ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 7, с. 938–943

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.572.128

ОСОБЕННОСТИ ДЕСТРУКЦИИ ОКТА(4-*трет*-БУТИЛФЕНИЛ)ТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНА ПОД ВЛИЯНИЕМ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

© 2023 г. О. А. Петров[a],*, М. С. Макаров[a]

[a] *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

**e-mail: poa@isuct.ru*

Поступила в редакцию 08.11.2022 г.
После доработки 20.01.2023 г.
Принята к публикации 23.01.2023 г.

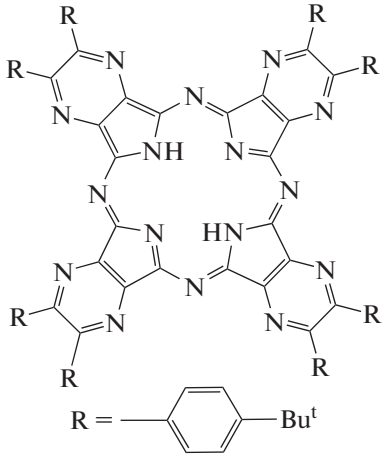
Исследовано состояние окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина в диметилсульфоксиде. Обнаружено, что кислотно-основное взаимодействие молекул-партнеров приводит к образованию устойчивого во времени комплекса с переносом протонов. Показано, что введение добавок морфолина, пиперидина, *н*-бутиламина и диэтиламина в диметилсульфоксид приводит к деструкции этого комплекса в отличие от добавок пиридина, 2-метилпиридина, *трет*-бутиламина и три-*н*-бутиламина. Рассмотрено влияние протоноакцепторной способности и пространственного строения основания на процесс распада тетрапиразинопорфиразинового макроцикла.

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

DOI: 10.31857/S004445372307021X, **EDN:** SMADUJ

Порфиразины с аннелированными пиразиновыми кольцами ($H_2PA(Pyz)_4$) – предмет все более пристального внимания исследователей в связи с возрастающими перспективами их использования в качестве жидкокристаллических и каталитических материалов, компонентов цветных и оптических фильтров, оптических материалов для записи информации и др. [1]. Более или менее жесткие ограничения на практическое применение $H_2PA(Pyz)_4$ оказывает их устойчивость в различных условиях среды. Расширить спектр полезных свойств этого класса соединений возможно благодаря выявлению факторов, влияющих на стабильность $H_2PA(Pyz)_4$ в органических протоноакцепторных средах. К настоящему времени установлены закономерности распада для некоторых β-замещенных порфиразинов и фталоцианинов (тетрабензопорфиразинов). Количественные данные о деструкции для тетрапиразинопорфиразинов весьма немногочисленны [2]. При этом вопрос о влиянии основности и полярности среды, а также молекулярной структуры $H_2PA(Pyz)_4$ и основания на процесс распада ароматического макрогетероцикла далек от полной ясности.

В связи с этим в данной работе исследовано состояние окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина ($H_2Pa(Pyz)_4R_8$) в диметилсульфоксиде, а также системе диметилсульфоксид (DMSO) – пиридин (Py), 2-метилпиридин (MePy), морфолин (Morph), пиперидин (Pip), *н*-бутиламин, *трет*-бутиламин, диэтиламин и три-*н*-бутиламин (Bu_3N)



($H_2Pa(Pyz)_4R_8$).

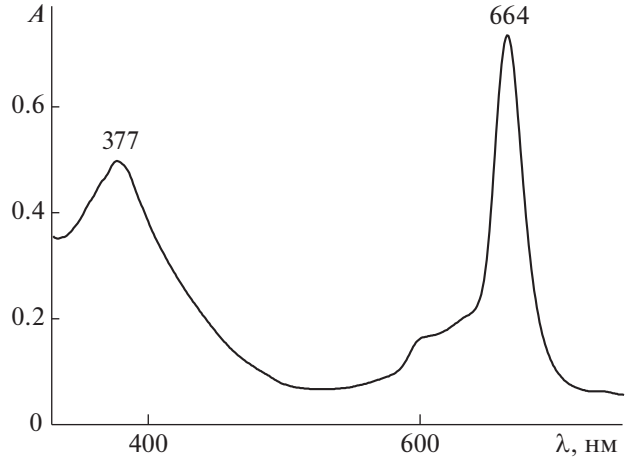


Рис. 1. Электронный спектр поглощения $H_2Pa(Pyz)_4R_8$ в диметилсульфоксиде при 298 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окта (4-*трет*-бутил)тетрапиразинопорфиразин синтезировали по методике [3]. Диметилсульфоксид и азотсодержащие основания (ACROS) использовали без дополнительной очистки. Для проведения кинетических исследований в термостатируемую кювету спектрофотометра "SHIMADZU-UV-1800" помещали свежеприготовленный раствор $H_2Pa(Pyz)_4R_8$ в DMSO с постоянной концентрацией и добавляли переменные количества азотсодержащих оснований. Скорость деструкции комплекса с переносом протонов $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$ определяли по уменьшению оптической плотности раствора на длине волны $\lambda = 664$ нм. Текущую концентрацию комплекса $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$ определяли по формуле:

$$C = C^0(A_0 - A_\infty)/(A_\tau - A_\infty), \qquad (1)$$

где A_0, A_τ и A_∞ – оптические плотности растворов в начальный момент времени, в момент времени τ и после завершения реакции (τ_∞); C^0 и C – начальная и текущая концентрации комплекса $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$. Все изменения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому наблюдаемую константу скорости деструкции $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$ рассчитывали по формуле:

$$k_н = (1/\tau)\lg(C^0/C). \qquad (2)$$

Точность кинетических параметров ($k_н$ и E_a) оценивали с помощью обычных методов статистики при доверительном интервале 95% по методу Стьюдента.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предварительно установлено, что в инертном малополярном бензоле электронный спектр поглощения (ЭСП) $H_2Pa(Pyz)_4R_8$ содержит в видимой области две расщепленные Q_x- и Q_y-составляющие Q-полосы с $\lambda_I = 674$ и $\lambda_{II} = 646$ нм соответственно [2], что указывает на D_{2h}-симметрию π-хромофора молекулы. При замене бензола на слабоосновный диметилсульфоксид в ЭСП $H_2Pa(Pyz)_4R_8$ регистрируется нерасщепленная Q-полоса с $\lambda = 664$ нм, характерная для D_{4h}-симметрии тетрапиразинопорфиразинового макроцикла и, не претерпевающая изменений, B-полоса с $\lambda = 377$ нм (рис. 1). Повышение симметрии молекулы от D_{2h} до D_{4h} свидетельствует о том, что $H_2Pa(Pyz)_4R_8$ в присутствии диметилсульфоксида проявляет свойства двухосновной NH-кислоты и образует устойчивый во времени комплекс с переносом протонов – $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$. На это указывает характер его ЭСП, который остается без изменений в течение ~90 ч при 323 K в DMSO.

В комплексе $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$ протоны NH-групп, связанные с атомом кислорода молекул диметилсульфоксида и внутрициклическими атомами азота макроцикла через водородные связи, располагаются над и под плоскостью макроцикла, что обеспечивает благоприятное пространственное расположение молекул DMSO [4]. При этом восемь фенильных колец с *трет*-бутильными группами, судя по данным [5], не лежат в плоскости тетрапиразинопорфиразинового макроцикла и не участвуют с ним в π,π-сопряжении. Из-за пространственного экранирования молекулами DMSO четырех внутрициклических атомов азота подобные комплексы с переносом протонов труднее вступают в реакции образования комплексов с солями металлов в отличие от молекулярных форм порфиразинов [4]. В комплексе $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$ перенос протонов от кислоты к основанию, приводящий к образованию разделенных растворителем ионных пар с последующей их диссоциацией, представляется маловероятным [6, 7]. Кислотно-основное равновесие ограничивается либо стадией образования H-комплекса – $(Pa(Pyz)_4R_8)\cdots(DMSOH)_2$, либо ионного комплекса, представляющего собой H-связанную ионную пару – $(Pa(Pyz)_4R_8)^{2-}\cdots(DMSOH)_2^+$ [2, 4]. Учитывая выраженную протонодонорную NH-активность $H_2Pa(Pyz)_4R_8$ по сравнению с β-замещенными порфиразинами и фталоцианинами [8] следует ожидать смещение кислотно-основного равновесия (I) в сторону образования более полярной структуры:

$$(Pa(Pyz)_4R_8)\cdots(DMSOH)_2 \leftrightarrow \leftrightarrow (Pa(Pyz)_4R_8)^{2-}\cdots(DMSOH)_2^+. \qquad (I)$$

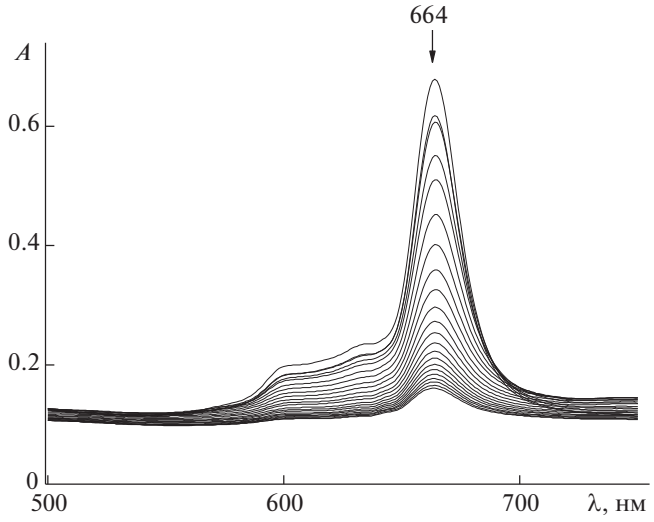


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$ в системе морфолин-DMSO в течение 10 мин при $C^0_{Morph} = 8.61$ моль/л, $T = 323$ K.

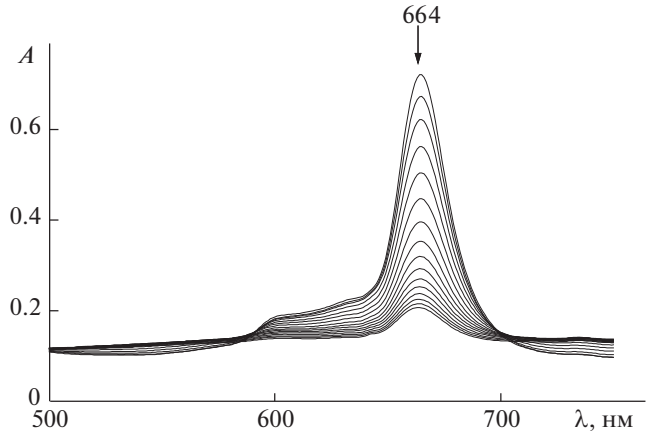


Рис. 3. Изменение электронного спектра поглощения $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$ в системе *н*-бутиламин-DMSO в течение 15 мин при $C^0_{BuNH_2} = 0.51$ моль/л, $T = 323$ K [3].

Дальнейшие исследования показали, что если в диметилсульфоксид вводить достаточно слабое основание (пиридин, 2-метилпиридин), то комплекс $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$ сохраняет ЭСП с $\lambda = 664$ нм в течение ~300 мин при $T = 323$ K в интервале концентраций $C^0_{Py} = C^0_{MePy} = 0.31$–9.93 моль/л. При введении в диметилсульфоксид добавок более сильных оснований (морфолина, пиперидина) в ЭСП $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$ с течением времени регистрируется уменьшение интенсивности нерасщепленной Q-полосы независимо от природы основания (рис. 2). Одновременно с этим исчезает B-полоса (рис. 1), характеризующая наличие пиррольных фрагментов в макроцикле, и наблюдается обесцвечивание раствора. Аналогичное изменение ЭСП $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$ происходит в присутствии *н*-бутиламина и диэтиламина (рис. 3).

В интервале $C^0_{Morph} = 0.71$–8.61 и $C^0_{Pip} = 0.12$–2.02 моль/л в DMSO-реакция деструкции:

$$H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO + 2B \rightarrow \rightarrow [Pa(Pyz)_4R_8]^{2-} + 2HB^+ + 2DMSO, \quad (II)$$

описывается суммарным уравнением второго порядка – первого по комплексу с переносом протонов (рис. 4) и первого по основанию (в пределах экспериментальной ошибки опыта) (рис. 5):

$$-dC_1/d\tau = kC_1C_B, \quad (3)$$

$$k = k_н/C_B, \quad (4)$$

где $k_н$ и k – наблюдаемая константа скорости деструкции и константа скорости деструкции второго порядка соответственно; B – Morph, Pip; C_1 – концентрация $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$. При замене циклических оснований (морфолина, пиперидина) на ациклические (*н*-бутиламин, диэтиламин) кинетическое уравнение (4) не претерпевает изменений.

Распад комплекса с переносом протонов с последующим разрушением макроцикла является следствием протекания конкурентной реакции за протон:

$$H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO + B \xrightarrow{k_1} \xrightarrow{k_1} [HPa(Pyz)_4R_8{\cdot}DMSO]^- + HB^+ + DMSO, \quad (III)$$

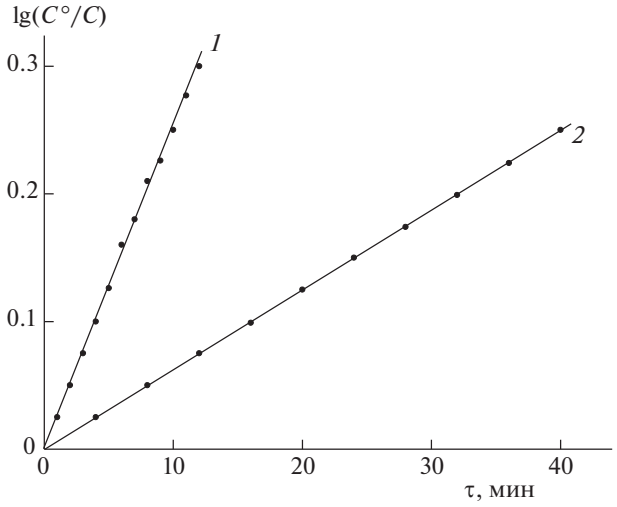


Рис. 4. Зависимости $\lg(C^0/C)$ от времени деструкции комплекса $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$ в присутствии Morph (*1*), Pip (*2*) в DMSO при 303 K и $C_{Morph} = 5.74$ и $C_{Pip} = 0.50$ моль/л.

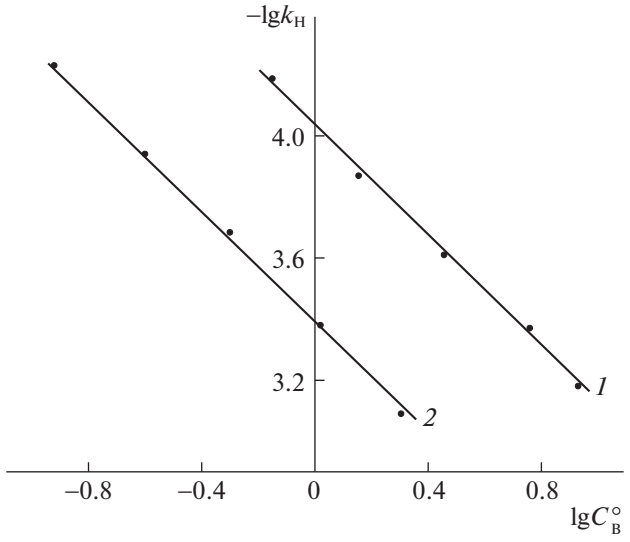


Рис. 5. Зависимости $\lg k_н$ от $\lg C_В$ деструкции комплекса $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$ в присутствии Morph (*1*), Pip (*2*) в DMSO при 303 (*1*) и 313 K (*2*).

$$[HPa(Pyz)_4R_8{\cdot}DMSO]^- + B \xrightarrow{k_2} \xrightarrow{k_2} [Pa(Pyz)_4R_8]^{2-} + HB^+ + DMSO. \quad (IV)$$

Благодаря более выраженной протоноакцепторной способности молекулы основания на стадиях (III) и (IV) вступают во взаимодействие с выведенными из плоскости макроцикла атомами водорода $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$ и вытесняют молекулы диметилсульфоксида. При этом высокая основность и ионизирующая способность среды благоприятствует диссоциации комплекса с переносом протонов с образованием дианионной формы – $[Pa(Pyz)_4R_8]^{2-}$, относящейся к D_{4h}-симметрии, как и комплекса с переносом протонов $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$. Отсутствие компенсации избыточного отрицательного заряда в макроцикле приводит к самопроизвольному распаду дианионной формы окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина с образованием низкомолекулярных бесцветных продуктов реакции. Изменение ЭСП $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$ в присутствии значительного избытка основания происходит без спектральной регистрации промежуточного комплекса – $[HPa(Pyz)_4R_8{\cdot}DMSO]^-$ (рис. 2). Этот факт дает основание полагать, что $k_1 < k_2$.

Делокализованная π-связь по внутреннему 16-ти членному контуру (C_8N_8), а также ее расширение в результате аннелирования четырех электронодефицитных пиразиновых колец [1] способствует пространственному экранированию атомами и π-электронами протонов NH-групп в $H_2Pa(Pyz)_4R_8$. Наряду с этим, алкильные группы в диметилсульфоксиде, по-видимому, создают дополнительные пространственные затруднения при сближении молекул-партнеров. В результате этого процесс деструкции $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$ характеризуется низкими значениями констант скорости и достаточно высокими значениями энергии активации (таблица 1).

Анализ кинетических данных (таблица 1) показывает, что среди циклических оснований максимальная скорость распада $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}{\cdot}2DMSO$ наблюдается в присутствии пиперидина (pK_a^{298} = 11.23 [9]), который является достаточно сильным акцептором протона и имеет пространственно доступный атом азота в составе молекулы, находящейся в "кресловидновый" конформации [10]. Введение в пиперидиной цикл гетероатома кислорода не влияет на пространственное строение амина [11], однако приводит к понижению pK_a^{298} на ~2.7 единицы. В результате этого при переходе от пиперидина к морфолину (pK_a^{298} = = 8.50 [9]) значение k^{298} уменьшается в ~2 раза. При этом E_a процесса не претерпевает существенных изменений (таблица 1). Уменьшение pK_a^{298} оснований в ряду Pip → Morph → MePy → → Py приводит к дальнейшему росту устойчивости комплекса $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$. В системе DMSO–Py (MePy) он не подвергается деструкции, поскольку низкая протоноакцепторная способность пиридина (pK_a^{298} = 5.23 [9]) и 2-метилпиридина (pK_a^{298} = 5.97 [9]) не позволяет им конкурировать с молекулой DMSO за протон (III,IV).

Достаточно сильное влияние на кинетические параметры деструкции $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$ оказывает пространственное строение азотсодержащего основания. Объемные алкильные заместители, связанные с атомом азота в амине, затрудняют благоприятный контакт взаимодействующих молекул, согласно (III, IV). Так, замена *н*-бутиламина (pK_a^{298} = 10.60 [9]) на близкий по протоноакцепторной способности диэтиламин (pK_a^{298} = 10.84 [9]) приводит к уменьшению скорости деструкции, судя по величинам k^{298} (таблица 1), более чем в 60 раз на фоне роста E_a процесса. Комплекс $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$ под влиянием три-*н*-бутиламина (pK_a^{298} = 10.97 [9]) не подвергается деструкции. На это указывает характер ЭСП окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина в системе DMSO–Bu_3N. Уменьшение интенсивности Q-полосы с λ = 664 нм не наблюдается в течение ~58 ч при 333 K. Аналогичное влияние оказывает разветвление углеводородной цепи в молекуле основания. В диметилсульфоксиде с добавками *трет*-бутиламина

Таблица 1. Кинетические параметры реакции деструкции $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$ в системе азотсодержащее основание – DMSO, ($[H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO]_0 = 1.05 \times 10^{-5}$ моль/л)

C^0_B, моль/л	T, K	$k_н \times 10^4$, $с^{-1}$	$k \times 10^4$, л/(моль с)	E_a, кДж/моль	C^0_B, моль/л	T, K	$k_н \times 10^4$, $с^{-1}$	$k \times 10^4$, л/(моль с)	E_a, кДж/моль
Морфолин					Пиперидин				
0.71	298	0.43 ± 0.02	0.60 ± 0.02	62 ± 5	0.25	298	0.37 ± 0.01	1.40 ± 0.05	58 ± 4
	303	0.65 ± 0.02	0.92 ± 0.03			303	0.56 ± 0.02	2.10 ± 0.08	
	313	1.40 ± 0.05	1.95 ± 0.07			313	1.15 ± 0.04	4.25 ± 0.16	
	323	3.00 ± 0.10	4.20 ± 0.15			323	2.35 ± 0.08	8.70 ± 0.32	
1.43	298	0.90 ± 0.03	0.65 ± 0.02	60 ± 4	0.50	298	0.70 ± 0.03	1.35 ± 0.05	59 ± 4
	303	1.35 ± 0.05	0.95 ± 0.04			303	1.04 ± 0.04	2.00 ± 0.07	
	313	2.80 ± 0.11	2.00 ± 0.08			313	2.07 ± 0.08	4.00 ± 0.15	
	323	5.90 ± 0.24	4.20 ± 0.17			323	4.40 ± 0.17	8.45 ± 0.32	
2.86	298	1.60 ± 0.06	0.60 ± 0.02	59 ± 4	1.05	298	1.40 ± 0.05	1.43 ± 0.05	58 ± 4
	303	2.45 ± 0.08	0.90 ± 0.03			303	2.07 ± 0.08	2.10 ± 0.08	
	313	5.15 ± 0.19	1.90 ± 0.07			313	4.15 ± 0.16	4.20 ± 0.16	
	323	10.57 ± 0.40	3.90 ± 0.15			323	8.57 ± 0.34	8.60 ± 0.32	
5.74	298	2.80 ± 0.10	0.53 ± 0.02	61 ± 5	2.02	298	2.70 ± 0.10	1.40 ± 0.05	58 ± 4
	303	4.20 ± 0.16	0.80 ± 0.03			303	4.00 ± 0.16	2.05 ± 0.08	
	313	8.95 ± 0.35	1.70 ± 0.07			313	8.00 ± 0.30	4.10 ± 0.15	
	323	18.95 ± 0.75	3.60 ± 0.14			323	16.60 ± 0.67	8.50 ± 0.30	
8.61	298	4.30 ± 0.17	0.56 ± 0.02	63 ± 5	*н*- Бутиламин [2]				
	303	6.57 ± 0.25	0.85 ± 0.03		1.01	298	2.05 ± 0.08	2.00 ± 0.08	46 ± 4
	313	14.70 ± 0.52	1.90 ± 0.07			303	2.77 ± 0.14	2.75 ± 0.12	
	323	30.90 ± 1.07	4.00 ± 0.15			313	4.90 ± 0.21	4.85 ± 0.21	
Пиперидин						323	8.60 ± 0.36	8.50 ± 0.35	
0.12	298	0.19 ± 0.01	1.45 ± 0.06	58 ± 4	Диэтиламин [2]				
	303	0.28 ± 0.01	2.15 ± 0.07		1.20	298	0.03 ± 0.001	0.03 ± 0.001	70 ± 5
	313	0.58 ± 0.02	4.35 ± 0.17			303	0.05 ± 0.002	0.04 ± 0.001	
	323	1.16 ± 0.04	8.75 ± 0.32			313	0.13 ± 0.005	0.11 ± 0.004	
						323	0.28 ± 0.01	0.23 ± 0.009	

Примечание. Значения $k_н$ при 298 K для морфолина, пиперидина, *н*-бутиламина и диэтиламина рассчитаны по уравнению Аррениуса.

($pK_a^{298} = 10.68$ [9]) комплекс $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$ обладает аналогичной устойчивостью, как и в DMSO, поскольку объемная *трет*-бутильная группа создает существенные пространственные помехи в ходе протекания конкурентной реакции за протон, согласно (III, IV).

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать предварительный вывод о том, что несмотря на высокую NH-кислотность $H_2Pa(Pyz)_4R_8$, по сравнению с другими структурными аналогами, ключевую роль в деструкции комплекса с переносом протонов $H_2Pa(Pyz)_4R_8{\cdot}2DMSO$ играет как протоноакцепторная способность азотсодержащего основания, так и пространственное экранирование атома азота в амине, что препятствует протеканию реакций (III и IV).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Novakova V., Donzello M.P., Ercolani C. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 361. № 4. P. 1.

2. *Петров О.А., Шиловская М.В.* // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 8. С. 1189.
3. *Иванова Ю.Б., Дмитриева О.А., Хрушкова Ю.В. и др.* // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 5. С. 760.
4. *Петров О.А., Аганичева К.А., Гамов Г.А., Киселев А.Н.* // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 9. С. 1379.
5. *Donzello M.P., Ou Z., Monacelli F. et al.* // Inorg Cem. 2004. V 43. № 26. P. 8626.
6. Молекулярные взаимодействия / Под. ред. Г. Ратайчака, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. 599 с.
7. *Zundell G.* Hydrogen Bjnds with large Proton Polarizability and Transfer Processes in Electrochemistry and Biology / Ed. by *I. Prigogin, S.F. Rise*. N. Y.: Willy and Sons. Inc. 2000. 217 p.
8. *Stuzhin P.A.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2003. V. 7. № 12. P. 813.
9. The Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by *W.M. Haynes*. Boca Raton, London, N. Y.: Taylor and Francis, 2013. 2668 p.
10. *Anet F.A.L., Yavari I.* // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 2794.
11. *Blackburne I.D., Katritzky A.R., Takeuchi Y.* // Accounts. Chem. Res. 1975. V. 8. № 9. P. 300.