

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.97:544.363:544.332:544.18

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЗО-ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОИДОВ
С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ И ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
ИХ КАТИОННЫХ СОЛЕЙ

© 2020 г. А. Е. Лихонина^а, М. А. Крестьянинов^б, Ф. К. Моршнева^а,
Е. Л. Критский^а, Т. В. Кудаярова^а, Д. Б. Березин^{а,*}

^аИвановский государственный химико-технологический университет,
НИИ макроретероциклических соединений, Иваново, Россия

^бРоссийская академия наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия

*e-mail: berezin.isuct.ru

Поступила в редакцию 13.03.2019 г.

После доработки 16.03.2019 г.

Принята к публикации 18.06.2019 г.

Методами термогравиметрии и квантовой химии, включая НВО-анализ, изучены термоустойчивость и NH-кислотность одно- и двукратнопротонированных форм тетрапиррольных макроретероциклических лигандов – порфиринов, их инвертированных и N-замещенных аналогов, а также королов. Рассчитаны температурные интервалы деструкции ацетатов и трифторацетатов порфирина, энтальпии испарения молекул кислот из кристаллической фазы и состав катионных солей. Оптимизированы структуры протонированных форм макроциклов, рассчитаны энергии взаимодействия порфирина–кислота и величины переноса заряда при образовании связей.

Ключевые слова: методы термогравиметрии и квантовой химии, термоустойчивость, порфирины, температурные интервалы деструкции ацетатов

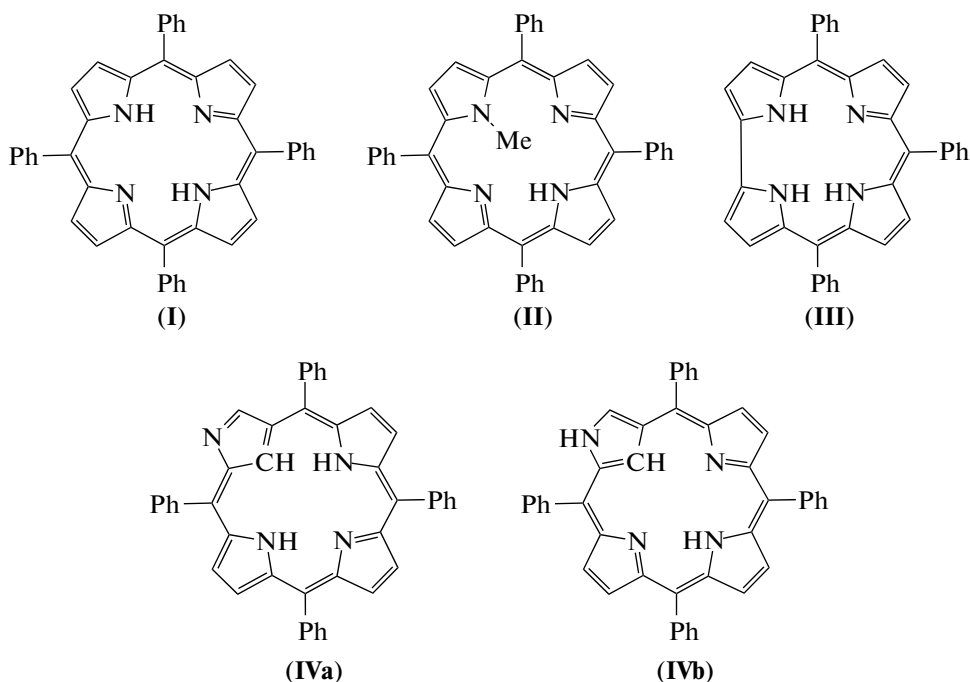
DOI: 10.31857/S0044453720010185

Интерес к химии порфириноидов (H_nP) – структурных аналогов порфиринов (H_2P) – интенсивно растет в течение последних двух десятилетий. Эти соединения находят самое широкое применение в качестве перспективных составляющих новых материалов для фотоэлектроники, катализа, медицины и т.д. [1–6]. Вместе с тем, до настоящего времени неизвестны или не подвергнуты анализу некоторые их фундаментальные свойства, знание которых необходимо для успешного использования H_nP .

Катионные формы порфиринов и их аналогов, принимающие участие во всех рН-зависимых физико-химических процессах, интенсивно исследуются в течение ряда десятилетий [7–10]. Наиболее востребованными методами исследования кислотно-основных равновесий являются спектрофотометрический и спектропотенциометрический [7, 11–14], а также фотофизические методы [10, 15]; в меньшей степени оказались за-

действованы калориметрический [16, 17] и квантово-химические [8, 9, 18, 19] методы. При этом в большинстве работ, посвященных исследованию кислотно-основных взаимодействий (КОВ) H_2P и их аналогов, рассматривается состояние протонированных форм этих макроретероциклов (МГЦ) в растворах. Свойства твердофазных катионных солей порфирина в политермических условиях ранее не изучались, обсуждались лишь процессы терморазложения кислотно-основных ассоциатов NH-активных H_2P с электронодонорными молекулами [20].

Формально порфириноиды различных классов можно получить из собственно порфиринов, например, соединение I, путем проведения над их молекулами ряда операций, таких как N-замещение (II), сжатие полости МГЦ (III), изомеризация путем инверсии пиррольных циклов (IVab) или посредством изменения порядка чередования мезо-углеродных мостиков [2, 21].



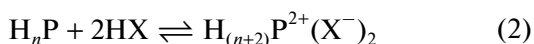
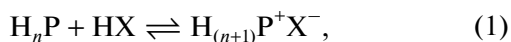
Целью настоящей работы является изучение термоустойчивости катионных солей H_nP , а также квантово-химический анализ глубины КОВ между макроциклами с различной конфигурацией, то есть числом и расположением кислотно-основных центров (I–IV), и молекулами карбоновых кислот (AcOH, TFA).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования (I–IV) синтезированы, очищены и спектрально идентифицированы в соответствии с методиками, приведенными в литературе [22–25]. Трифторуксусную кислоту марки “х. ч.” (“Acros”) перегоняли с дефлегматором. Уксусную кислоту “х. ч.” (“Химреактив”) очищали согласно рекомендациям, описанным в [26]. Содержание воды в растворителях, оцененное титрованием по Фишеру, составило менее 0.1%.

Термогравиметрические исследования проводились на дериватографе, обеспечивающем синхронный термический анализ STA 449 F3 JUPITER (NETZSCH). Навеска кристаллического образца массой около 5 мг помещалась в платиновый тигель и нагревалась в статической атмосфере аргона со скоростью 5 К/мин в интервале температур 298–1223 К.

Образцы твердых катионных солей состава $H_{(n+1)}P^+X^-$ или $H_{(n+2)}P^{2+}(X^-)_2$, образующихся по уравнениям



получали выпариванием насыщенных растворов макроциклических соединений в соответствующих протондонорных растворителях (AcOH, TFA) до постоянной массы при 303–313 К. Величины энтальпий испарения связанных растворителей $\Delta_{\text{vap}}H$ (кДж/моль) из кристаллов катионных солей порфирина рассчитывали графически по экспериментальным данным с использованием уравнения [20, 27]:

$$\ln\left(\frac{dw}{d\tau} T^{1/2}\right) = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \frac{10^3}{T} + C, \quad (3)$$

где T – температура, К; $l = dW/d\tau$ – скорость убыли массы, мг/мин; $R = 8.31$ Дж/(мольК) – универсальная газовая постоянная.

Термогравиметрические опыты повторяли несколько раз, погрешность измерения температур этапов убыли массы (t , °C), а также расчета энтальпий испарения ($\Delta_{\text{vap}}H$) составляла не более 10%. Состав катионной соли рассчитывали по термокривой, исходя из массы навески, числа этапов терморазложения и убыли массы на каждом из них. Экспериментальные и расчетные данные приводятся в табл. 1.

Оптимизацию геометрических параметров макроциклов I–IV и продуктов их взаимодействия с одной или двумя молекулами уксусной и трифторуксусной кислот выполняли с использованием пакета программ Gaussian 09 [28], метода функционала плотности, гибридного функционала B3LYP [29] и базисного набора CC-pVDZ [30]. В рамках NBO-анализа были рассчитаны энергии взаимодействия кислотно-основных центров (E_{int}), а также энергии стабилизации ор-

Таблица 1. Термодеструкция и состав катионных солей макрогетероциклов I–IV в инертной среде

Соединение	Деструкция катионной соли порфирина												Мольное отношение $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NH}}/n_{\text{MГЦ}}$	Деструкция МГЦ	
	Испарение H_2O				Испарение NH				Другие продукты разложения						
	t_{H1} , °C	t_{max1} , °C	t_{K1} , °C	$\Delta_{\text{vap}}H_{(1)}$, кДж/моль	t_{H2} , °C	t_{max2} , °C	t_{K2} , °C	$\Delta_{\text{vap}}H_{(2)}$, кДж/моль	t_{H3} , °C	t_{max3} , °C	t_{K3} , °C	$\Delta_{\text{vap}}H_{(3)}$, кДж/моль		t_{H} , °C	$t_{\text{пл}}$, °C
AcOH															
II	79	97	116	33	128	142	156	53	198	211	224	203	4/2/1/1*	427	421
III	69	87	108	29	130	149	162	46	–	–	–	–	6/1/1	308	–
IV	63	72	88	187	–	–	–	–	–	–	–	–	4/1**	357	358
TFA															
I	88	107	122	135	184	206	220	60	–	–	–	–	15/2/1	470	–
II	84	103	110	35	168	189	198	35	–	–	–	–	13/2/1	426	–
III	71	98	110	38	133	156	176	48	–	–	–	–	6/1/1	309	–
IV	72	103	114	47	185	204	216	99	–	–	–	–	7/1/1	354	–

Обозначения: t_{H} , t_{max} и t_{K} – температуры начала, максимального эффекта и конца этапа терморазложения;

* – $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{NH}}/n_{\text{MeCOOMe}}/n_{\text{MГЦ}}$;

** – $n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{NH}}/n_{\text{MГЦ}}$.

битали протона, образующей водородную связь с донором электронной пары ($E_{\text{стаб}}$), величины перенесенного на нее заряда ($q_{\text{стаб}}$), геометрия реакционных центров N-связанных форм МГЦ [31, 32]. Полное описание методики расчета приведено в работе [18], данные представлены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Конфигурация N-основных центров в молекулах порфиринов (соединение I) и их рассматриваемых в настоящей работе структурных аналогов (II–IV) существенно различается. Мезо-тетрафенилпорфин (I), как и большинство собственно H_2P , в кислых средах образует симметричные N,N'-дicationы (1), (2) [7–9, 11, 15, 16]. В молекулу N-замещенного порфириноида (II) вносит асимметрию внутрициклическая метильная группа, в результате чего N-основные центры становятся неэквивалентными [7, 12, 33–35]. Коррол (III) образует устойчивый N-монокатион, тогда как дальнейшее его протонирование по $S_{\text{мезо}}$ -углеродному атому с разрушением ароматической π -системы макроцикла возможно лишь в средах с высокой кислотностью (H_2SO_4 , TFA) [21]. Инвертированный порфириноид (IV) может существовать в виде двух таутомеров, в одном из которых оба N-основные центра являются внутрициклическими (IVb), а в другом один из них мигрирует на периферию молекулы (IVa) [12, 19, 33, 34].

Вопреки нашим ожиданиям неоднотипность и асимметричность локализации основных центров в молекулах порфириноидов II–IV не прояв-

ляется в увеличении числа пиков на кривых термодеструкции их катионных солей (1), (2). Обычно термограмма катионной соли порфириноида H_nP (II–IV), аналогично термокривой порфириновой соли (I, рис. 1, 2), включает три этапа деструкции: два в низкотемпературной области соответствуют отщеплению молекул связанной воды и кислоты, а последний, в области высоких температур, принадлежит терморазложению макрогетероцикла (рис. 1, табл. 1). Связанная вода, всегда присутствующая в составе катионной соли, в зависимости от природы МГЦ, начинает удаляться из ацетата порфирина при $t_{\text{H}} = 63$ – 79°C с энтальпией испарения $\Delta_{\text{vap}}H_{(1)} = 29$ – 33 кДж/моль, а из трифторацетата – при $t_{\text{H}} = 71$ – 88°C с величиной $\Delta_{\text{vap}}H_{(1)} = 35$ – 135 кДж/моль. При терморазложении ацетатов порфирина обычно выделяется в среднем от 2 до 6 молекул воды, тогда как в ходе термодеструкции их трифторацетатов – от 6 до 15 молекул. В расчете на одну молекулу воды средняя энтальпия ее испарения для различных H_nP варьирует от 3 до 9 кДж/моль (табл. 1).

Испарение молекул кислот из катионных солей МГЦ I–IV начинается в интервале температур от 128 до 185°C , причем, в отличие от трифторуксусной, удаление уксусной кислоты практически не зависит от природы макроциклического основания (128 – 130°C ; $\Delta_{\text{vap}}H_{(2)} = 46$ – 53 кДж/моль, табл. 1).

Энтальпия испарения кислоты из соли порфирина в значительной мере определяется энергетикой взаимодействия третичных атомов азота

Таблица 2. Геометрические и энергетические параметры взаимодействия порфириноидов I–IV с карбоновыми кислотами

Параметр	I · CH ₃ COOH (2CH ₃ COOH)	I · CF ₃ COOH (2CF ₃ COOH)	IVa · CH ₃ COOH (2CH ₃ COOH)	IVa · CF ₃ COOH (2CF ₃ COOH)	IVb · CH ₃ COOH (2CH ₃ COOH)	IVb · CF ₃ COOH (2CF ₃ COOH)	II · CH ₃ COOH (2CH ₃ COOH)	II · CF ₃ COOH (2CF ₃ COOH)	III · CH ₃ COOH	III · CF ₃ COOH
Двугр угол Ψ _{β-β} , град.	9.9–16.3 (7.3–8.1)	10.5–17.7 (8.3–9.4)	14.5–22.1 (22.7–27.5)	14.5–22.6 (25.2–28.5)	8.9–19.4 (2.75–12.8)	9.5–21.3 (0.66–12.4)	15.8–39.0	15.8–38.7 (6.3–37.3)	7.8–24.4	9.4–25.0
Двугр угол Ψ _{N-N} , град.	0.937 (0)	1.237 (0.002)	4.8 (4.7)	4.8 (4.9)	6.4 (3.5)	6.9 (4.3)	4.7	4.8 (3.1)	7.0	7.1
φ _{Ph} , град.	63.8–64.6 (67.4–67.9)	63.2–69.3 (67.3–71.7)	51.8–66.9 (48.6–63.4)	51.7–67.2 (49.4–61.8)	54.4–69.5 (59.3–81.9)	52.8–69.6 (54.7–76.4)	49.3–64.3	52.1–60.8 (53.1–79.0)	47.0–60.5	47.2–59.3
–E	2142.99 (2372.10)	2440.71 (2967.55)	2142.97 (2372.05)	2440.70 (2967.53)	2142.88 (2372.06)	2440.69 (2967.51)	2182.17	2479.99 (3006.84)	1873.80	2171.55
μ, D	1.926 (0.002)	4.106 (0.002)	3.914 (4.809)	8.440 (7.742)	4.668 (2.083)	3.207 (2.569)	4.278	3.857 (2.026)	1.348	2.266
ΔE _{int}	–26.69 (–48.28)	–48.28 (–85.73)	–46.94 (–73.26)	–74.31 (–117.28)	–35.27 (–58.45)	–62.63 (–106.69)	–34.18	–59.25 (–80.67)	–54.27	–70.84
BSSE	20.80 (40.74)	19.95 (39.10)	19.66 (40.18)	18.91 (37.85)	20.59 (41.06)	19.59 (44.45)	22.46	20.43 (38.41)	23.76	22.04
ΔE _{стаб} ^(NBO)	73.05 (63.34/63.43)	148.49 (91.84/91.84)	190.25 (194.14/52.84)	307.69 (303.51/70.17)	69.58 (47.40/66.40)	207.07 (153.47/220.58)	108.95	204.35 (208.78/13.22)	– – 46.69	– – 120.37
	– – – – –	– – – – –	– – – – –	– – – – –	– – – – –	– – – – –	– – – – –	– – – – –	92.63	77.86
	– – – – –	– – – – –	– – – – –	– – – – –	– – – – –	– – – – –	– – – – –	– – – – –	8.16	8.07

Таблица 2. Окончание

Параметр	I · CH ₃ COOH (2CH ₃ COOH)	I · CF ₃ COOH (2CF ₃ COOH)	IVa · · CH ₃ COOH (2CH ₃ COOH)	IVa · · CF ₃ COOH (2CF ₃ COOH)	IVb · · CH ₃ COOH (2CH ₃ COOH)	IVb · · CF ₃ COOH (2CF ₃ COOH)	II · · CH ₃ COOH (2CH ₃ COOH)	II · · CF ₃ COOH (2CF ₃ COOH)	III · CH ₃ COOH	III · CF ₃ COOH	
$q_{\text{стаб}}^{(\text{NBO})}$, ед.з.	0.069 (0.059/0.059)	0.0141 (0.047/0.047)	0.171 (0.173/0.050)	0.272 (0.269/0.037)	0.035 (0.024/0.033)	0.192 (0.143/0.203)	0.098	0.185 — (0.190) (0.007)	— — 0.221	— — 0.113	
$\varphi_{X \leftrightarrow Y-H}$, град.	— — — — — 178.1 (173.6/173.6)	— — — — — 177.5 (175.7/175.7)	— — — — — 177.8 (177.9/162.7)	— — — — — 177.2 (177.2/163.3)	— — — — — 170.2 (172.2/172.1)	— — — — — 172.0 (176.1/173.7)	— — — — — 177.0	— — — — — 175.9 (177.1/162.4)	— — — — — 163.8 168.0	— — 136.4	— — 163.8 168.0
$r_{X \leftrightarrow H}$, Å	— — — — — 1.836 (1.857/1.857)	— — — — — 1.683 (1.703/1.704)	— — — — — 1.727 (1.722/1.857)	— — — — — 1.597 (1.601/1.728)	— — — — — 1.801 (1.853/1.800)	— — — — — 1.635 (1.670/1.633)	— — — — — 1.763	— — — — — 1.622 (1.626/1.979)	— — 1.804	— — 1.810 1.794	— — 1.822 1.855 1.651
$r_{X \leftrightarrow Y-H}$, Å	— — — — — 2.833 (2.850/2.850)	— — — — — 2.704 (2.721/2.721)	— — — — — 2.739 (2.734/2.826)	— — — — — 2.638 (2.640/2.717)	— — — — — 2.795 (2.846/2.797)	— — — — — 2.663 (2.694/2.664)	— — — — — 2.768	— — — — — 2.655 (2.658/2.943)	— — 2.643	— — 2.815 2.783	— — 2.651 2.857 2.670

Обозначения: ΔE и ΔE_{int} — изменение полной электронной энергии при образовании катионной соли H_p с молекулой HX и энергия взаимодействия MG_2 и HX ; BSSE — расчетная ошибка, возникающая вследствие суперпозиции базисных наборов функций. Энергетические характеристики приведены в кДж/моль.

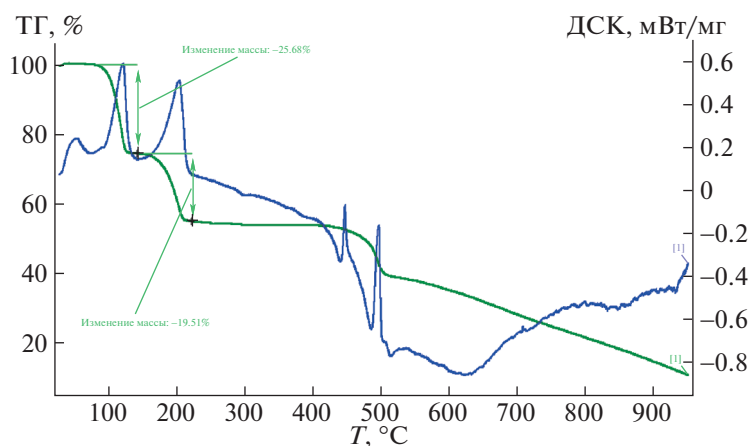


Рис. 1. Термогравиметрическая и ДСК-кривые дикатионной соли соединения I ($H_4TPP^{2+}(CF_3COO^-)_2 \cdot nH_2O$).

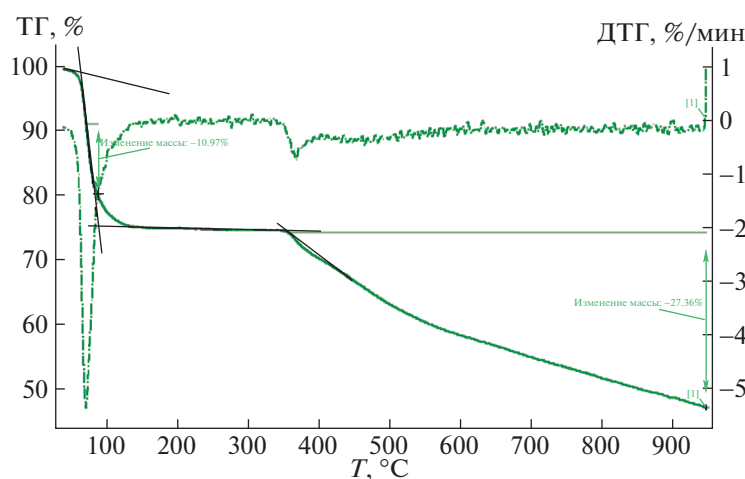


Рис. 2. Термогравиметрические интегральная и дифференциальная кривые наноструктурированной дикатионной соли соединения IV состава $(n_{H_2O} + n_{HX})/n_{MГЦ} = 4/1$.

МГЦ с протонами кислот, поэтому, с учетом числа испаряемых молекул $AcOH$, коррол III может рассматриваться как более основной МГЦ по сравнению с II (табл. 1).

В твердой фазе, в отличие от растворов, возможен также вклад в величину $\Delta_{var}H_{(2)}$ эффектов кристаллической решетки. Так, ряд изменения энтальпии испарения TFA ($\Delta_{var}H_{(2)}$, кДж/моль) в расчете на одну молекулу кислоты: IV (99) > III (48) > I (30) > II (17.5) согласуется с изменением основности макроциклов не в полной мере. Общеизвестным фактом является наименьшее сродство порфирина I к протону по сравнению с рассматриваемыми порфириноидами II–IV [21, 35, 36]. По-видимому, испарение связанной кислоты из кристалла дикатионной соли макроцикла II, имеющего сильно неплоскую структуру [33], су-

щественно облегчается по сравнению с более плоским соединением I.

При этом в случае трифторуксусной кислоты число испаряемых из солей порфирина молекул HX различно для разных МГЦ и равно двум в случае соед. I и II и единице для соед. III и IV (табл. 1). Действительно, порфирины и их N-замещенные аналоги являются двухкислотными основаниями, тогда как корролы в составе макроцикла имеют только один N-основный центр [21]. Полученные данные свидетельствуют о том, что, несмотря на образование корролом III дикатионной формы соли с участием третичного азота и мезо-углеродного атома в растворе концентрированной трифторуксусной кислоты [21], в кристаллическом состоянии она не существует, разрушаясь до N-монокатиона.

Неожиданным является тот факт, что инвертированный порфириноид IV, двухкислотное N-основание, находящееся в условиях эксперимента в виде таутомера а [34], в ходе терморазложения его ацетатов и трифторацетатов отщепляет (т.е. изначально содержит) только одну молекулу кислоты.

Еще одной аномалией поведения IV в виде ди-ацетата (табл. 1) является присутствие на его термодерививе лишь двух этапов убыли массы (рис. 2). Высокотемпературный этап соответствует терморазложению МГЦ и вопросов не вызывает, тогда как первый наблюдается при температурах, близких к температурам испарения связанной воды (63°C), однако, величина энтальпии процесса при этом многократно превышает эту величину не только для воды, но и для кислот (187 кДж/моль). В случае трифторацетата IV ничего подобного не наблюдается. По-видимому, образование ацетатов IV благоприятствует формированию супрамолекулярной структуры на их основе, подобной описанной в работе [37]. Об этом же свидетельствуют существенные различия в электронных спектрах поглощения растворов IV в AcOH и TFA (рис. 3).

Третья стадия термодеструкции катионных солей порфириноидов связана с разложением макроциклических молекул I–IV в инертной атмосфере, которое начинается в температурном интервале 310–470°C. Например, в случае ацетатов I и IV оно происходит в области точки начала плавления твердого вещества, регистрируемой на кривой ДСК при 421 и 358°C (табл. 1, рис. 1) соответственно в виде острого *эндо*-пика, не сопровождающегося убылью массы образца.

Неизменность макроцикла после разложения катионной соли подтверждается хорошим соответствием температуры начала его разложения в составе соли ($t_{н3}$, табл. 1) с t_n индивидуального соединения [20, 21, 38]. Только в одном из изученных случаев (II) наблюдается частичное разложение МГЦ в ходе деструкции его ди-ацетата. Разложение объясняется деалкилированием N-замещенного порфириноида II, на термодерививе которого фиксируется еще одна стадия убыли массы с начальной температурой 198°C, согласующейся с литературными данными [38]. В случае трифторацетата II стадия деалкилирования отсутствует (табл. 1).

Согласно данным квантово-химических расчетов (DFT, B3LYP, базис CC-pVDZ), проведенных для идеализированных условий, взаимодействие лиганда H_nP с одной или двумя молекулами кислоты ограничивается образованием N-связей с высокой степенью переноса заряда (до 0.27 ед., табл. 2). Ранее [18, 19] расчеты в рассматриваемом базисе показали хорошее согласие с эксперимен-

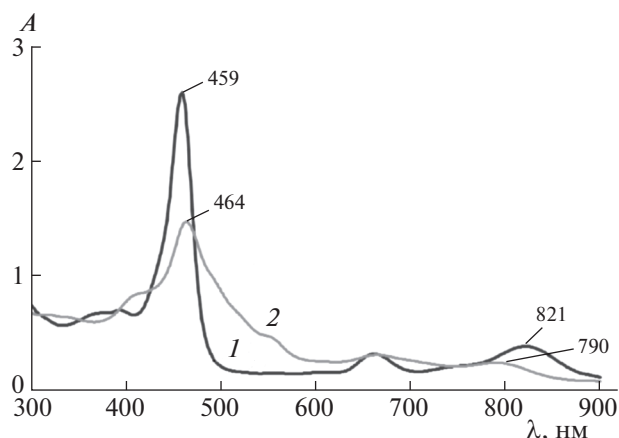
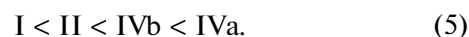
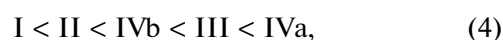


Рис. 3. Электронные спектры поглощения соединения IV в уксусной (1) и трифторуксусной (2) кислотах.

том для кислотно-основных форм NH-активных макроциклов с молекулами электронодоноров.

Оптимизация геометрии макроциклов I–IV с одной и (или) двумя молекулами AcOH и TFA, а также их NBO-анализ [31] позволили определить основные геометрические характеристики продуктов кислотно-основного взаимодействия, а также энергетические параметры этих взаимодействий для структур сходного строения. Так, согласно величине рассчитанной энергии взаимодействия МГЦ и НХ (E_{int} , кДж/моль, табл. 2) устойчивость моно- и дикатионов соед. I–IV с TFA возрастает в рядах (4) и (5), соответственно:



Приведенные ряды находятся в согласии с рядом основности H_nP , полученным термогравиметрическим методом (см. выше). Вместе с тем, при сопоставлении данных термоанализа с величинами энергий стабилизации отдельных N-связей (E_{stab} , кДж/моль) и величинами зарядов (q_{stab} , ед. з.), перенесенных в ходе их образования, такое согласие отсутствует. Это связано с тем, что величина E_{int} отражает суммарную энергетику взаимодействия “порфириноид–кислота”, тогда как величина E_{stab} — энергию отдельных орбитальных взаимодействий. Реальное же КОВ порфириноидов, согласно расчетным данным, обычно является многоцентровым, особенно, в случае корролов (табл. 2, рис. 4).

Результаты квантово-химических исследований показывают, что некоторые стадии протонирования N-основных центров порфириноидов, фиксируемые в растворе [21, 39], могут не наблюдаться в расчетных данных, полученных для идеализированных условий, в тех случаях, когда тре-

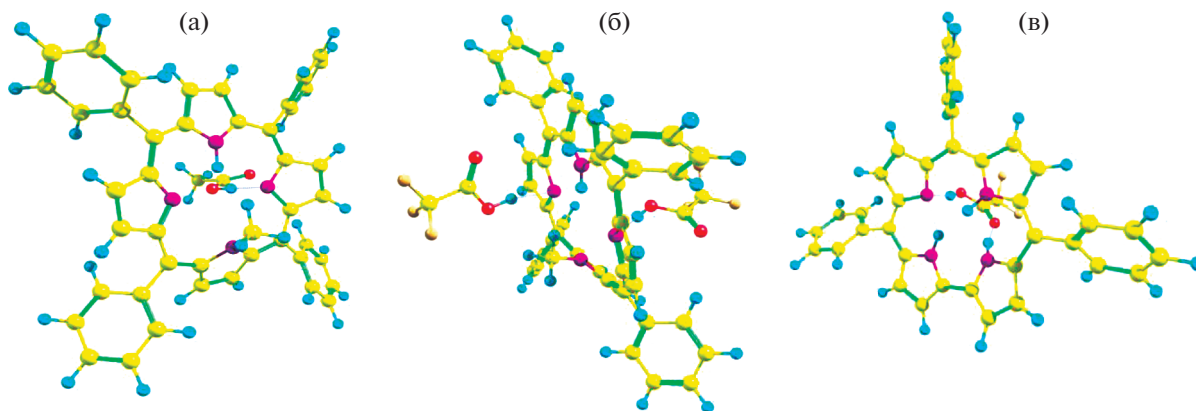


Рис. 4. Оптимизированные структуры катионных солей II с одной молекулой HOAc (а) и двумя молекулами TFA (б), а также III с молекулой TFA (в).

буемые затраты энергии на конформационную или π -электронную перестройку макроцикла не компенсируются за счет образования новых связей.

Так, например, слабый протонодонор AcOH не взаимодействует со вторым N-основным центром монокациона N-замещенной молекулы II, закрытым с одной стороны плоскости макроцикла метильной группой и молекулой кислоты — с другой (рис. 4а). При этом более сильная кислота (TFA) образует с этим макроциклом двукратно-протонированную форму (рис. 4б).

Второй пример — отсутствие C-протонирования монокациона коррола III по мезо-углеродному атому в условиях квантово-химического расчета. Эти результаты согласуются с экспериментальными данными, полученными термогравиметрическим методом (табл. 1).

Согласно расчетным данным, одним из вероятных продуктов взаимодействия коррола (III) с первой молекулой карбоновой кислоты являются сложные H-связанные мостиковые структуры, которые, вероятно, в растворе не реализуются и в которых N-центр является акцептором, а NH-центр — донором протона в отношении кислоты HX (рис. 4в). Возникающие при этом водородные связи характеризуются достаточно высокой величиной $E_{\text{стаб}}$, равной 93 и 78 кДж/моль в случае AcOH и TFA, соответственно (табл. 2). Наличие взаимодействия H—X...(H—N) даже в составе протонированной формы макроцикла свидетельствует о высокой химической активности NH-связей молекул исходного $H_3\text{Cor}$ (III).

В случае таутомера а инвертированного порфириноида (IV) существуют два альтернативных N-центра протонирования — внешний и внутренний. Как и следовало ожидать, образование монокациона с участием внешнециклического N-атома является, согласно данным NBO-анализа,

более благоприятным. Так, энергия взаимодействия протона кислоты (TFA) с внешним N-атомом или, иными словами, энергия стабилизации водородной связи ($E_{\text{стаб}}$), 308 кДж/моль) значительно, на 231 кДж/моль, выше по сравнению с внутрициклическим, а величина переноса заряда (0.272 ед.з.) — на 0.23 ед.з. выше. Как правило, рост величин $E_{\text{стаб}}$ и $q_{\text{стаб}}$ сопровождается уменьшением расстояний ($r_{\text{X} \leftrightarrow \text{Y}-\text{H}}$, $r_{\text{X} \leftrightarrow \text{H}}$, табл. 2) между взаимодействующими центрами.

Образование протонированных форм макрогетероциклов I–IV приводит к существенному искажению плоской структуры, что следует из величин двугранных углов между парами C_{β} -атомов ($\phi_{\beta-\beta}$), атомов азота МГЦ ($\phi_{\text{N}-\text{N}}$), а также углов вращения мезо-фенильных колец (ϕ_{Ar} , табл. 2). Дипольные моменты в ходе протонирования МГЦ также существенно возрастают за счет поляризации молекулы, особенно, в случае присоединения протона к внешнециклическому N-атому IVa или единственному третичному N-атому в молекуле коррола III (табл. 2). Образование симметричной дикационной формы $\text{H}_{(n+2)}\text{P}^{2+}$, как в случае I, приводит к полной деполаризации молекулы ($\mu \sim 0$, табл. 2).

Таким образом, анализ приведенных выше экспериментальных результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. Катионные соли порфирина (I) и порфириноидов (II–IV) в инертной среде во всех случаях подвергаются термическому разложению до свободного лиганда H_nP , одной или двух молекул связанной с ним кислоты и от 4 до 15 молекул воды; число молекул варьирует в зависимости от природы HX и протонированного макрогетероцикла.

2. Моделирование структуры катионных форм соединений I–IV в идеальной газовой фазе по-

средством квантово-химических расчетов показало, что взаимодействие лиганда H_dP с одной или двумя молекулами кислоты ограничивается образованием H -связей с высокой степенью переноса заряда до 0.27 ед. Изменения энергии взаимодействия “макрогетероцикл–кислота” (ΔE_{int}), характеризующие основность МГЦ I–IV, согласуются с величинами энтальпий испарения молекул кислот из солей порфирина, рассчитанными из термодинамических данных.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского научного фонда (соглашение № 18-73-00217). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО “ИГХТУ”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The porphyrin handbook / Ed. by *K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard*. New York, CA: Acad. Press, 2000. V. 2. 420 p.
2. *Mack J., Kobayashi N., Shen Z.* Handbook of Porphyrin Science / Ed. by *K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard*. Acad. Press, 2013. V. 23. P. 109, 281–371.
3. *Paolesse R.* Applications of Porphyrinoids. Springer, 2014. 184 p.
4. *Kustov A.V., Berezin M.B.* // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. № 9. P. 2502. <https://doi.org/10.1021/jc400388j>
5. *Kustov A.V., Smirnova N.L., Berezin D.B., Berezin M.B.* // J. Chem. Thermodyn. 2015. V. 89. P. 123. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.05.016>
6. *Kustov A.V., Smirnova N.L., Berezin D.B., Berezin M.B.* // Ibid. 2015. V. 83. P. 104–109. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.12.013>
7. *Андрианов В.Г., Бerezin Д.Б., Малкова О.В.* // В кн.: Успехи химии порфиринов. СПб.: Изд. СПбГУ, 2001. Т. 3. С. 107; *Andrianov V.G., Berezin D.B., Malkova O.V.* // In: Uspekhi khimii porfirinov. St.-Petersburg: SPbGU ed., 2001. V. 3. P. 107–129 (in Russ.)
8. *Rosa A., Ricciardi G., Baerends E.J.* // J. Porph. Phthaloc. 2006. V. 10. № 4–6. P. 381.
9. *Presselt M., Dehaen W., Maes W., Klamt A., Martinez T., Beenken W.J.D., Kruk M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 14096. <https://doi.org/10.1039/C5CP01808K>
10. *Kustov A.V., Kruchin S.O., Smirnova N.L., Berezin D.B.* // Macroheterocycles. 2016. V. 9. № 4. P. 373–377. <https://doi.org/10.6060/mhc160647k>
11. *Бerezin Б.Д., Андрианов В.Г., Бerezin Д.Б.* // Координац. химия. 1994. Т. 20. № 5. С. 350; *Berezin B.D., Andrianov V.G., Berezin D.B.* // Rus. J. Coord. Chem. 1994. V. 20. № 5. P. 350.
12. *Бerezin Д.Б.* // Дисс. докт. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2007. 350 с.; *Berezin D.B.* // Doctoral thesis. Ivanovo: ISUCT, 2007. 350 p. (in Russ.)
13. *Петров О.А.* // Журн. общей химии. 2013. Т. 83. № 4. С. 681; *Petrov O.A.* // Rus. J. Gen. Chem. V. 83. № 6. С. 1136–1142. <https://doi.org/10.1134/S1070363213060224>
14. *Berezin D.B., Karimov D.R.* // Macroheterocycles. 2009. V. 2. № 1. P. 42–51.
15. *Chirvony V.S., Van Hoek A., Galievsky V.A. et al.* // J. Phys. Chem. 2000. V. 104. № 42. P. 9909. <https://doi.org/10.1021/jp001631i>
16. *Бerezin Д.Б., Андрианов В.Г., Семейкин А.С., Бerezin М.Б.* // Журн. общ. химии. 2000. Т. 70. В. 9. С. 1547; *Berezin D.B., Andrianov V.G., Semeykin A.S., Berezin M.B.* // Rus. J. Gen. Chem. 2000. V. 70. Iss. 9. P. 1547–1552.
17. *Бerezin Д.Б., Каримов Д.Р., Бerezin М.Б.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 4. С. 615–620; *Berezin D.B., Karimov D.R., Berezin M.B.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 4. P. 593–597. <https://doi.org/10.1134/S0036024413040055>
18. *Бerezin Д.Б., Крестьянинов М.А.* // Журн. структур. химии. 2014. Т. 55. № 5. С. 868; *Berezin D.B., Krest'yaninov M.A.* // Rus. J. Struct. Chem. 2014. V. 55. № 5. P. 822–830. <https://doi.org/10.1134/S0022476614050047>
19. *Бerezin Д.Б., Таланова А.Е., Крестьянинов М.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 10. С. 1465; *Berezin D.B., Talanova A.E., Serov I.N., Semeykin A.S., Krest'yaninov M.A.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 10. P. 1948–1955. <https://doi.org/10.1134/S0036024416100058>
20. *Бerezin Д.Б., Каримов Д.Р., Баранников В.П., Семейкин А.С.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 12. С. 2325; *Berezin D.B., Karimov D.R., Semeykin A.S., Barannikov V.P.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. Т. 85. № 12. P. 2171–2176. <https://doi.org/10.1134/S0036024411120041>
21. *Бerezin Д.Б., Каримов Д.Р., Кустов А.В.* Корролы и их производные: синтез, свойства, перспективы практического применения. М.: Ленанд, 2018. 304 с. *Berezin D.B., Karimov D.R., Kustov A.V.* Corroles and their derivatives: synthesis, properties, possibility for practical application. M.: Lenand, 2018. 304 p. (in Russ.)
22. *Бerezin Д.Б., Андрианов В.Г., Семейкин А.С.* // Оптика и спектроскопия. 1996. Т. 80. № 4. С. 618; *Berezin D.B., Andrianov V.G., Semeykin A.S.* // Optics and Spectroscopy. 1996. V. 80. № 4. P. 618.
23. *Latos-Grażyński L.* // Inorg. Chem. 1985. V. 24. № 11. P. 1681. <https://doi.org/10.1021/ic00205a018>
24. *Koszarna B., Gryko D.T.* // J. Org. Chem. 2006. V. 71. № 10. P. 3707. <https://doi.org/10.1021/jo060007k>
25. *Geier G.R., III, Lindsey J.S.* // Org. Letters. 1999. V. 1. № 9. P. 1455. <https://doi.org/10.1021/ol9910114>
26. *Бурзер К.* Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах / Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 256 с.; *Burger K.* Solvation, ionic and complex formation reactions in non-aqueous solvents. Elsevier, 1983.
27. *Barannikov V.P., Vyugin A.I., Antina E.V., Krestov G.A.* // Thermochimica Acta. 1990. V. 169. P. 103.

28. Gaussian 09, Revision D.01, *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., Jr., 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., J.J. Dannenberg, Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., and Fox D.J.*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
29. *Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 724.
30. *Weinhold F.* // J. Mol. Struct. (Theochem). 1997. V. 398–399. P. 181.
31. *Glendenning E.D., Reed A.E., Weinhold F.* NBO 3.0 Program manual. University of Wisconsin. Madison, 1998.
32. *Alabugin I.V., Manoharan M., Peabody S., Weinhold F.* // J. Amer. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 19. P. 5973. <https://doi.org/10.1021/ja034656e>
33. *Sazanovich I.V., van Hoek A., Panarin A.Yu. et al.* // J. Porph. Phthaloc. 2005. V. 9. № 1. P. 59–67; <https://doi.org/10.1142/S1088424605000113>
34. *Березин Д.Б., Мальцев И.А., Семейкин А.С., Болотин В.Л.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 12. С. 2220; *Berezin D.B., Mal'tsev I.A., Semeykin A.S., Bolotin V.L.* // Rus. J. Phys. Chem. 2005. V. 79. № 12. P. 2220–2226.
35. *Березин Д.Б.* N-замещенные порфириноиды: строение, спектроскопия, реакционная способность. LAP. Saarbrücken. 2012. 56 с.; *Berezin D.B.* N-substituted porphyrinoids: structure, spectroscopy, reactivity. LAP. Saarbrücken. 2012. 56 p. (in Russ.)
36. *Sakashita R., Ishida M., Furuta H.* // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. № 6. P. 1013–1022. <https://doi.org/10.1021/jp512229k>
37. *Sheinin V.B., Kulikova O.M., Aleksandriiskii V.V., Koifman O.I.* // Macroheterocycles. 2016. V. 9. № 4. P. 353–360. <https://doi.org/10.6060/mhc161067s>
38. *Березин Д.Б., Ву Тхи Тхао, Азорино А.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 10. С. 1385; *Berezin D.B., Vu Thi Thao, Azorina A.A., Shukhto O.V., Guseinov S.S., Berezina N.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 10. P. 1267–1274. <https://doi.org/10.1134/S0036023615100046>
39. *Березин Д.Б., Шухто О.В., Ву Тхи Тхао и др.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 12. С. 1769; *Berezin D.B., Shukhto O.V., Vu Thi Thao, Berezin B.D.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 12. P. 1522–1529. <https://doi.org/10.1134/S0036023614120067>