

О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИЮ
ДЕПРОТОНИРОВАНИЯ
10-(5-ЙОДВАНИЛИЛ)-5,15-БИС(ПЕНТАФТОРФЕНИЛ)КОРРОЛА

© 2021 г. Е. А. Венедиктов^{а,*}, Е. Ю. Туликова^а

^а Российская академия наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова,
153045, Иваново, Россия

*e-mail: eav@isc-ras.ru, eut@isc-rac.ru

Поступила в редакцию 25.12.2019 г.

После доработки 25.12.2019 г.

Принята к публикации 21.01.2020 г.

При изучении спектроскопическими методами 10-(5-йодванилил)-5,15-бис(пентафторфенил)коррола в апротонных органических растворителях обнаружено изменение его состояния в ацетонитриле, ДМФА и пиридине, обусловленное реакцией депротонирования одной из NH-групп. В противоположность существующему мнению о депротонирующей роли растворителя предложено альтернативное объяснение этой реакции в ацетонитриле и ДМФА: в число главных ее причин входят полярность растворителя и основность растворенных в нем загрязнителей внеатмосферного происхождения, по-видимому, аммиака.

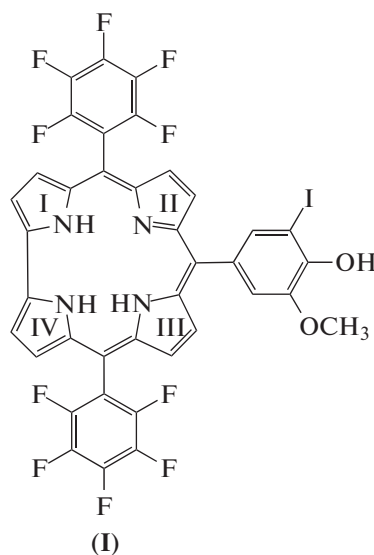
Ключевые слова: коррол, депротонирование, растворитель, спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044453721010301

Корролы относятся к семейству тетрапиррольных макрогетероциклических соединений, интерес к которым определяется научно-прикладными задачами и, в частности, потребностью в новых фотонных и сенсорных материалах [1, 2]. Изучение корролов показало присутствие разнообразных состояний в растворах [1, 3–7]. Для объяснения их образования были предложены следующие механизмы: формирование Н-связанных комплексов, NH-таутомерия, протонирование и депротонирование [1, 3–6]. Вопрос о роли растворителя в этих процессах до сих пор остается далеко неясным [1, 3].

В настоящей работе выполнено спектрально-люминесцентное изучение причин депротонирования 10-(5-йодванилил)-5,15-бис(пентафторфенил)коррола в растворе и роли растворителя в этом процессе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
10-(5-ЙОДВАНИЛИЛ)-5,15-БИС(ПЕНТАФТОРФЕНИЛ)КОРРОЛ (в дальнейшем коррол I)



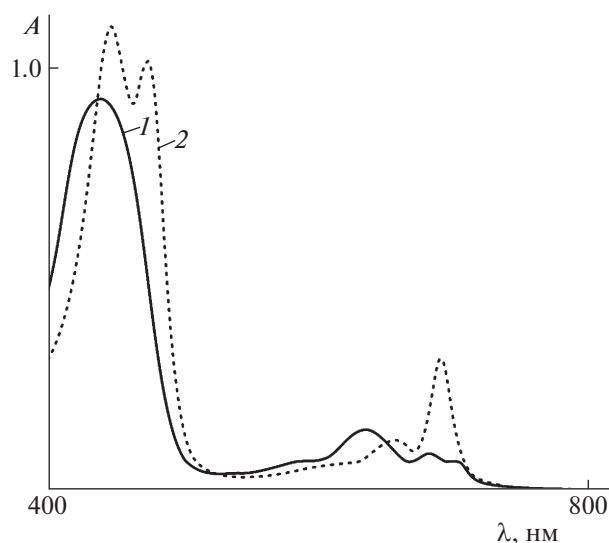


Рис. 1. Электронные спектры поглощения 10-(5-йодванилил)-5,15-бис(пентафторфенил)коррола в бензоле (1) и ДМФА (2).

получали согласно [8]. Использовали следующие растворители: бензол, ацетонитрил, ДМФА, ДМСО, пиридин, 1,4-диоксан, ТГФ и диэтиловый эфир, очищенные по методам [9]. Кроме этого, применяли коммерческие ацетонитрил квалификации “ч” и ДМФА квалификации “ч” (Экос-1) и “99.8%, Extra Dry” (Acros Organics) без дополнительной очистки, а также мезо-тетрафенилпорфин (ТФП) фирмы “Acros”.

Электронные спектры поглощения, флуоресценции и возбуждения флуоресценции записывали на спектрофлуориметре СМ 2203 “Solar”. Хромато-масс-спектрометрические исследования выполняли на установке GCMS-QP 2010 (колонка ZB-5MS, библиотека данных NIST-14).

Квантовый выход флуоресценции (ϕ) измеряли относительным методом с использованием в качестве стандартного соединения ТФП (ст). Расчет ϕ проводили по формуле

$$(\phi/\phi_{\text{ст}}) = (DIn^2)/(DIn^2)_{\text{ст}},$$

где D – оптическая плотность флуорофора на длине волны возбуждения; n – показатель преломления растворителя; I – интегральная интенсивность флуоресценции. За $\phi_{\text{ст}}$ принимали вели-

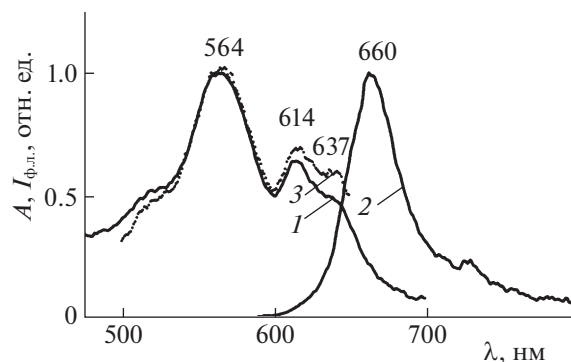


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения (1), флуоресценции (2) и возбуждения флуоресценции (3) 10-(5-йодванилил)-5,15-бис(пентафторфенил)коррола в бензоле.

чину 0.063 [10], измеренную в бензоле при комнатной температуре в присутствии кислорода воздуха.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны электронные спектры коррола в бензоле и ДМФА. В табл. 1 представлены параметры полос поглощения. В этих растворителях в естественных условиях особо ярко и устойчиво проявляются два крайних случая спектрального поведения коррола. В данных растворителях для коррола характерна флуоресценция, спектры которой имеют близкие контуры. В бензоле максимум флуоресценции лежит при 660 нм (рис. 2), а в ДМФА – при 642 нм. В обоих случаях спектры поглощения и возбуждения флуоресценции совпадают, что свидетельствует об индивидуальности исследованных состояний в этих средах.

В ДМФА спектры поглощения и флуоресценции зеркально симметричны, в то время как между спектрами поглощения и флуоресценции в бензоле зеркальная симметрия нарушена (рис. 2). При этом стоксов сдвиг в бензоле больше, чем в ДМФА. Кроме того, квантовый выход флуоресценции коррола в ДМФА ($\phi = 0.042$) выше, чем в бензоле ($\phi = 0.025$). Такое спектрально-люминесцентное поведение типично для семейства целого ряда других структурных аналогов. Это объясняют оптическими свойствами нейтральных молекул и их депротонированной формы, образован-

Таблица 1. Параметры (λ , нм и $\epsilon \times 10^{-5}$, $\text{см}^{-1}\text{моль}^{-1}\text{л}$) основных полос (I–IV) поглощения в электронных спектрах 10-(5-йодванилил)-5,15-бис(пентафторфенил)коррола в бензоле и ДМФА

Растворитель	λ	$\epsilon \times 10^{-5}$	λ	$\epsilon \times 10^{-5}$	λ	$\epsilon \times 10^{-5}$	λ	$\epsilon \times 10^{-5}$
	I		II		III		IV	
Бензол	637	0.06	614	0.09	564	0.15	419	1.02
ДМФА	625	0.33	588	0.13	440	1.08	425	1.17

ной путем потери протона NH-группой в IV пиррольном фрагменте коррола [3, 5]. При этом полагают, что вклад в реакцию депротонирования вносит химическое взаимодействие между корролом и растворителем, хотя накопленные данные [3] свидетельствуют, что такая точка зрения не столь однозначна.

В подтверждение этой неоднозначности нами обнаружена противоречивость поведения коррола в ацетонитриле. Она заключается в том, что в свежеприготовленном растворителе спектр поглощения коррола практически подобен таковому в бензоле. Этот результат указывает, что растворенный в таком растворителе коррол находится в нейтральной форме. Другими словами, в силу своей основности ацетонитрил сам по себе не способен участвовать в отрыве протона от коррола. Вместе с тем, в исходном коммерческом ацетонитриле спектр поглощения коррола имеет вид, типичный для спектра депротонированной формы (рис. 3). Следует признать, что описанные спектральные изменения связаны с квалификацией растворителя и должны быть обусловлены химическими свойствами растворенных в нем загрязнителей.

Другая картина наблюдается в коммерческом ацетонитриле, который был предварительно подвергнут длительной вакуумной тренировке при комнатной температуре или кипячению. В таком растворителе спектр поглощения коррола подобен его спектру в бензоле. Однако после перемешивания раствора на воздухе спектр коррола испытывает обратный переход и приобретает контур, подобный контуру спектра его депротонированной формы. Эти данные подтверждают связь рассмотренных выше спектральных изменений с химическими свойствами загрязнителей растворителя. Кроме того, они указывают, что загрязнители обладают летучестью и способны попадать в растворитель из воздуха. При этом очевидно, что они должны быть по сравнению с ацетонитрилом сильными основаниями. Согласно данным хромато-масс-спектрометрического анализа коммерческого ацетонитрила, наиболее вероятный кандидат в загрязнители — аммиак.

Способность аммиака вступать в кислотно-основное взаимодействие с корролом экспериментально подтверждена. Было установлено, что реакция отрыва протона от коррола в очищенном ацетонитриле легко протекает после напуска в него воздуха, отобранного над 25%-й аммиачной водой. При этом напуск в раствор просто воздуха (контрольный опыт) не приводит к данному эффекту. Однако эффект аммиака не обнаруживается в слабополярных растворителях, таких как бензол, 1,4-диоксан, диэтиловый эфир и тетрагидрофуран [9, 11], в которых коррол существует в нейтральной форме. Отсюда можно заключить,

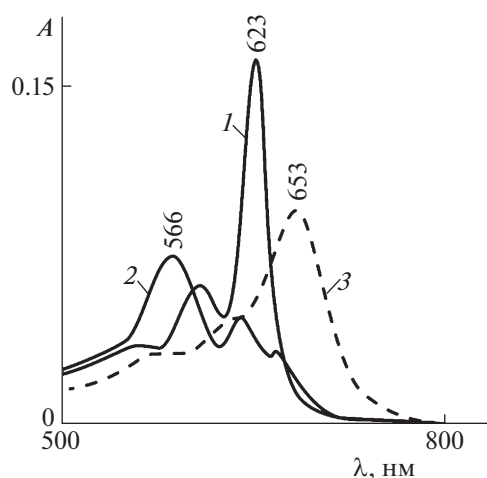


Рис. 3. Электронный спектр поглощения 10-(5-йодванилил)-5,15-бис(пентафторфенил)коррола в коммерческом ацетонитриле в отсутствие (1) и в присутствии 5×10^{-4} (2) и 6×10^{-3} моль/л H_2SO_4 (3).

что реакция отрыва протона от коррола определяется диэлектрическими свойствами растворителя и нетипична для растворителей со значениями диэлектрической проницаемости $\epsilon \leq 7.3$. Этот результат можно объяснить недостаточной степенью стабилизации состояний с переносом протона в таких средах.

Наконец, в коммерческом ацетонитриле депротонированная форма коррола легко превращается в нейтральную в присутствии ничтожных количеств третьего компонента — серной кислоты (рис. 3), что указывает на обратимость реакции отрыва протона от коррола. Причем концентрация кислоты, необходимая для полного прохождения обратной реакции, равна 4.5×10^{-5} моль/л (рис. 4). Эта концентрация на порядок меньше той, при которой достигается полное протонирование коррола с образованием его катионной формы, и на порядки меньше концентрации молекул растворителя в растворе (~ 19 моль/л). Очевидно, что значение концентрации кислоты, при котором происходит полное превращение депротонированной формы коррола в нейтральную, может служить мерой предельного содержания аммиака в растворителе и даже критерием неучастия растворителя в этой реакции.

В связи с изложенным естественно возникает вопрос о причине отрыва протона от коррола в ДМФА — растворителя практически той же полярности, что и ацетонитрил [9, 11], но который является более сильным основанием [11]. Ответ на него был получен из сравнительного эксперимента, проведенного в сильнополярном и более основном, чем ДМФА, ДМСО. Как показывает приведенный на рис. 5 спектр поглощения, коррол существует в ДМСО преимущественно в ней-

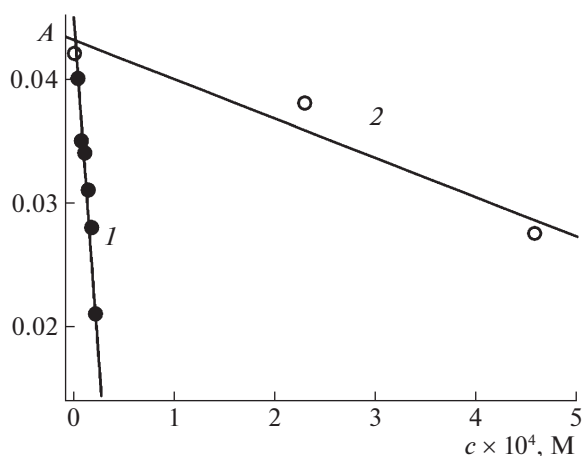


Рис. 4. Зависимости интенсивности главной полосы поглощения депротонированного 10-(5-йодванилил)-5,15-бис(пентафторфенил)коррола в коммерческом ацетонитриле (1) и ДМФА (2) от концентрации H_2SO_4 .

тральной форме. Тем не менее, в ДМСО следы депротонированной формы коррола, хотя и с трудом, обнаруживаются по асимметрии его длинноволновой полосы поглощения вследствие наложения спектров обоих его состояний. Более убедительным доказательством ее присутствия в растворе служит контур спектра возбуждения флуоресценции, записанный на ее длине волны 640 нм (рис. 5). Однако образование депротонированной формы коррола со столь низкой концентрацией нельзя объяснить с позиции свойств ДМСО, как и нельзя объяснить высокую степень

депротонирования коррола в ДМФА из тех же предпосылок.

На рис. 4 представлены результаты исследования влияния серной кислоты на интенсивность главной полосы поглощения депротонированной формы коррола в ДМФА. Как и в приведенном выше случае, было установлено, что добавка ничтожных количеств кислоты снижает интенсивность поглощения депротонированной формы коррола и одновременно повышает интенсивность поглощения нейтральной, причем эти изменения происходят практически мгновенно. Очевидно, реакция отрыва протона от коррола в ДМФА обратима. При этом полная ее обратимость в ДМФА достигается при более высокой концентрации серной кислоты (1.3×10^{-3} моль/л), чем наблюдаемая в коммерческом ацетонитриле. Тем не менее, эта концентрация на 4 порядка меньше молярной концентрации ДМФА (~ 13 моль/л). Согласно результатам хромато-масс-спектрометрического анализа, это различие может быть объяснено присутствием в ДМФА в качестве загрязнителя аммиака – более сильного основания, чем ДМФА и ДМСО [11].

Столь же сильно, как и в ДМФА, спектральный эффект образования депротонированной формы коррола проявляется в пиридине. Принимая во внимание близкую основность аммиака и пиридина [11], а также превышение в растворе концентрации последнего над концентрацией наиболее вероятного загрязнителя, можно согласиться, что в этом случае главной причиной реакции является растворитель.

Таким образом, спектроскопическое изучение 10-(5-йодванилил)-5,15-бис(пентафторфе-

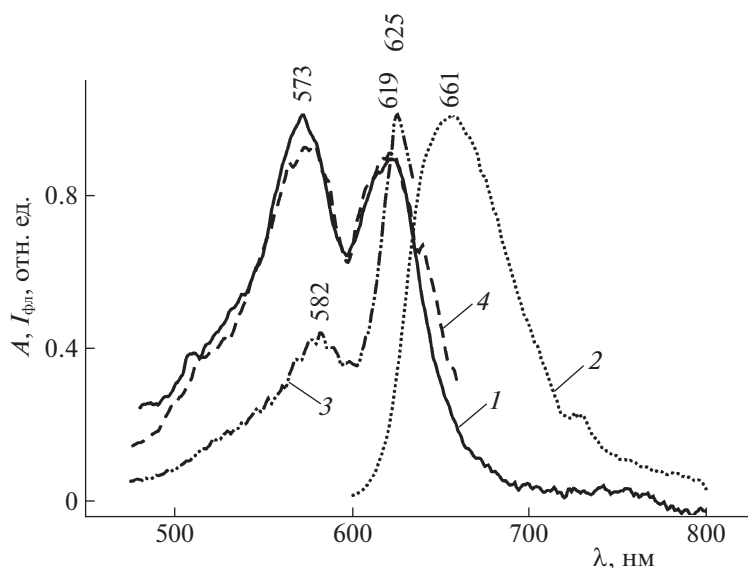


Рис. 5. Нормированные спектры поглощения (1), флуоресценции (2) и возбуждения флуоресценции на 640 (3) и 680 нм (4) 10-(5-йодванилил)-5,15-бис(пентафторфенил)коррола в ДМСО.

нил)коррола в апротонных органических растворителях позволило обнаружить изменение его состояния в ацетонитриле, ДМФА и пиридине, обусловленное реакцией депротонирования одной из NH-групп. Предложено альтернативное объяснение этой реакции в ацетонитриле и ДМФА: в число ее главных причин входят полярность растворителя и основность растворенных в нем загрязнителей внеатмосферного происхождения, по-видимому, аммиака.

Авторы выражают благодарность Д.Б. Березину за предоставление объекта исследования и Н.Л. Печниковой за помощь в проведении хромато-масс-спектрометрического анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин Д.Б., Каримов Д.Р., Кустов А.В. Корролы и их производные. М.: ЛЕНАНД, 2018. 304 с.
2. Shao W., Wang H., He S. et al. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. P. 14228. <https://doi.org/10.1021/jp306826p>
3. Kruk M., Ngo T.H., Savva V. et al. // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. P. 10704. <https://doi.org/10.1021/jp305327c>
4. Ou Z., Sun H., Ghu W. et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2008. V. 12. P. 1. <https://doi.org/10.1142/S1088424608000029>
5. Shen J., Shao J., Ou Z. et al. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 2251. <https://doi.org/10.1021/ic051729h>
6. Ding T., Aleman E.A., Modarelli D.A. et al. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 7411. <https://doi.org/10.1021/jp052047i>
7. Paolesse R., Mini S., Sagone F. et al. // Chem. Commun. 1999. P. 1307. <https://doi.org/10.1039/A903247I>
8. Патент РФ, заявка № 2015153598 от 20.07.2016; опубликован 12.10.2017, Бюл. № 29.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
10. Schmidt R., Seikel K., Brauer H.-D. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 4507. <https://doi.org/10.1021/j100348a024>
11. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 360 с.