

**КИНЕТИКА ПЕРЕНОСА ПРОТОНОВ
ОТ ОКТА(м-ТРИФТОРМЕТИЛФЕНИЛ)ПОРФИРАЗИНА
К АЗОТСОДЕРЖАЩИМ ОСНОВАНИЯМ
В СИСТЕМЕ БЕНЗОЛ–ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД**

© 2020 г. О. А. Петров^{а,*}, Г. В. Осипова^а, К. А. Аганичева^а

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: poa@isuct.ru

Поступила в редакцию 14.03.2019 г.

После доработки 14.03.2019 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

Изучено кислотно-основное взаимодействие окта(м-трифторметилфенил)порфиразина с пиридином, 2-метилпиридином, морфолином и пиперидином в системе бензол–диметилсульфоксид. Установлено, что межмолекулярный перенос протонов NH-групп от окта(м-трифторметилфенил)порфиразина к морфолину и пиперидину характеризуется необычно низкими значениями констант скорости. Показано влияние β,β-бензоаннелирования в порфиразиновом макроцикле и природы основания на кинетические параметры процесса. Предложено строение комплексов с переносом протонов замещенных порфиразинов. Обнаружено, что они подвергаются распаду с течением времени.

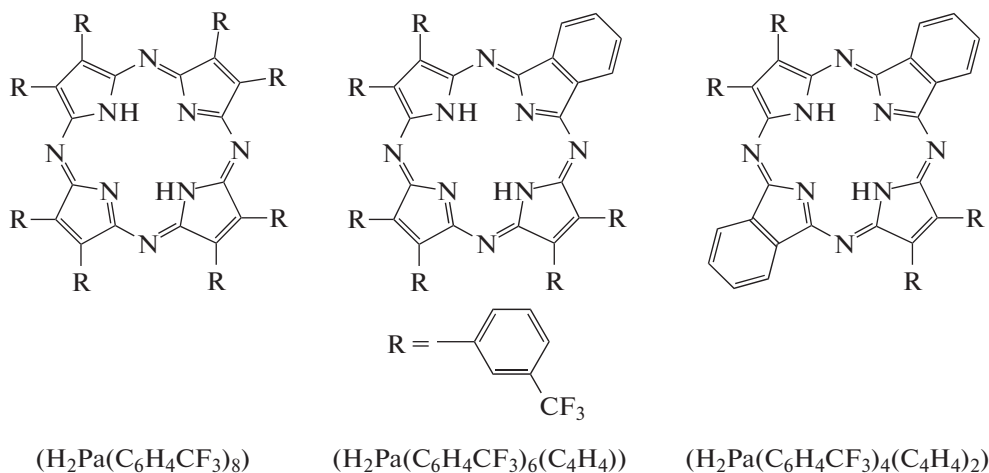
Ключевые слова: порфиразины, азотсодержащие основания, диметилсульфоксид, кинетика переноса протонов, реакционная способность

DOI: 10.31857/S0044453720010252

Порфиразины представляют собой класс ароматических макрогетероциклических соединений, которые благодаря разнообразным возможностям модификации их структуры находят широкое применение в качестве электро- и фотокатализаторов окисления и восстановления, жидкокристаллических веществ, химических сенсоров и фотосенсибилизаторов [1]. Всестороннее изучение физико-химических свойств порфиразинов позволяет расширить спектр практического применения этого класса соединений. Одно из малоизученных свойств порфиразинов – их способность вступать в кинетически контролируемые кислотно-основные взаимодействия с кислород- и азотсодержащими основаниями с образованием различных по устойчивости комплексов с переносом протонов. Кинетические параметры образования этих компонентов

достаточно сильно зависят от кислотности порфиразинного макроцикла, величины pK_a основания и пространственного экранирования его реакционного центра, а также от диэлектрической проницаемости среды [2].

С целью более полного понимания факторов, влияющих на процесс образования комплексов с переносом протонов порфиразинов, в настоящей работе впервые изучено взаимодействие окта(м-трифторметилфенил)порфиразина с азотсодержащими основаниями (В) в системе бензол–диметилсульфоксид (ДМСО), а также показано влияние структуры окта(м-трифторметилфенил)порфиразина ($H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$), гекса(м-трифторметилфенил)бензопорфиразина ($H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$) и тетра(м-трифторметилфенил)добензопорфиразина ($H_2Pa(C_6H_4CF_3)_4(C_4H_4)_2$):



на их реакционную способность в кислотно-основном взаимодействии с В. В качестве В были взяты пиридин (Py), 2-метилпиридин (MePy), морфолин (Mor) и пиперидин (Pip).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окта(*m*-трифторметилфенил)порфиразин синтезировали по методике [3]. Бензол и основания подвергали очистке [4]. Диметилсульфоксид выдерживали в течение суток над MgSO_4 и CaO , а затем перегоняли под уменьшенным давлением (2–3 мм рт.ст., температура кипения – 50°C). Для проведения кинетических измерений в термостатируемую кювету спектрофотометра SHIMADZU-UV-1800 помещали свежеприготовленный раствор $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ с постоянной концентрацией и основания с различной концентрацией в системе бензол – ДМСО. Скорость кислотно-основного взаимодействия (КОВ) определяли по уменьшению оптической плотности наиболее интенсивной полосы при длине волны $\lambda = 659$ нм. Минимальное значение оптической плотности в конце реакции свидетельствовало об отсутствии в реагирующей системе молекулярной формы $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ и указывало на образование продукта реакции. Различие в максимумах полос поглощения $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ и соединения, образующегося при взаимодействии с В, позволило определить текущую (C) и конечную (C°) концентрации $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ по формуле:

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

Здесь A_0 , A_τ и A_∞ – оптические плотности растворов в начальный момент времени, в момент времени τ и после завершения реакции (τ_∞). Все измерения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому эффективную

(наблюдаемую) константу скорости реакции рассчитывали по формуле:

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

Погрешность в кинетических параметрах определяли по методу Стьюдента.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительными спектрофотометрическими методами было установлено, что кинетически контролируемое взаимодействие $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ с морфолином и пиперидином наблюдается только в системе бензол – 5% ДМСО при $C_{\text{Mor}}^\circ > 2.30$ и $C_{\text{Pip}}^\circ > 0.65$ моль/л. В электронном спектре поглощения (ЭСП) $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ ($\lambda_1 = 659$, $\lambda_{11} = 594$ нм) независимо от природы основания с течением времени наблюдается рост интенсивности полосы поглощения при $\lambda = 632$ нм на фоне уменьшения интенсивности полос поглощения λ_1 , и λ_{11} (рис. 1). Спектральные изменения, сопровождающие реакцию, идентичны изменениям ЭСП при взаимодействии тетрагалоген- и октафенилзамещенных порфиразинов с азотсодержащими основаниями в бензоле [2], в ходе которых симметрия макроциклического π -хромофора молекулы повышается от D_{2h} до D_{4h} вследствие сильной дестабилизации низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) π_1^* и особенно высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) π_1 [5, 6]. Это означает, что $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ в реакции с морфолином и пиперидином проявляет свойства двухосновной NH-кислоты, а D_{4h} -симметрия указывает на вывод из плоскости порфиразинового макроцикла двух протонов NH-групп молекулами основания, приводящий к образова-

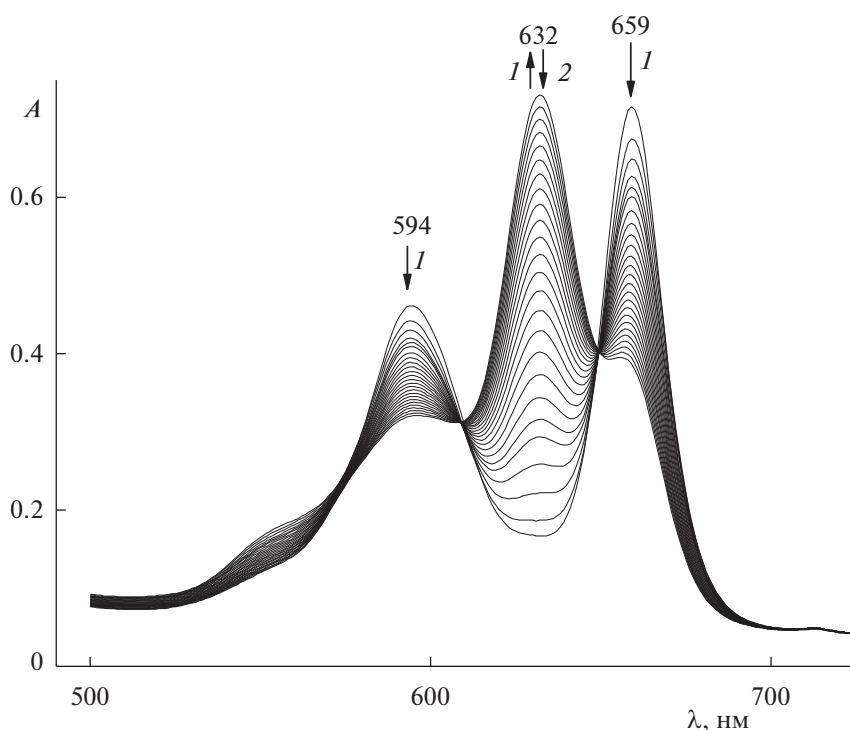
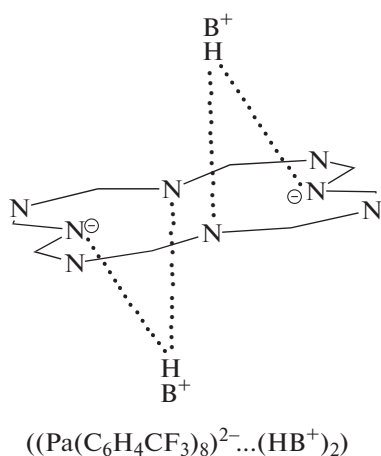


Рис. 1. Изменение электронного спектра поглощения $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ в присутствии морфолина в течение 30 мин при 323 К и $C_{\text{Мор}} = 10.90$ моль/л в системе бензол – 5% ДМСО.

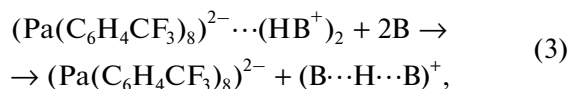
нию комплексов с переносом протонов – $(\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8)^{2-} \cdots (\text{HB}^+)_2$:



Эти комплексы следует рассматривать как ионные ассоциаты, в которых протоны от NH-групп $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$, связанные с молекулами основания и внутрициклическими атомами азота посредством водородных связей, располагаются над и под плоскостью макроцикла на оси симметрии четвертого порядка, что является необходимым условием соблюдения высокой симметрии распределения зарядов [2, 7].

Дальнейшие исследования показали, что комплексы $(\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8)^{2-} \cdots (\text{HB}^+)_2$ обладают срав-

нительно низкой кинетической устойчивостью. В ЭСП с течением времени регистрируется уменьшение интенсивности полосы поглощения при $\lambda = 632$ нм (рис. 1). При этом исчезает полоса Соре, свидетельствующая о наличии пиррольных фрагментов в порфирацидном макроцикле. Аналогичная картина ранее была обнаружена для $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ [8] и $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_4)_2$ [9] в присутствии азотсодержащего основания в системе бензол – 5% ДМСО. Представляется вполне вероятным, что деструкция комплексов $(\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8)^{2-} \cdots (\text{HB}^+)_2$ связана с протеканием конкурентной реакции за протон, в результате которой образуется дианионная форма порфирацина – $(\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8)^{2-}$. В отсутствие компенсации избыточного отрицательного заряда в макроцикле она подвергается самопроизвольному распаду, приводящему к образованию низкомолекулярных бесцветных продуктов реакции пиррольного типа:



Кинетические исследования показали, что реакция $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ с В в системе бензол – 5% ДМСО имеет первый порядок по NH-кислоте (рис. 2) и близкий к единице (в пределах экспери-

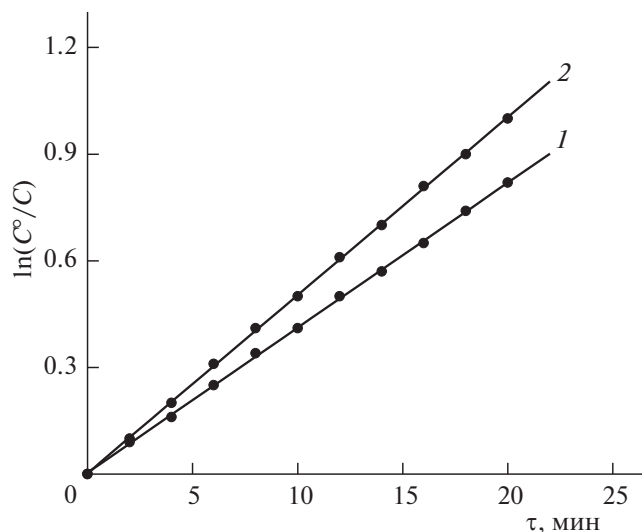


Рис. 2. Зависимости $\ln(C^0/C)$ от времени реакции $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ с морфолином (1) и пиперидином (2) в системе бензол – 5% ДМСО при $T = 323$ К и $C_{Mor} = 10.90$ моль/л (1), $C_{Pip} = 2.56$ моль/л (2).

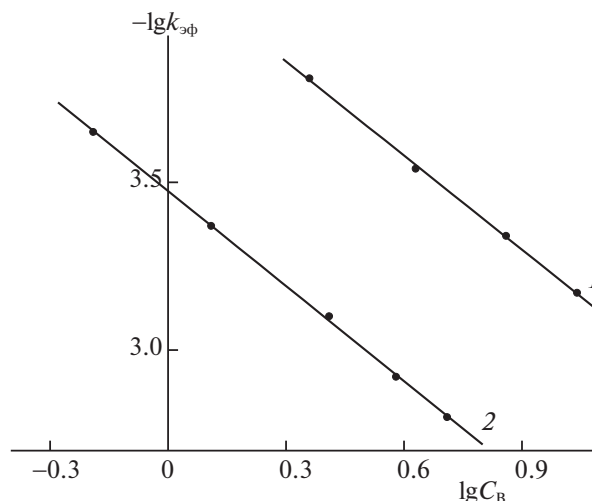


Рис. 3. Зависимости $\lg k_3$ от $\lg C_B$ для реакции $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ с морфолином (1) и пиперидином (2) в системе бензол – 5% ДМСО при 323 К.

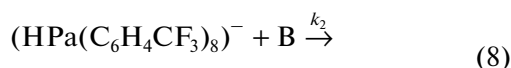
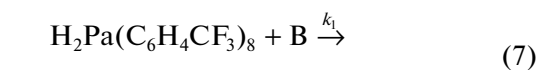
ментальной ошибки) – по морфолину и пиперидину (рис. 3). Из этого следует, что

$$k_3 = kC_B, \tag{5}$$

$$-dC_{H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8}/d\tau = kC_{H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8}C_B, \tag{6}$$

где k – константа скорости реакции второго порядка.

Полученные данные указывают на бимолекулярный характер лимитирующей стадии процесса, а повышение симметрии π -хромфора порфиразиновой молекулы от D_{2h} до D_{4h} (рис. 1) свидетельствует о двухстадийном процессе переноса протонов от $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ к морфолину и пиперидину в соответствии со следующей схемой:



Судя по изменениям ЭСП (рис. 1), уменьшение концентрации $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ в условиях значительного избытка основания происходит без спектральной регистрации промежуточного комплекса – $(HPa(C_6H_4CF_3)_8)^- \cdots (HB)^+$ (рис. 1), имеющего C_{2v} -симметрию [5]. Это обстоятельство дает основание полагать, что $k_1 < k_2$. Следует однако отметить, что детальный механизм реакции КОВ с участием порфиразинов представляется

чрезвычайно сложным и требует дальнейшего углубленного изучения.

Результаты эксперимента (табл. 1) показывают, что реакция переноса протонов от $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$ к морфолину и пиперидину характеризуется достаточно низкими значениями констант скорости, не свойственными для большинства относительно простых жидкофазных кислотно-основных систем [10]. Причина этого явления связана с действием стерической составляющей макроциклического эффекта [11], которая в кислотно-основном взаимодействии с участием порфиразинов изменяется несимбатно электронной составляющей. Последняя способствует росту полярности внутрициклических NH-связей за счет электроноакцепторного влияния мезо-атомов азота и м-трифторметилфенильных заместителей. В результате этого создаются благоприятные условия для переноса протонов от кислоты к основанию. Напротив, непрерывное π, π -перекрывание по 16-членному макроциклу (C_8N_8), включение в n, π -сопряжение n -электронных пар пирролениновых атомов азота, а также увеличение числа π -электронов в сопряженной системе за счет мезо-атомов азота, способствуют росту ароматичности и конформационной жесткости молекулы $H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$. Высокая жесткость плоской конформации порфиразинового макроцикла, а также наличие в его пиррольных кольцах объемных трифторметилфенильных заместителей способствует экранированию атомами и π -электронами внутрициклических протонов NH-групп. Это противодействует благоприятному контакту реакционных центров молекул

Таблица 1. Кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ с азотсодержащими основаниями в системе бензол – 5% ДМСО, $C_{\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8}^0 = 1.24 \times 10^{-5}$ моль/л

C_{B}^0 , моль/л	T , К	$k_3 \times 10^4$, с ⁻¹	$k \times 10^5$, л/(моль с)	E_a , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)
Морфолин					
2.30	298	0.56	2.55	32	227
	323	1.55	7.05		
	333	2.15	9.80		
	343	3.10	14.05		
4.30	298	0.99	2.50	30	229
	323	2.85	7.15		
	333	3.90	9.75		
	343	5.60	14.00		
7.20	298	1.56	2.40	32	218
	323	4.59	7.05		
	333	6.45	9.90		
	343	9.20	14.10		
10.90	298	2.50	2.60	32	215
	323	6.80	7.00		
	333	9.50	9.80		
	343	13.70	14.20		
Пиперидин					
0.65	298	1.15	17.50	22	250
	323	2.25	34.20		
	333	2.80	42.15		
	343	3.60	54.60		
1.28	298	2.15	17.20	21	253
	323	4.27	33.90		
	333	5.25	41.70		
	343	6.80	53.70		
2.56	298	4.30	17.70	22	243
	323	8.30	34.10		
	333	10.30	42.10		
	343	13.35	54.70		
3.84	298	6.25	17.50	21	244
	323	12.10	33.70		
	333	15.00	41.80		
	343	19.20	53.40		
5.11	298	8.05	17.10	22	238
	323	16.00	34.00		
	333	19.90	42.20		
	343	25.80	54.85		

Примечание. Параметры при 298 К рассчитаны по уравнению Аррениуса.

партнеров и играет ключевую роль в кинетике переноса протонов от $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ к В.

Из данных табл. 1 следует, что максимальной реакционной способностью при взаимодействии с $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ обладает пиперидин ($pK_a = 11.23$ [12]), который является достаточно сильным акцептором протона и имеет стерически до-

ступный атом азота, находящийся в пирамидальной конфигурации [13]. Введение в четвертое положение пиперидинового цикла дополнительного гетероатома кислорода не влияет на пространственное строение амина [13], однако приводит к понижению pK_a на ~2.5 единицы. В результате этого при переходе от пиперидина к менее прото-

Таблица 2. Кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ [8] и $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_4)_2$ [9] с азотсодержащими основаниями в системе бензол – 5% ДМСО, $C_{\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)}^\circ = 1.17 \times 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_4)_2}^\circ = 0.92 \times 10^{-5}$ моль/л

Порфиразин	Основание	$k^{298} \times 10^5, \text{л}^2/(\text{моль}^2\text{с})$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$-\Delta S^\ddagger, \text{Дж}/(\text{моль К})$
$\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$	Морфолин	0.25	47	198
	Пиперидин	1.65	27	240
$\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_4)_2$	Морфолин	р-я не идет		
	Пиперидин	0.062	73	118

ноакцепторному морфолину ($\text{p}K_a = 8.50$ [12]) величина k^{298} уменьшается в ~ 7 раз на фоне незначительного роста величин E_a и ΔS^\ddagger процесса. Уменьшение $\text{p}K_a$ оснований на ~ 6 единиц в ряду $\text{Pip} \rightarrow \text{Mor} \rightarrow \text{MePy} \rightarrow \text{Py}$ приводит к дальнейшему ингибированию реакции переноса протона от кислоты к основанию, причем таким образом, что кинетически контролируемое КОВ $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ с пиридином ($\text{p}K_a = 5.23$ [12]) и 2-метилпиридином ($\text{p}K_a = 6.00$ [12]) в системе бензол – 5% ДМСО не наблюдается. На это указывает характер ЭСП $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ ($\lambda_{\text{II}} = 659$, $\lambda_{\text{I}} = 594$ нм), который не претерпевает изменений в интервале концентраций $C_{\text{Py}} = C_{\text{MePy}} = 0.31\text{--}9.93$ (моль/л) при $T = 343$ К в течение ~ 17 ч.

Анализ кинетических данных (табл. 1, 2) показывает, что при переходе от $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$, к $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ и $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_4)_2$ скорость переноса протонов от кислоты к основанию, судя по величинам k^{298} , существенно уменьшается на фоне роста активационных параметров реакции. Этот факт указывает на то, что последовательное β, β -бензоаннелирование в порфиразиновом макрогетероцикле приводит к уменьшению кислотных свойств молекулы и, как следствие, затрудняет перенос протонов NH-групп от кислоты к основанию.

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. Петров О.А. // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83. № 4. С. 681.
3. Vagin S.I., Hanack M. // Eur. J. Org. Chem. 2002. P. 2859.
4. Титце Л., Айхер Г. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999. 704 с.
5. Stuzhin P., Khelevina O., Berezin B. // Phthalocyanines: Properties and Applications. New York: VCH Publ., 1996. V. 4. P. 23.
6. Novakova V., Donzello M., Ercolani C., Zimcik P., Stuzhin P. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 361. № 4. P. 1.
7. Петров О.А. Реакционная способность тетраазапорфиринов в процессах кислотно-основного взаимодействия и образования молекулярных комплексов: Дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2004. 264 с.
8. Петров О.А. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 11. С. 1845.
9. Петров О.А. // Там же. 2015. Т. 89. № 2. С. 214.
10. Базилевский М.В., Венер М.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 1. С. 3.
11. Березин Д.Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: Красанд, 2010. 424 с.
12. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by William M. Haynes. Taylor and Francis. 2013. 2668 p.
13. Ballard R.E. Photoelectron spectroscopy and molecular orbital theory. Bristol: Adan Hilger, 1978. 192 p.