

## H-Complexes on the Basis of Macroheterocycles. 3. Solvation State of Tetra(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphin in Solutions<sup>⊗</sup>

Viktor V. Aleksandriiskii,<sup>a,b</sup> @ Mikhail K. Islyaikin,<sup>a</sup> Vladimir A. Burmistrov,<sup>a,b</sup> and  
Sergey A. Syrbu<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000, Russia

<sup>b</sup>Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045, Russia

@Corresponding author E-mail: NMR@isuct.ru

*Using <sup>1</sup>H 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 CCl<sub>4</sub>. 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, <sup>1</sup>H 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,<sup>a,b</sup> @ М.К. Исляйкин,<sup>a</sup> В.А. Бурмистров,<sup>a,b</sup> С.А. Сырбу<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000, Россия

<sup>b</sup>Институт химии растворов РАН, Иваново, 153045, Россия

@E-mail: NMR@isuct.ru

*Методами <sup>1</sup>H 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, <sup>1</sup>H 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.<sup>[1,2]</sup> В особенности это касается реакции образования металлокомплексов, для которых влияние сольватации на состояние реакционного центра

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

В предыдущих работах<sup>[4,5]</sup> 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.

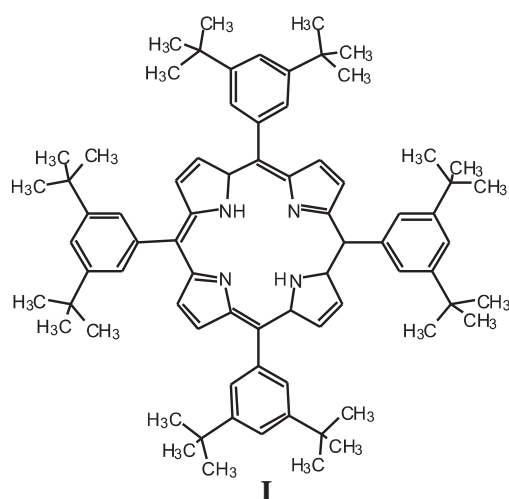
Между тем проблемы специфической сольватации реакционных центров чрезвычайно важны не только для синтетических макрогетероциклов и их металлокомплексных, но и в случае биологических порфиринов и их аналогов.<sup>[3,6]</sup>

На сегодняшний день известны многочисленные исследования сольватации порфиринов методами изотермического насыщения по растворимости макроциклов и их комплексов,<sup>[7]</sup> калориметрии,<sup>[8]</sup> денситиметрии и термогравиметрии.<sup>[8,9]</sup>

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<sup>[10]</sup> 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.<sup>[11]</sup>



В работе были изучены <sup>1</sup>H 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

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

Спектры <sup>1</sup>H 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

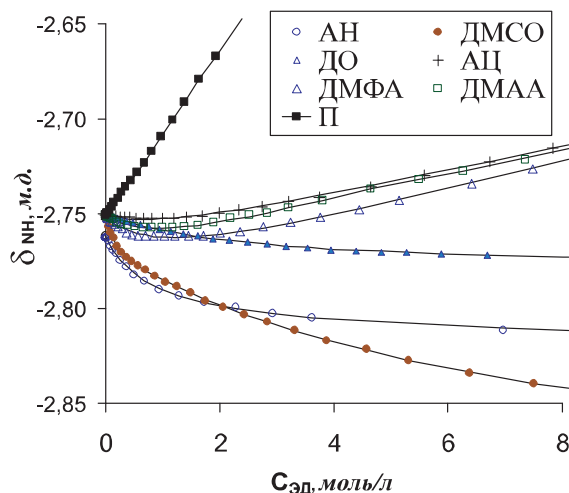
В Таблице 1 представлены химические сдвиги протонов тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфина в различных растворителях и приведены изменения ХС при переходе от ТХМ к электронодонорному (ЭД) растворителю:  $\Delta\delta = (\delta - \delta_{\text{ТХМ}})$ .

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

растворитель	$\delta_{\beta}$	$\delta_{\text{Ph}}$		$\delta_{\text{r-Bu}}$	$\delta_{\text{NH}}$
		<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  $\beta$ -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 внутрициклических 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 (CO, CN) растворителей.<sup>[13,14]</sup> 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, димилацетамид 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<sup>[15]</sup> отмечено образование  $\pi$ -комплексов порфирин – пиридин.

Для определения термодинамических параметров Н-комплексов было проведено моделирование концентрационных зависимостей химических сдвигов  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\delta_{\text{NH}}$ ) 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  $\delta_{\text{NH}}$  **I** может быть выражен как:

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

где  $\delta_0$ ,  $\delta_k$  – химические сдвиги протонов «несвязанного» октазамещенного порфирина и в комплексе с электронодонором, соответственно;  $N_0$ ,  $N_k$  – мольные доли компонентов.

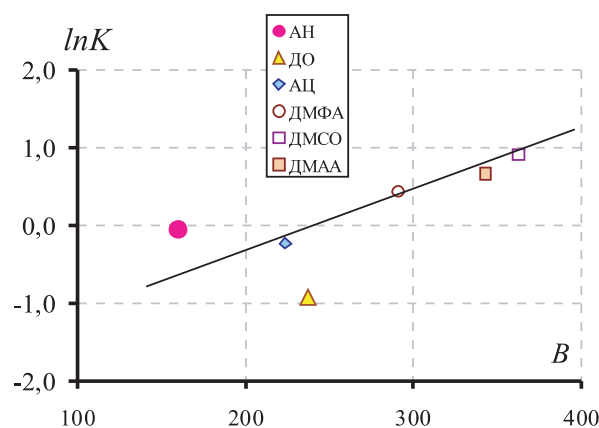
Совместное решение уравнений (1)–(3) позволяет рассчитать  $\delta_{\text{NH}}^{\text{расч}}$  для каждой концентрации ЭД.

С помощью процедуры МНК-минимизации ( $\sum(\delta_{\text{эксп}} - \delta_{\text{расч}})^2 \rightarrow \min$ ) величины  $\delta_0$ ,  $\delta_k$ ,  $K_k$  были оптимизированы до наилучшего соответствия экспериментальных и теоретических химических сдвигов. На основании температурных зависимостей (298 К < T < 328 К) 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  $DO < АЦ < ДМФА, ДМАА < ДМСО$ .

При этом величины логарифмов констант линейно связаны с основностью ( $B$ )<sup>[16]</sup> 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  $B$  (см<sup>-1</sup>) растворителя.<sup>[16]</sup>

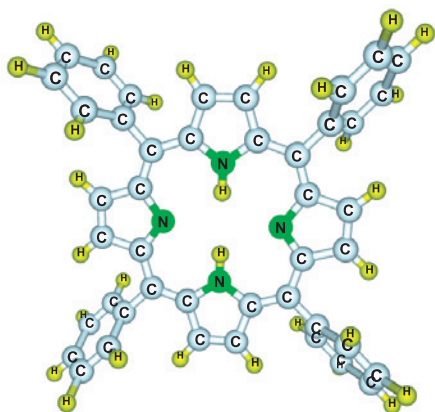
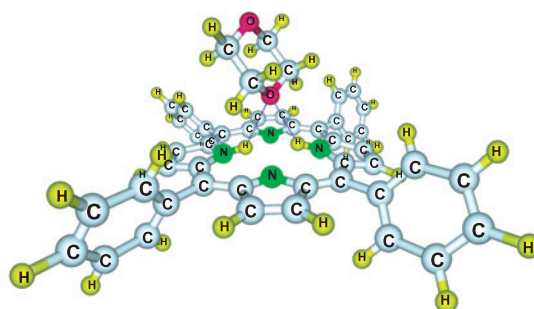
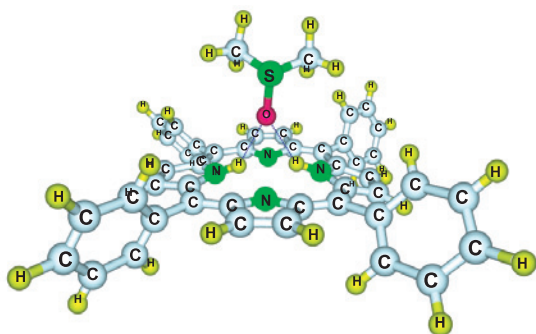
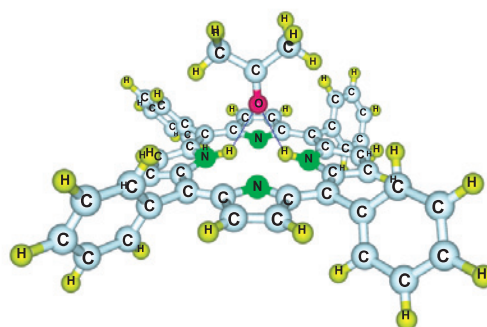
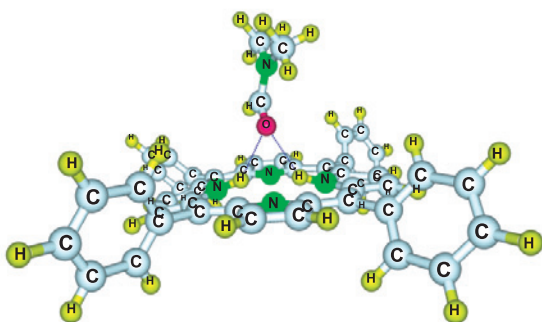
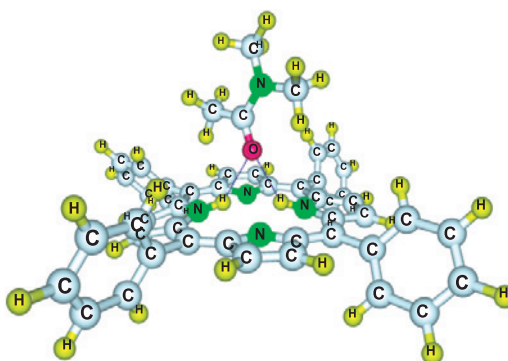
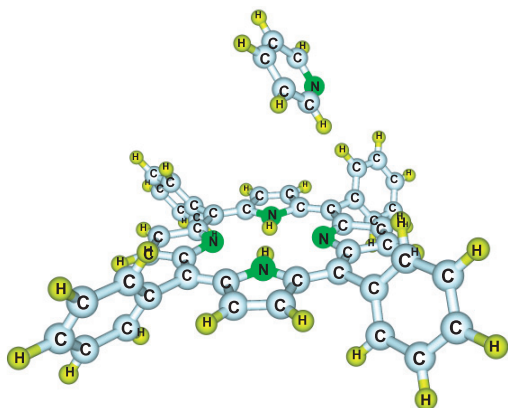
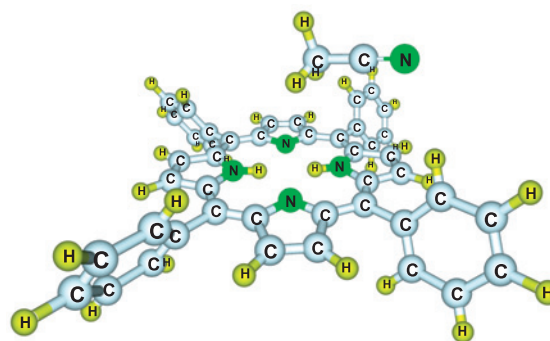
II ( $\Delta H_f = 361,27$  ккал·моль<sup>-1</sup>)II...ДО ( $\Delta H_f = 266,78$  ккал·моль<sup>-1</sup>)II...ДМСО ( $\Delta H_f = 320,51$  ккал·моль<sup>-1</sup>)II...АЦ ( $\Delta H_f = 311,61$  ккал·моль<sup>-1</sup>)II...ДМФА ( $\Delta H_f = 323,70$  ккал·моль<sup>-1</sup>)II...ДМАА ( $\Delta H_f = 319,58$  ккал·моль<sup>-1</sup>)II...П ( $\Delta H_f = 392,52$  ккал·моль<sup>-1</sup>)II...АН ( $\Delta H_f = 379,55$  ккал·моль<sup>-1</sup>)

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



ческие расчеты с использованием полуэмпирического метода AM1.<sup>[17]</sup>

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 ( $\delta_K$ ), константы устойчивости ( $K_K$ ) и энтальпии ( $\Delta H_K$ ) H-комплексов (I...ЭД), рассчитанные по данным  $^1\text{H}$  ЯМР и AM1 ( $\Delta\Delta H_f$ ) при 298 К.

ЭД	$\delta_K$ , м.д.	$K_K$ , л · моль <sup>-1</sup>	$\Delta H_K$ , ккал · моль <sup>-1</sup>	$\Delta\Delta H_f^*$ , ккал · моль <sup>-1</sup>
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

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

Анализ термодинамических характеристик образования комплексов II...ЭД (Таблица 2, Рисунок 3) подтверждает сделанные предположения. Так, величины теплоты образования ( $\Delta H_f$ ) 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 ( $\Delta H_f$ ) 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 ( $\Delta H_K$  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

1. 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.).
2. 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.).
3. *The Porphyrin Handbook*. Vols. 1–10 (Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., Eds.) Amsterdam, Academic Press, **1999–2003**.
4. 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.
5. Aleksandriiskii V.V., Islyaikin M.K., Burmistrov V.A. *Zh. Fiz. Khimii* **2007**, 81, 2000–2005. (in Russ.).
6. Hynninen P.H., Lötjönen S. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **1993**, 1183, 381–387.
7. 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.).
8. 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.).
9. Antina E.V., V'yugin A.I., Krestov G.A. *Zh. Fiz. Khimii* **1990**, 64, 2000–2002. (in Russ.).
10. Semeikin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D. *Khimiya Geterotsikl. Soed.* **1986**, 6, 798–801. (in Russ.).
11. Bagno A. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2005**, 47, 41–93.
12. Vaysberger A. *Organicheskie Rastvoriteli* [Organic Solvents]. Moskva, Mir, **1976**, p. 447. (in Russ.).
13. 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.
14. Limbach H.H. *J. Chem. Phys.* **1983**, 26, 410–431.
15. Lebedeva N.Sh., V'yugin A.I., Pavlycheva N.A. *Zh. Fiz. Khimii* **2002**, 76, 1735–1739. (in Russ.).
16. Abboud J.-L.M., Notario R. *IUPAC, Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 645
17. Dewar M.J.S., Zebisch 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