

ВЛИЯНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО ОСНОВАНИЯ НА КИНЕТИКУ  
ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСА ЦИНКА С ОКТА(*m*-  
ТРИФТОРМЕТИЛФЕНИЛ)ПОРФИРАЗИНОМ В БЕНЗОЛЕ© 2019 г. О. А. Петров<sup>а,\*</sup>, Г. В. Осипова<sup>а</sup>, П. С. Харламова<sup>а</sup><sup>а</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

\* e-mail: poa@isuct.ru

Поступила в редакцию 17.09.2018 г.

После доработки 15.10.2018 г.

Принята к публикации 15.10.2018 г.

Изучено влияние добавок *n*-бутиламина, *трет*-бутиламина, пиперидина и морфолина на кинетику реакции комплексообразования ацетата цинка с окта(*m*-трифторметилфенил)порфиразином в бензоле. Предложена возможная схема реакции комплексообразования. Установлено, что с разветвлением углеводородной цепи в амине скорость реакции уменьшается, а с увеличением  $pK_a$  азотсодержащего основания — возрастает.

**Ключевые слова:** порфиразины, азотсодержащие основания, ацетат цинка, комплексообразование, кинетика

DOI: 10.1134/S0044453719060244

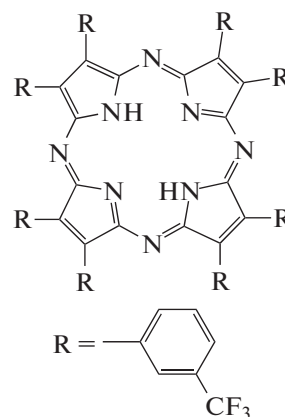
Порфиразины, являясь ароматическими макроциклическими соединениями, благодаря необычному электронному и геометрическому строению, находят все более широкое применение в качестве катализаторов, жидкокристаллических материалов и фотосенсибилизаторов. Они проявляют полупроводниковые свойства и рассматриваются в качестве перспективных материалов в сенсорных устройствах [1]. Расширить спектр практического применения этих макроциклов позволяет всестороннее изучение их физико-химических свойств.

К числу наиболее важных свойств порфиразинов относится их способность вступать в реакции молекулярного комплексообразования с солями металлов, среди которых важное место занимает цинк. Его эссенциальные свойства проявляются в регулировании ряда жизненно важных процессов [2, 3].

На реакцию комплексообразования порфиразинов с солями металлов достаточно сильное влияние оказывают свойства среды. В случае порфиразинов влияние протонакцепторного характера среды подробно изучено на примере образования комплекса магния [4–7]. Напротив, влияние азотсодержащего основания на кинетику и механизм введения иона цинка в порфиразиновый макроцикл еще далеко от полной ясности.

В связи с этим в данной работе показано влияние добавок азотсодержащих оснований (В) — *n*-

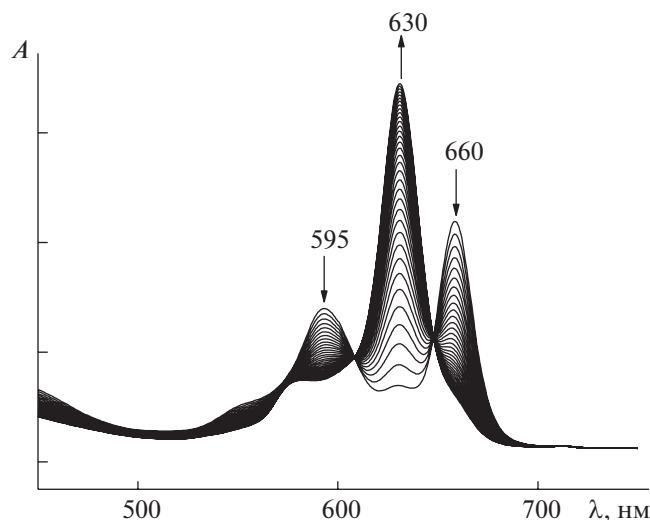
бутиламина ( $BuNH_2$ ), *трет*-бутиламина ( $Bu^tNH_2$ ), пиперидина (Pip) и морфолина (Mor) на реакцию комплексообразования окта(*m*-трифторметилфенил)порфиразина ( $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ )



с ацетатом цинка ( $Zn(OAc)_2$ ) в бензоле.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окта(*m*-трифторметилфенил)порфиразин синтезировали по методике [8]. Ацетат цинка, азотсодержащие основания и бензол подвергли очистке согласно [9, 10]. Для проведения кинетических исследований в термостатируемую кювету спектрофотометра SHIMADZU-UV-1800 помещали свежеприготовленный раствор  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$  в бензоле с постоянной концентрацией и добавля-



**Рис. 1.** Изменение электронного спектра поглощения  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$  в присутствии  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  в системе *n*-бутиламин–бензол в течение 17 мин при 298 К и  $C_{\text{BuNH}_2}^\circ = 0.10$  моль/л.

ли ацетат цинка, растворенный в системе бензол–азотсодержащее основание с переменной концентрацией последнего. Скорость реакции комплексообразования определяли по уменьшению оптической плотности на длине  $\lambda = 660$  нм, так как максимум первой полосы поглощения  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$  совпадает с минимумом в электронном спектре поглощения прореагировавшей смеси. Различие в максимумах полос поглощения  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$  и его цинкового комплекса позволило определить текущую и конечную концентрации  $\text{ZnPa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$  по формуле:

$$C = C^\circ(A_\infty - A_\tau)/(A_\infty - A_0). \quad (1)$$

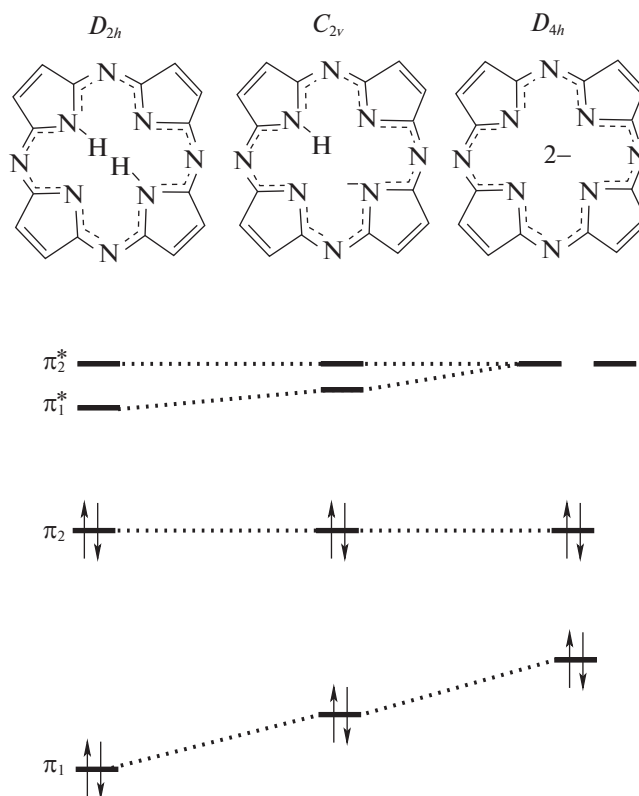
Здесь  $A_0$ ,  $A_\tau$ ,  $A_\infty$  – оптические плотности растворов в начальный момент времени, в момент времени  $\tau$  и после завершения реакции ( $\tau_\infty$ );  $C^\circ$  и  $C$  – начальная и текущая концентрации  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ . Все измерения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому эффективную (наблюдаемую) константу скорости реакции образования  $\text{ZnPa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$  рассчитывали по формуле:

$$k_s = (1/\tau) \ln(C^\circ/C). \quad (2)$$

Погрешность в кинетических параметрах определяли по методу Стьюдента.

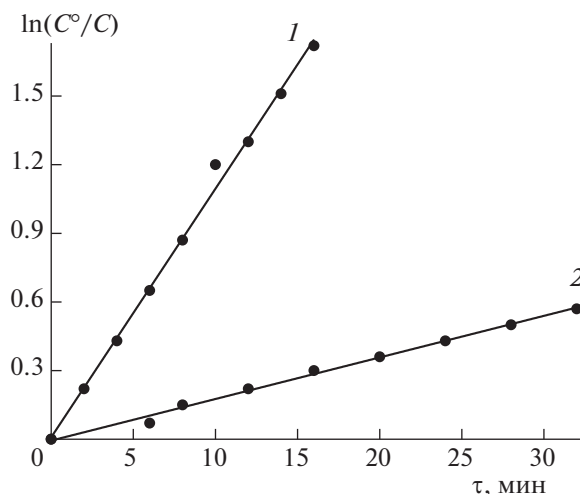
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительно установлено, что в среде бензола комплексообразования  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$  с  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  не наблюдается в виду ограниченной растворимости соли металла. При  $C_{\text{BuNH}_2}^\circ < 0.10$  и  $C_{\text{Bu}^1\text{NH}_2}^\circ < 0.11$  моль/л в бензоле спектрально-фик-

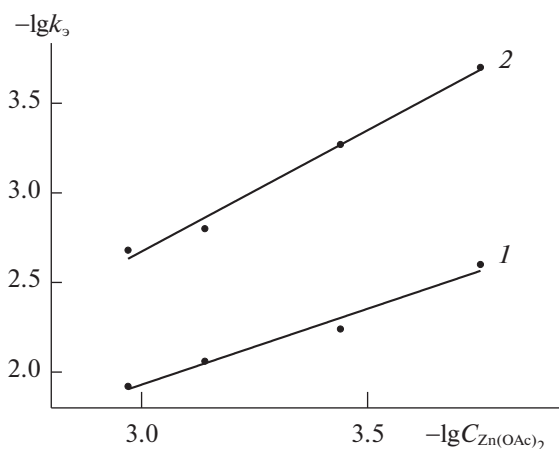


**Рис. 2.** Изменение энергий ВЗМО и НСМО в процессе кислотной ионизации порфиразинового макроцикла.

сируемого взаимодействия  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$  и  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  также не происходит. Характер исходного электронного спектра поглощения (ЭСП)  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$  ( $\lambda_1 = 660$ ,  $\lambda_{11} = 595$  нм) остается без изменений в течение  $\sim 95$  ч при 318 К. Однако в интервале концентраций  $C_{\text{BuNH}_2}^\circ = 0.10$ – $0.58$  и  $C_{\text{Bu}^1\text{NH}_2}^\circ = 0.11$ – $6.77$  моль/л в бензоле в ЭСП  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$  независимо от природы основания с течением времени регистрируются увеличение интенсивности полосы поглощения с  $\lambda = 630$  нм и одновременное уменьшение интенсивности полос поглощения  $\lambda_1$  и  $\lambda_{11}$  (рис. 1). Спектральные изменения, сопровождающие реакцию комплексообразования (рис. 1), идентичны таковым в процессе кислотно-основного взаимодействия порфиразинов [11], в ходе которых происходит повышение энергии нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО)  $\pi_1^*$  и высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО)  $\pi_2$ , в то время как энергии ВЗМО  $\pi_2$  и НСМО  $\pi_2^*$  не претерпевают существенных изменений. Уменьшение энергетической разности между ВЗМО  $\pi_1$  и  $\pi_2$ , а также вырождение двух НСМО  $\pi_{1,2}^*$  (рис. 2) приводит к повышению симметрии  $\pi$  хромофора молекулы от  $D_{2h}$  до  $D_{4h}$ . Это свидетельствует о депротонировании порфирази-



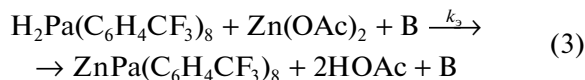
**Рис. 3.** Зависимости  $\ln(C^\circ/C)$  от времени реакции образования  $\text{ZnPa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$  в системе *n*-бутиламин (*трет*-бутиламин) – бензол при 298 К и концентрациях  $C_{\text{BuNH}_2}^\circ = 0.10$  (1) и 1.13 моль/л (2).



**Рис. 4.** Зависимости  $\lg k_3$  от  $\lg C_{\text{Zn}(\text{OAc})_2}$  для реакции образования  $\text{ZnPa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$  в системе *n*-бутиламин (*трет*-бутиламин) – бензол при 298 (1) и 318 К (2) и концентрациях  $C_{\text{BuNH}_2}^\circ = 0.20$  (1) и 0.11 моль/л (2).

нового макроцикла в ходе комплексообразования и указывает на вхождение  $\text{Zn}^{2+}$  в координационный центр  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$  с образованием  $\text{ZnPa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ .

Кинетические исследования показали, что реакция:



имеет порядок, равный единице по  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$  (рис. 3) и близкий к единице по  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  (рис. 4).

Как видно из данных табл. 1, введению  $\text{Zn}^{2+}$  в координационный центр  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$  благоприятствует увеличение в бензоле концентрации

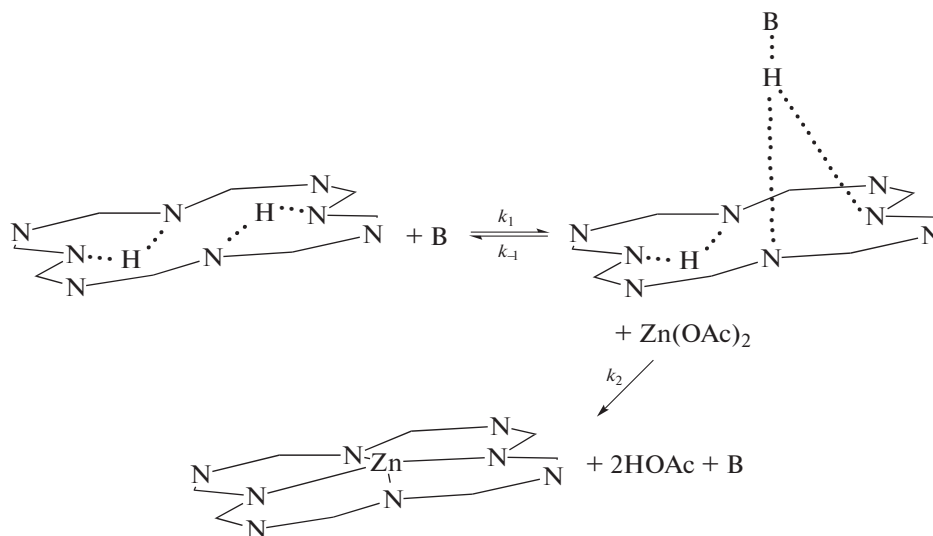
*n*-бутиламина и *трет*-бутиламина, а также температуры реакции. Каталитическое влияние добавок этих оснований на реакцию (3) иллюстрируют прямолинейные зависимости  $\lg k_3 = f(\lg C_{\text{B}})$  (рис. 5) с тангенсом угла наклона, близким к единице. Следовательно,

$$k_3 = k C_{\text{Zn}(\text{OAc})_2} C_{\text{B}}, \quad (4)$$

$$-dC_{\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8}/d\tau = k C_{\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8} C_{\text{Zn}(\text{OAc})_2} C_{\text{B}}, \quad (5)$$

где  $k$  – константа скорости реакции третьего порядка образования  $\text{ZnPa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ .

На основании полученных данных возможная схема реакции (3) может иметь следующий вид:



**Таблица 1.** Кинетические параметры реакции образования  $\text{ZnPa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$  в системе азотсодержащее основание–бензол ( $C_{\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8}^\circ = 1.03 \times 10^{-5}$  моль/л,  $C_{\text{Zn}(\text{OAc})_2}^\circ = 1.08 \times 10^{-4}$  моль/л)

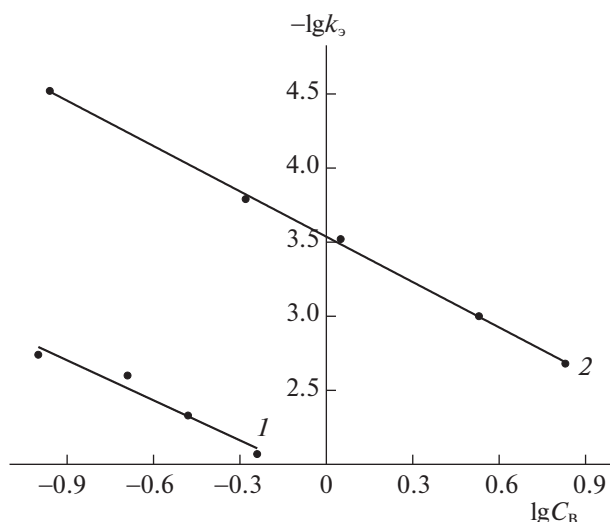
$C_B^\circ$ , моль/л	$T$ , К	$k_3 \times 10^3$ , с <sup>-1</sup>	$k$ , л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> с)	$E_a$ , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль К)
<i>n</i> -Бутиламин					
0.10	298	1.80	10.80	15	255
	308	2.15	12.90		
	318	2.60	15.50		
0.20	298	2.50	7.50	17	246
	308	3.10	9.30		
	318	3.90	11.70		
0.33	298	4.60	8.35	15	250
	308	5.50	9.90		
	318	6.85	12.60		
0.58	298	8.40	8.70	17	236
	308	10.50	10.80		
	318	12.90	13.20		
<i>трет</i> -Бутиламин					
0.11	298	0.03	2.60	74	91
	308	0.07	6.40		
	318	0.20	16.30		
0.52	298	0.16	2.90	72	84
	308	0.40	7.20		
	318	1.00	18.05		
1.13	298	0.30	2.50	72	78
	308	0.75	6.20		
	318	1.85	15.20		
3.38	298	1.00	2.74	71	72
	308	2.50	6.85		
	318	6.10	16.70		
6.77	298	2.05	2.80	70	69
	308	4.90	6.70		
	318	12.15	16.60		

Примечание. Погрешность в определении  $k_3$  не превышает 5%,  $E_a$  и  $\Delta S^\ddagger$  – 10%.

Согласно [12], в порфиразиновых макроциклах внутрициклические NH-связи обладают более высокой NH-кислотностью по сравнению с порфириновыми, вследствие чего являются делокализованными, т.е. связанными с двумя атомами азота посредством двухцентровых водородных связей. По этой причине порфиразины достаточно легко вступают в кинетически контролируемые кислотно-основные взаимодействия с азотсодержащими основаниями в среде инертных малополярных растворителей (бензола, хлорбензола) [13]. Этот факт дает основание полагать, что на первой стадии комплексообразования молекула основания вступает во взаимодействие с одним из двух протонов NH-групп  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ , судя по кинетическому уравнению (5), с образованием H-комплекса, в котором атом водорода, связанный с молекулой основания и двумя внутрицикличе-

скими атомами азота через водородные связи, должен располагаться над плоскостью макроцикла. При этом полная передача NH-протона, приводящая к образованию ионной структуры, представляется маловероятной [13].

На завершающей стадии процесса осуществляется вхождение  $\text{Zn}^{2+}$  в координационный центр кислотно-основного H-комплекса, которое требует меньших энергетических затрат на разрыв NH-связей в отличие от молекулярной формы  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ . Предполагается, что  $k_1 \gg k_{-1}$ , а  $k_1 < k_2$ , поскольку промежуточный H-комплекс спектрально не регистрируется. Следует отметить, что аналогичная схема реакции образования  $\text{ZnPa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ , судя по данным [14], реализуется и при введении в бензол циклических азотсодержащих оснований – пиперидина и морфолина.



**Рис. 5.** Зависимости  $\lg k_3$  от  $\lg C_B$  для реакции образования  $ZnPa(C_6H_4CF_3)_8$  в системе *n*-бутиламин (*трет*-бутиламин) – бензол при 298 К и  $C_{Zn(OAc)_2}^\circ = 1.08 \times 10^{-4}$  моль/л.

Результаты эксперимента (табл. 1) показывают, что замена *n*-бутиламина ( $pK_a = 10.60$  [15]) на близкий по основности *трет*-бутиламин ( $pK_a = 10.68$  [15]) приводит к уменьшению скорости комплексообразования, судя по величинам  $k^{298}$ , в  $\sim 5$  раз. При этом  $E_a$  и  $\Delta S^\ddagger$  процесса не претерпевают существенных изменений. Этот факт не является неожиданным, если принять во внимание, что разветвление углеводородной цепи в амине препятствует оптимальной пространственной ориентации молекул-партнеров на стадии кислотно-основного взаимодействия (схема), т.е. образованию Н-комплекса между  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$  и  $Bu^tNH_2$ . Среди циклических оснований максимальная скорость реакции (3) наблюдается в бензоле с добавками пиперидина (табл. 2). Введение в четвертое положение пиридинового цикла дополнительного гетероатома кислорода не влияет на пространственное строение амина [16], однако приводит к понижению  $pK_a$  на  $\sim 2.5$  единицы. В результате этого при переходе от пиперидина

**Таблица 2.** Кинетические параметры реакции образования  $ZnPa(C_6H_4CF_3)_8$  в системе азотсодержащее основание–бензол ( $C_{H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8}^\circ = 0.5 \times 10^{-5}$  моль/л,  $C_{Zn(OAc)_2}^\circ = 1.08 \times 10^{-4}$  моль/л [14])

В	$C_B^\circ$ , моль/л	$k^{298}$ , л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> с)	$E_a$ , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль К)
Морфолин	2.96	0.09	37	215
Пиперидин	2.63	2.05	26	228

( $pK_a = 11.23$  [15]) к менее протоноакцепторному морфолину ( $pK_a = 8.50$  [15]) величина  $k^{298}$  уменьшается в  $\sim 23$  раза на фоне незначительного роста величин  $E_a$  и  $\Delta S^\ddagger$ . Представляется вполне вероятным, что в присутствии пиперидина образование Н-комплекса  $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$  (схема) происходит значительно быстрее, и как следствие, легче происходит вхождение  $Zn^{2+}$  в координационный центр макроцикла.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Porphyrins Handbook. Applications: Past, Present and Future / Ed. by K.M. Kadish, M.K. Smith, R. Guilard. V.G. S. Diego, S. Francisco. N.Y., Boston, London, Sydney, Tokio: Acad. Press, 2000. 346 p.
2. Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф. Биологическая химия. М.: Медицина, 1998. 704 с.
3. Кальман Я., Рем К.-Г. Наглядная биохимия. М.: Бином, 2011. 469 с.
4. Петров О.А., Березин Б.Д. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 12. С. 2148.
5. Петров О.А. // Коорд. химия. 2000. Т. 26. № 9. С. 652.
6. Петров О.А., Березин Б.Д., Чижова Н.В., Семейкин А.С. // Там же. 1999. Т. 25. № 9. С. 675.
7. Петров О.А., Лысова С.А., Березин Б.Д., Чижова Н.В. // Там же. 2003. Т. 29. № 3. С. 187.
8. Vagin S.I., Hanack M. // Eur. J. Org. Chem. 2002. P. 2859.
9. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические реактивы. М.: Химия, 1974. 407 с.
10. Тутце Л., Айхер Г. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999. 704 с.
11. Stuzhin P., Khelevina O., Berezin B. // Phthalocyanines: Properties and Applications. New York: VCH Publ., 1996. V. 4. P. 23.
12. Stuzhin P., Khelevina O. // Coord. Chem. Rev. 1996. V. 147. P. 41.
13. Петров О.А. // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83. № 4. С. 681.
14. Петров О.А., Осипова Г.В. // Там же. 2016. Т. 86. № 8. С. 1376.
15. The Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by William and M. Haynes. Taylor and Francis, 2013. 2668 p.
16. Blackburne I.D., Katritzky A.R., Takeuchi Y. // Accounts. Chem. Res. 1975. V. 8. № 9. P. 300.