

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541. 572. 128

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕДЛЕННОГО ПЕРЕНОСА
ПРОТОНОВ ОТ β -ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРАЗИНОВ
К ОРГАНИЧЕСКИМ ОСНОВАНИЯМ

© 2021 г. О. А. Петров^{а,*}

^аИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: poa@isuct.ru

Поступила в редакцию 06.02.2020 г.

После доработки 29.07.2020 г.

Принята к публикации 06.10.2020 г.

Рассмотрены закономерности межмолекулярного переноса протонов от β -замещенных порфиразинов к диметилсульфоксиду, циклическим и ациклическим азотсодержащим основаниям в инертных растворителях. Установлены необычно низкие скорости процесса. Показано влияние кислотных свойств порфиразинового макроцикла, протоноакцепторной способности основания, а также диэлектрической проницаемости среды на кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия. Обсуждены вопросы строения и устойчивости комплексов с переносом протонов порфиразинов.

Ключевые слова: порфиразины, кислотно-основное взаимодействие, перенос протона, комплексы с переносом протонов, реакционная способность, кинетика, азотсодержащие основания, диметилсульфоксид

DOI: 10.31857/S004445372104021X

Изучение физико-химических свойств порфиразиновых макроциклов (H_2PA) является предметом все более пристального внимания исследователей, поскольку наличие четких представлений о межмолекулярных взаимодействиях, протекающих с участием H_2PA , создает хорошую базу для использования результатов эксперимента в практических целях. В настоящее время порфиразины, благодаря разнообразным возможностям модификации их структуры, нашли применение в качестве жидкокристаллических, каталитических и сенсорных материалов, фотосенсибилизаторов синглетного кислорода, дасителей флуоресценции, нелинейной оптике и др. [1]. Расширить спектр полезных свойств этого класса соединений возможно при всестороннем изучении кислотно-основных взаимодействий, в которых H_2PA проявляют ряд особенностей, не свойственных порфиринам [2].

*Кислотные свойства
 β -замещенных порфиразинов*

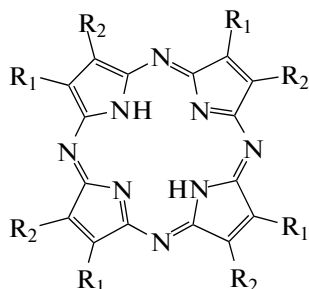
Под действием сильных оснований (гидроокись тетрабутиламмония) в среде диметилсульфоксида H_2PA подвергаются двухстадийной кислотной ионизации по внутрициклическим NH -связям, приводящей к образованию депротонированных дианионных форм [3]. При этом величины pK_{a1} и

pK_{a2} достаточно сильно зависят от сольватационных эффектов. Сравнение кислотных свойств порфиразинов в газовой фазе наиболее достоверно отражает взаимосвязь между протонодонорной способностью макроцикла и его строением, поскольку исключает влияние свойств среды [4].

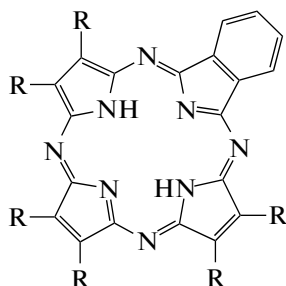
Порфиразин ($pK_{a1} = 12.36$), благодаря наличию четырех мезо-атомов азота, обладает выраженными кислотными свойствами по NH -связям в отличие от порфина ($pK_{a1} = 22.35$). Введение в β -положения порфиразинового макроцикла электронодонорных заместителей приводит к увеличению pK_{a1} , а электроноакцепторных – к ее уменьшению. Для тетрабромпорфиразина (H_2PaBr_4) и тетрахлорпорфиразина (H_2PaCl_4) величины pK_{a1} равны 8.45 и 9.09 соответственно. Менее сильное влияние на кислотность молекулы оказывает фенильное замещение в порфиразине. Для октафенилпорфиразина ($H_2Pa(C_6H_5)_8$) величина $pK_{a1} = 10.36$. Дальнейший рост протонодонорной способности следует ожидать при введении в фенильные кольца $H_2Pa(C_6H_5)_8$ электроноакцепторных заместителей. Однако термодинамические данные кислотной ионизации для окта(*n*-бромфенил)порфиразина ($H_2Pa(C_6H_4Br)_8$), окта(*n*-нитрофенил)порфиразина ($H_2Pa(C_6H_4NO_2)_8$), окта(*m*-трифторметилфенил)порфиразина

($\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$), гекса(*m*-трифторметилфенил)бензопор-фиразина ($\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$)

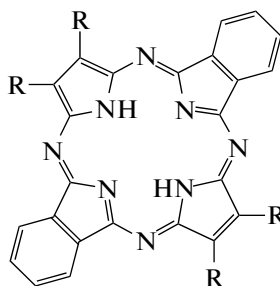
и тетра(*m*-трифторметилфенил)дibenzo-порфиразина ($\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_4)_2$) отсутствуют.



$\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{Br}$ (H_2PaBr_4);
 $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{Cl}$ (H_2PaCl_4);
 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ ($\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$);
 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ($\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8$);
 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ ($\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$)



($\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$)



($\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_4)_2$)

Сведения о протондонорной активности этих порфиразинов были получены при изучении их реакционной способности в процессах кислотно-основного взаимодействия с органическими основаниями, в качестве которых были взяты пиридин (Py), 2-метилпиридин (MePy), морфолин (Mor), бензиламин (BzNH_2), пиперидин (Pip), *n*-бутиламин (BuNH_2), *трет*-бутиламин (Bu^tNH_2), диэтиламин (Et_2NH), триэтиламин (Et_3N), три-*n*-бутиламин (Bu_3N) и диметилсульфоксид (DMSO).

Спектральная картина кислотно-основного взаимодействия с участием β -замещенных порфиразинов

Взаимодействие порфиразинов с азотсодержащими основаниями и DMSO в инертном растворителе наблюдается только в условиях значительного избытка основания [5–15]. При этом спектральные изменения, сопровождающие реакцию, не зависят от его природы. Так, электронный спектр поглощения (ЭСП) H_2PaBr_4 в среде нейтрального бензола имеет в видимой области расщепленную *Q*-полосу с λ_I и λ_{II} при 643 и 577 нм соответственно (D_{2h} -симметрия π -хромофора молекулы). При введении в бензол добавок *трет*-бутиламина с течением времени регистрируется уменьшение интенсивности Q_x - и Q_y -составляю-

щих *Q*-полосы и одновременный рост интенсивности полосы поглощения с $\lambda = 607$ нм, характерной для D_{4h} -симметрии порфиразинового макроцикла (рис. 1, изменение *I*).

В системе бензол–DMSO спектральная картина не претерпевает существенных изменений. В ЭСП $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ в присутствии морфолина наблюдается уменьшение интенсивности Q_x - и Q_y -полос поглощения с $\lambda_I = 659$ и $\lambda_{II} = 594$ нм и одновременный рост полосы поглощения с $\lambda = 632$ нм (рис. 2, изменение *I*). Аналогичная картина сохраняется для H_2PaCl_4 [9], $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$ [8, 14] и $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8$ [8, 14]. Электронный спектр поглощения порфиразинов с различными заместителями в пиррольных кольцах как в бензоле, так и в системе бензол–DMSO также имеет в видимой области расщепленную *Q*-полосу с $\lambda_I = 690$, $\lambda_{II} = 636$, $\lambda_{III} = 585$ нм для $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ и $\lambda_I = 731$, $\lambda_{II} = 565$ нм для $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_4)_2$. В присутствии азотсодержащих оснований интенсивность расщепленной *Q*-полосы уменьшается на фоне роста полос поглощения с $\lambda_I = 664$, $\lambda_{II} = 619$ и $\lambda_I = 711$, $\lambda_{II} = 590$ нм для $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ и $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_4)_2$ соответственно (рис. 3, 4; изменение *I*).

Происхождение *Q*-полосы и ее составляющих связано с $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронными переходами меж-

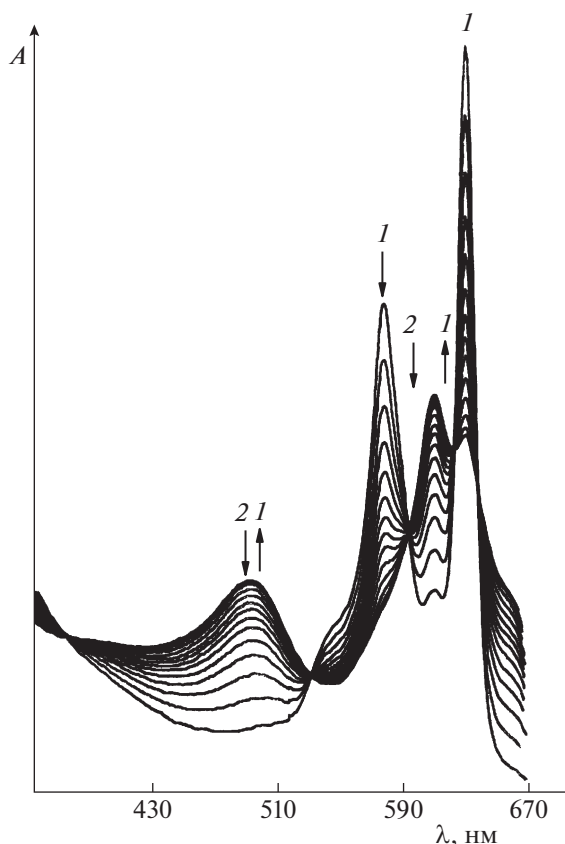


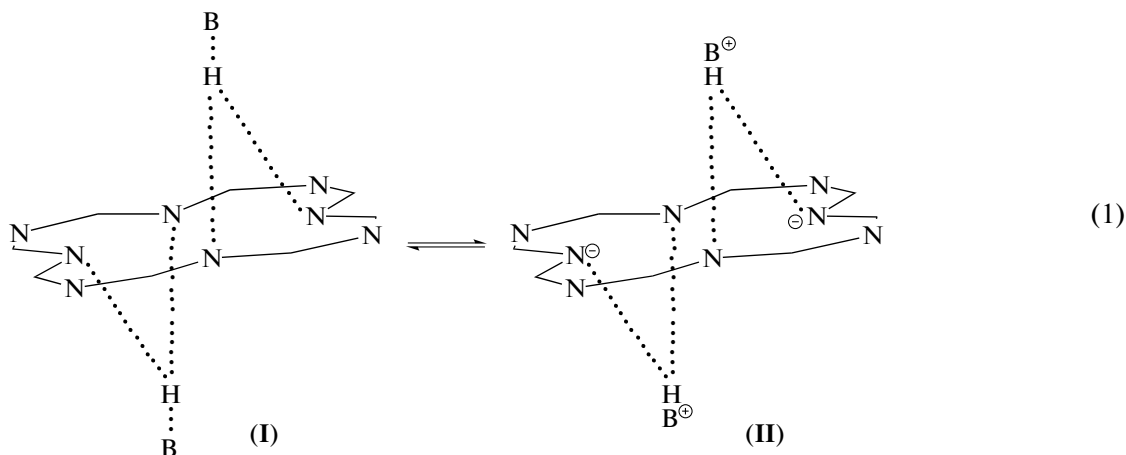
Рис. 1. Изменение ЭСП H_2PaBr_4 в присутствии *трет*-бутиламина в течение 10 мин при 313 К и $C_{\text{Bu}'\text{NH}_2} = 1.20$ моль/л в бензоле [9].

ду высшими заполненными и низшими вакантными молекулярными орбиталями [16], которые в ходе кислотно-основного взаимодействия из-

меняются по энергии. Это приводит к изменению симметрии порфиразинового макроцикла от D_{2h} до D_{4h} [17]. Наблюдаемые спектральные изменения (рис. 1–4), указывающие на повышение симметрии молекулы от D_{2h} до D_{4h} , как и при образовании металлокомплексов [18, 19], свидетельствуют о том, что исследованные порфиразины в присутствии органических оснований проявляют свойства двухосновных NH-кислот и образуют комплексы с переносом протонов – $\text{H}_2\text{PA} \cdot 2\text{B}$.

Строение и устойчивость комплексов с переносом протонов β -замещенных порфиразинов

В комплексах $\text{H}_2\text{PA} \cdot 2\text{B}$ протоны NH-групп, связанные с молекулами оснований и двумя внутрициклическими атомами азота располагаются над и под плоскостью макроцикла [20, 21], что обеспечивает соблюдение D_{4h} -симметрии π -хромфора молекулы (рис. 1–4). При этом в малополярном бензоле (хлорбензоле) перенос протонов от NH-кислоты к основанию, приводящий к образованию разделенных растворителем ионных пар с последующей их диссоциацией представляется маловероятным [22]. Кислотно-основное взаимодействие, скорее всего, ограничивается либо стадией образования Н-комплекса (Н-ассоциата I), либо ионного комплекса (ион-ионного ассоциата), представляющего собой Н-связанную ионную пару (II). По мере увеличения кислотных свойств макроцикла, а также протоноакцепторной способности основания и диэлектрической проницаемости среды следует ожидать смещение кислотно-основного равновесия (1) в сторону образования более полярной структуры:



Комплексы $\text{H}_2\text{PA} \cdot 2\text{B}$ в бензоле и системе бензол–DMSO подвергаются достаточно быстрому распаду с течением времени. В ЭСП регистрируется уменьшение интенсивности Q-полосы с $\lambda = 607$ нм для H_2PaBr_4 , $\lambda = 632$ нм для

$\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$, $\lambda_I = 664$ и $\lambda_{II} = 619$ нм для $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$, а также с $\lambda_I = 711$ и $\lambda_{II} = 590$ нм для $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_4)_2$ (рис. 1–4, изменение 2). В случае H_2PaBr_4 низкоинтенсивная полоса поглощения с $\lambda = 490$ нм, свидетель-

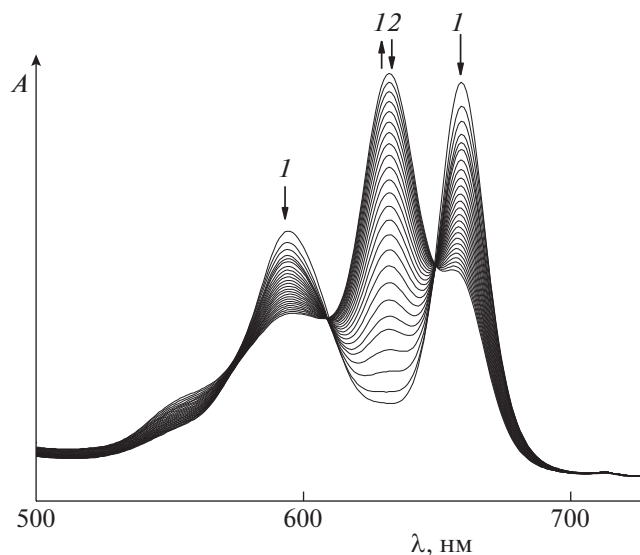


Рис. 2. Изменение ЭСП $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ в присутствии морфолина в течение 30 мин при 323 К и $C_{\text{Mor}} = 10.90$ моль/л в системе бензол–5% DMSO [13].

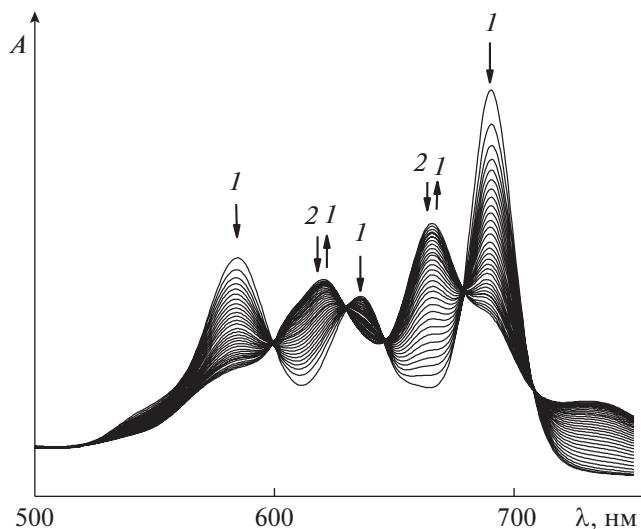


Рис. 3. Изменение ЭСП $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ в присутствии *n*-бутиламина в течение 90 мин при 338 К и $C_{\text{BuNH}_2} = 2.53$ моль/л в бензоле [11].

ствующая о наличии продуктов полураспада макроцикла—дипиррометенов, не претерпевает существенных изменений. В ЭСП раствора она исчезает только ~120 ч. При этом процесс деградации сопровождается первоначальным изменением синей окраски раствора до желтой с последующим обесцвечиванием.

Аналогичная картина наблюдается для H_2PaCl_4 [9]. Для октафенилзамещенных порфиразинов и порфиразинов с β -замещением и β , β -бензоаннелированием промежуточные продукты полураспада спектрально не регистрируются. Наблюдается изменение ярко-зеленой окраски раствора до бесцветной. Напротив, комплексы $\text{H}_2\text{PaBr}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ [5], $\text{H}_2\text{PaCl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ [5] и $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 \cdot 2\text{DMSO}$ [6] в системе DMSO—хлорбензол обладают высокой кинетической устойчивостью. Их ЭСП не претерпевают изменений в течение ~38 ч при $T = 328$ К. Они достаточно легко вступают в реакции образования металлосоединений порфиразинов с ацетатами натрия, магния, цинка, меди, кобальта и никеля [5, 6].

Кинетические особенности межмолекулярного переноса протонов β -замещенных порфиразинов

В зависимости от особенностей геометрического строения взаимодействующих молекул перенос протонов от порфиразинов к основаниям в бензоле (хлорбензоле) и системе бензол—DMSO может осуществляться по различным альтернативным механизмам.

Кислотно-основное взаимодействие H_2PaBr_4 с DMSO, циклическими (Py, MePy, Mor, Pip) и тре-

тичными ациклическими аминами (Et_3N , Bu_3N) в бензоле (хлорбензоле) [7, 23] описывается уравнением

$$-dC_{\text{H}_2\text{PaBr}_4}/d\tau = kC_{\text{H}_2\text{PaBr}_4}C_{\text{B}}, \quad (2)$$

$$k = k_{\text{H}}/C_{\text{B}}, \quad (3)$$

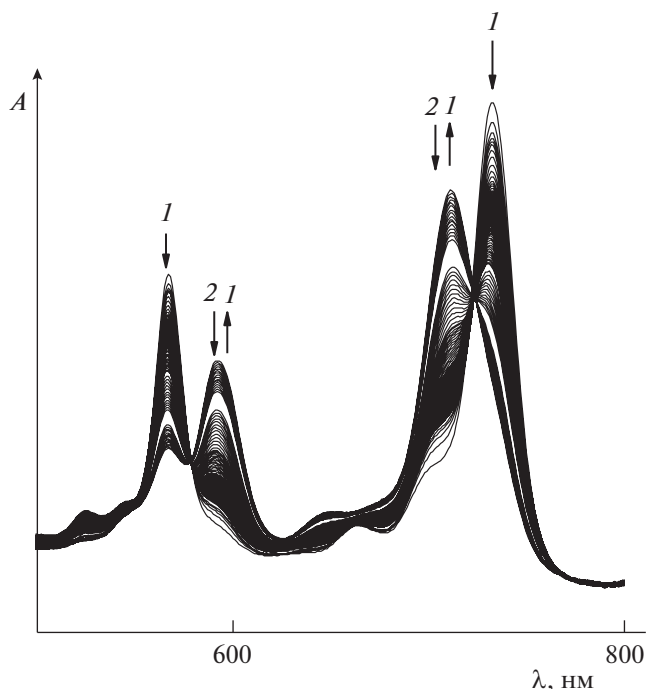
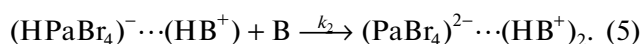


Рис. 4. Изменение ЭСП $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)_2$ в присутствии пиперидина в течение 210 мин при 328 К и $C_{\text{Pip}} = 2.54$ моль/л в системе бензол–5% DMSO [12].

где k_n — наблюдаемая константа скорости реакции, полученная методом электронной абсорбционной спектроскопии в интервале $T = 298\text{--}328\text{ K}$, k — истинная константа скорости реакции кислотно-основного взаимодействия.

Кинетические данные указывают на бимолекулярный характер лимитирующей стадии процесса, а повышение симметрии π -хромфора молекулы от D_{2h} до D_{4h} (рис. 1, изменение I) свидетельствуют о том, что перенос протонов от кислоты к основанию осуществляется в две стадии в соответствии со следующей схемой:



Молекула основания вступает во взаимодействие с одним из двух внутрициклических протонов NH-групп H_2PaBr_4 и осуществляет его вывод из плоскости макроцикла. При этом электронный спектр поглощения образующегося промежуточного комплекса — $(\text{HPaBr}_4)^- \cdots (\text{HB}^+)$ должен иметь вид ЭСП H_2PaBr_4 по числу полос, но расщепление Q -полосы должно уменьшаться за счет гипсохромного смещения ее длинноволновой компоненты Q_x [17]. Однако подобные спектральные изменения в условиях значительного избытка основания в ходе реакции не наблюдаются (рис. 1, изменение I). Этот факт дает основание полагать, что образование спектрально не регистрируемого комплекса — $(\text{HPaBr}_4)^- \cdots (\text{HB}^+)$ происходит медленнее, чем $(\text{PaBr}_4)^{2-} \cdots (\text{HB}^+)_2$, т.е. $k_1 < k_2$. Поскольку скорость кислотно-основного взаимодействия определяли по уменьшению оптической плотности раствора наиболее интенсивной полосы поглощения Q_x ($\lambda_1 = 643\text{ nm}$), то $k_1 = k_n$. Образующийся на стадии (5) комплекс с переносом протонов — $(\text{PaBr}_4)^{2-} \cdots (\text{HB}^+)_2$ представляет собой H-связанную ионную пару (II). При этом не исключается, что она может находиться в равновесии (1) с H-комплексом [22]. Аналогичный двухстадийный процесс реализуется при взаимодействии H_2PaCl_4 с DMSO, Py, MePy, Mor, Pip, Et₃N и Bu₃N в бензоле (хлорбензоле) [7, 9, 23, 24].

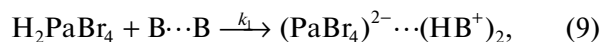
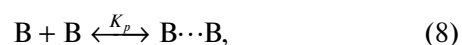
Напротив, взаимодействие H_2PaBr_4 и H_2PaCl_4 с первичными и вторичными ациклическими аминами (BzNH₂, BuNH₂, Bu'NH₂, Et₂NH) в бензоле [7, 9, 24] описывается суммарным кинетическим уравнением третьего порядка

$$-dC_{\text{H}_2\text{PaBr}_4}/d\tau = kC_{\text{H}_2\text{PaBr}_4}C_{\text{B}}^2, \quad (6)$$

$$k = k_n/C_{\text{B}}^2. \quad (7)$$

В этом случае лимитирующей стадией является не тримолекулярный процесс, а бимолекулярное взаимодействие между галогензамещенными

порфиразинами и H-связанными димерными молекулами оснований, которые образуются за счет NH-связей одной и неподеленной электронной пары атома азота другой молекулы [25]:



где K_p — равновесная константа димеризации.

Из-за отсутствия значений K_p для первичных и вторичных ациклических аминов в бензоле нельзя полностью исключить возможность протекания процесса в две стадии с $k_1 \approx k_2$ в соответствии со схемой (4), (5). Представляется вполне вероятным, что этот процесс является наиболее предпочтительным для аминов (Bu'NH₂, Et₂NH), имеющих в своем составе объемные алкильные заместители, которые противодействуют процессу межмолекулярной ассоциации [25].

Для $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ [10, 13], $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8$ [8, 14], $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$ [8, 14], $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ [11, 15] и $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_4)_2$ [12] схема механизма переноса протонов, согласно (9), не реализуется вследствие пространственных помех, создаваемых объемными заместителями в β -положениях порфиразинового макроцикла с одной стороны и димерными молекулами оснований — с другой. Реакция кислотно-основного взаимодействия описывается суммарным кинетическим уравнением второго порядка (2), а перенос протонов от кислоты к основанию осуществляется двухстадийно, согласно (4), (5). Следует однако отметить, что детальный механизм переноса протонов NH-групп β -замещенных порфиразинов к основанию представляется чрезвычайно сложным и требует дальнейшего углубленного изучения.

Порфиразины в отличие от порфиринов [2] вступают в кинетически контролируемые взаимодействия с основаниями, которые характеризуются необычно низкими значениями констант скорости и достаточно высокими значениями E_a процесса (табл. 1–4), не свойственными для подавляющего большинства относительно простых жидкофазных кислотно-основных систем [22, 26]. Причина этого явления связана с действием геометрической и электронной (поляризационной) составляющей порфиразинового макроцикла. Последняя способствует увеличению полярности NH-связей H_2PA за счет электроноакцепторного влияния четырех мезо-атомов азота и заместителей, находящихся в β -положениях макроцикла. В результате этого создаются благоприятные условия для переноса протонов от кислоты к основанию. Напротив, геометрическая составляющая изменяется несимбатно электронной. Высокая конформационная жесткость аромати-

Таблица 1. Кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия галогензамещенных порфиразинов с первичными и вторичными ациклическими аминами в бензоле [7, 9, 23]

Порфиразин (H_2PA)	Основание (В)	$k_n^{298} \times 10^4, c^{-1}$	$k^{298} \times 10^2, l^2/(mol^2 c)$	$E_a, кДж/моль$
H_2PABr_4	Бензиламин	2.05	0.78	29
	<i>n</i> -Бутиламин	16.10	6.60	11
	<i>трет</i> -Бутиламин	0.20	0.07	18
	Диэтиламин	8.80	4.00	15
H_2PaCl_4	Бензиламин	1.40	0.65	31
	<i>n</i> -Бутиламин	8.40	3.80	23
	<i>трет</i> -Бутиламин	0.16	0.09	28
	Диэтиламин	3.60	1.10	30

Таблица 2. Кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия галогензамещенных порфиразинов с циклическими и третичными ациклическими аминами в бензоле [7–11, 13, 23] и диметилсульфоксидом в хлорбензоле [5]

Порфиразин (H_2PA)	Основание (В)	$k_n^{298} \times 10^4, c^{-1}$	$k^{298} \times 10^4, л/(моль с)$	$E_a, кДж/моль$
H_2PABr_4	Пиридин	2.00	0.23	69
	2-Метилпиридин	0.15	0.02	87
	Морфолин	9.00	72.00	26
	Пиперидин	21	2830	20
	Триэтиламин	3.22	0.24	46
	Три- <i>n</i> -Бутиламин	0.09	0.09	26
	Диметилсульфоксид	1.63	0.35	24
	H_2PaCl_4	2.55	0.36	40
H_2PaCl_4	Пиридин	2.55	0.36	40
	2-Метилпиридин	0.35	0.04	49
	Морфолин	6.20	80.00	28
	Пиперидин	17	2280	23
	Триэтиламин	5.90	1.10	30
	Три- <i>n</i> -Бутиламин	0.24	0.23	24
	Диметилсульфоксид	1.33	0.53	26

ческой π -системы 16-членного макроцикла (C_8N_8) и наличие объемных заместителей в β -положениях пиррольных колец порфиразина способствует экранированию атомами и π -электронами внутрициклических протонов NH-групп. Это противодействует благоприятному контакту реакционных центров молекул—партнеров и вносит основной вклад в кинетику взаимодействия порфиразинов с основаниями.

Достаточно сильное влияние на кинетические параметры переноса протонов оказывает пространственное строение основания и его протоноакцепторная способность. Так, с увеличением pK_a^{298} -оснований скорость переноса протонов H_2PABr_4 возрастает, а E_a процесса значительно уменьшается. Среди циклических оснований

максимальной реакционной способностью обладает пиперидин ($pK_a^{298} = 11.23$ [27]), который является сильным акцептором протона и имеет стерически доступный атом азота в составе молекулы [28]. Введение в пиперидиновый цикл гетероатома кислорода не влияет на пространственное строение амина, однако приводит к понижению pK_a^{298} на ~2.5 единицы [29]. В результате этого при переходе от пиперидина к морфолину ($pK_a^{298} = 8.50$ [27]), величина k^{298} уменьшается в ~39 раз на фоне незначительного роста E_a -процесса (табл. 2). Уменьшение pK_a^{298} -оснований на ~6 единиц в ряду $Pr \rightarrow Mor \rightarrow Py$ приводит к дальнейшему ингибированию переноса протона.

Таблица 3. Кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия β -замещенных порфиразинов с азот-содержащими основаниями в бензоле [8, 10, 11]

Порфиразин (H_2PA)	Основание (В)	$k_n^{298} \times 10^5, c^{-1}$	$k^{298} \times 10^6, \text{л}/(\text{моль с})$	$E_a, \text{кДж}/\text{моль}$
$H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$	Морфолин	0.12	0.11	55
	Бензиламин	0.09	0.23	56
	Пиперидин	1.50	6.15	32
	<i>n</i> -Бутиламин	0.20	4.20	32
	<i>трет</i> -Бутиламин	0.05	0.43	50
$H_2Pa(C_6H_4NO_2)_8$	Морфолин	0.04	0.04	94
	Бензиламин	0.18	0.045	85
	Пиперидин	0.24	1.20	78
	<i>n</i> -Бутиламин	0.18	1.80	86
	<i>трет</i> -Бутиламин	0.20	0.80	94
$H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$	Пиперидин	0.17	0.55	64
	<i>n</i> -Бутиламин	0.30	0.60	61
$H_2Pa(C_6H_4Br)_8$	<i>n</i> -Бутиламин	0.11	0.16	92

Таблица 4. Кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия β -замещенных порфиразинов с азот-содержащими основаниями в системе бензол–диметилсульфоксид [12–15]

Порфиразин (H_2PA)	Основание (В)	DMSO, %	$k_n^{298} \times 10^5, c^{-1}$	$k^{298} \times 10^6, \text{л}/(\text{моль с})$	$E_a, \text{кДж}/\text{моль}$
$H_2Pa(C_6H_4CF_3)_8$	Морфолин	0.5	5.60	25.50	32
	Пиперидин	0.5	43	177	22
	<i>n</i> -Бутиламин	0.5	67	252	23
$H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$	Морфолин	0.5	0.70	2.70	45
	Пиперидин	0.5	4.00	16.00	28
	<i>n</i> -Бутиламин	0.5	8.00	30.00	21
$H_2Pa(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)_2$	Морфолин	0.5		р-я не идет	
	Пиперидин	0.5	0.06	0.50	74
	<i>n</i> -Бутиламин	0.5	0.07	0.60	58
$H_2Pa(C_6H_4NO_2)_8$	<i>n</i> -Бутиламин	0.5	1.18	110	41
		1.25	848	54000	21
$H_2Pa(C_6H_4Br)_8$	<i>n</i> -Бутиламин	2.5	0.18	0.63	82
		7.5	0.70	3.16	80
		20	6.36	87.20	60
		30	120	31600	28
		40	370	99000	29
	Морфолин	50	0.20	6.00	24
	Бензиламин	50	0.25	15.30	35
	Диэтиламин	50	5.10	185	19
	Триэтиламин	50	0.37	18.90	32

Минимальная скорость наблюдаются при взаимодействии H_2PaBr_4 с 2-метилпиперидином ($pK_a^{298} = 6.00$ [27]) вследствие более сильного, чем в пиперидине ($pK_a^{298} = 5.23$ [27]) пространственного

экранирования неподеленной электронной пары азота метильной группой.

Аналогичная картина наблюдается при замене Et_3N ($pK_a^{298} = 10.75$ [27]) на близкий по основности Bu_3N ($pK_a^{298} = 10.97$ [27]) (табл. 2), а также BuNH_2 ($pK_a^{298} = 10.60$ [27]) на Et_2NH ($pK_a^{298} = 10.84$ [27]) (табл. 1). Необычно низкая реакционная способность три-*n*-бутиламина, как и 2-метилпиридина, связана с сильным экранированием алкильными группами атома азота, в результате чего контакт кислотного и основного центров взаимодействующих молекул оказывается затруднен. Наряду с увеличением числа и длины алкильных заместителей оптимальной пространственной ориентации кислотно-основных центров противодействует разветвление углеводородной цепи в амине. Так, скорости переноса протонов NH-групп от H_2PaBr_4 к BuNH_2 и $\text{Bu}'\text{NH}_2$ ($pK_a^{298} = 10.68$ [27]) различаются в ~94 раза (табл. 1). Диметилсульфоксид, несмотря на его менее выраженную протоноакцепторную способность по сравнению с азотсодержащими основаниями [29], по реакционной способности, судя по величинам k^{298} (табл. 2), близок к пиридину. Этот факт не является неожиданным, если принять во внимание, что атом кислорода в DMSO пространственно более доступен для протона [30], чем атом азота в Py, который экранирован шестичленовой π -связью. В результате этого взаимодействия H_2PaBr_4 с DMSO и Py характеризуются близкими значениями k^{298} , но сопровождается увеличением E_a процесса на 14 кДж/моль (табл. 2).

Замена атомов брома на хлор в порфираине не оказывает значительного влияния на кинетические параметры переноса протонов (табл. 1, 2). Как известно, влияние атомов галогена на кислотные NH-центры передается с полуизолированных $\text{C}_\beta = \text{C}_\beta$ -связей по индуктивному (–I) эффекту и за счет эффекта n, π -сопряжения с макроциклом (+M-эффект). –I-Эффект при переходе от брома к хлору увеличивается, что способствует росту полярности NH-связей. Действие +M-эффекта, возрастая в том же порядке, напротив способствует уменьшению подвижности протонов NH-групп. В результате электронные эффекты атомов галогена нивелируют кислотность H_2PaBr_4 и H_2PaCl_4 и не проявляются в процессе кислотно-основного взаимодействия.

При переходе от H_2PaBr_4 и H_2PaCl_4 к β -фенилзамещенным порфираинам перенос протонов существенно затрудняется. Так, $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ [10] и $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8$ [8] оказываются неактивными в реакции с основаниями, обладающими слабовыраженной протоноакцепторной способностью (Py, MePy), а также с основаниями, име-

ющими сильно пространственно экранированный атом азота в амине (Et_2NH , Et_3N , Bu_3N). Несмотря на структурную близость, $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ в отличие от $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8$ более легко вступает в кислотно-основное взаимодействие с Mor, BzNH_2 , Pip и BuNH_2 в бензоле (табл. 3). Окта(*n*-бромфенил)порфиразин в реакции с основаниями менее активен, чем $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ и $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8$. Из всех изученных оснований он вступает во взаимодействие только с *n*-бутиламином (табл. 3). При этом скорость переноса протонов NH-групп от $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$ и $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ к BuNH_2 , судя по величинам k^{298} , различается в ~26 раз, а в случае с $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8$ в ~10 раз (табл. 3). По реакционной способности $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ занимает промежуточное положение между $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8$ и $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$. При переходе от $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8$ к $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ и от $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ к $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$ скорость кислотно-основного взаимодействия с BuNH_2 в бензоле уменьшается в 3 и ~4 раза соответственно (табл. 3). Среди всех изученных порфиразинов минимальной реакционной способностью обладает $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_4)_2$. В отличие от $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$ он не вступает в реакцию переноса протонов к *n*-бутиламину и более сильному основанию – пиперидину в бензоле [12]. Следовательно, наряду с уменьшением протоноакцепторной способности азотсодержащего основания и/или с увеличением пространственного экранирования атома азота в амине перенос протонов NH-групп от H_2Pa в бензоле существенно затрудняется с увеличением пространственного экранирования реакционного центра в макроцикле и/или с уменьшением кислотных свойств порфиразинов в ряду: $\text{H}_2\text{PaCl}_4 \approx \text{H}_2\text{PaBr}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8 \rightarrow \text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 \rightarrow \text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4) \rightarrow \text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8 \rightarrow \text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4(\text{C}_4\text{H}_4)_2$.

Кроме протонодонорной и протоноакцепторной способности взаимодействующих молекул перенос протонов от кислоты к основанию сильно зависит от полярности среды, которая определяется его диэлектрической проницаемостью (ϵ). Среда с более высоким значением ϵ способствует более быстрому образованию продукта кислотно-основного взаимодействия, увеличивая благодаря этому его концентрацию, а значит и скорость реакции [25]. При переходе от бензола к системе бензол – 5% DMSO скорость переноса протонов от $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ к морфолину, пиперидину и *n*-бутиламину, судя по величинам k^{298} , значительно возрастает на фоне уменьшения E_a -процесса (табл. 3, 4). При концентрации DMSO в бензоле в количестве более 0.5% реакция между $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ и Mor (BuNH_2 , Pip) проходит практически мгновенно.

Аналогичное изменение величин k^{298} и E_a от полярности среды наблюдается при взаимодействии $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8$ и $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$ с *n*-бутиламином (табл. 4). При концентрации DMSO в бензоле в количестве 2.5 и 50% для $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8$ [14] и $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$ [14] соответственно константа скорости реакции резко возрастает причем так, что ее значение уже невозможно измерить обычными кинетическими методами. Напротив, в системе бензол – 50% DMSO реакция $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$ с Mog ($\text{p}K_a^{298} = 8.50$ [27]) и BzNH_2 ($\text{p}K_a^{298} = 9.34$ [27]) характеризуется достаточно низкими значениями констант скорости вследствие их пониженной протоноакцепторной способности по сравнению с BuNH_2 ($\text{p}K_a^{298} = 10.60$ [27]). Как и следовало ожидать, увеличение $\text{p}K_a^{298}$ оснований на ~2 единицы в ряду $\text{Mog} \rightarrow \text{BzNH}_2 \rightarrow \text{Et}_2\text{NH}$ приводит к росту величин k^{298} в ~30 раз (табл. 4). При этом замена Et_2NH ($\text{p}K_a^{298} = 10.84$ [27]) на близкий по основности Et_3N ($\text{p}K_a^{298} = 10.75$ [27]) существенно затрудняет кислотно-основное взаимодействие (табл. 4) вследствие менее благоприятной стерической доступности неподеленной электронной пары атома азота в амине. В системе бензол–5% DMSO перенос протонов $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ к основаниям, обладающим слабовыраженной протоноакцепторной способностью (Ру, МеРу) или имеющим в своем составе пространственно экранированный атом азота (Et_2NH , Et_3N) не происходит [27].

Бензоаннелирование в порфиразиновом макроцикле также затрудняет перенос протона вследствие уменьшения кислотных свойств молекулы. В ряду $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8 \rightarrow \text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_6\text{H}_4)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4(\text{C}_6\text{H}_4)_4$ скорость переноса протонов к Рир и BuNH_2 в системе бензол–5% DMSO уменьшается в 354 и 420 раз соответственно, а E_a процесса возрастает (табл. 4).

Следовательно, если молекулы-партнеры обладают слабовыраженными протонодонорными и/или протоноакцепторными свойствами и имеют при этом пространственно-экранированный реакционный центр, то увеличение диэлектрической проницаемости среды не играет ключевой роли в процессе переноса протонов от β -замещенных порфиразинов к органическим основаниям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novakova V., Donzello P.A., Ercolani C. et al. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 361. № 4. P. 1.
2. Березин Д.Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: Кранд, 2010. 424 с.
3. Успехи химии порфиринов / Под ред. О.А. Голубчикова. НИИ Химии СПбГУ, 2001. Т. 3. 359 с.
4. Stuzhin P.A. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2003. V. 7. № 12. P. 813.
5. Петров О.А., Хелевина О.Г., Чижова Н.В. // Координац. химия. 1997. Т. 23. № 2. С. 143.
6. Петров О.А., Чижова Н.В., Карасева Н.А. // Там же. 1999. Т. 25. № 6. С. 415.
7. Петров О.А., Чижова Н.В. // Там же. 1999. Т. 25. № 5. С. 393.
8. Петров О.А. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 9. С. 1577.
9. Петров О.А. // Координац. химия. 2003. Т. 29. № 2. С. 144.
10. Петров О.А., Кузмина Е.Л., Хелевина О.Г., Майзлин В.Е. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 9. С. 1696.
11. Петров О.А., Кузмина Е.Л. // Там же. 2012. Т. 86. № 12. С. 1958.
12. Петров О.А. // Там же. 2015. Т. 89. № 2. С. 214.
13. Петров О.А., Осипова Г.В., Аганичева К.А. // Там же. 2020. Т. 94. № 1. С. 40.
14. Петров О.А., Чижова Н.В., Осипова Г.В. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. Вып. 4. С. 676.
15. Петров О.А. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 11. С. 1845.
16. Toyota K., Hasegawa J., Nakatsuji H. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 250. № 5–6. P. 437.
17. Stuzhin P., Khelevina O., Berezin B. // Phthalocyanines: Properties and Applications. N.Y.: VCH Publ. Inc., 1996. V. 4. P. 23.
18. Stuzhin P.A., Ivanova S.S., Koifman O.I. et al. // Inorg. Chem. Com. 2014. V. 49. № 9. P. 72.
19. Vagin S.I., Hanack M. // Eur. J. Org. Chem. 2002. № 16. P. 2859.
20. Kokareva E.A., Petrov O.A., Khelevina O.G. // Macroheterocycles. 2009. V. 2. № 2. P. 157.
21. Петров О.А., Аганичева К.А., Гамов Г.А., Киселев А.Н. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 9. С. 1379.
22. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Г. Ратаячака, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. 599 с.
23. Петров О.А., Березин Б.Д. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 5. С. 830.
24. Петров О.А., Хелевина О.Г., Чижова Н.В., Березин Б.Д. // Координац. химия. 1994. Т. 20. № 11. С. 876.
25. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 764 с.
26. Базилевский М.В., Венер М.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 1. С. 3.
27. SNC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by William M. Haynes. 2013. 2668 p.
28. Anet F.A.L., Yavari I. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 2794.
29. Blackburne I.D., Katritzky A.R., Takeuchi Y. // Accounts. Chem. Res. 1975. V. 8. № 9. P. 300.
30. Получение и свойства органических соединений серы / Под ред. Л. И. Беленького. М.: Химия, 1999. 557 с.