

ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ФАКТОРА НА КИНЕТИКУ  
ДЕСТРУКЦИИ ОКТА(4-ТРЕТ-БУТИЛФЕНИЛ)ТЕТРАПИРАЗИНО-  
ПОРФИРАЗИНА В СИСТЕМЕ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЕ ОСНОВАНИЕ–  
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД© 2021 г. О. А. Петров<sup>а,\*</sup>, М. В. Шиловская<sup>а</sup><sup>а</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

\*e-mail: poa@isuct.ru

Поступила в редакцию 23.09.2020 г.

После доработки 23.09.2020 г.

Принята к публикации 30.09.2020 г.

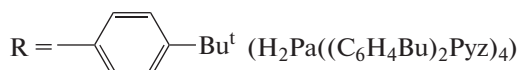
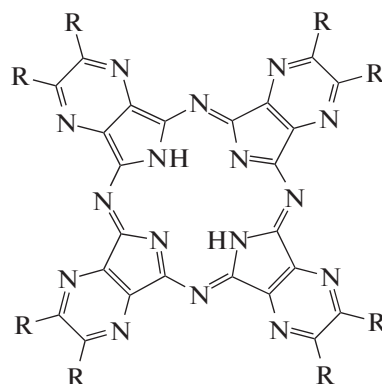
Исследовано состояние окта(4-трет-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина в диметилсульфоксиде. Обнаружено образование устойчивого во времени комплекса с переносом протонов. Показано, что введение добавок *n*-бутиламина и диэтиламина в диметилсульфоксид приводит к деструкции этого комплекса с последующим разрушением тетрапиразинопорфиринового макроцикла. Установлено влияние трет-бутильных заместителей в октафенилтетрапиразинопорфираине на кинетические параметры процесса.

Ключевые слова: окта(4-трет-бутилфенил)тетрапиразинопорфираин, диметилсульфоксид, ациклическое азотсодержащее основание, комплекс с переносом протонов, кинетика, деструкция

DOI: 10.31857/S0044453721080227

Порфиразины с аннелированными ароматическими гетероциклами ( $H_2PA$ ) относятся к числу интенсивно исследуемых соединений в связи с их возрастающим применением в качестве оптических материалов для записи информации, компонентов цветных и оптических фильтров, флуорохромов, светоизлучающих устройств [1]. Одно из важных критериев использования  $H_2PA$  в практических целях – изучение их устойчивости в различных условиях среды, что позволяет расширить спектр полезных свойств этого класса соединений. К настоящему времени количественные данные о стабильности аннелированных порфиразинов в протонноакцепторных средах весьма немногочисленны [2, 3].

В связи с этим в данной работе исследовано состояние окта(4-трет-бутилфенил)тетрапиразинопорфираина в диметилсульфоксиде и системе азотсодержащее основание (В) – диметилсульфоксид (DMSO), а также показано влияние заместителей в макроцикле на кинетические параметры деструкции окта(4-трет-бутилфенил)тетрапиразинопорфираина ( $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4$ ) и октафенилтетрапиразинопорфираина ( $H_2Pa(Ph_2Pz)_4$ ). В качестве В были взяты *n*-бутиламин ( $BuNH_2$ ), трет-бутиламин ( $Bu^tNH_2$ ), диэтиламин ( $Et_2NH$ ) и три-*n*-бутиламин ( $Bu_3N$ ).



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окта(4-трет-бутилфенил)тетрапиразинопорфираин синтезировали по методике [4]. Бензол, диметилсульфоксид и азотсодержащие основания (ACROS) использовали без дополнительной очистки. Для проведения кинетических измерений в термостатируемую кювету спектрофотометра SHIMADZU-UV-1800 помещали свеже-

приготовленный раствор  $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4$  в DMSO с постоянной концентрацией и добавляли переменные количества азотсодержащих оснований. Скорость деструкции комплекса с переносом протонов  $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$  определяли по уменьшению оптической плотности раствора на длине волны  $\lambda = 664$  нм. Текущую концентрацию комплекса определяли по формуле:

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

где  $A_0$ ,  $A_\tau$  и  $A_\infty$  – 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 комплекса  $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$ . Все измерения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому наблюдаемую (экспериментальную) константу скорости деструкции  $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$  рассчитывали по формуле:

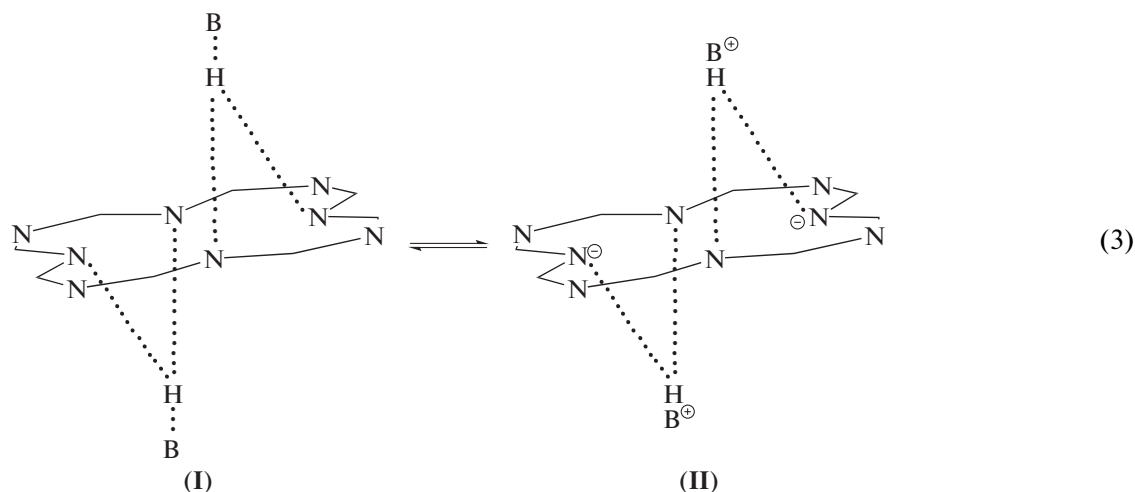
$$k_n = (1/\tau) \lg(C^\circ/C). \quad (2)$$

Точность кинетических параметров оценивали с помощью обычных методов статистики при доверительном интервале 95%. Использование метода Стьюдента позволило определить относительные ошибки в значениях  $k_n$  и  $E_a$ , которые составили не более 4 и 10% соответственно.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительными исследованиями установлено, что электронный спектр поглощения

(ЭСП)  $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4$  в среде нейтрального бензола имеет в видимой области расщепленную  $Q$ -полосу с  $\lambda_I = 674$  и  $\lambda_{II} = 646$  нм, соответствующую  $D_{2h}$ -симметрии  $\pi$ -хромофора молекулы (рис. 1). При замене бензола на слабоосновный диметилсульфоксид в ЭСП  $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4$  регистрируется нерасщепленная  $Q$ -полоса с  $\lambda = 664$  нм, характерная для  $D_{4h}$ -симметрии тетрапиразинопорфиразинового макроцикла (рис. 2). Повышение симметрии молекулы от  $D_{2h}$  до  $D_{4h}$ , происходящее в результате изменения энергий высшей заполненной и нижней вакантной молекулярных орбиталей [5], указывает на то, что  $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4$ , как и  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Ph}_2\text{Pyz})_4$  [2], в присутствии DMSO проявляет свойства двухосновной NH-кислоты и образует комплекс с переносом протонов  $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$ . Следует ожидать, что в этом комплексе делокализованные протоны NH-групп, связанные с двумя внутрициклическими атомами азота и атомом кислорода молекул DMSO, располагаются над и под плоскостью макроцикла [6, 7], а перенос протонов ограничивается стадией образования H-связанной ионной пары (II). Этому способствует выраженная NH-кислотность тетрапиразинопорфиразинового макроцикла ( $pK_{1a} = 5.82$  [8]) и ионизирующая способность DMSO [9]. При этом не исключается возможность реализации кислотно-основного равновесия с H-комплексом (H-ассоциатом I):



Перенос протонов от  $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4$  к DMSO с образованием разделенных растворителем ионных пар с последующей их диссоциацией представляется маловероятным [10].

Дальнейшие исследования показали, что комплекс  $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$  обладает достаточно высокой устойчивостью во времени. Ха-

рактер его ЭСП в DMSO остается без изменений в течение  $\sim 90$  ч при 318 К. Качественно другая картина наблюдается при введении в DMSO добавок *n*-бутиламина и диэтиламина. В ЭСП  $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4$  независимо от природы основания с течением времени регистрируется уменьшение интенсивности нерасщепленной

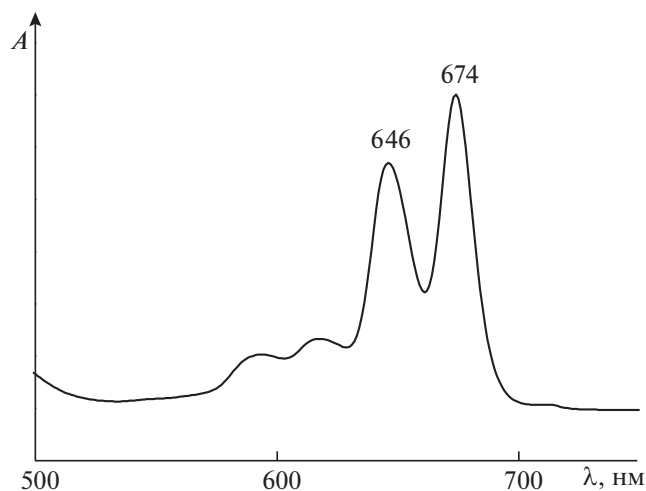


Рис. 1. Электронный спектр поглощения  $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4$  в бензоле при 298 К.

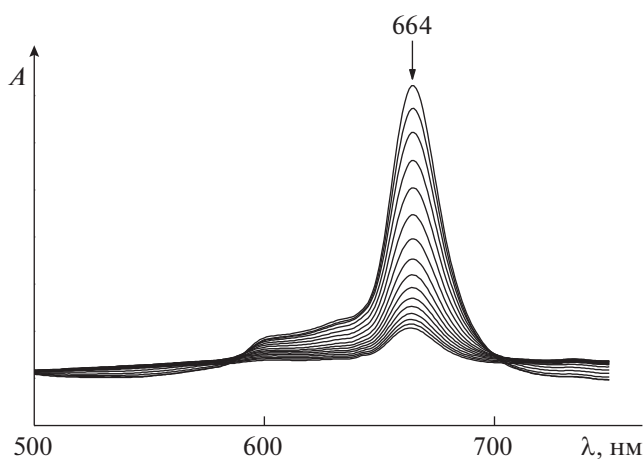


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения  $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4 \cdot 2DMSO$  в системе *n*-бутиламин – DMSO в течение 15 мин при  $C_{BuNH_2}^o = 0.51$  моль/л,  $T = 323$  К.

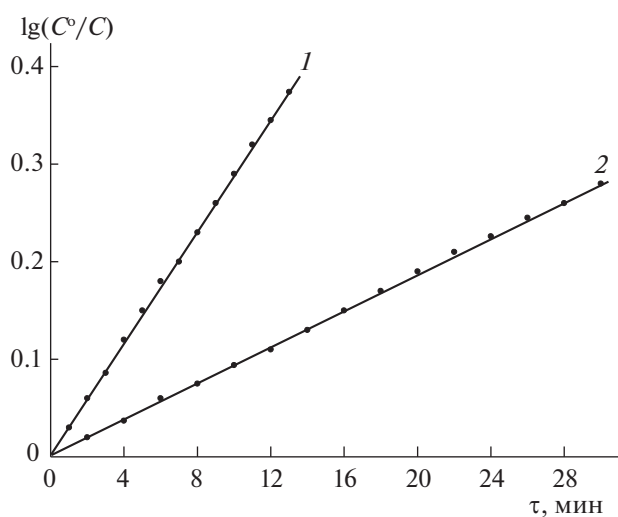


Рис. 3. Зависимости  $lg(C^o/C)$  от времени деструкции комплекса  $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4 \cdot 2DMSO$  в системе азотсодержащее основание – DMSO при  $T = 323$  К и  $C_{BuNH_2}^o = 0.51$  моль/л (1),  $C_{Et_2NH}^o = 7.23$  моль/л (2).

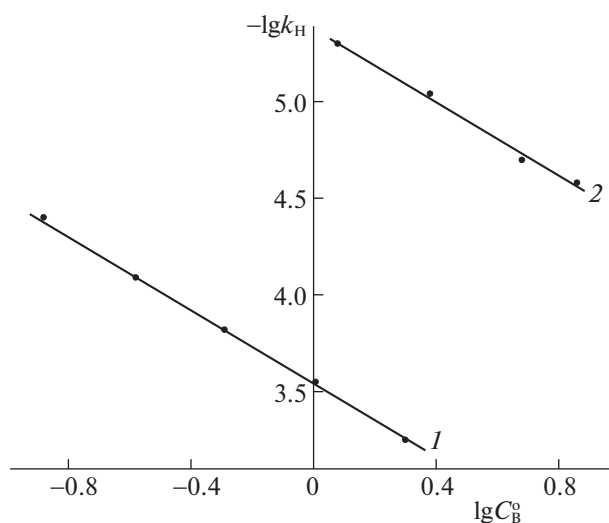


Рис. 4. Зависимости  $lg k_H$  от  $lg C_B^o$  для деструкции комплекса  $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4 \cdot 2DMSO$  в системе азотсодержащее основание – DMSO при 303 К в присутствии *n*-бутиламина (1) и диэтиламина (2).

*Q*-полосы при  $\lambda = 664$  нм (рис. 2). Одновременно с этим наблюдается изменение ярко-зеленой окраски раствора до бесцветной.

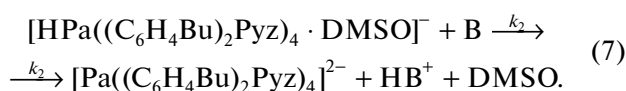
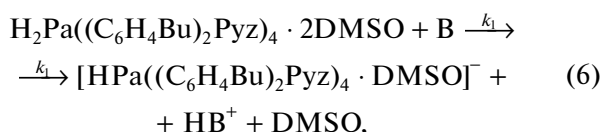
В интервале  $C_{BuNH_2}^o = 0.13-2.00$  и  $C_{Et_2NH}^o = 1.20-7.23$  моль/л в DMSO процесс деструкции  $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4 \cdot 2DMSO$  имеет первый порядок по комплексу с переносом протонов (рис. 3) и близкий к единице (в пределах экспериментальной ошибки) по основанию (рис. 4). Следовательно,

$$k_H = kC_B, \quad (4)$$

$$-dC_1/d\tau = kC_1C_B, \quad (5)$$

где  $k_H$  и  $k$  – наблюдаемая константа скорости деструкции и константа скорости деструкции второго порядка соответственно;  $B$  –  $BuNH_2$  и  $Et_2NH$ ;  $C_1$  – концентрация  $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4$ . Аналогичным кинетическим уравнением второго порядка описывается деструкция комплекса  $H_2Pa(Ph_2Pyz)_4 \cdot 2DMSO$  [2].

Наиболее вероятная причина распада макроцикла связана с протеканием конкурентной реакции за протон:



На стадиях (6) и (7) молекулы азотсодержащего основания, благодаря выраженной протонноакцепторной способности, вытесняют молекулы DMSO. При этом высокая ионизирующая способность среды благоприятствует диссоциации комплекса с переносом протонов с образованием дианионной формы  $[\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4]^{2-}$ . Она относится к группе симметрии  $D_{4h}$  [5], и поэтому не отличается от электронного спектра поглощения  $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$ . Из-за отсутствия компенсации избыточного заряда в макроцикле дианионная форма окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина подвергается самопроизвольному распаду с образованием низкомолекулярных бесцветных продуктов реакции. Изменение ЭСП  $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$  в присутствии значительного избытка основания происходит без спектральной регистрации промежуточного комплекса  $[\text{HPa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot \text{DMSO}]^-$ . Этот факт позволяет полагать, что  $k_1 < k_2$ . Однако детальный механизм деструкции тетрапиразинопорфиразинового макроцикла представляется чрезвычайно сложным и требует специального углубленного изучения.

Из данных (табл. 1) видно, что процесс деструкции  $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$  в системе основание – DMSO характеризуется низкими значениями констант скорости и достаточно высокими значениями энергии активации ( $E_a$ ) процесса. Причина этого явления связана с особенностями строения тетрапиразинопорфиразинового макроцикла. Непрерывное  $\pi, \pi$ -перекрывание по внутреннему 16-членному контуру ( $\text{C}_8\text{N}_8$ ), а также увеличение числа  $\pi$ -электронов в ароматической системе за счет *мезо*-атомов азота и ее расширение в результате аннелирования четырех пиразиновых колец способствует увеличению затрат энергии на преодоление сил электростатического отталкивания с молекулами основания. Наряду с этим, объемные *трет*-бутилфенильные заместители, находящиеся в частичном сопряжении с ароматической  $\pi$ -системой макроцикла, создают пространственные помехи для благоприятного контакта молекул-партнеров, что, по-видимому, вносит основной вклад в кинетические параметры деструкции  $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$ .

Как и следовало ожидать, пространственное экранирование неподеленной электронной пары атома азота в амине объемными алкильными за-

**Таблица 1.** Кинетические параметры реакции деструкции  $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$  в системе азотсодержащее основание – DMSO, ( $[\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}]_0 = 1.05 \times 10^{-5}$  моль/л)

$C_B^0$ , моль/л	$T$ , К	$k_H \times 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$k \times 10^4$ , л/(моль с)	$E_a$ , кДж/моль
<i>n</i> -Бутиламин				
0.13	298	0.30	2.20	46
	303	0.40	2.95	
	313	0.70	5.10	
	323	1.25	9.00	
0.26	298	0.60	2.10	45
	303	0.80	2.80	
	313	1.40	4.90	
	323	2.40	8.60	
0.51	298	1.10	2.10	47
	303	1.51	2.86	
	313	2.65	5.00	
	323	4.80	9.00	
1.01	298	2.05	2.00	46
	303	2.77	2.75	
	313	4.90	4.85	
	323	8.60	8.50	
2.00	298	4.15	2.15	46
	303	5.60	2.90	
	313	9.85	5.10	
	323	17.50	9.05	
Диэтиламин				
1.20	298	0.03	0.03	70
	303	0.05	0.04	
	313	0.13	0.11	
	323	0.28	0.23	
2.41	298	0.06	0.02	72
	303	0.09	0.04	
	313	0.23	0.10	
	323	0.53	0.23	
4.82	298	0.12	0.03	70
	303	0.20	0.04	
	313	0.47	0.10	
	323	1.11	0.25	
7.23	298	0.16	0.02	73
	303	0.26	0.04	
	313	0.72	0.11	
	323	1.57	0.24	

Примечание. Значения  $k_H$  при 298 К рассчитаны по уравнению Аррениуса.

**Таблица 2.** Кинетические параметры реакции деструкции  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Ph}_2\text{Puz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$  в системе азотсодержащее основание – DMSO [2] ( $[\text{H}_2\text{Pa}(\text{Ph}_2\text{Puz})_4 \cdot 2\text{DMSO}]_0 = 1.20 \times 10^{-5}$  моль/л)

Основание (В)	$C_B^\circ$ , моль/л	$k_n^{298} \times 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$k^{298} \times 10^4$ , л/(моль с)	$E_a$ , кДж/моль
<i>n</i> -Бутиламин	0.63	1.71	2.48	28
Диэтиламин	4.82	0.28	0.04	62

местителями ингибирует процесс деструкции комплекса с переносом протонов, поскольку затрудняет протекание стадий (6) и (7). Так, максимальная скорость распада комплекса  $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Puz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$  наблюдается в присутствии *n*-бутиламина ( $pK_a^{298} = 10.60$  [11]). При переходе к близкому по протоноакцепторной способности диэтиламину ( $pK_a^{298} = 10.84$  [11]) скорость деструкции, судя по величинам  $k^{298}$  (табл. 1), уменьшается более, чем в 60 раз на фоне роста  $E_a$  процесса. В случае три-*n*-бутиламина ( $pK_a^{298} = 10.97$  [11]) комплекс  $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Puz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$  не подвергается деструкции. На это указывает характер ЭСП окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина в системе DMSO –  $\text{Bu}_3\text{N}$ . Интенсивность  $Q$ -полосы с  $\lambda = 664$  нм не изменяется в течение ~58 ч при 333 К. Наряду с увеличением числа алкильных заместителей в амине дестабилизации комплекса с переносом протонов противодействует разветвление углеводородной цепи в молекуле основания. В системе DMSO –  $\text{Bu}^i\text{NH}_2$  комплекс  $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Puz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$  обладает аналогичной устойчивостью, как и в DMSO.

Анализ кинетических данных (табл. 1, 2) показывает, что деструкция комплексов с переносом протонов замещенных тетрапиразинопорфиразина характеризуется достаточно близкими значениями констант скорости. При этом значение  $E_a$  процесса возрастает при переходе от  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Ph}_2\text{Puz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$  к  $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Puz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$ . Этот факт не является неожиданным, если принять во внимание, что *трет*-бутилфенильные заместители в отличие от фенильных проявляют более сильный экранирующий эффект и, как следствие, приводят к росту энергетических затрат в ходе протекания конкурентной реакции за протон.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novakova V., Donzello P.A., Ercolani C. et al. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 361. № 4. P. 1.
2. Петров О.А., Стужин П.А., Иванова Ю.Б. // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 2. С. 266.
3. Осипова Г.В., Петров О.А., Ефимова С.В. // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83. Вып. 3. С. 510.
4. Иванова Ю.Б., Дмитриева О.А., Хрушкова Ю.В. и др. // Там же. 2020. Т. 90. № 5. С. 760.
5. Stuzhin P., Khelevina O., Berezin B. // Phthalocyanines: Properties and Applications. N.Y.: VCH Publ. Inc., 1996. V. 4. P. 23.
6. Kokareva E.A., Petrov O.A., Khelevina O.G. // Macroheterocycles. 2009. V. 2. № 2. P. 157.
7. Петров О.А., Аганичева К.А., Гамов Г.А., Киселев А.Н. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 9. С. 1379.
8. Stuzhin P.A. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2003. V. 7. № 12. P. 813.
9. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 764 с.
10. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Г. Раттайчака, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. 599 с.
11. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by William M. Haynes. 2013. 2668 p.