

**Н-СВЯЗАННЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОИДОВ С ЭЛЕКТРОНОДОНОРАМИ****А.Е. Лихонина, М.Б. Березин, М.А. Крестьянинов, Д.Б. Березин**

Анастасия Евгеньевна Лихонина, Михаил Борисович Березин, Михаил Алексеевич Крестьянинов
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая, 1, Иваново,
Российская Федерация, 153045
E-mail: talanovaanastasiya@mail.ru, mbb@isc-ras.ru, mak1111@bk.ru

Дмитрий Борисович Березин*

Научно-исследовательский институт макрогетероциклических соединений, Ивановский государствен-
ный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация,
153000

E-mail: berezin@isuct.ru *

Проведено комплексное исследование ароматических макрогетероциклов четырех классов – N-замещенных, изомерных, сокращенных и инвертированных аналогов порфиринов посредством совокупности спектральных и термических, а также кондуктометрического и квантово-химических методов. Показано, что инвертированные порфириноиды и мезо-замещенные корролы обладают выраженной химической активностью NH-связей, которая проявляется в способности этих соединений к взаимодействию со слабыми электронодонорами В с образованием молекулярных комплексов кислотно-основного типа с неполным переносом протона Нpи·В. Сделан вывод о том, что склонность порфириноидов к молекулярному комплексообразованию с электронодонорами контролируется сочетанием ряда факторов, и, в первую очередь, ростом поляризации π-системы молекулы, снижением ее ароматичности, а также способностью к образованию устойчивых сольвент-зависимых таутомерных форм. Впервые продемонстрировано, что NH-протон макрогетероцикла в составе молекулярного комплекса образует с электронодонорным центром В межмолекулярную водородную связь, вступая с ним в незавершенное кислотно-основное взаимодействие. Проведенные исследования показывают, что NH-активные формы инвертированного аналога порфирина и коррола нацело образуются в полярных электронодонорных средах, например, в N,N-диметилформамиде. Образующиеся в этих условиях молекулярные комплексы, аналогично 1:1 электролитам, демонстрируют концентрационные зависимости величин энтальпии растворения, а также сдвиг и размывание сигналов протонов NH в ¹H ЯМР-спектре, однако, не показывают изменения удельной электропроводности среды по сравнению с чистым растворителем, что свидетельствует о присутствии в растворах этих порфириноидов Н-связанных форм, а не анионных частиц.

Ключевые слова: порфирин, фенилзамещенные порфириноиды, порфицен, коррол, молекулярные комплексы с переносом протона, водородная связь, незавершенное кислотно-основное взаимодействие

Для цитирования:

Лихонина А.Е., Березин М.Б., Крестьянинов М.А., Березин Д.Б. Н-связанные молекулярные комплексы фенилзамещенных порфириноидов с электронодонорами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 29–39

For citation:

Likhonina A.E., Berezin M.B., Krest'yaninov M.A., Berezin D.B. H-bounded molecular complexes of phenyl-substituted porphyrinoids with electron donors. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 29–39

H-BOUNDED MOLECULAR COMPLEXES OF PHENYL-SUBSTITUTED PORPHYRINOIDS WITH ELECTRON DONORS

A.E. Likhonina, M.B. Berezin, M.A. Krest'yaninov, D.B. Berezin

Anastasia E. Likhonina, Mikhail B. Berezin, Mikhail A. Krest'yaninov

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: talanovaanastasiya@mail.ru, mbb@isc-ras.ru, mak1111@bk.ru

Dmitry B. Berezin*

Research Institute of Macroheterocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetev ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: berezin@isuct.ru*

A comprehensive study of four classes of aromatic macroheterocycles - N-substituted, isomeric, contracted and inverted porphyrin analogues - was carried out using a combination of spectral and thermal, conductometric and quantum-chemical methods. It was shown that inverted porphyrinoids and meso-substituted corroles have a pronounced chemical activity of NH bonds, which is appeared in the ability of these compounds to interact with a weak electron donors B to form acid-basic molecular complexes like HnPn·B with unaccomplished proton transfer. It was concluded that the tendency of porphyrinoids to molecular complexation with electron donors is controlled by the combination of a few factors, as an increase in a π-system polarization of the molecule, a decrease in its aromaticity and an ability to form solvent-dependent tautomeric forms. It was demonstrated for the first time that the innercyclic NH-proton as part of molecular complex forms an intermolecular hydrogen bond with the electron-donor center of molecule B yielding unaccomplished acid-base interaction. NH-active forms of the inverted analog of porphyrin and corrole are formed in polar electron-donor media, for example, in N,N-dimethylformamide solutions. Molecular complexes formed under these conditions, similarly to 1 : 1 electrolytes, demonstrate concentration dependences of the enthalpy of dissolution, as well as a shift and broadening of proton NH signals in the ¹H NMR spectrum. However, they do not show a change in the specific electrical conductivity of the medium in comparison with a pure solvent. This indicates the presence of H-bound forms, rather than anionic particles in solutions of these porphyrinoids.

Key words: porphyrin, phenyl-substituted porphyrinoids, porphycene, corrole, molecular proton transfer complexes, hydrogen bond, unaccomplished acid-base interaction

ВВЕДЕНИЕ

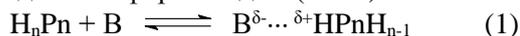
В последние десятилетия интерес к химии аналогов тетрапиррольных ароматических макроциклов порфиринов (H₂P), так называемых порфириноидов (H_nPn), неуклонно возрастает, что обусловлено перспективами их применения в медицине, катализе, фотоэлектронике и других областях [1-5].

Главными стратегиями в синтезе H_nPn, как соединений структурно-родственных H₂P (например, соед. **1**, рис. 1) являются: 1) внутрициклическое гетероатомное, карба- или N-замещение (соед. **2**) H₂P; 2) изомеризация H₂P, включающая структурную, вызванную различным чередованием мезо-углеродных мостиков в молекуле (порфицены, соед. **3**) и инверсионную, обусловленную враще-

нием пиррольных циклов в составе макрогетероцикла (МГЦ) (соед. **5**, **6**); 3) изменение размеров координационной полости (КП) МГЦ, то есть ее сокращение (сжатие) (корролы, соед. **4**), и, напротив, расширение π-системы [6, 7].

В зависимости от принадлежности к конкретному классу соединений, свойства аналогов H₂P определяются сочетанием ряда факторов, среди которых степень асимметричности расположения реакционных центров и поляризация молекулы H_nPn, ее ароматичность, степень непланарности МГЦ, склонность к образованию внутримолекулярных H-связей, таутомерным превращениям и изменению формы КП молекулы, а также тип и число координирующих центров, входящих в ее состав [5].

Существенное влияние на физико-химические свойства H_2P и их аналогов, например, на комплексообразующую способность [8] или фотостойчивость [9], оказывает характерная для некоторых из них повышенная химическая активность NH-связей (или NH-активность) [10], проявляющаяся в способности МГЦ вступать в специфические незавершенные кислотно-основные взаимодействия (КОВ) с образованием молекулярных комплексов (комплексов с переносом протона или КПП [11]) со слабыми электронодонорами В (1) [10-14], например, с N,N-диметилформамидом (DMF):



Изучение кислотно-основных взаимодействий (КОВ) ароматических МГЦ позволяет не только решить ряд фундаментальных задач, в частности, установить взаимосвязь между строением молекулы и ее базовыми физико-химическими характеристиками, но и реализовать возможности практического применения этих соединений в ходе целого ряда рН-зависимых процессов, включая процессы, протекающие *in vivo*, например, при фотодинамической инактивации опухолей и патогенных микроорганизмов [15-21].

Проводимые ранее исследования влияния пространственного строения и функционального замещения макроциклов H_2P на их физико-химические свойства, и, в частности, на проявление ими слабых КОВ, коснулись аналогов H_2P в малой степени [22-27], а структурные причины возникновения повышенной химической активности NH-связей у ряда H_nPn до настоящего времени не выяснены. Предложенные ранее для анализа NH-активности H_2P количественные критерии ее оценки [28] оказались недостаточно информативны в случае H_nPn [12, 14] и не отличались экспрессностью. В связи с этим в настоящей работе с применением совокупности спектральных, термических, а также квантово-химических методов анализа выявлены условия и структурные предпосылки возникновения NH-активности в молекулах ряда фенилзамещенных порфириноидов, принадлежащих к классам N-замещенных (соед. 2), изомерных (соед. 3), сокращенных (соед. 4) и инвертированных (соед. 5, 6) H_nPn , предложены методы экспресс-оценки NH-активности МГЦ, обсуждается природа связи в составе молекулярного комплекса порфириноид – электронодонор.

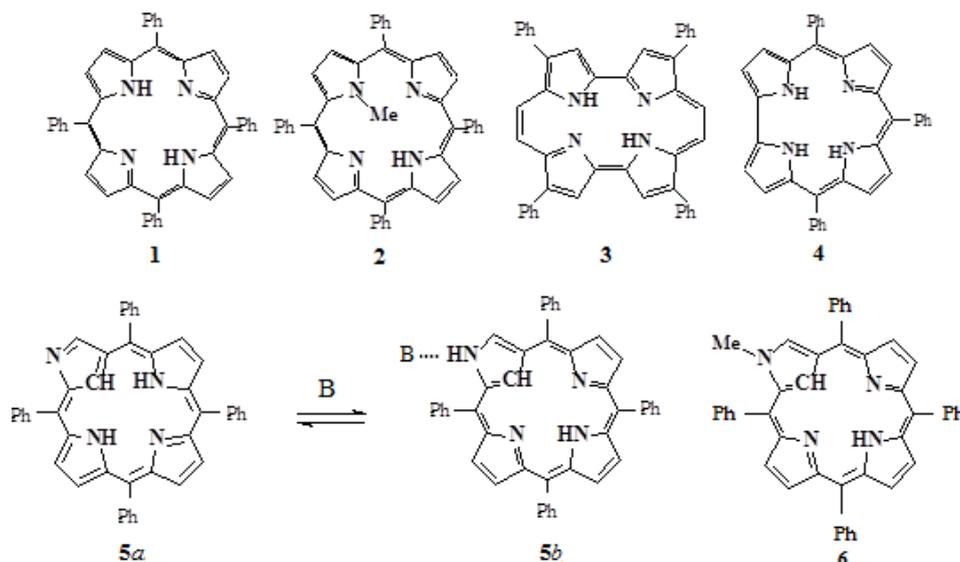


Рис. 1. Структурные формулы порфиринов и их аналогов (B = DMF)
Fig. 1. Structural formulas of porphyrins and their analogs (B = DMF)

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объекты исследования синтезированы и спектрально идентифицированы в соответствии с рекомендациями [29-33], очистка растворителей соответствовала требованиям, изложенным в [34].

Электронные спектры поглощения (ЭСП) разбавленных растворов исследуемых соединений (10^5 - 10^6 моль/л) регистрировали с использованием

спектрофотометров Shimadzu UV-1800 и Drawell G9, а спектры флуоресценции (Фл) – на спектрофлуориметре CM-2203 в кварцевых кюветках ($l = 10$ мм). Расчет стоксова сдвига (ν^{CT}_1 , cm^{-1}) осуществлялся по уравнению (2):

$$\nu^{CT}_1 = \nu^{Fl}_1 - \nu^{полг}_1 = 10^7(\lambda^{Fl}_1 - \lambda^{полг}_1) / \lambda^{Fl}_1 \lambda^{полг}_1 \quad (2)$$

где λ^{Fl}_1 и $\lambda^{полг}_1$ – длины волны (нм) граничных полюсов в спектрах Фл и ЭСП.

¹H ЯМР спектры МГЦ в среде дейтерированных растворителей фиксировались на спектрометре Bruker Avance 500 (500 МГц).

Термогравиметрические измерения проводились на дериватографе STA 449 F3 JUPITER (NETZSCH) в интервале температур 298-1223 К. Образцы H_nPn·DMF получали выпариванием растворителя из насыщенных растворов H_nPn в соответствующем растворителе до постоянной массы при 303-313 К.

Величины энтальпий испарения связанных растворителей $\Delta_{исп}H$ (кДж/моль) из молекулярных комплексов МГЦ с электронодонорами рассчитывали графически с помощью уравнения (3) [27, 35]:

$$\ln\left(\frac{dW}{d\tau} \cdot T^1\right) = -\frac{\Delta_{исп}H}{R} \cdot \frac{10^3}{T} + C \quad (3)$$

где T – температура, К; $l = dW/d\tau$ – скорость убыли массы, мг/мин; R = 8,31 Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Измерение тепловых эффектов растворения МГЦ в среде неполярного апротонного (бензол, C₆H₆) и полярного электронодонорного (N,N-диметилформамид, DMF) растворителей проводили на прецизионном калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой, тепловые эффекты растворения измеряли, как описано в [36]. Стандартные энтальпии растворения лигандов H_nPn ($\Delta_{pc}H^0$, кДж/моль) получали экстраполяцией линейных концентрационных зависимостей экспериментальных энтальпий растворения ($\Delta_{pc}H^m$) на бесконечное разбавление раствора. Величины энтальпий относительной сольватации МГЦ или переноса из стандартного растворителя (C₆H₆) в исследуемый (DMF) ($\Delta_{пер}H^0$) рассчитывали как разницу значений $\Delta_{pc}H^0$ в двух вышеуказанных средах.

Удельную электропроводность (k , Ом⁻¹) N,N-диметилформамидных растворов МГЦ определяли методом спектроскопии электрохимического импеданса на приборе Solartron 1260А аналогично методике [37].

Оптимизацию геометрических параметров молекул порфириноидов проводили с использованием пакета программ Gaussian 09, методом функционала B3LYP и базисного набора cc-pVDZ [25, 38]. В рамках NBO анализа [39, 40] были рассчитаны энергии внутри- или межмолекулярных H-связей ($E_{вз}$, кДж/моль) и величины переноса заряда ($q_{стаб}$, ед.з.), а также дипольные моменты МГЦ (μ , D). Расчет магнитного критерия ароматичности NICS (ядерно-независимого химического сдвига) [41] осуществлялся с использованием метода GIAO (Gauge-Independent Atomic Orbital).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные нами исследования показывают, что основным экспресс-методом выявления NH-активности ароматических МГЦ является анализ их спектров поглощения и флуоресценции, а также спектров ядерного магнитного резонанса (¹H ЯМР) путем их сопоставления в неполярной апротонной (например, C₆H₆) и полярной электронодонорной (например, DMF) средах.

Электронная абсорбционная спектроскопия. В силу перестройки контура π -сопряжения МГЦ типы электронных спектров поглощения H_nPn, как правило, существенно отличаются от ЭСП порфиринов аналогичного строения (рис. 2). Помимо изменения числа максимумов в видимой области, полосы в спектрах изученных порфириноидов **2-6**, измеренных в среде C₆H₆, могут характеризоваться батохромным смещением $\Delta\lambda$ до 100 нм и ростом интенсивности длинноволновой Q₁-полосы относительно H₂P (соед. **1**) почти на порядок, что, по-видимому, в первую очередь обусловлено поляризацией молекул H_nPn (см. величины дипольных моментов МГЦ μ в таблице).

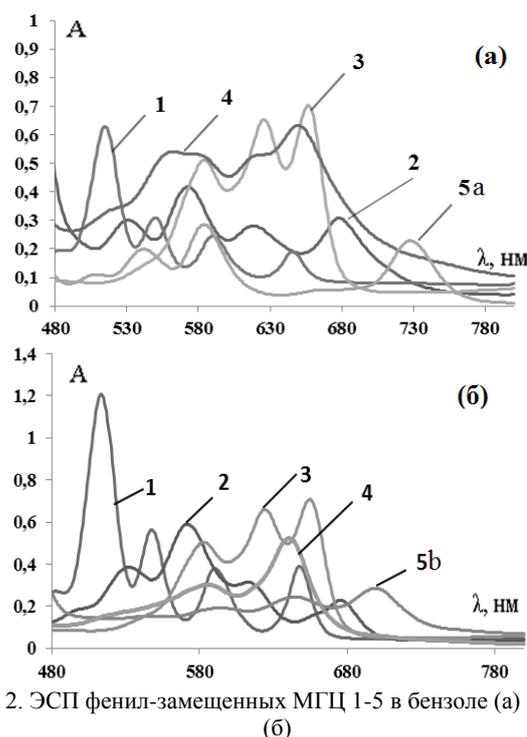


Рис. 2. ЭСП фенил-замещенных МГЦ 1-5 в бензоле (а) и DMF (б)

Fig. 2. UV-Vis spectra of phenyl-substituted MHC 1-5 in benzene (a) and DMF (b)

Спектральным критерием (ЭСР) образования молекулярных комплексов (КПП) с электронодонорами В по кислотно-основному типу можно считать существенное изменение типа спектра при

замене неполярного апротонного (рис. 2а) на полярный электронодонорный растворитель (рис. 2б). В ряду рассматриваемых нами соединений только коррол **4** и инвертированный порфириноид **5** демонстрируют такие изменения в ЭСП с гипсохромным смещением Q_1 -полосы на 9 и 30 нм (таблица), соответственно, что позволяет отнести их, в отличие от H_2P **1** и H_nP_n **2** и **3** к МГЦ с выраженной химической активностью NH-связей [28].

Квантово-химические расчеты подтверждают образование молекулярных комплексов с DMF состава 1-1 только в случае МГЦ **4** и **5b**. По данным NBO-анализа образующиеся комплексы характеризуются расчетными величинами энергий взаимодействия ($E_{вз}^{DMF}$, кДж/моль) -33 и -47 кДж/моль, соответственно; незавершенное КОВ сопровождается переносом заряда ($q_{ст}^{DMF}$) в пределах 0,04-0,05 ед.з. (таблица), что соответствует формированию Н-связей [25, 26, 39, 40].

Таблица

Основные структурные факторы, определяющие физико-химические свойства макрогетероциклов (H_nP_n)

Table. The main structural factors determining the physical-chemical properties of macroheterocycles (H_nP_n)

МГЦ	Ароматичность		Непланарность	Внутримолекулярное Н-связывание	Поляризация	Химическая активация NH-связей (основные признаки)		
	NICS, (Δ_{NICS})	t_n [27]				$\nu_{ст}$, ($\Delta\nu_{ст}$) [27]	$E_{вз}$ ($q_{ст}$) [25, 26]	μ , (D)
1	-14,13	470	142 (0)	нет	0,03	-1	нет	нет (-10,4)
2	-13,28 (0,85)	427	279 (22)	нет	0,71	-1	нет	нет (-)
3	-12,79 (1,34)	448	275 (70)	206 (0,1)	0,01	-3	нет	нет (-)
4	-12,40 (1,73)	318	335 (135)	123 (0,06)*	1,42	-9 (+)	-32,51 (0,05)	61 (-37,3)
5a	-12,25 (1,88)	375	233 (260)	нет*	2,23	-30 (+)	-33,29 (0,06)	229 (-54,4)
5b	-6,72 (7,41)	-		нет *	3,67		-46,51 (0,04)	

* наличие специфических сольвент-зависимых таутомеров

NICS и Δ_{NICS} (м.д.) – магнитный критерий ароматичности МГЦ и его изменение относительно NICS^{H2P} (соед.1)

t_n – температура начала деструкции макроцикла в инертной среде, °C

$\nu_{ст}$ и $\Delta\nu_{ст}$ (см⁻¹) – стоксов сдвиг (C_6H_6) и изменение величины $\nu_{ст}$ в среде DMF

$E_{вз}$ и $E_{вз}^{DMF}$ (кДж/моль) – энергия внутри- и межмолекулярного (DMF) взаимодействия центров Н-связывания в молекулах порфириноидов

$q_{ст}$ и $q_{ст}^{DMF}$ (ед.з.) – перенос заряда в процессе образования Н-связи

μ (D) – дипольный момент молекулы.

$\Delta\lambda_{Q1}$ (нм) – смещение длинноволновой полосы ЭСП при замене неполярного апротонного растворителя на полярный электронодонорный ($C_6H_6 \rightarrow DMF$)

$\Delta_{исп}H^{DMF} / \Delta_{пер}H^{C_6H_6 \rightarrow DMF}$ (кДж/моль) - энтальпия испарения DMF / энтальпия переноса МГЦ из неполярного апротонного растворителя в полярный электронодонорный ($C_6H_6 \rightarrow DMF$)

* presence of specific solvent-dependent tautomers

NICS and Δ_{NICS} (ppm) - magnetic criterion for aromaticity of MGC and its change relative to NICS^{H2P} (comp. 1)

t_n - temperature of the beginning of destruction of the macrocycle in an inert environment, °C

ν_{st} and $\Delta\nu_{st}$ (cm⁻¹) - Stokes shift (C_6H_6) and change in the value of ν_{st} in the DMF environment

E_{vz} and E_{vz}^{DMF} (kJ / mol) - energy of intra- and intermolecular (DMF) interaction of H-bonding centers in porphyrinoid molecules

q_{st} and q_{st}^{DMF} (units) - charge transfer in the process of H-bond formation

μ (D) is the dipole moment of the molecule.

$\Delta\lambda_{Q1}$ (nm) - shift of the long-wavelength EAS band when replacing a non-polar aprotic solvent with a polar electron-donor one ($C_6H_6 \rightarrow DMF$)

$\Delta_{evap}H^{DMF} / \Delta_{per}H^{C_6H_6 \rightarrow DMF}$ (kJ / mol) is the enthalpy of vaporization of DMF / enthalpy of transfer of MHC from a nonpolar aprotic solvent to a polar electron donor ($C_6H_6 \rightarrow DMF$)

Спектры ЯМР. В спектрах ¹H ЯМР порфиринов с химически активной NH-связью при образовании КПП с электронодорами В обычно

наблюдается слабополярный сдвиг сигнала внутрициклических NH-протонов за счет выведения Н-атома из области π -экранирования в плоскости

МГЦ [10, 28]. В отличие от порфиринов, порфириноиды **4** и **5a**, содержащие три Н-атома вместо двух в КП МГЦ, являются пространственно искаженными. При удалении одного из протонов в результате образования КПП или таутомерии [26, 42, 43] планарность МГЦ возрастает, приводя к сильно-польному сдвигу сигнала в спектре ^1H ЯМР, как, например, у коррола **4** (-0,72 м.д.; В = DMSO) [5]. Однако в случае соед. **5**, напротив, наблюдается аномально высокий слабopольный сдвиг сигнала в среде электронодонорного растворителя ($\Delta\delta_{\text{NH}} = 4,56$ м.д.), что вызвано резким падением ароматичности при переходе его из таутомера *a* в *b*. Данное предположение было проверено нами в ходе расчета величин магнитного критерия NICS (м.д.) [41], согласно которым ароматичность H_nPn **2-5** уменьшается относительно H_2P **1** в следующем ряду соединений; при этом, в случае таутомера **5b** величина NICS снижается почти вдвое относительно формы **5a** (рис. 1, таблица): **1** (-14,13) > **2** (-13,28) > **3** (-12,79) > **4** (-12,40) > **5a** (-12,25) > **5b** (-6,72). Как видно из данных таблицы, явная корреляция между величинами критерия NICS и температурами начала деградации МГЦ в инертной атмосфере ($t_{\text{н}}$), на которые иногда ссылаются как на некий критерий ароматичности, отсутствует.

Можно отметить, что H_nPn **4** и **5**, склонные к незавершенным КОВ с электронодoнoрами В, оказались наименее ароматичными, что свидетельствует о низкой степени делокализации π -электронной плотности в этих МГЦ. Сказанное выше подтверждается рассчитанными нами величинами дипольных моментов МГЦ (μ , D): **1** (0,03) ~ **3** (0,01) < **2** (0,70) < **4** (1,42) < **5a** (2,23) < **5b** (3,70), иллюстрирующими вероятное снижение их ароматичности (табл). Таким образом, можно полагать, что именно высокая степень асимметричности и поляризация МГЦ **4** и **5** являются основными причинами их NH-активности. Соед. **1-3** в незавершенные КОВ с DMF не вступают, в том числе и по причине низкой полярности МГЦ (таблица).

При образовании КПП **4**·DMF и **5b**·DMF значения NICS понижаются на 0,20 и 0,85 м.д., соответственно, т.е. ароматичность МГЦ в составе этих молекулярных комплексов H_nPn ·DMF несколько возрастает по сравнению со свободными H_nPn , что, по-видимому, объясняется уплощением молекулы.

Спектры флуоресценции. Изменение стоксова сдвига $\Delta\nu_{\text{ст}}^1$ граничных полос в спектрах флуоресценции и поглощения в зависимости от природы среды свидетельствует об изменении формы

существования молекул в растворе и в нашем случае с высокой вероятностью говорит о склонности МГЦ к образованию КПП с электронодoнoрами. Снижение величины стоксовых сдвигов на 135 и 260 cm^{-1} (7 и 15 нм) для порфириноидов **4** и **5** при смене растворителя с некоординирующего апротонного бензола на электронодонорный DMF указывает на образование этими H_nPn продуктов незавершенного КОВ с DMF и вызвано уплощением молекул в результате вывода из их КП одного из NH-протонов под действием растворителя. Величина $\Delta\nu_{\text{ст}}^1$ для МГЦ **1-3** мала и не превышает 70 cm^{-1} , что подтверждает отсутствие их КОВ с электронодoнoрами (таблица).

Методы термического анализа. Проведенные нами исследования МГЦ **1-5** методами термического анализа в твердой фазе и растворе также доказывают наличие у соед. **4** и **5** незавершенных КОВ с электронодонoм DMF.

Так, термогравиметрический анализ H_nPn , кристаллизованных из раствора в DMF, показал, что только H_nPn **4** и **5b** демонстрируют на термодинамических низкотемпературных стадиях (82-123 и 108-121 °С, соответственно) отщепления связанного растворителя, убыль массы растворителя на которых соответствует составу комплексов H_nPn ·DMF 1-1 и 1-2, соответственно. Величины энтальпий испарения DMF ($\Delta_{\text{исп}}H$) в случае МГЦ **4** и **5** составили 61 и 229 кДж/моль (таблица) [27]. Этот факт свидетельствует о существовании МГЦ **4** и **5** в форме молекулярных комплексов с переносом протона состава H_nPn ·nВ не только в среде DMF, но и в кристаллическом состоянии. В случае соед. **1-3** образования КПП этих МГЦ с DMF не наблюдается.

Анализ калориметрических данных по энтальпиям растворения ($\Delta_{\text{р}}H$, кДж/моль) и относительной сольватации ($\Delta_{\text{пер}}H$, кДж/моль) МГЦ **1**, **4**, **5** и **6** (рис. 3) показал, что H_nPn , склонные к образованию КПП с DMF демонстрируют, в отличие от остальных молекул, высокие энтальпии переноса из универсально сольватирующего растворителя ($\Delta_{\text{пер}}H$, таблица) и «электролитное» (1:1) поведение, проявляющееся в концентрационной зависимости величины $\Delta_{\text{р}}H^m$, не характерной для H_2P [36].

Энтальпии переноса из C_6H_6 в DMF для коррола **4** (-37,3 кДж/моль) и изомера H_2P **5** (-54,4 кДж/моль) в несколько раз выше (таблица) по сравнению с H_2P **1** (-10,4 кДж/моль). Более экзотермичное значение $\Delta_{\text{пер}}H$ **5b** свидетельствует об эффективном КОВ молекулы электронодонора со стерически доступным 2-NH-центром МГЦ. Существенное снижение величины $\Delta_{\text{пер}}H$ из C_6H_6 в DMF в случае 2-N-метилзамещенного H_nPn **6**, напротив,

связано с отсутствием у этого МГЦ активной внешнециклической NH-группировки, способной к КОВ с электронодонорным DMF.

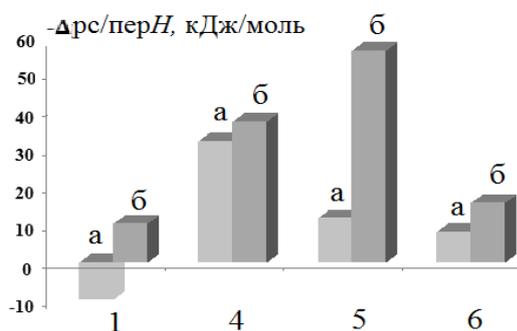


Рис. 3. Энтальпии растворения H_nPn в DMF ($\Delta_{rc}H$, кДж/моль, а) и их переноса ($\Delta_{tr}H$, кДж/моль, б) из C_6H_6 в DMF для МГЦ 1, 4, 5, 6

Fig. 3. Solution enthalpies of H_nPn in DMF ($\Delta_{soi}H$, kJ/mol, a) and their transfer ($\Delta_{tr}H$, kJ/mol, б) from C_6H_6 to DMF for MHC 1, 4, 5, 6

Сравнительный анализ данных, приведенных в таблице, позволяет сделать вывод о том, что основными структурными факторами, приводящими к образованию молекулярных комплексов МГЦ с DMF, являются рост поляризации согласно рассчитанной величине дипольного момента, умеренное снижение ароматичности согласно величинам магнитного критерия NICS, рассчитанного в центре молекулы, а также склонность H_nPn к образованию сольвент-зависимых таутомерных форм [3, 26, 42, 43]. Фактор искажения МГЦ, по-видимому, является вторичным.

Состояние связи NH в составе молекулярных комплексов H_nPn -В. Один из ключевых вопросов состояния порфиринов и их аналогов с химически активными NH-связями в растворе – это вопрос о степени диссоциации их NH-связей в присутствии электронодонорных растворителей. Ранее в литературе [3, 44, 45] высказывалось мнение о том, что NH-активные МГЦ в составе КПП с электронодонорами, например, мезо-замещенные корролы, осуществляют полный перенос NH-протона и образуют в растворе анионные формы. Мы придерживаемся другой точки зрения, изложенной в ряде работ [5, 10-14, 46]. В связи с этим нами было проведено кондуктометрическое исследование диметилформамидных растворов H_nPn соед. **4** и **5** с концентрацией МГЦ 10^{-3} моль/л и показано, что они характеризуются низкими значениями величины удельной электропроводности k , соизмеримыми с электропроводностью чистого растворителя ($k_{DMF} = 6,34 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}$). Таким образом, согласно полученным для МГЦ **4** и **5** значениям k можно заключить, что анионные формы МГЦ в

растворах DMF не образуются, а взаимодействия соед. **4** и **5** с DMF ограничиваются образованием водородных связей. Это подтверждается данными спектров 1H ЯМР, сигналы протонов NH в которых при молекулярном комплексообразовании существенно размываются, но не исчезают [12, 14, 26], а также результатами квантово-химических расчетов, согласно которым взаимодействие H_nPn – DMF ограничивается образованием Н-связей с величинами энергий взаимодействия ($E_{вз}$) в пределах 33-47 кДж/моль и переноса заряда ($q_{ст}$) 0,04-0,05 ед.з. [25].

ВЫВОДЫ

Таким образом, по результатам совокупности проведенных исследований можно заключить, что среди изученных классов порфириноидов NH-активными являются инвертированные H_nPn и мезо-замещенные корролы, в частности, МГЦ **4** и **5**, что выражается в их способности образовывать молекулярные комплексы кислотно-основного типа с неполным переносом протона с электронодонорными растворителями (DMF) как в растворе, так и в твердой фазе. Вероятность образования порфириноидами продуктов такого незавершенного КОВ повышается по мере снижения ароматичности и роста поляризации МГЦ, а также характерно для H_nPn , склонных к образованию сольвент-зависимых таутомеров (см. табл.). Данными 1H ЯМР-спектроскопии, электропроводности, калориметрии и квантово-химического анализа показано, что внутрициклическая NH-связь макрогетероцикла, находящегося в составе молекулярного комплекса H_nPn с DMF, образует с атомом кислорода электронодонора водородную связь.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-13-00398). Авторы выражают благодарность Е.Н. Иванову (каф. ТТОС ИГХТУ) за помощь в выполнении квантово-химических расчетов и Л.Э. Шмуклер (ИХР им. Г.А. Крестова РАН) за проведение кондуктометрических исследований, а также Д.В. Петровой и А.С. Семейкину (КОХ ИГХТУ) за любезное предоставление одного из объектов исследований. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

The research was carried out with the support of the Russian Science Foundation (project No. 21-13-00398). The authors are grateful to E.N. Ivanov (Dept. of Fine Org. Synth. of ISUCT) for his help in performing quantum-chemical calculations and L.E. Shmukler

(*Int. Solut. Chem of RAS*) for conducting conductometric studies, as well as D.V. Petrova and A.S. Semeikin (Dept. of Org. Chem. of ISUCT) for kindly providing one of the objects of research. The study was carried

out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, grant No. 075-15-2021-671)

ЛИТЕРАТУРА

1. **Paollesse R.** Applications of porphyrinoids. In: Topics in heterocyclic chemistry. Springer: Berlin. 2014. 184 p. DOI: 10.1007/978-3-662-43997-5.
2. **Койфман О.И., Агеева Т.А., Белецкая И.П., Аверин А.Д., Якушев А.А., Томилова Л.Г., Дубинина Т.В., Циवादзе А.Ю., Горбунова Ю.Г., Мартынов А.Г., Конарев Д.В., Хасанов С.С., Любовская Р.Н., Ломова Т.Н., Королев В.В., Зенькевич Э.И., Блаудек Т., фон Борцисковский К., Цан Д.Р.Т., Миронов А.Ф., Брагина Н.А., Ежов А.В., Жданова К.А., Стужин П.А., Пахомов Г.Л., Русакова Н.В., Семенишин Н.Н., Смола С.С., Парфенюк В.И., Вашурин А.С., Макаров С.В., Деревеньков И.А., Мамардашвили Н.Ж., Курткиян Т.С., Мартиросян Г.Г., Бурмистров В.А., Александрийский В.В., Новиков И.В., Пritchard Д.А., Грин М.А., Суворов Н.В., Цыганков А.А., Фёдоров А.Ю., Кузьмина Н.С., Нючев А.В., Отвагин В.Ф., Кустов А.В., Бельх Д.В., Березин Д.Б., Соловьёва А.Б., Тимашев П.С., Милаева Е.Р., Грачёва Ю.А., Додохова М.А., Сафроненко А.В., Шпаковский Д.Б., Сырбу С.А., Губарев Ю.А., Киселёв А.Н., Койфман М.О., Лебедева Н.Ш., Юрина Е.С.** Макрогетероциклические соединения – ключевое звено в создании новых функциональных материалов и молекулярных устройств. *Макрогетероциклы*. 2020. 13 (4). С. 311-467. DOI: 10.6060/mhc200814k.
3. **Крук Н.Н.** Строение и оптические свойства тетрапиррольных соединений. Минск: БГТУ. 2019. 223 с.
4. **Denis T.G.St., Huang Y.-Y., Hamblin M.R.** Cyclic tetrapyrroles in photodynamic therapy: the chemistry of porphyrins and related compounds in medicine. Eds. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. In: Handbook of porphyrin science. Singapore: World scient. publ. 2013. V. 27. P. 255-301. DOI: 10.1142/9789814407755_0016.
5. **Березин Д.Б., Каримов Д.Р., Кустов А.В.** Корролы и их производные: синтез, свойства, перспективы практического применения. Под ред. О.И. Койфмана. М.: Ленанд. 2018. 304 с.
6. **Senge M.O., Sergeeva N.N., Hale K.J.** Classic highlights in porphyrin and porphyrinoid total synthesis and biosynthesis. *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. P. 4730-4789. DOI: 10.1039/C7CS00719A.
7. **Sessler J.L., Gebauer A., Weghorn S.J.** Expanded Porphyrins. In: The porphyrin handbook. Eds. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. New York: Acad. Press. 2000. V. 2. P. 55–103.
8. **Pukhovskaya S.G., Nam D.T., Semeikin A.S., Syrбу S.A., Ivanova Y.B., Mamardashvili N.Z.** Spectral, acid, and coordination properties of dodecasubstituted porphyrins. *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. V. 89. N 3. P. 586-596. DOI: 10.1134/S107036321903040X.
9. **Petrova D.V., Semeikin A.S., Berezina N.M., Berezin M.B., Bazanov M.I.** Synthesis and some physical-chemical properties of meso-aryl- and β -alkyl-substituted corroles and their metal complexes. *Macroheterocycles*. 2019. V. 12. N 2. P. 119-128. DOI: 10.6060/mhc190553s.
10. **Berezin D.B., Berezin B.D.** Chemical activation of porphyrins in coordination core reactions. Chemical processes with participation of biological and related compounds. Eds. G.E.

REFERENCES

1. **Paollesse R.** Applications of porphyrinoids. In: Topics in heterocyclic chemistry. Springer: Berlin. 2014. 184 p. DOI: 10.1007/978-3-662-43997-5.
2. **Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P., Averin A.D., Yakushev A.A., Tomilova L.G., Du-binina T.V., Tsvivadze A.Yu., Gorbunova Yu.G., Martynov A.G., Konarev D.V., Khasanov S.S., Lyubovskaya R.N., Lomova T.N., Korolev V.V., Zenkevich E.I., Blaudeck Th., von Borczyskowski Ch., Dietrich I, Zahn R.T., Mironov A.F., Bragina N.A., Ezhov A.V., Zhdanova K.A., Stuzhin P.A., Pakhomov G.L., Rusakova N.V., Semenishyn N.N., Smola S.S., Parfenyuk V.I., Vashurin A.S., Makarov S.V., Dereven'kov I.A., Mamardashvili N.Zh., Kurtikyan T.S., Martirosyan G.G., Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Pritchard D.A., Grin M.A., Suvorov N.V., Tsigankov A.A., Fedorov A.Yu., Kuzmina N.S., Nyuchev A.V., Otvagin V.F., Kustov A.V., Belykh D.V., Berezin D.B., Solovieva A.B., Timashev P.S., Milaeva E.R., Gracheva Yu.A., Dodokhova M.A., Safronenko A.V., Shpakovsky D.B., Syrбу S.A., Gubarev Yu.A., Kiselev A.N., Koifman M.O., Lebedeva N.Sh., Yurina E.S.** Macroheterocyclic compounds - a key building block in new functional materials and molecular devices. *Macroheterocycles*. 2020. V. 13 (4). N 4. P. 311-467. DOI: 10.6060/mhc200814k
3. **Kruk N.N.** Structure and optical properties of tetrapyrrole compounds. Minsk: BSTU. 2019. 223 p. (in Russian).
4. **Denis T.G.St., Huang Y.-Y., Hamblin M.R.** Cyclic tetrapyrroles in photodynamic therapy: the chemistry of porphyrins and related compounds in medicine. Eds. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. In: Handbook of porphyrin science. Singapore: World scient. publ. 2013. V. 27. P. 255-301. DOI: 10.1142/9789814407755_0016.
5. **Berezin D.B., Karimov D.R., Kustov A.V.** Corroles and their derivatives: synthesis, properties, prospects for practical application. / Ed. by O.I. Koifman. M.: Lenand. 2018. 304 c. (in Russian).
6. **Senge M.O., Sergeeva N.N., Hale K.J.** Classic highlights in porphyrin and porphyrinoid total synthesis and biosynthesis. *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. P. 4730-4789. DOI: 10.1039/C7CS00719A.
7. **Sessler J.L., Gebauer A., Weghorn S.J.** Expanded Porphyrins. In: The porphyrin handbook. Eds. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. New York: Acad. Press. 2000. V. 2. P. 55–103.
8. **Pukhovskaya S.G., Nam D.T., Semeikin A.S., Syrбу S.A., Ivanova Y.B., Mamardashvili N.Z.** Spectral, acid, and coordination properties of dodecasubstituted porphyrins. *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. V. 89. N 3. P. 586-596. DOI: 10.1134/S107036321903040X.
9. **Petrova D.V., Semeikin A.S., Berezina N.M., Berezin M.B., Bazanov M.I.** Synthesis and some physical-chemical properties of meso-aryl- and β -alkyl-substituted corroles and their metal complexes. *Macroheterocycles*. 2019. V. 12. N 2. P. 119-128. DOI: 10.6060/mhc190553s.
10. **Berezin D.B., Berezin B.D.** Chemical activation of porphyrins in coordination core reactions. Chemical processes with participation of biological and related compounds. Eds. G.E.

- Zaikov, T.N. Lomova. Leiden: Brill. 2008. p. 169-217. DOI: 10.1163/ej.9789004162105.i-422.33.
11. **Петров О.А.** Комплексы с переносом протонов β -замещенных и β,β -аннелированных тетраазпорфиринов. *Журн. общей химии*. 2013. Т. 83. № 6. С. 1006-1012. DOI: 10.1134/S1070363213060224.
 12. **Каримов Д.Р., Баранников В.П., Мальцева О.В., Кумеев Р.С., Березин Д.Б.** Незавершенные кислотно-основные взаимодействия корролов с электронодонорными растворителями. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 4. С. 26-33.
 13. **Stuzhin, P.A., Malyasova A.S., Kokareva E., Tarakanov P.A., Koifman O.I., Sheinin V.B.** Acid-base properties of tetrapyrazinoporphyrazines. Deprotonation of octaethyltetrapyrazinoporphyrazine in CH_2Cl_2 , THF, DMSO and pyridine. The crucial role of water. *Dyes Pigm.* 2017. V. 139. P. 509-516. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.12.047.
 14. **Berezin D.B., Karimov D.R.** Porphyrins and porphyrin analogs interactions with coordinating organic solvents. *Macroheterocycles*. 2009. V. 2. N 1. P. 42-51. DOI: 10.6060/mhc2009.1.42.
 15. **Kustov A.V.** The aromatic amino acid behavior in aqueous amide solutions. The temperature dependence of the L-phenylalanine-urea interaction. *J. Thermal. Anal. Calorim.* 2007. V. 89. N. 3. P. 841-846. DOI: 10.1007/s10973-007-8464-2.
 16. **Kustov A.V., Smirnova N.L., Berezin D.B., Berezin M.B.** Blood porphyrins in binary mixtures of N,N-dimethylformamide with 1-octanol and chloroform: the energetic of solvation, solute-cosolvent interactions and model calculations. *J. Chem. Thermodyn.* 2015. V. 83. P. 104-109. DOI: 10.1016/j.jct.2014.12.013.
 17. **Kustov A.V., Belykh D.V., Smirnova N.L., Khudyaeva I.S., Berezin D.B.** Partition of methylpheophorbide a, dioxidine and their conjugate in the 1-octanol/phosphate saline buffer bi-phasic system. *J. Chem. Thermodyn.* 2017. V. 115. P. 302-306. DOI: 10.1016/j.jct.2017.07.031.
 18. **Kustov A.V., Kustova T.V., Belykh D.V., Khudyaeva I.S., Berezin D.B.** Synthesis and investigation of novel chlorin sensitizers containing the myristic acid residue for antimicrobial photodynamic therapy. *Dyes Pigm.* 2020. V. 173. 107948. DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.107948
 19. Giancola C., Caterino M., D'Aria F., Kustov A.V., Belykh D.V., Khudyaeva I.S., Starseva O.M., Berezin D.B., Pylina Y.I., Usacheva T., Amato J. Selective binding of a bioactive porphyrin-based photosensitizer to the G-quadruplex from the KRAS oncogene promoter. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 145. P. 244-251. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.152.
 20. **Yakovets I., Millard M., Zorin V., Lassalle H.-P., Bezdetnaya L.** Current state of the nanoscale delivery systems for temoporfin-based photodynamic therapy: Advanced delivery strategies. *J. Contr. Release*. 2019. V. 304. N 28. P. 268-287. DOI: 10.1016/j.jconrel.2019.05.035.
 21. **Березин Д.Б., Толдина О.В.** Влияние протондонорного растворителя на протекание реакции комплексообразования классических и неклассических порфиринов в среде пиридина. *Журн. неорг. химии*. 2002. Т. 47. № 12. С. 2075-2081.
 22. **Senge M.O.** Highly substituted porphyrins. In: The porphyrin handbook. Eds. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. New York: Acad. Press. 2000. V. 1. P. 239-347.
 23. **Голубчиков О.А., Пуховская С.Г., Кувшинова Е.М.** Пространственно искаженные порфирины. Строение и свойства. В кн: Успехи химии порфиринов. Под ред. О.А. Голубчикова. Санкт-Петербург: Изд. СПбГУ. 2004. Т. 4. С. 45-75.
 - Zaikov, T.N. Lomova. Leiden: Brill. 2008. p. 169-217. DOI: 10.1163/ej.9789004162105.i-422.33.
 11. **Petrov O.A.** Proton-transfer complexes of β -substituted β,β -fused tetraazaporphyrins. *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. V. 83. N 6. P. 1136-1142. DOI: 10.1134/S1070363213060224.
 12. **Karimov D.R., Barannikov V.P., Mal'tseva O.V., Kumeev R.S., Beresin D.B.** Incomplete acid-base interactions of corroles with electron donor solvents. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2011. V. 54. N 4. P. 26-33 (in Russian).
 13. **Stuzhin, P.A., Malyasova A.S., Kokareva E., Tarakanov P.A., Koifman O.I., Sheinin V.B.** Acid-base properties of tetrapyrazinoporphyrazines. Deprotonation of octaethyltetrapyrazinoporphyrazine in CH_2Cl_2 , THF, DMSO and pyridine. The crucial role of water. *Dyes Pigm.* 2017. V. 139. P. 509-516. DOI: 10.1016/j.dyepig.2016.12.047.
 14. **Berezin D.B., Karimov D.R.** Porphyrins and porphyrin analogs interactions with coordinating organic solvents. *Macroheterocycles*. 2009. V. 2. N 1. P. 42-51. DOI: 10.6060/mhc2009.1.42.
 15. **Kustov A.V.** The aromatic amino acid behavior in aqueous amide solutions. The temperature dependence of the L-phenylalanine-urea interaction. *J. Thermal. Anal. Calorim.* 2007. V. 89. N. 3. P. 841-846. DOI: 10.1007/s10973-007-8464-2.
 16. **Kustov A.V., Smirnova N.L., Berezin D.B., Berezin M.B.** Blood porphyrins in binary mixtures of N,N-dimethylformamide with 1-octanol and chloroform: the energetic of solvation, solute-cosolvent interactions and model calculations. *J. Chem. Thermodyn.* 2015. V. 83. P. 104-109. DOI: 10.1016/j.jct.2014.12.013.
 17. **Kustov A.V., Belykh D.V., Smirnova N.L., Khudyaeva I.S., Berezin D.B.** Partition of methylpheophorbide a, dioxidine and their conjugate in the 1-octanol/phosphate saline buffer bi-phasic system. *J. Chem. Thermodyn.* 2017. V. 115. P. 302-306. DOI: 10.1016/j.jct.2017.07.031.
 18. **Kustov A.V., Kustova T.V., Belykh D.V., Khudyaeva I.S., Berezin D.B.** Synthesis and investigation of novel chlorin sensitizers containing the myristic acid residue for antimicrobial photodynamic therapy. *Dyes Pigm.* 2020. V. 173. 107948. DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.107948
 19. **Giancola C., Caterino M., D'Aria F., Kustov A.V., Belykh D.V., Khudyaeva I.S., Starseva O.M., Berezin D.B., Pylina Y.I., Usacheva T., Amato J.** Selective binding of a bioactive porphyrin-based photosensitizer to the G-quadruplex from the KRAS oncogene promoter. *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 145. P. 244-251. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.152.
 20. **Yakovets I., Millard M., Zorin V., Lassalle H.-P., Bezdetnaya L.** Current state of the nanoscale delivery systems for temoporfin-based photodynamic therapy: Advanced delivery strategies. *J. Contr. Release*. 2019. V. 304. N 28. P. 268-287. DOI: 10.1016/j.jconrel.2019.05.035.
 21. **Berezin D.B., Toldina O.V.** Effect of a proton-donating solvent on the complexation of classical and nonclassical porphyrins in a pyridine medium. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2002. V. 47. N 12. P. 1910-1916.
 22. **Senge M.O.** Highly substituted porphyrins. In: The porphyrin handbook. Eds. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. New York: Acad. Press. 2000. V. 1. P. 239-347.
 23. **Golubchikov O.A., Pukhovskaya S.G., Kuvshinova E.M.** Spatially distorted porphyrins. Structures and properties. In: Porphyrin chemistry advance. Ed. by O.A. Golubchikov. St. Petersburg: StPU. 2004. V. 4. P. 45-75 (in Russian).

24. **Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Berezin B.D.** Azaporphyrins: acid-base and coordination properties. In: Phthalocyanines: properties and applications. New York: VCH Publ. 1996. V. 4. P. 19-78.
25. **Березин Д.Б., Крестьянинов М.А.** Строение H-ассоциатов порфиринов, инвертированных порфириноидов и корролов с N,N-диметилформамидом. *Журн. структ. химии.* 2014. Т. 55. № 5. С. 868-876. DOI: 10.1134/S0022476614050047.
26. **Березин Д.Б., Таланова А.Е., Крестьянинов М.А., Серов И.Н., Семейкин А.С.** Сольвент-зависимая таутомерия инвертированного изомера мезо-тетрафенилпорфирина: влияние природы среды. *Журн. физич. химии.* 2016. Т. 90. № 10. С. 1465-1473. DOI: 10.1134/S0036024416100058.
27. **Березин Д.Б., Каримов Д.Р., Баранников В.П., Семейкин А.С.** Термоустойчивость порфиринов с химически активной NH-связью и их ассоциатов с электронодонорными растворителями. *Журн. физич. химии.* 2011. Т. 85. № 12. С. 2325-2330. DOI: 10.1134/S0036024411120041.
28. **Березин Д.Б.** Критерии оценки состояния NH связей в молекулах порфиринов. *Координац. химия.* 2007. Т. 33. № 6. С. 476-480. DOI: 10.1134/S1070328407060139.
29. **Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П.** Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука. 1985. 334 с.
30. **Latos-Grażyński L.** Proton nuclear magnetic resonance characterization of chloro(N-methyl-5,10,15,20-tetra-phenylporphyrinato)nickel(II) and chloro(N-methyloctaethylporphyrinato)nickel(II) complexes. *Inorg. Chem.* 1985. V. 24. N 11. P. 1681-1686. DOI: 10.1021/ic00205a018.
31. **Koszarna B., Gryko D.T.** Efficient synthesis of meso-substituted corroles in a H₂O-MeOH mixture. *J. Org. Chem.* 2006. V. 71. N 10. P. 3707-3717. DOI: 10.1021/jo060007k.
32. **Geier III G.R., Lindsey J.S.** An efficient one-flask synthesis of N-confused tetraphenylporphyrin. *Org. Lett.* 1999. V. 1. N 9. P. 1455-1458. DOI: 10.1021/o19910114.
33. **Nonell S., Bou N., Borrell J.L., Teixido J., Villanueva A., Juarranz A., Canete M.** Synthesis of 2,7,12,17-tetra-phenylporphycene (TPPo). First awl-substituted porphycene for the photodynamic therapy of tumors. *Tetrahedron Lett.* 1995. V. 36. N 19. P. 3405. DOI: 10.1016/0040-4039(95)00493-V.
34. **Бургер К.** Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир. 1984. 256 с.
35. **Barannikov V.P., Vyugin A.I., Antina E.V., Krestov G.A.** Thermochemical characteristics of the near surroundings of tetraphenylporphyrin in benzene, pyridine and carbon tetrachloride. *Thermochim. Acta.* 1990. V. 169. P. 103-110. DOI: 10.1016/0040-6031(90)80137-N.
36. **Кустов А.В., Емельянов А.А., Сыщенко А.Ф., Крестьянинов М.А., Железняк Н.И., Королев В.П.** Калориметрическая установка для измерения тепловых эффектов процессов в растворах. *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. № 9. С. 1724-1728. DOI: 10.1134/S0036024406090317.
37. **Barthel J., Feuerlein F., Neueder R., Wachter R.** Calibration of conductance cells at various temperatures. *J. Solut. Chem.* 1980. V. 9. P. 209-219. DOI: 10.1007/BF00648327.
38. **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.,**
24. **Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Berezin B.D.** Azaporphyrins: acid-base and coordination properties. In: Phthalocyanines: properties and applications. New York: VCH Publ. 1996. V. 4. P. 19-78.
25. **Berezin D.B., Krest'yaninov M.A.** Structure of porphyrin H-associates, inverted porphyrinoids, and corroles with N,N-dimethylformamide. *J. Struct. Chem.* 2014. V. 55. N 5. P. 822-830. DOI: 10.1134/S0022476614050047.
26. **Berezin D.B., Talanova A.E., Serov I.N., Semeikin A.S., Krest'yaninov M.A.** Solvent-dependent tautomerism of the inverted isomer of meso-tetraphenylporphine: effect of the polarity of the medium. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2016. V. 90. N 10. P. 1948-1955. DOI: 10.1134/S0036024416100058.
27. **Berezin D.B., Karimov D.R., Semeikin A.S., Barannikov V.P.** Thermal stability of porphyrins with chemically active nh bond and their associates with electron-donor solvents. *Russ. J. Phys. Chem.* 2011. V. 85. N 12. P. 2171-2176. DOI: 10.1134/S0036024411120041.
28. **Berezin D.B.** Criterion for estimate of NH bonds in porphyrin molecules. *Russ. J. Coord. Chem.* 2007. V 33. N 6. P. 466-470. DOI: 10.1134/S1070328407060139.
29. **Askarov K.A., Berezin B.D., Evstigneeva R.P.** Porphyrins: structure, properties, synthesis. М.: Nauka. 1985. 334 p. (in Russian).
30. **Latos-Grażyński L.** Proton nuclear magnetic resonance characterization of chloro(N-methyl-5,10,15,20-tetra-phenylporphyrinato)nickel(II) and chloro(N-methyloctaethylporphyrinato)nickel(II) complexes. *Inorg. Chem.* 1985. V. 24. N 11. P. 1681-1686. DOI: 10.1021/ic00205a018.
31. **Koszarna B., Gryko D.T.** Efficient synthesis of meso-substituted corroles in a H₂O-MeOH mixture. *J. Org. Chem.* 2006. V. 71. N 10. P. 3707-3717. DOI: 10.1021/jo060007k.
32. **Geier III G.R., Lindsey J.S.** An efficient one-flask synthesis of N-confused tetraphenylporphyrin. *Org. Lett.* 1999. V. 1. N 9. P. 1455-1458. DOI: 10.1021/o19910114.
33. **Nonell S., Bou N., Borrell J.L., Teixido J., Villanueva A., Juarranz A., Canete M.** Synthesis of 2,7,12,17-tetra-phenylporphycene (TPPo). First awl-substituted porphycene for the photodynamic therapy of tumors. *Tetrahedron Lett.* 1995. V. 36. N 19. P. 3405. DOI: 10.1016/0040-4039(95)00493-V.
34. **Burger K.** Solvation, ionic and complex formation reactions in non-aqueous solvents. Budapest: Elsevier. 1983.
35. **Barannikov V.P., Vyugin A.I., Antina E.V., Krestov G.A.** Thermochemical characteristics of the near surroundings of tetraphenylporphyrin in benzene, pyridine and carbon tetrachloride. *Thermochim. Acta.* 1990. V. 169. P. 103-110. DOI: 10.1016/0040-6031(90)80137-N.
36. **Kustov A.V., Krest'yaninov M.A., Korolev V.P., Emel'yanov A.A., Syshchenko A.F., Zheleznyak N.I.** A calorimetric setup for measuring heat effects of processes in solutions. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2006. V. 80. N 9. P. 1532-1536. DOI: 10.1134/S0036024406090317.
37. **Barthel J., Feuerlein F., Neueder R., Wachter R.** Calibration of conductance cells at various temperatures. *J. Solut. Chem.* 1980. V. 9. P. 209-219. DOI: 10.1007/BF00648327.
38. **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.,**

- Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09. Revision D. 01, Gaussian, Inc. Wallingford CT. 2009.
39. **Glendening E.D., Reed A.E., Weinhold F.** NBO 3.0 Program manual. Madison: University of Wisconsin. 1998.
 40. **Alabugin I.V., Manoharan M., Peabody S. Weinhold F.** Electronic basis of improper hydrogen bonding: a subtle balance of hyperconjugation and rehybridization. *J. Amer. Chem. Soc.* 2003. V. 125. N 19. P. 5973-5987. DOI: 10.1021/ja034656e.
 41. **Chen Zh. Wannere Ch. S., Corminboeuf C., Puchta R., von Ragué Schleyer P.** Nucleus-independent chemical shifts (NICS) as an aromaticity criterion. *Chem. Rev.* 2005. V. 105. N 10. P. 3842-3888. DOI: 10.1021/cr030088.
 42. **Ivanova Y.B., Savva V.A., Mamardashvili N.Z., Starukhin A.S, Ngo Th.H., Dehaen W., Maes W., Kruk M.M.** Corrole NH tautomers: spectral features and individual protonation. *J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 116. N 44. P. 10683-10694. DOI: 10.1021/jp305325e.
 43. **Ishizuka T., Sakashita R., Iwanaga O., Morimoto T., Mori Sh., Ishida M., Toganoh M., Takegoshi K., Osuka A., Furuta H.** NH Tautomerism of N-confused porphyrin: solvent/substituent effects and isomerization mechanism. *J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 124. N 28. P. 5756-5769. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c04779.
 44. **Paollesse R., Jaquinod L., Nurco D.J., Mini S., Sagone F., Boschi T., Smith K.M.** 5,10,15-Triphenylcorrole: a product from a modified Rothemund reaction. *Chem. Commun.* 1999. P. 1307-1308. DOI: 10.1039/a903247i.
 45. **Shen J., Shao J., Ou Z., Wenbo E, Koszarna B., Gryko D.T., Kadish K.M.** Electrochemistry and spectroelectrochemistry of meso-substituted free-base corroles in non-aqueous media: reactions of (Cor)H₃, [(Cor)H₄]⁺ and [(Cor)H₂]⁻. *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. N 5. P. 2251-2265. DOI: 10.1021/ic051729h.
 46. **Осипова Г.В., Петров О.А.** Каталитическое влияние пиридина на комплексообразующую способность окта(м-трифторметилфенил)порфиразина и гекса(м-трифторметилфенил)бензопорфиразина с ацетатом цинка в бензоле. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 31-36. DOI: 10.6060/ivkkt.20206306.6186.
 - Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.** Gaussian 09. Revision D. 01, Gaussian, Inc. Wallingford CT. 2009.
 39. **Glendening E.D., Reed A.E., Weinhold F.** NBO 3.0 Program manual. Madison: University of Wisconsin. 1998.
 40. **Alabugin I.V., Manoharan M., Peabody S. Weinhold F.** Electronic basis of improper hydrogen bonding: a subtle balance of hyperconjugation and rehybridization. *J. Amer. Chem. Soc.* 2003. V. 125. N 19. P. 5973-5987. DOI: 10.1021/ja034656e.
 41. **Chen Zh. Wannere Ch. S., Corminboeuf C., Puchta R., von Ragué Schleyer P.** Nucleus-independent chemical shifts (NICS) as an aromaticity criterion. *Chem. Rev.* 2005. V. 105. N 10. P. 3842-3888. DOI: 10.1021/cr030088.
 42. **Ivanova Y.B., Savva V.A., Mamardashvili N.Z., Starukhin A.S, Ngo Th.H., Dehaen W., Maes W., Kruk M.M.** Corrole NH tautomers: spectral features and individual protonation. *J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 116. N 44. P. 10683-10694. DOI: 10.1021/jp305325e.
 43. **Ishizuka T., Sakashita R., Iwanaga O., Morimoto T., Mori Sh., Ishida M., Toganoh M., Takegoshi K., Osuka A., Furuta H.** NH Tautomerism of N-confused porphyrin: solvent/substituent effects and isomerization mechanism. *J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 124. N 28. P. 5756-5769. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c04779.
 44. **Paollesse R., Jaquinod L., Nurco D.J., Mini S., Sagone F., Boschi T., Smith K.M.** 5,10,15-Triphenylcorrole: a product from a modified Rothemund reaction. *Chem. Commun.* 1999. P. 1307-1308. DOI: 10.1039/a903247i.
 45. **Shen J., Shao J., Ou Z., Wenbo E, Koszarna B., Gryko D.T., Kadish K.M.** Electrochemistry and spectroelectrochemistry of meso-substituted free-base corroles in non-aqueous media: reactions of (Cor)H₃, [(Cor)H₄]⁺ and [(Cor)H₂]⁻. *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. N 5. P. 2251-2265. DOI: 10.1021/ic051729h.
 46. **Osipova G.V., Petrov O.A.** Catalytic influence of nitrogen-containing base on complexation of octa(m-trifluoromethylphenyl)porphyrine and hexa(m-trifluoromethylphenyl)benzoporphyrine with zinc acetate in benzene. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 7. P. 31-36. DOI: 10.6060/ivkkt.20206306.6186.

Поступила в редакцию 13.04.2021
Принята к опубликованию 22.06.2021

Received 13.04.2021
Accepted 22.06.2021