

ПРОБЛЕМЫ, ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ
И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541. 572. 128

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕСТРУКЦИИ ПОРФИРАЗИНОВ
В ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОТОНОАКЦЕПТОРНЫХ СРЕДАХ

© 2022 г. О. А. Петров^{а,*}

^а Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: poa@isuct.ru

Поступила в редакцию 06.09.2021 г.

После доработки 23.09.2021 г.

Принята к публикации 25.09.2021 г.

Рассмотрены закономерности деструкции β -замещенных и β,β -аннелированных порфиразинов в присутствии циклических и ациклических азотсодержащих оснований в диметилсульфоксиде. Предложены и обоснованы возможные схемы механизмов. Показано влияние NH-кислотности порфиразинового макроцикла, пространственного строения азотсодержащего основания и его протонноакцепторной способности на кинетические параметры процесса. Обсуждены вопросы строения комплексов с переносом протонов в диметилсульфоксиде.

Ключевые слова: β -замещенные и β,β -аннелированные порфиразины, диметилсульфоксид, циклические и ациклические азотсодержащие основания, комплексы с переносом протонов, кинетика деструкции

DOI: 10.31857/S0044453722030207

Порфиразины (H_2PA), благодаря разнообразным возможностям модификации их структуры, являются предметом все более пристального внимания исследователей, поскольку наличие наиболее полной информации о взаимосвязи строения и свойств H_2PA в различных химических процессах создает хорошую базу для использования результатов эксперимента в практических целях. В настоящее время порфиразины нашли применение в качестве жидкокристаллических, каталитических и сенсорных материалов, фотосенсибилизаторов синглетного кислорода, гасителей флуоресценции, нелинейной оптике и др. [1, 2]. Расширить спектр полезных свойств этого класса соединений возможно не только благодаря разработке новых эффективных методов синтеза, но и при всестороннем изучении устойчивости порфиразиновых молекул в различных условиях среды.

Кислотность порфиразинов

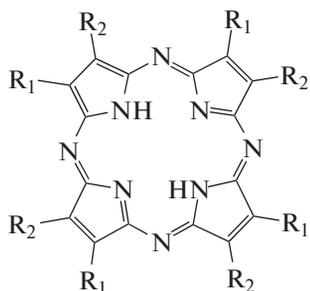
Под действием сильных оснований в среде полярных растворителей H_2PA подвергаются двухстадийной кислотной ионизации по внутрициклическим NH-связям с последовательным образованием моно- и дианионных форм [3]. При этом значения pK_{a1} и pK_{a2} , часто полученные в различных условиях среды, достаточно сильно зависят от сольватационных эффектов, что затрудняет их использование для установления

взаимосвязи между строением порфиразиновой молекулы и ее протондонорной способностью. Наиболее достоверно эту зависимость отражает сравнение кислотных свойств H_2PA в газовой фазе [4].

Порфиразин (H_2Pa) обладает выраженной NH-кислотностью по сравнению с порфином (табл. 1) благодаря электроноакцепторному влиянию мезо-атомов азота. Введение в пиррольные кольца H_2Pa атомов галогенов приводит к значительному уменьшению величины pK_{a1} для тетрабромпорфираза (H_2PaBr_4) и тетрахлорпорфираза (H_2PaCl_4). Менее сильное влияние на кислотность молекулы оказывает β -фенильное замещение и расширение сопряженной π -системы макроцикла за счет тетрабензоаннелирования. Величины pK_{a1} для октафенилпорфираза ($H_2Pa(C_6H_5)_8$) и фталоцианина (тетрабензопорфираза) (H_2Pc) уменьшаются на 2 и 1 единицу соответственно по сравнению с H_2Pa . Напротив, аннелирование электронодефицитных пиразиновых циклов способствует значительному росту протондонорной активности тетрапиразинопорфираза ($H_2Pa(Py)_4$). В ряду $H_2Pa \rightarrow H_2Pc \rightarrow H_2Pa(Py)_4$ значение pK_{a1} уменьшается на ~6 единиц. Более сильное влияние на NH-кислотность оказывают аннелированные пятичленные гетероциклы. Для тетра(1,2,5-тиадиазоло)порфираза ($H_2Pa(SN_2)_4$) и тетра(1,2,5-селенодиазоло)порфи-

разина ($H_2Pa(SeN_2)_4$) величины pK_{a1} имеют минимальные значения (табл. 1). Константы кислотной ионизации в газовой и жидкой фазах для окта(4-нитрофенил)порфиразина ($H_2Pa(C_6H_4NO_2)_8$), тетра(4-*трет*-бутил)фталоцианина ($H_2Pc(Bu^t)_4$), тетра(3-нитро-5-*трет*-бутил)фталоцианина ($H_2Pc(3-$

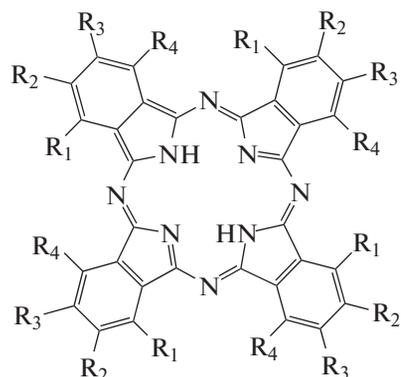
$NO_2)_4(Bu^t)_4$), тетра(4-нитро-5-*трет*-бутил)фталоцианина ($H_2Pc(4-NO_2)_4(Bu^t)_4$), тетра(5-*трет*-бутилпиразино)порфиразина ($H_2Pa(Bu^tPyz)_4$), октаэтилтетрапиразинопорфиразина ($H_2Pa(Et_2Pyz)_4$) и октафенилтетрапиразинопорфиразина ($H_2Pa(Ph_2Pyz)_4$) отсутствуют:



$R_1 = H, R_2 = Br$ (H_2PaBr_4);

$R_1 = H, R_2 = Cl$ (H_2PaCl_4);

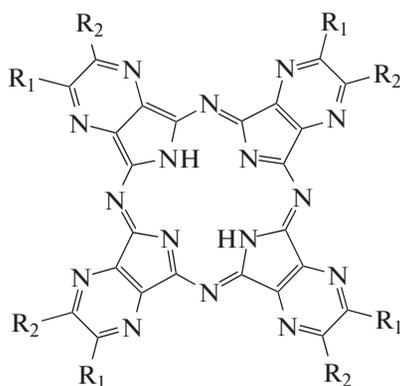
$R_1 = R_2 = C_6H_4NO_2$ ($H_2Pa(C_6H_4NO_2)_8$)



$R_1 = R_3 = R_4 = H, R_2 = Bu^t$ ($H_2Pc(Bu^t)_4$);

$R_2 = R_4 = H, R_1 = NO_2, R_3 = Bu^t$ ($H_2Pc(3-NO_2)_4(Bu^t)_4$);

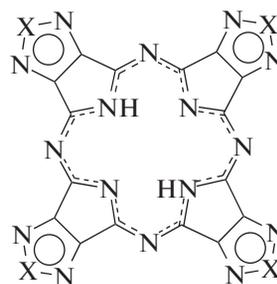
$R_1 = R_4 = H, R_2 = NO_2, R_3 = Bu^t$ ($H_2Pc(4-NO_2)_4(Bu^t)_4$)



$R_1 = H, R_2 = Bu^t$ ($H_2Pa(Bu^tPyz)_4$);

$R_1 = R_2 = Et$ ($H_2Pa(Et_2Pyz)_4$);

$R_1 = R_2 = Ph$ ($H_2Pa(Ph_2Pyz)_4$)



$X = S$ ($H_2Pa(SN_2)_4$);

$X = Se$ ($H_2Pa(SeN_2)_4$)

Однако электронодонорные и электроноакцепторные заместители, находящиеся в их фенильных, бензольных и пиразиновых фрагментах, могут оказывать более или менее сильное влияние на кислотность порфиразинового макроцикла и, как следствие, на его устойчивость в органических протонноакцепторных средах.

Спектральная картина кислотно-основного взаимодействия порфиразинов с диметилсульфоксидом. Структура комплексов с переносом протонов

В инертном малополярном бензоле электронный спектр поглощения (ЭСП) H_2PaBr_4 , H_2PaCl_4 и $H_2Pa(C_6H_4NO_2)_8$ содержит в видимой области

две расщепленные Q_x - (λ_1) и Q_y (λ_{II})-составляющие Q-полосы, что соответствует D_{2h} -симметрии π -хромофора молекулы [5, 6]. Аналогичная картина сохраняется для $H_2Pc(3-NO_2)_4(Bu^t)_4$ [7], $H_2Pc(4-NO_2)_4(Bu^t)_4$ [8], $H_2Pa(Bu^tPyz)_4$ [9], $H_2Pa(Et_2Pyz)_4$ [9], $H_2Pa(Ph_2Pyz)_4$ [10], $H_2Pa(SN_2)_4$ [11, 12] и $H_2Pa(SeN_2)_4$ [13, 14]. При замене бензола на слабоосновный диметилсульфоксид (DMSO) расщепление Q-полосы исчезает независимо от природы заместителя в макроцикле (рис. 1), а симметрия порфиразиновой молекулы в ходе кислотно-основного взаимодействия повышается от D_{2h} до D_{4h} . Исследованные порфиразины в присутствии DMSO проявляют свойства двухосновных NH-кислот и образуют устойчивые во времени комплексы с переносом протонов — $H_2PA \cdot 2DMSO$. Исключение составляет тетра(4-*трет*-бутил)фталоцианин, ЭСП которого не претерпевает изменений при замене бензола на диметилсульфоксид [15].

В комплексах $H_2PA \cdot 2DMSO$ протоны NH-групп, связанные с атомом кислорода молекул диметилсульфоксида и внутрициклическими атомами азота через водородные связи, располагаются над и под плоскостью макроцикла (рис. 2). Из-за пространственного экранирования молекулами DMSO четырех внутрициклических атомов азота они труднее вступают в реакции образования комплексов с солями металлов в отличие от молекулярных форм порфиразинов [16, 17]. В комплексах $H_2PA \cdot 2DMSO$ перенос протонов от кислоты к основанию, приводящий к образованию разделенных растворителем ионных пар с последующей их диссоциацией, представляется маловероятным [18, 19]. Кислотно-основное взаимодействие ограничивается либо стадией образования H-комплекса — $(PA) \cdots (DMSOH)_2$, либо ионного комплекса, представляющего собой H-связанную ионную пару — $(PA)^{2-} \cdots (DMSOH)_2^+$ [5]. По мере увеличения протонодонорной способности порфиразина следует ожидать смещение кислотно-основного равновесия в сторону образования более полярной структуры:



Спектральная картина деструкции порфиразинов в системе азотсодержащее основание-диметилсульфоксид

Введение в диметилсульфоксид достаточно слабых оснований (пиридина (Py), 2-метилпиридина (MePy)) не влияет на характер электронного спектра поглощения комплексов $H_2PA \cdot 2DMSO$.

В интервале концентраций $C_{Py}^0 = C_{MePy}^0 = 0.31 - 9.93$ моль/л он содержит нерасщепленную Q-полосу (рис. 1), интенсивность которой не претер-

Таблица 1. Константы кислотной ионизации порфина и порфиразинов по первой ступени (pK_{a1}) в газовой фазе [4]

Макроцикл	pK_{a1}
H_2P	22.35
H_2Pa	12.36
H_2PaCl_4	9.09
H_2PaBr_4	8.45
$H_2Pa(C_6H_5)_8$	10.36
H_2Pc	11.23
$H_2Pa(Pyz)_4$	5.82
$H_2Pa(SN_2)_4$	1.92
$H_2Pa(SeN_2)_4$	1.60

певает изменений в течение длительного промежутка времени при 323 К [6, 7, 9–14]. Качественно другая картина наблюдается при введении в DMSO добавок более сильных оснований — морфолина (Mor), пиперидина (Pip), *n*-бутиламина ($BuNH_2$), *трет*-бутиламина и диэтиламина (Et_2NH). В ЭСП $H_2PA \cdot 2DMSO$ с течением времени регистрируется уменьшение интенсивности Q-полосы (рис. 3–5) и полосы Core, характеризующей наличие пиррольных фрагментов в макроцикле. Одновременно с этим наблюдается обесцвечивание раствора. Среди всех изученных $H_2PA \cdot 2DMSO$ только комплекс, образованный с участием тетра(4-нитро-5-*трет*-бутил)фталоцианина, не подвергается деструкции. На это указывает характер ЭСП $H_2Pc(4-NO_2)_4(Bu^t)_4 \cdot 2DMSO$,

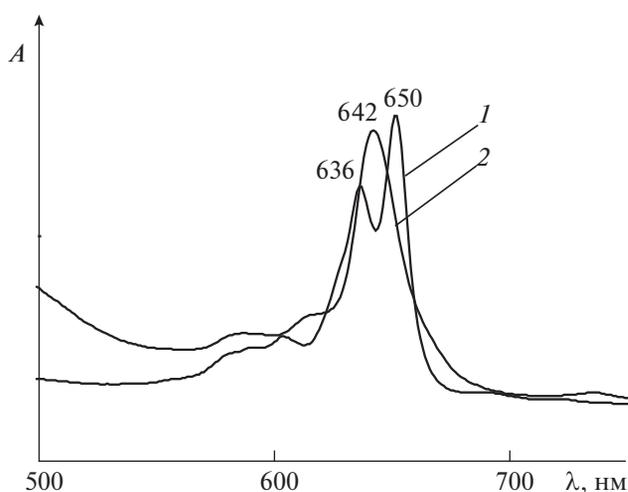


Рис. 1. Электронные спектры поглощения $H_2Pa(SN_2)_4$ в бензоле (1) и диметилсульфоксиде (2) при 298 К [11].

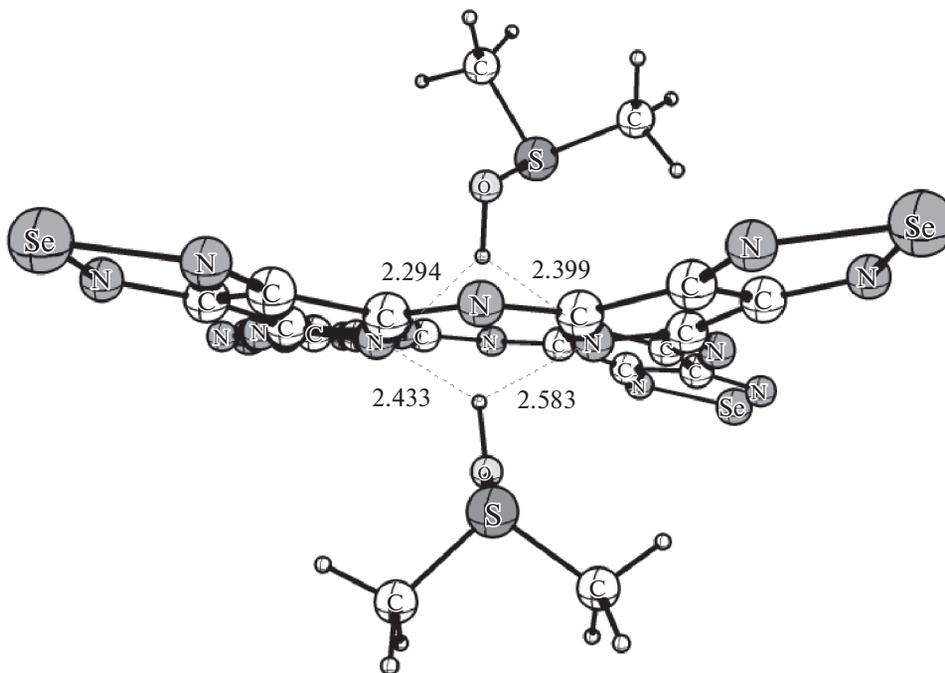


Рис. 2. Геометрическое строение комплекса $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$ [14].

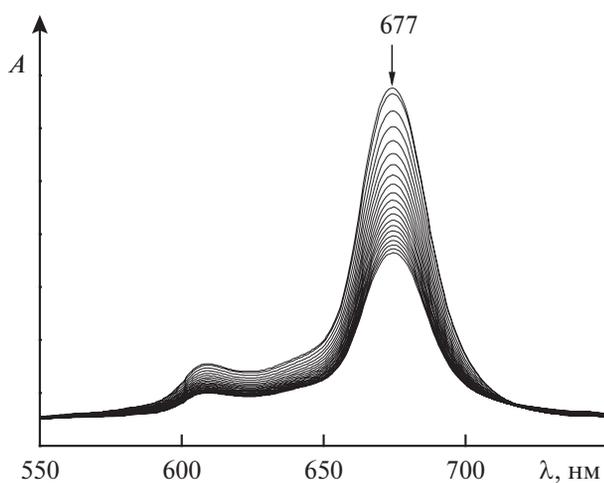


Рис. 3. Изменение электронного спектра поглощения $\text{H}_2\text{Pc}(3\text{-NO}_2)_4(\text{But})_4 \cdot 2\text{DMSO}$ в системе *n*-бутиламин–DMSO в течение 45 мин при $\text{CoBuNH}_2 = 5.05$ моль/л, $T = 338$ К [7].

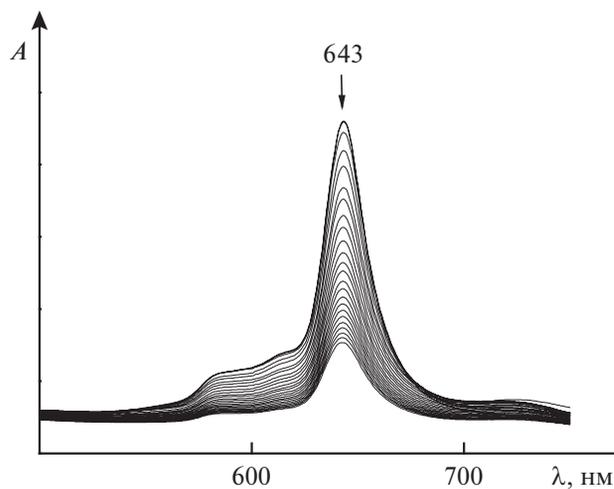


Рис. 4. Изменение электронного спектра поглощения $\text{H}_2\text{Pa}(\text{ButPyrz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$ в системе пиперидин–DMSO в течение 50 мин при $\text{CoPip} = 9.96$ моль/л, $T = 323$ К [9].

который остается без изменений в течение ~ 37 ч при 323 К в DMSO с добавками 9.60 моль/л пиперидина [8], обладающего достаточно высокой протонодонорной способностью. Напротив, комплексы $\text{H}_2\text{PaBr}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ и $\text{H}_2\text{PaCl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ в системе DMSO–пиперидин разрушаются предельно быстро, со скоростями, не позволяющими измерить их обычными кинетическими методами [6].

Кинетические особенности деструкции порфиразинов в системе азотсодержащее основание–диметилсульфоксид

В зависимости от природы азотсодержащего основания и особенностей геометрического строения $\text{H}_2\text{PA} \cdot 2\text{DMSO}$ деструкция комплексов с переносом протонов может осуществляться по различным альтернативным механизмам.

В системе *n*-бутиламин (диэтиламин)-DMSO процесс деструкции $\text{H}_2\text{PaBr}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ [6] описывается суммарным кинетическим уравнением третьего порядка

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

$$k = k_{\text{H}}/C_{\text{B}}^2 \quad (3)$$

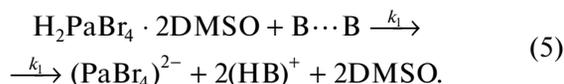
где k_{H} – наблюдаемая константа скорости деструкции, полученная методом электронной абсорбционной спектроскопии в интервале $T = 298\text{--}318\text{ K}$, k – истинная константа скорости, $\text{B} = \text{BuNH}_2$ (Et_2NH).

Лимитирующей стадией в этом случае является не тримолекулярный процесс, а бимолекулярное взаимодействие между комплексом с переносом протонов и Н-связанными димерными молекулами *n*-бутиламина (диэтиламина), которые образуются за счет NH-связей одной и неподеленной электронной пары атома азота другой молекулы [20]:



Здесь K_p – равновесная константа скорости димеризации.

Благодаря более выраженной протонноакцепторной способности азотсодержащие основания вступают в конкурентную реакцию за протон и вытесняют молекулы DMSO:



При этом сильноосновная среда способствует смещению кислотно-основного равновесия (1) в сторону образования более полярной структуры, а достаточно высокая диэлектрическая проницаемость среды благоприятствует диссоциации комплекса с переносом протонов с образованием дианионной формы $(\text{PaBr}_4)^{2-}$. Она относится к группе симметрии D_{4h} [21], и поэтому не отличается от электронного спектра поглощения $\text{H}_2\text{PaBr}_4 \cdot 2\text{DMSO}$. Из-за отсутствия компенсации избыточного отрицательного заряда в макроцикле дианионная форма тетрабромпорфираина подвергается самопроизвольному распаду с образованием низкомолекулярных продуктов реакции.

Если принять во внимание, что значения K_p для первичных и вторичных ациклических аминов в DMSO отсутствуют, то нельзя полностью исключить возможность протекания деструкции в две стадии с $k_1 \approx k_2$:

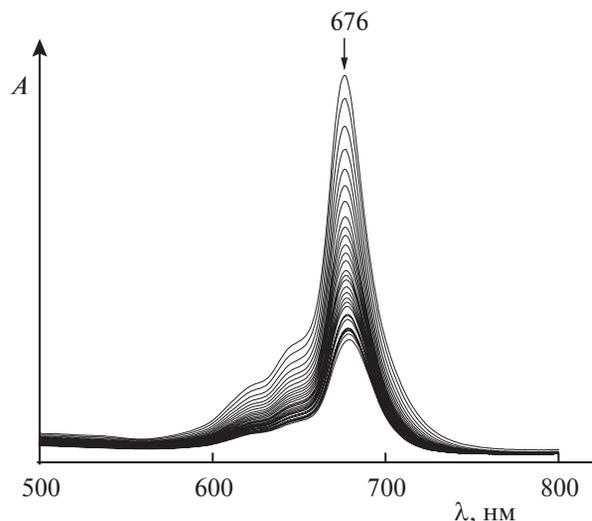
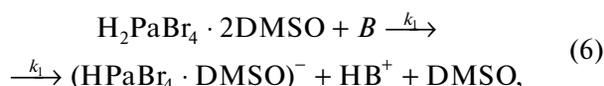
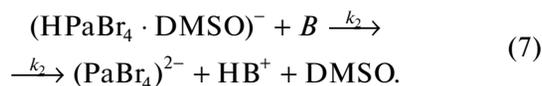


Рис. 5. Изменение электронного спектра поглощения $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$ в системе пиперидин–DMSO в течение 40 мин при $C_{\text{Pip}} = 2.02$ моль/л, $T = 298\text{ K}$ [13].



Представляется вполне вероятным, что этот процесс является наиболее предпочтительным для диэтиламина, который менее склонен к образованию димерных молекул в отличие от *n*-бутиламина вследствие более сильного пространственного экранирования атома азота алкильными группами. Аналогичные схемы распада реализуются для $\text{H}_2\text{PaCl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$ в системе BuNH_2 (Et_2NH) – DMSO [6].

Напротив, деструкция $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 \cdot 2\text{DMSO}$ [6] под влиянием BuNH_2 (Et_2NH) в DMSO описывается уравнением

$$\begin{aligned} -dC_{\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 \cdot 2\text{DMSO}}/d\tau = \\ = kC_{\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 \cdot 2\text{DMSO}}C_{\text{B}}. \end{aligned} \quad (8)$$

Лимитирующая стадия процесса имеет бимолекулярный характер, а распад комплекса с последующим разрушением макроцикла происходит двухстадийно

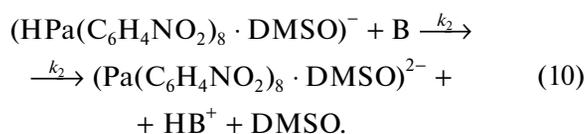
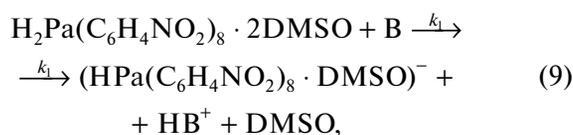


Таблица 2. Кинетические параметры деструкции комплексов с переносом протонов галогензамещенных порфиразинов в системе азотсодержащее основание–DMSO [6]

Основание (В)	$k_H^{298} \times 10^4$, с ⁻¹	$k^{298} \times 10^3$, л ² /(моль ² с)	E_a , кДж/моль
H ₂ PaBr ₄ · 2DMSO			
<i>n</i> -Бутиламин	19.30	7.20	10
Диэтиламин	3.00	1.04	28
H ₂ PaCl ₄ · 2DMSO			
<i>n</i> -Бутиламин	30.25	10.54	10
Диэтиламин	3.20	1.15	27

При этом изменение ЭСП H₂Pa(C₆H₄NO₂)₈ · 2DMSO в присутствии значительного избытка основания происходит без спектральной регистрации промежуточного комплекса – (HPa(C₆H₄NO₂)₈ · DMSO)⁻. Этот факт дает основание полагать, что $k_1 < k_2$. Аналогичный двухстадийный процесс деструкции наблюдается для H₂Pc(3-NO₂)₄(Bu^t)₄ · 2DMSO [7], H₂Pa(Bu^tPyz)₄ · 2DMSO [9], H₂Pa(Et₂Pyz)₄ · 2DMSO [9], H₂Pa(Ph₂Pyz)₄ · 2DMSO [10], H₂Pa(SN₂)₄ · 2DMSO [11, 12] и H₂Pa(SeN₂)₄ · 2DMSO [13, 14] под влиянием не только ациклических, но и циклических азотсодержащих оснований в диметилсульфоксиде.

Делокализованная π-связь по внутреннему 16-членному контуру (C₈N₈) и увеличение числа π-электронов в ароматической системе за счет мезо-атомов азота, а также ее расширение в результате аннелирования четырех бензольных (пиразино-вых, тиадiazольных, селенодiazольных) колец способствует экранированию атомами и π-электронами протонов NH-групп в комплексах H₂PA · 2DMSO. Наряду с этим, алкильные (фенильные, нитрофенильные) заместители создают дополнительные пространственные затруднения для благоприятного контакта молекул-партнеров. В результате этого процесс деструкции H₂PA · 2DMSO характеризуется низкими значениями констант скорости и достаточно высокими значениями энергии активации (табл. 2, 3).

Как уже упоминалось ранее, среди всех изученных порфиразинов образование комплекса H₂Pc(Bu^t)₄ · 2DMSO в диметилсульфоксиде не наблюдается. Введение нитрогрупп в бензольные кольца тетра(4-*трет*-бутил)фталоцианина повышает протондонорную способность макроцикла [22] и благоприятствует образованию комплексов с переносом протонов. Однако, несмотря на структурную близость, комплекс H₂Pc(4-NO₂)₄(Bu^t)₄ · 2DMSO не подвергается деструкции

в сильноосновной полярной среде – BuNH₂(Et₂NH)-DMSO в отличие от H₂Pc(3-NO₂)₄(Bu^t)₄ · 2DMSO [8]. Электроноакцепторные нитрогруппы, находящиеся в четвертом положении бензольного кольца, оказывают менее сильное влияние на кислотные свойства H₂Pc(4-NO₂)₄(Bu^t)₄ [22], в результате чего при его взаимодействии с диметилсульфоксидом равновесие (1) ограничивается стадией образования малополярного H-комплекса, который не вступает в конкурентную реакцию за протон.

Комплексы с переносом протонов тетрапиразинопорфиразинов в отличие от комплексов фталоцианинов гораздо легче подвергаются распаду с течением времени. Так, при переходе от H₂Pc(3-NO₂)₄(Bu^t)₄ · 2DMSO к H₂Pa(Bu^tPyz)₄ · 2DMSO скорость деструкции в присутствии *n*-бутиламина и пиперидина, судя по величинам k^{298} , возрастает в ~450 и 160 раз соответственно (табл. 3). При этом дестабилизация комплекса H₂Pa(Bu^tPyz)₄ · 2DMSO наблюдается и в менее сильной протон-акцепторной среде (морфолин-DMSO). Замена *трет*-бутильных групп в пиразиновых фрагментах макроцикла на этильные не оказывает существенного влияния на значения k^{298} и E_a . Напротив, при переходе от близких по устойчивости H₂Pa(Bu^tPyz)₄ · 2DMSO и H₂Pa(Et₂Pyz)₄ · 2DMSO к H₂Pa(Ph₂Pyz)₄ · 2DMSO скорость деструкции в системе Mor (BuNH₂, Et₂NH)-DMSO возрастает на фоне уменьшения энергии активации процесса (табл. 3). Фенильные заместители в H₂Pa(Ph₂Pyz)₄ · 2DMSO оказывают менее сильное дестабилизирующее влияние на комплекс, чем *n*-нитрофенильные заместители в H₂Pa(C₆H₄NO₂)₈ · 2DMSO. Так, под влиянием *n*-бутиламина значение константы скорости деструкции для H₂Pa(C₆H₄NO₂)₈ · 2DMSO в диметилсульфоксиде возрастает в ~8 раз. В системе BuNH₂-DMSO распад комплексов H₂Pa(C₆H₄NO₂)₈ · 2DMSO и H₂Pa(SN₂)₄ · 2DMSO характеризуется близкими значениями k^{298} , в то время как в системе Et₂NH-DMSO комплекс, образованный с участием тетра(1,2,5-тиадiazоло)порфиразина, не подвергается распаду (табл. 3). Минимальной кинетической устойчивостью в системе азотсодержащее основание–DMSO обладает комплекс H₂Pa(SeN₂)₄ · 2DMSO. При переходе от H₂Pa(SN₂)₄ · 2DMSO к структурно близкому H₂Pa(SeN₂)₄ · 2DMSO скорость деструкции в присутствии BuNH₂, Bu^tNH₂, Mor и Pip возрастает в ~2–3 раза, а E_a процесса уменьшается (табл. 3).

Потеря кинетической устойчивости комплексов с переносом протонов в ряду H₂Pc(Bu^t)₄ · 2DMSO → H₂Pc(4-NO₂)₄(Bu^t)₄ · 2DMSO → H₂Pc(3-NO₂)₄(Bu^t)₄ · 2DMSO → H₂Pa(Bu^tPyz)₄ ·

$\cdot 2\text{DMSO} \approx \text{H}_2\text{Pa}(\text{Et}_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO} \rightarrow \text{H}_2\text{Pa}(\text{Ph}_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO} \rightarrow \text{H}_2\text{Pa}(\text{SN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO} \rightarrow \text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 \cdot 2\text{DMSO} \rightarrow \text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$ связана с увеличением NH-кислотности макроцикла и смещением равновесия (1) в сторону образования более полярного ионного комплекса, который в результате протекания конкурентной реакции за протон (9), (10) переходит в лабильный порфиразиновый дианион, подвергающийся дальнейшей деструкции.

Тетрагалогензамещенные порфиразины обладают близкой протондонорной способностью (табл. 1), поскольку влияние атомов галогена на кислотные NH-центры передается с полуизолированных $C_\beta = C_\beta$ -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 мезомерного ($+M$) эффекта, возрастая в том же порядке, напротив способствует уменьшению подвижности протонов NH-групп. В результате электронные эффекты атомов галогенов нивелируют кислотность H_2PaBr_4 и H_2PaCl_4 , а их комплексы с диметилсульфоксидом подвергаются распаду в системе $\text{BuNH}_2(\text{Et}_2\text{NH})\text{-DMSO}$ с близкими значениями k^{298} и E_a процесса (табл. 2).

Достаточно сильное влияние на кинетические параметры деструкции оказывает пространственное строение азотсодержащего основания и его протоноакцепторная способность. Среди циклических оснований максимальная скорость распада $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$ наблюдается в присутствии пиперидина ($pK_a^{298} = 11.23$ [23]), который является сильным акцептором протона и имеет стерически доступный атом азота в составе молекулы [24]. Введение в пиперидиновый цикл гетероатома кислорода не влияет на пространственное строение амина [25], однако приводит к понижению pK_a^{298} на ~ 2.5 единицы. В результате этого при переходе от пиперидина к морфолину ($pK_a^{298} = 8.50$ [23]) значение k^{298} уменьшается в ~ 5 раз на фоне незначительного изменения E_a процесса (табл. 3). Уменьшение pK_a^{298} оснований на ~ 6 единиц в ряду $\text{Pip} \rightarrow \text{Mor} \rightarrow \text{Py}$ приводит к дальнейшему росту стабильности комплекса $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$. В системе $\text{Py}\text{-DMSO}$ он не подвергается деструкции, поскольку пониженная протоноакцепторная способность пиридина ($pK_a^{298} = 5.23$ [23]) не позволяет ему конкурировать с молекулой DMSO за протон. Аналогичное изменение устойчивости наблюдается для комплексов $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$, $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Ph}_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$, $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Et}_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$, $\text{H}_2\text{Pa}(\text{Bu}^t\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$ и $\text{H}_2\text{Pc}(3\text{-NO}_2)_4(\text{Bu}^t)_4 \cdot 2\text{DMSO}$ (табл. 3).

Таблица 3. Кинетические параметры деструкции комплексов с переносом протонов β -замещенных и β, β -аннелированных порфиразинов в системе азотсодержащее основание-DMSO [6, 7, 9–14]

Основание (В)	$k_{\text{H}}^{298} \times 10^4$, C^{-1}	$k^{298} \times 10^5$, л/(мольс)	E_a , кДж/моль
$\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 \cdot 2\text{DMSO}$			
<i>n</i> -Бутиламин	10.20	210	29
Диэтиламин	0.38	7	51
$\text{H}_2\text{Pc}(3\text{-NO}_2)_4(\text{Bu}^t)_4 \cdot 2\text{DMSO}$			
Морфолин	устойчив		
Пиперидин	0.04	0.04	67
<i>n</i> -Бутиламин	0.02	0.02	57
Диэтиламин	устойчив		
$\text{H}_2\text{Pa}(\text{Bu}^t\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$			
Морфолин	3.00	3.00	94
Пиперидин	4.00	6.50	76
<i>n</i> -Бутиламин	6.30	9.00	64
Диэтиламин	устойчив		
$\text{H}_2\text{Pa}(\text{Et}_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$			
Морфолин	4.50	4.00	85
Пиперидин	6.00	10.00	62
<i>n</i> -Бутиламин	4.50	8.00	68
Диэтиламин	устойчив		
$\text{H}_2\text{Pa}(\text{Ph}_2\text{Pyz})_4 \cdot 2\text{DMSO}$			
Морфолин	2.58	7.50	47
Пиперидин	3.14	23.20	44
<i>n</i> -Бутиламин	1.70	24.80	28
Диэтиламин	устойчив		
$\text{H}_2\text{Pa}(\text{SN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$			
Морфолин	0.83	59.60	61
Пиперидин	35.10	161	48
<i>n</i> -Бутиламин	2.90	242	53
<i>трет</i> -Бутиламин	0.48	2.00	55
Диэтиламин	устойчив		
Триэтиламин	устойчив		
$\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$			
Морфолин	1.43	102	27
Пиперидин	6.20	520	37
<i>n</i> -Бутиламин	2.75	550	39
<i>трет</i> -Бутиламин	2.83	6.20	28
Диэтиламин	0.50	4.00	32
Триэтиламин	устойчив		

Объемные алкильные заместители, связанные с атомом азота в основании, также противодействуют процессу деструкции комплексов с переносом протонов, поскольку затрудняет благоприятный контакт взаимодействующих молекул в ходе протекания конкурентной реакции за протон (9), (10). Так, замена *n*-бутиламина ($pK_a^{298} = 10.60$ [23]) на близкий по основности *трет*-бутиламин ($pK_a^{298} = 10.68$ [23]) приводит к уменьшению значений k^{298} более, чем в 80 и 120 раз для $H_2Pa(SeN_2)_4 \cdot 2DMSO$ и $H_2Pa(SN_2)_4 \cdot 2DMSO$ соответственно (табл. 3). Наряду с разветвлением углеводородной цепи, дестабилизации комплексов с переносом протонов противодействует увеличение числа алкильных заместителей в амине. Так, для $H_2Pa(SeN_2)_4 \cdot 2DMSO$ и $H_2Pa(C_6H_4NO_2)_8 \cdot 2DMSO$ скорость деструкции под влиянием диэтиламина ($pK_a^{298} = 10.84$ [23]), судя по значениям k^{298} (табл. 3), уменьшается в ~ 130 и 30 раз соответственно по сравнению с *n*-бутиламином. Напротив, комплексы образованные с участием тетра(1,2,5-тиадиазоло)порфиразина, тетра(3-нитро-5-*трет*-бутил)фталочианина и замещенных тетрапиразинопорфиразина, в системе $Et_2NH-DMSO$ не разрушаются с течением времени. Аналогичной устойчивостью обладают комплексы $H_2Pa(SN_2)_4$ и $H_2Pa(SeN_2)_4$ с диметилсульфоксидом в присутствии триэтиламина ($pK_a^{298} = 10.75$ [23]) (табл. 3).

Работа выполнена при поддержке гранта ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (13-ISUCT-21).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novakova V., Donzello M.P., Ercolani C. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 361. № 4. P. 1.
2. Сесслер Дж.Л., Гейл Ф.А., Вон-Сеоб Хо. Химия анионных рецепторов. М.: Красанд, 2011. 456 с.
3. Stuzhin P.A. // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 1999. V. 3. № 6–7. P. 500.
4. Stuzhin P.A. // *Ibid.* 2003. V. 7. № 12. P. 813.
5. Петров О.А. // *Журн. физ. химии.* 2021. Т. 95. № 4. С. 549.
6. Petrov O.A. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2000. V. 74. Suppl. 3. P. S454.
7. Петров О.А., Осипова Г.В., Кузмина Е.Л. // *Журн. общ. химии.* 2011. Т. 81. Вып. 6. С. 1018.
8. Петров О.А., Осипова Г.В., Майзлиш В.Е., Родионов А.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 6. С. 54.
9. Осипова Г.В., Петров О.А., Ефимова С.В. // *Журн. общ. химии.* 2013. Т. 83. Вып. 3. С. 510.
10. Петров О.А., Стужин П.А., Иванова Ю.Б. // *Журн. физ. химии.* 2008. Т. 82. № 2. С. 266.
11. Петров О.А., Киселев А.Н., Сырбу С.А. // *Журн. общ. химии.* 2014. Т. 84. Вып. 9. С. 1492.
12. Петров О.А., Киселев А.Н., Сырбу С.А. // *Росс. хим. журнал.* 2016. Т. 60. № 2. С. 89.
13. Петров О.А., Киселев А.Н., Телецкий З.А., Беляева А.О. // *Журн. общ. химии.* 2019. Т. 89. № 3. С. 400.
14. Петров О.А., Аганичева К.А., Гамов Г.А., Киселев А.Н. // *Журн. физ. химии.* 2020. Т. 94. № 9. С. 1379.
15. Кузмина Е.Л., Петров О.А. // *Журн. общ. химии.* 2012. Т. 82. Вып. 5. С. 850.
16. Петров О.А., Хелевина О.Г., Чиждова Н.В. // *Координац. химия.* 1997. Т. 23. № 2. С. 143.
17. Kokareva E.A., Petrov O.A., Khelevina O.G. // *Macroheterocycles.* 2009. V. 2. № 2. P. 157.
18. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Г. Райтчака, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. 599 с.
19. Zundell G. Hydrogen Bonds with large Proton Polarizability and Transfer Processes in Electrochemistry and Biology / Ed. by I. Prigogin, S.F. Rise. N.Y.: Wiley and Sons. Inc. 2000. 217 p.
20. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 764 с.
21. Stuzhin P., Khelevina O., Berezin B. // *Phthalocyanines: Properties and Applications.* N.Y.: VCH Publ. Inc., 1996. V. 4. P. 23.
22. Петров О.А., Кузмина Е.Л., Майзлиш В.Е., Родионов А.В. // *Журн. физ. химии.* 2014. Т. 88. № 1. С. 11.
23. The Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by W.M. Haynes. Boca Raton, London, N.Y.: Taylor and Francis, 2013. 2668 p.
24. Anet F.A.L., Yavari I. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 2794.
25. Blackburne I.D., Katritzky A.R., Takeuchi Y. // *Accounts. Chem. Res.* 1975. V. 8. № 9. P. 300.