случаях, однако если образования устойчивой Н-связи электронодонора с внутрициклической NH-группировкой не происходит, как в случае соед. **I** или **IIIb**, величина изменения электронной энергии  $\Delta E^0$  или энергии взаимодействия  $\Delta E_{\text{int}}$  ограничивается 23—26 кДж/моль, если же Н-ассоциат образуется, то 42—52 кДж/моль.

Посредством квантово-химических расчетов установлено, что таутомер *a* образует Н-связь с одной молекулой DMF посредством  $^{22}\text{NH}$ -группировки ( $\Delta E_{\text{стаб}}^{\text{(NBO)}} = 73$  кДж/моль и  $q_{\text{стаб}}^{\text{(NBO)}} = 0,064$  ед.з.). Угол между связанными центрами составляет  $17^\circ$ , а расстояния между ними 1,95 и 2,91 Å. Достаточно большие расстояния свидетельствуют о слабом Н-связывании, что, возможно, объясняется также тем, что в образовании связи может участвовать и  $^{24}\text{NH}$ -группировка соед. **IIIa**, протон которой ориентирован в сторону донорного центра, однако вторая Н-связь в полной мере не образуется (1,95 и 3,47 Å, угол  $17^\circ$ ). Структура макроцикла **IIIa** в Н-ассоциате становится наиболее неплоской из изученных (угол в плоскости  $\text{N}_3\text{C}$  —  $6,9^\circ$ ; углы между связями  $\text{C}_\beta\text{—C}_\beta$  варьируют от  $13,5$  до  $19^\circ$ ), при этом углы вращения фенильных колец несколько уменьшаются. Факт образования таутомером **IIIa** Н-ассоциата с участием внутрициклической связи NH макроцикла объясняет ранее экспериментально обнаруженное участие двух молекул растворителя в процессе таутомерии **IIIa**  $\leftrightarrow$  **IIIb** в неполярных средах [8]. Очевидно, одна молекула электронодонора активирует связь NH перед таутомеризацией [6], а вторая стабилизирует образующийся таутомер *b*. В полярной среде (MeCN) молекула таутомера *a* активирована уже в процессе растворения, поэтому требуется только одна молекула электронодонорного растворителя для стабилизации **IIIb** [28].

Действительно, для существования таутомера **IIIb**, полная электронная энергия которого более чем на 20 кДж/моль ниже, чем у **IIIa**, в реальных условиях в растворе или кристаллическом состоянии необходима стабилизация его внешнециклической  $^{22}\text{NH}$ -группировки. Попытка оптимизации структуры **IIIb**·DMF, в которой растворитель расположен над координационным центром макроцикла, не приводит к образованию Н-связи, а ограничивается, как и в случае  $\text{H}_2\text{TRP}$  (**I**), слабым взаимодействием донорного O-центра растворителя с *орто*-протоном *мезо*-

фенильного кольца ( $\Delta E_{\text{стаб}}^{\text{(NBO)}} = 10$  кДж/моль и  $q_{\text{стаб}}^{\text{(NBO)}} < 0,01$  ед.з.). При этом угол между участниками взаимодействия равен  $11,3^\circ$ , а расстояния между ними 2,40 и 3,46 Å соответственно, т.е. связывание даже слабее, чем в случае соед. **I**. Этот факт позволяет заключить, что внутрициклическая NH-группа таутомера **IIIb** не является химически активной.

Если же стабилизацию **IIIb** проводить по внешнему  $^2\text{NH}$ -протону (6), то наблюдается образование Н-связи с  $\Delta E_{\text{стаб}}^{\text{(NBO)}} = 80$  кДж/моль и  $q_{\text{стаб}}^{\text{(NBO)}} = 0,037$  ед.з. (см. рис. 2, в). Угол между связанными центрами составляет  $15^\circ$ , а расстояния между ними 1,79 и 2,80 Å. Аналогичная рассчитанная структура **IIIb**·DMAA была ранее обнаружена в кристаллическом состоянии методом РСА [29].

Образование Н-ассоциированных с DMF форм порфириноидов **I—III** всегда ведет к существенному росту их дипольных моментов по сравнению со свободными макроциклами. При этом образование Н-ассоциатов с внешнециклическим расположением связи NH, как в случае соед. **IIIb**, приводит к более выраженной ее поляризации ( $\mu = 3,7 \rightarrow 8,7$  D), чем при образовании внутрициклического Н-ассоциата (соед. **II**;  $\mu = 1,4 \rightarrow 3,3$  D).

Во всех рассмотренных случаях состав Н-ассоциатов  $\text{H}_2\text{P}$  с DMF равен 1:1. Из данных таблицы и рис. 2 можно видеть, что при взаимодействии донорного O-центра молекулы DMF с внутрициклической NH или фенильной CH-группировками молекула DMF всегда расположена таким образом, что атом водорода ее формильной группы ориентирован на третичный атом азота ( $-\text{N}=\text{}$ ) макроцикла. При этом рассматриваемое взаимодействие является слабым ( $\Delta E_{\text{стаб}}^{\text{(NBO)}} = 1\text{—}3$  кДж/моль) и не может рассматриваться как водородная связь. Расчет Н-ассоциатов макроциклов **I—III** в базе 6-31G привел к согласованию полученных результатов.

Таким образом, на основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Выполненные квантово-химические расчеты структуры и энергетики молекул **I—III** и их Н-ассоциатов с DMF состава 1:1 находятся в хорошем соответствии с данными ЭСП, ЭСИ,  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии, а также результатами термогравиметрических и спектрофотометрических измерений [4—12, 24—28].

2. Расчеты свидетельствуют о наличии в молекуле мезо-трифенилкоррола (**II**) прочной внутримолекулярной водородной связи, что приводит к блокированию одного из NH-центров в реакции образования Н-ассоциатов с электронодонорами.

3. По способности к образованию Н-связей с участием связей NH координационных центров макроциклов молекулы можно расположить в ряд:  $\text{I} \approx \text{IIIb} < \text{IIIa} < \text{II}$ . Таутомер **IIIb** образует Н-ассоциат с участием внешнего протона  $^2\text{NH}$ . Образование макроциклом **IIIa** Н-связи с электронодонором объясняет участие двух молекул растворителя в процессе его таутомеризации в неполярной среде [8]. Взаимодействие координационных центров соед. **I** и **IIIb** с DMF ограничено, т.е. эти соединения химической активности внутрициклических NH-связей не проявляют.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 12-03-97542\_p\_центр\_a).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of porphyrin science. V. 1-25. / Ed. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. – New York: World Scient. – Publ., 2010—2012.
2. Березин Б.Д., Койфман О.И. // Успехи химии. – 1973. – **42**, № 11. – С. 2008.
3. Койфман О.И., Агеева Т.А. // Рос. хим. журн. – 2004. – **48**, № 4. – С. 140.
4. Петров О.А., Хелевина О.Г., Тимофеева С.В. // Журн. физ. химии. – 1995. – **69**, № 10. – С. 1771.
5. Петров О.А. // Журн. общей химии. – 2013. – **83**, № 4. – С. 681; Petrov O.A. // Russ. J. Gen. Chem. – 2013. – **83**, Iss. 4. – P. 762.
6. Карманова Т.В., Громова Т.В., Березин Б.Д. и др. // Журн. общей химии. – 2001. – **71**, № 5. – С. 856; Karmanova T.V., Gromova T.V., Berezin B.D. et al. // Russ. J. Gen. Chem. – 2001. – **71**, Iss. 5. – P. 803.
7. Berezin D.B., Karimov D.R. // Macroheterocycles. – 2009. – **2**, № 1. – P. 42.



8. Березин Д.Б., Мальцев И.А., Семейкин А.С. и др. // Журн. физ. химии. – 2005. – **79**, № 12. – С. 2220; *Berezin D.B., Mal'tsev I.A., Semeikin A.S. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. – 2005. – **79**, N 12. – P. 1980.
9. Хелевина О.Г., Румянцева С.В., Антина Е.В. и др. // Журн. общей химии. – 2001. – **71**, № 7. – С. 1058; *Khelevina O.G., Romyantseva S.V., Antina E.V. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. – 2001. – **71**, N 7. – P. 1058.
10. Березин Д.Б., Каримов Д.Р., Баранников В.П. и др. // Журн. физ. химии. – 2011. – **85**, № 12. – С. 2325; *Berezin D.B., Karimov D.R., Barannikov V.P. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2011. – **85**, N 12. – P. 2171.
11. Березин Д.Б. // Координац. химия. – 2007. – **33**, № 6. – С. 476; *Berezin D.B.* // Russ. J. Coord. Chem. – 2007. – **33**, N 6. – P. 466.
12. *Suzhin P.A., Khelevina O.G., Berezin B.D.* Azaporphyrins: acid-base, coordination properties. // In: Phthalocyanines: properties, applications. / Eds. C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. – New York: VCH Publ., 1996. – 4. – P. 19.
13. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Becke A.D. et al.* Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009. // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 5648.
14. *Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. – 1971. – **54**. – P. 724.
15. *Weinhold F.* // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1997. – **398-399**. – P. 181.
16. *Glendening E.D., Reed A.E., Weinhold F.* NBO 3.0 Program manual. – University of Wisconsin, Madison, 1998.
17. *Alabugin I.V., Manoharan M., Peabody S. et al.* // JACS. – 2003. – **125**. – P. 5973.
18. *Rosa A., Ricciardi G., Baerends E.J.* // J. Porph. Phthaloc. – 2006. – **10**, N 4—6. – P. 381.
19. *Meot-Ner M., Adler A.D.* // JACS. – 1975. – **97**, N 18. – P. 5107.
20. *Paollesse R.* // In: The porphyrin handbook. / Ed. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. – New York: Academic Press, 2000. – **2**. – P. 201 – 232.
21. *Srinivasan A., Furuta H.* // Acc. Chem. Res. – 2005. – **38**, N 1. – P. 10.
22. *Belair J.P., Ziegler Ch.J., Rayesh Ch.S. et al.* // J. Phys. Chem. A. – 2002. – **106**, N 27. – P. 6445.
23. Хелевина О.Г., Чиждова Н.В., Березин Д.Б. // Координац. химия. – 1991. – **17**, № 3. – С. 400.
24. Березин Д.Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. – М.: URSS, 2010.
25. Каримов Д.Р., Баранников В.П., Мальцева О.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2011. – **54**, № 4. – С. 26; *Karimov D.R., Barannikov V.P., Mal'tseva O.V. et al.* // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. – 2011. – **54**, N 4. – P. 26.
26. Березин Д.Б., Толдина О.В. // Журн. неорган. химии. – 2002. – **47**, № 12. – С. 2075; *Berezin D.B., Toldina O.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. – 2002. – **47**, N 12. – P. 1910.
27. Серов И.Н., Березин Д.Б. // В сб. матер. конф. "Координационная химия и ее значение в развитии народного хозяйства". – Душанбе, 2011. – С. 219.
28. *Furuta H., Asano T., Ogawa T.* // JACS. – 1994. – **116**, N 2. – P. 767.