

H-Complexes on the Basis of Macroheterocycles. 3. Solvation State of Tetra(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphin in Solutions[⊗]

Viktor V. Aleksandriiskii,^{a,b} Mikhail K. Islyaikin,^a Vladimir A. Burmistrov,^{a,b} and
Sergey A. Syrбу^a

^aIvanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000, Russia

^bInstitute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045, Russia

[⊗]Corresponding author E-mail: NMR@isuct.ru

*Using ¹H NMR spectroscopy and semiempirical calculations (AM1) the solvation state of tetra(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphin (I) was studied in the binary mixtures, containing electron-donating solvating solvent and CCl₄. The stability constants and thermodynamic characteristics of octasubstituted tetraphenylporphin H-complexes with electron-donating solvents were calculated on the basis of concentration and temperature dependencies of chemical shifts of the inner macrocyclic protons. The results of the spectroscopic study are discussed in a view of peculiarities of spatial and electronic structure of tetraphenylporphin (II) and its complexes, revealed by semiempirical method (AM1).*

Keywords: Porphyrins, H-complex, solvation, ¹H NMR spectroscopy, AM1 method, stability constant.

H-Комплексы с участием макрогетероциклов. 3. Сольватационное состояние тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил) порфина в растворах

В.В. Александрийский,^{a,b} М.К. Исляйкин,^a В.А. Бурмистров,^{a,b} С.А. Сырбу^a

^aИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000, Россия

^bИнститут химии растворов РАН, Иваново, 153045, Россия

[⊗]E-mail: NMR@isuct.ru

*Методами ¹H ЯМР спектроскопии и полуэмпирических квантово-химических расчетов (AM1) изучено сольватационное состояние тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфина (I) в бинарных смесях, содержащих электронодонорный сольватирующий растворитель и тетрахлорметан. На основании концентрационных и температурных зависимостей химических сдвигов внутрициклических протонов октазамещенного тетрафенилпорфина рассчитаны константы устойчивости и термодинамические характеристики H-комплексов с электронодонорными растворителями. Результаты спектральных исследований обсуждены с учетом особенностей пространственного и электронного строения тетрафенилпорфина (II) и его комплексов, выявленных с помощью полуэмпирического метода AM1.*

Ключевые слова: Порфирины, H-комплекс, сольватация, ¹H ЯМР спектроскопия, метод AM1, константа устойчивости.

Введение

Реакционная способность макрогетероциклов (порфиринов, фталоцианинов и их аналогов) в растворах во многом определяется их ассоциативным и сольватационным состоянием.^[1,2] В особенности это касается реакции образования металлокомплексов, для которых влияние сольватации на состояние реакционного центра

- внутрициклической полости – представляется крайне существенным,^[3] учитывая, что обязательной предварительной стадией комплексообразования является деформация и ионизация связей –N–H макроциклов.^[1]

В предыдущих работах^[4,5] нами было исследовано сольватационное и конформационное состояние стереохимически нежесткого *трет*-бутилзамещенного дибензолдиизоиндолмакрогетероцикла в бинарных сме-

[⊗] Parts 1 and 2 see Ref. [4,5]

сях, содержащих электронодонорный сольватирующий компонент. Была обнаружена высокая селективность макроцикла по отношению к связыванию электронодоноров, содержащих карбонильные и тиокарбонильные группы.

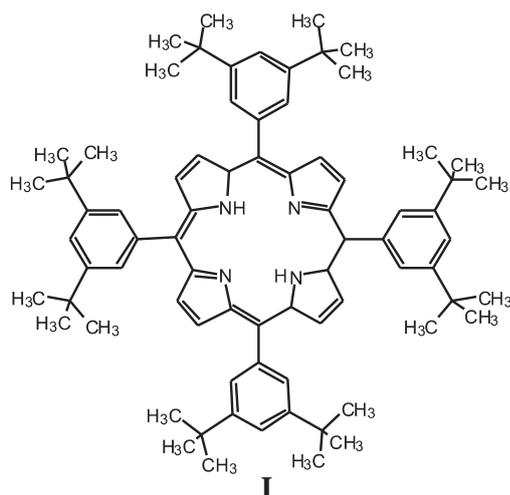
Между тем проблемы специфической сольватации реакционных центров чрезвычайно важны не только для синтетических макрогетероциклов и их металлокомплексов, но и в случае биологических порфиринов и их аналогов.^[3,6]

На сегодняшний день известны многочисленные исследования сольватации порфиринов методами изотермического насыщения по растворимости макроциклов и их комплексов,^[7] калориметрии,^[8] денсиметрии и термогравиметрии.^[8,9]

Однако сложность интерпретации полученных результатов, связанная с получением в этих экспериментах лишь интегральных откликов на совокупность процессов, протекающих при взаимодействии макрогетероциклов и растворителей и многофакторным влиянием заместителей на энергию кристаллической решетки, конформационного состояния, образования полости растворителя и собственно сольватацию, не позволяет сделать обоснованные выводы по структуре сольватов.

Дополнительным фактором, затрудняющим изучение таких систем, является крайне низкая растворимость порфиринов, фталоцианинов и их аналогов. В результате структурной модификации^[10] удается получать замещенные порфирины, обладающие хорошей растворимостью в органических растворителях.

В связи с этим представляет интерес исследование сольватации таких порфиринов с использованием спектроскопии ЯМР, поскольку этот метод дает возможность наблюдать проявления специфических взаимодействий в химических сдвигах функциональных групп участников Н-связи.^[11]



В работе были изучены ¹H ЯМР спектры тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфина (**I**) в смешанных системах на основе тетрахлорметана (ТХМ) с добавкой электронодонорных (ЭД) растворителей: ацетона (АЦ), ацетонитрила (АН), пиридина (П), диметилформамида (ДМФА), диметилсульфоксида (ДМСО), диметил-ацетамида (ДМАА), 1,4-диоксана (ДО).

Экспериментальная часть

Тetra(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфин (**I**) получен и очищен в соответствии с методикой описанной ранее.^[10] Растворители очищали по стандартным методикам.^[12]

Спектры ¹H ЯМР записывали с использованием спектрометра Bruker AC-200, снабженного температурной приставкой BVT-3000. Отсчет химических сдвигов (ХС) производили от внутреннего стандарта гексаметилдисилоксан ГМДСО (0,055 м.д.) с точностью 0,01 м.д.

Обсуждение результатов

В Таблице 1 представлены химические сдвиги протонов тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфина в различных растворителях и приведены изменения ХС при переходе от ТХМ к электронодонорному (ЭД) растворителю: $\Delta\delta = (\delta - \delta_{\text{ТХМ}})$.

Таблица 1. Химические сдвиги ¹H (м.д.) тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфина (C=0,01 М) при 298 К.

| растворитель | δ_{β} | δ_{Ph} | | $\delta_{\text{r-Bu}}$ | δ_{NH} |
|---|------------------|----------------------|---------------|------------------------|----------------------|
| | | <i>орто</i> - | <i>пара</i> - | | |
| ТХМ | 8,80 | 8,06 | 7,71 | 1,54 | -2,75 |
| ДМСО | 8,83 | 8,02 | 7,77 | 1,52 | -2,85 |
| $\Delta\delta = (\delta - \delta_{\text{ТХМ}})$ | 0,03 | -0,04 | 0,06 | -0,02 | -0,1 |
| Пиридин | - | - | - | 1,52 | -2,27 |
| $\Delta\delta$ | - | - | - | -0,02 | 0,48 |
| Ацетонитрил | 8,84 | 8,05 | 7,78 | 1,54 | -2,81 |
| $\Delta\delta$ | 0,04 | -0,01 | 0,07 | 0,00 | -0,06 |
| Ацетон | 8,88 | 8,12 | 7,91 | 1,55 | -2,70 |
| $\Delta\delta$ | 0,08 | 0,06 | 0,20 | 0,01 | 0,05 |
| ДМАА | 8,88 | 8,11 | 7,80 | 1,54 | -2,71 |
| $\Delta\delta$ | 0,08 | 0,05 | 0,09 | 0,00 | 0,04 |
| ДМФА | 8,88 | 8,10 | - | 1,55 | -2,73 |
| $\Delta\delta$ | 0,08 | 0,04 | - | 0,01 | 0,02 |
| ДО | 8,81 | 8,11 | 7,79 | 1,52 | -2,77 |
| $\Delta\delta$ | 0,01 | 0,05 | 0,08 | -0,02 | -0,02 |

Анализ данных показывает, что сигналы β -пиррольных и фенильных протонов порфина **I** претерпевают небольшой сдвиг в слабое поле (исключение составляют *орто*-протоны фенильных колец в ДМСО и ацетонитриле). Учитывая отсутствие в этих фрагментах молекул потенциальных центров для образования Н-связей, можно сделать вывод, что эти смещения сигналов связаны с неспецифической сольватацией порфина, учитывая высокую полярность этих растворителей.

В то же время сигналы от внутрциклических протонов (NH) в электронодонорных растворителях смещаются как в слабое поле (П, АЦ, ДМФА, ДМАА), так и в противоположном направлении (ДМСО, АН, ДО) относительно растворов в ТХМ. Для того чтобы выяснить, связано ли это с образованием Н-комплексов (**I**...ЭД), были получены концентрационные и температурные зависимости

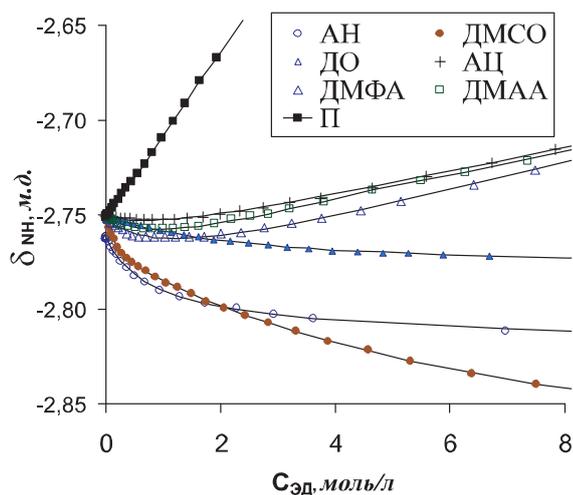


Рисунок 1. Зависимости химического сдвига протонов NH тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфина (0,01 М) от концентрации электронодонорного компонента в смеси ЭД+ТХМ при 298 К.

химических сдвигов NH-протонов в смешанных растворителях ТХМ+ЭД, представленные на Рисунке 1.

Анализ этих зависимостей показывает, что добавление небольших количеств электронодонорного растворителя приводит к достаточно резким изменениям химических сдвигов. Такой ход кривых может являться следствием образования Н-комплексов $I \cdots ЭД$ за счет водородных связей с участием внутрициклических групп $-NH$ тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфина и электронодонорных фрагментов (СО, CN) растворителей.^[13,14] Следует отметить различный характер зависимостей для разных растворителей. Особенно это касается участков кривых, относящихся к большим концентрациям сольватирующего растворителя, где наблюдается линейная зависимость ХС от концентрации ЭД. При этом близкое поведение демонстрируют ацетон, диметилацетамид и диметилформамид, для которых наблюдается положительный наклон зависимостей $\delta = f(C)$ в области больших концентраций. Линейный характер зависимости химического сдвига NH-протонов порфирина **I** от концентрации пиридина в растворе во всем диапазоне указывает на отсутствие образования водородной связи $NH \cdots N$ для этого растворителя. Возможно, это связано со стерическими затруднениями, учитывая геометрию порфирина **I** и пиридина. Между тем, резкое изменение $\Delta\delta$ в пиридине по сравнению с ТХМ (Таблица 1) свидетельствует, по-видимому, о заметной сольватации. Принимая во внимание не очень высокую полярность и ароматический характер пиридина, можно предположить, что подобное поведение резонансного сигнала NH обусловлено сильным влиянием магнитно-анизотропных молекул пиридина, находящихся в сольватной оболочке макроцикла, на химический сдвиг NH. Необходимо отметить также, что в работе^[15] отмечено образование π -комплексов порфирин – пиридин.

Для определения термодинамических параметров Н-комплексов было проведено моделирование концентрационных зависимостей химических сдвигов 1H ЯМР (δ_{NH}) при варьировании температуры.

Рассматривался равновесный процесс присоединения электронодонора к макрогетероциклу:



$$K_k = [M_k] / [M_I] \cdot [M_{ЭД}], \quad (2)$$

где K_k – константа устойчивости комплексов; M_k , M_I , $M_{ЭД}$ – молярные концентрации комплекса порфирина с электронодонором, порфирина **I** и электронодонора, соответственно.

Химический сдвиг δ_{NH} **I** может быть выражен как:

$$\delta_{NH}^{расч} = \delta_0 \cdot N_0 + \delta_k \cdot N_k \quad (3)$$

где δ_0 , δ_k – химические сдвиги протонов «несвязанного» октазамещенного порфирина и в комплексе с электронодонором, соответственно; N_0 , N_k – мольные доли компонентов.

Совместное решение уравнений (1)–(3) позволяет рассчитать $\delta_{NH}^{расч}$ для каждой концентрации ЭД.

С помощью процедуры МНК-минимизации ($\Sigma(\delta_{эксп} - \delta_{расч})^2 \rightarrow \min$) величины δ_0 , δ_k , K_k были оптимизированы до наилучшего соответствия экспериментальных и теоретических химических сдвигов. На основании температурных зависимостей ($298 \text{ K} < T < 328 \text{ K}$) логарифмов констант устойчивости (K_k) рассчитаны энтальпии комплексообразования.

Анализ полученных результатов (Таблица 2) показывает, что для растворителей, у которых Н-комплекс $I \cdots ЭД$ образован с участием свободных электронных пар кислорода, константа устойчивости возрастает в ряду $ДО < АЦ < ДМФА, ДМАА < ДМСО$.

При этом величины логарифмов констант линейно связаны с основностью (B)^[16] карбонилсодержащего сольватирующего компонента раствора (АЦ, ДМФА, ДМСО, ДМАА), т.е. для соединений с близкой структурой электронодонорного фрагмента, непосредственно участвующего в образовании Н-связи (Рисунок 2). Изменение природы донорной группы (ДО, АН) приводит к выпадению из прямолинейной зависимости.

Для выяснения особенностей структуры Н-комплексов были использованы квантово-хими-

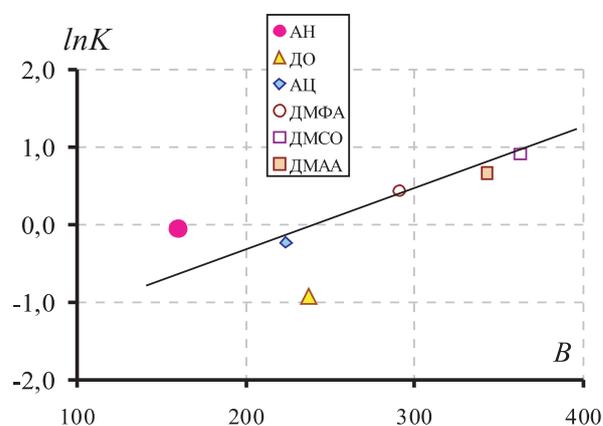


Рисунок 2. Зависимости логарифмов констант устойчивости комплексов $I \cdots ЭД$ от основности B (cm^{-1}) растворителя.^[16]

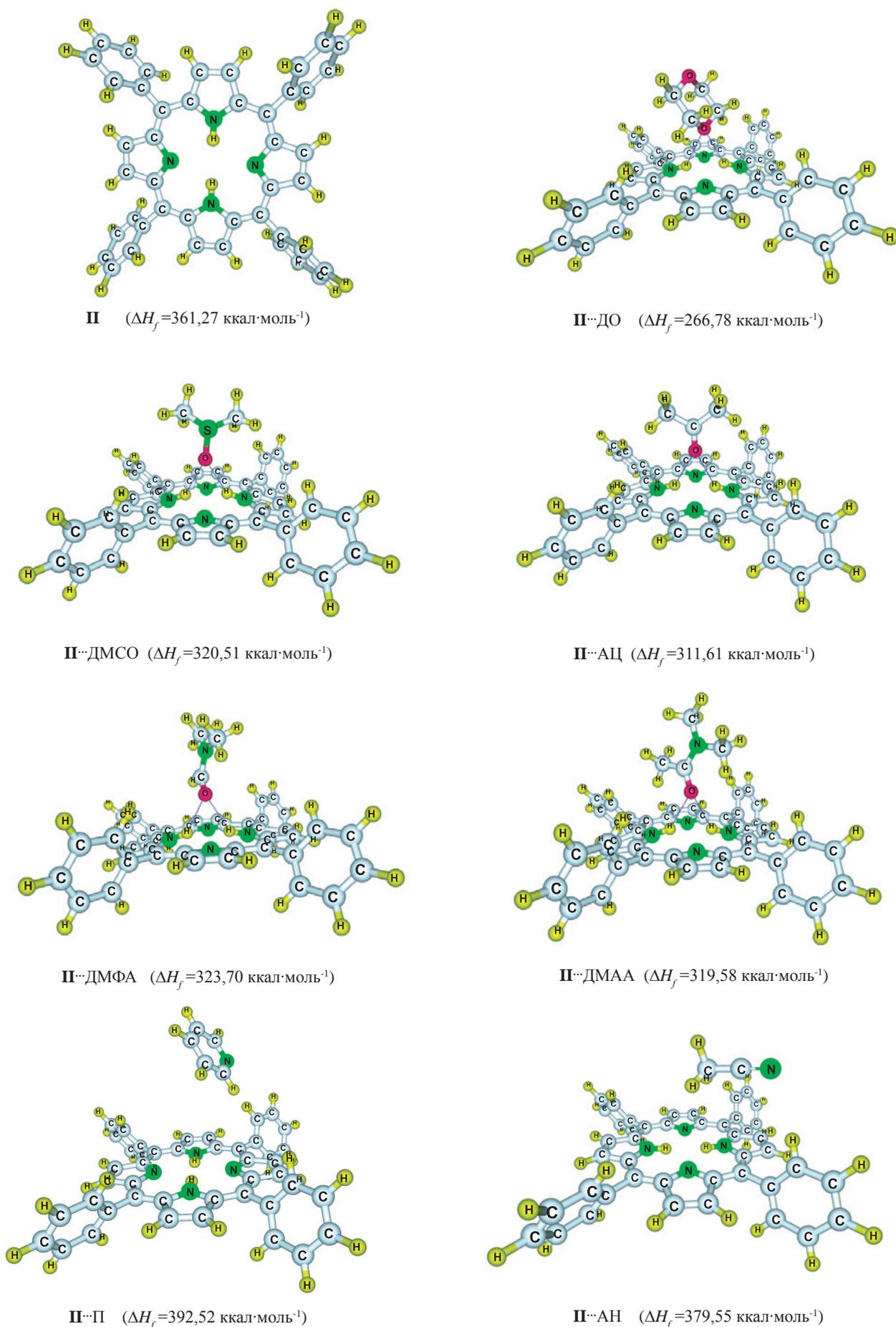


Рисунок 3. Оптимизированные AM1 структуры Н-комплексов тетрафенилпорфин II··ЭД.

ческие расчеты с использованием полуэмпирического метода AM1.^[17]

На Рисунке 3 представлены оптимизированные структуры тетрафенилпорфина (II) (*трет*-бутильные заместители I в целях рационализации расчетного времени опущены) и его H-комплексов с исследуемыми растворителями.

Образование H-комплексов ТФП с участием АЦ, ДМСО, ДМФА, ДМАА и ДО приводит к искажению плоской структуры макроцикла. Плоскости пиррольных колец отклоняются от плоскости, в которой расположены экзоциклические атомы углерода ТФП на угол порядка 12-14 градусов. Акопланарными становятся и пирролениновые кольца (4-6 градусов). При этом значительное влияние оказывают ДМСО, ДМФА и ДМАА, характеризующиеся наибольшими из всех ЭД константами устойчивости H-комплексов. Анализ геометрии комплексов показывает, что H-связи NH...O с участием обеих свободных электронных пар ЭД практически равновероятны, что делает возможным образование «трехцентровой» водородной связи.

Таблица 2. Химические сдвиги ($\delta_{\text{к}}$), константы устойчивости ($K_{\text{к}}$) и энтальпии ($\Delta H_{\text{к}}$) H-комплексов (I...ЭД), рассчитанные по данным ¹H ЯМР и AM1 ($\Delta\Delta H_f$) при 298 К.

| ЭД | $\delta_{\text{к}}$, м.д. | $K_{\text{к}}$, л · моль ⁻¹ | $\Delta H_{\text{к}}$, ккал · моль ⁻¹ | $\Delta\Delta H_f^*$, ккал · моль ⁻¹ |
|------|-------------------------------|--|--|---|
| АН | -2,81 | 1,0 | -2,1 | -1,02 |
| ДО | -2,78 | 0,4 | -0,7 | +0,49 |
| АЦ | -2,77 | 0,8 | -2,2 | -0,46 |
| ДМФА | -2,78 | 1,7 | -2,4 | -0,67 |
| ДМСО | -2,79 | 2,5 | -2,3 | -1,36 |
| ДМАА | -2,77 | 1,9 | -1,4 | -0,33 |

* $\Delta\Delta H_f = [\Delta H_f(\text{компл.}) - [\Delta H_f(\text{II}) + \Delta H_f(\text{раств.})]] - \text{для тетрафенилпорфина (II)}$

Анализ термодинамических характеристик образования комплексов II...ЭД (Таблица 2, Рисунок 3) подтверждает сделанные предположения. Так, величины теплоты образования (ΔH_f) супермолекул тетрафенилпорфина с АЦ, ДМСО, ДМФА, ДМАА достаточно близки, что указывает на сходный характер H-связи CO...NH для этих систем. В то же время, возрастание (ΔH_f) с участием ацетонитрила и особенно пиридина по сравнению с индивидуальным макроциклом подтверждает вывод о неэффективности связывания тетрафенилпорфина и данных растворителей за счет водородной связи NH...N. Кроме того, для этих систем не наблюдаются искажения макроцикла II (Рисунок 3).

При рассмотрении термодинамических характеристик обнаружено удовлетворительное соответствие экспериментальных (ЯМР) и расчетных (AM1) данных (Таблица 2). Следует отметить, что равенства абсолютных величин энтальпий H-комплексов ($\Delta H_{\text{к}}$ и $\Delta\Delta H_f$) не наблюдается. Тем не менее, несмотря на различные условия

расчета термодинамических величин комплексов (раствор и газовая фаза) сохраняются аналогичные тенденции изменения в зависимости от природы растворителей. Таким образом, совместное использование полуэмпирических расчетов и данных спектроскопии ЯМР позволило установить структуру и оценить устойчивость комплексов с водородной связью октазамещенного тетрафенилпорфина (I) с электронодонорными растворителями.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 05-03-32738а и 05-03-33003а.

Список литературы

References

- Berezin B.D., Enikolopyan N.S. In *Porfiriny: Struktura, Svoystva, Sintez [Porphyrins: Structure, Properties, Synthesis]* (Enikolopyan N.S., Ed.). Moskva, Nauka, **1985**, p. 334. (in Russ.).
- Koifman O.I., Ageeva T.A. *Strukturnye Tipy Porfirinov [Structural Types of Porphyrins]*, in *Uspekhi Khimii Porfirinov [The Advances in Porphyrin Chemistry]*. Vol. 1. St. Petersburg, NII Khimii SpbGU, **1997**, 6-26. (in Russ.).
- The Porphyrin Handbook*. Vols. 1-10 (Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., Eds.) Amsterdam, Academic Press, **1999-2003**.
- Aleksandriiskii V.V., Islyaikin M.K., Shutov I.G., Zhurko G.A., Burmistrov V.A. *Rus. J. Phys. Chem.* **2005**, 79, Suppl. 1, S130-S134.
- Aleksandriiskii V.V., Islyaikin M.K., Burmistrov V.A. *Zh. Fiz. Khimii* **2007**, 81, 2000-2005. (in Russ.).
- Hynninen P.H., Lötjönen S. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **1993**, 1183, 381-387.
- Koifman O.I., Berezin B.D. In *Problemy Sol'vatatsii i Kompleksoobrazovaniya [The Problems of Solvation and Complex Formation]*. Mezhevuzovskii sbornik, **1978**, 124-132. (in Russ.).
- V'yugin A.I. *Termodinamika Protsessov Rastvoreniya i Solvatatsii Prirodnykh i Sinteticheskikh Porfirinov i ikh Kompleksov [Thermodynamics of Dissolution and Solvation of Natural and Sythetical Porphyrins and Their Complexes]*, in *Rastvory Neelektrolitov v Zhidkost'akh [Nonelectrolyte Solutions in Liquids]* (Nikiforov M.Yu., Al'per G.A., Durov V.A., etc., Eds.). Moskva, Nauka, **1989**, p. 263. (in Russ.).
- Antina E.V., V'yugin A.I., Krestov G.A. *Zh. Fiz. Khimii* **1990**, 64, 2000-2002. (in Russ.).
- Semeikin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D. *Khimiya Geterotsikl. Soed.* **1986**, 6, 798-801. (in Russ.).
- Bagno A. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2005**, 47, 41-93.
- Vaysberger A. *Organicheskie Rastvoriteli [Organic Solvents]*. Moskva, Mir, **1976**, p. 447. (in Russ.).
- Medforth C.J. *NMR Spectroscopy of Diamagnetic Porphyrins*, in *The Porphyrin Handbook* (Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., Eds.). Vol. 5. Academic Press, New York, **2000**, 1-80.
- Limbach H.H. *J. Chem. Phys.* **1983**, 26, 410-431.
- Lebedeva N.Sh., V'yugin A.I., Pavlycheva N.A. *Zh. Fiz. Khimii* **2002**, 76, 1735-1739. (in Russ.).
- Abboud J.-L.M., Notario R. *IUPAC, Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 645
- Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902.

Received 07.11.2008

Accepted 21.11.2008

First published on the web 14.04.2009