

# ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ β-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРАЗИНОВ С СОЛЯМИ МАГНИЯ В ПРОТОНОАКЦЕПТОРНЫХ СРЕДАХ

© 2019 г. О. А. Петров\*

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия  
\*e-mail: poa@isuct.ru*

Поступило в Редакцию 12 марта 2019 г.  
После доработки 25 марта 2019 г.  
Принято к печати 26 апреля 2019 г.

Анализ комплексообразующей способности β-замещенных порфиразинов с ацетатом и ацетилацетонатом магния в системах диметилсульфоксид–бензол (хлорбензол) и азотистое основание–бензол показал, что кислотно-основное взаимодействие играет ключевую роль при комплексообразовании порфиразинов с солями магния в различных по основности протонноакцепторных средах. Обсуждаются механизм образования комплекса магния с порфиразинами, строение и устойчивость кислотно-основных комплексов порфиразинов с диметилсульфоксидом и азотистыми основаниями в бензоле (хлорбензоле).

**Ключевые слова:** β-замещенные порфиразины, кислотно-основное взаимодействие, азотсодержащие основания, диметилсульфоксид, ацетат магния, ацетилацетонат магния

**DOI:** 10.1134/S0044460X19110155

Порфиразины (тетразапорфирины) представляют собой класс ароматических макрогетероциклических соединений, которые благодаря разнообразной модификации их структуры находят широкое применение в качестве электро- и фотокатализаторов окисления и восстановления, жидкокристаллических веществ, химических сенсоров и фотосенсибилизаторов [1]. Создание супрамолекулярных структур на основе порфиразинов позволяет получать материалы с новыми полезными свойствами. Для расширения возможностей практического применения этих макроциклов необходимо всестороннее изучение их физико-химических свойств.

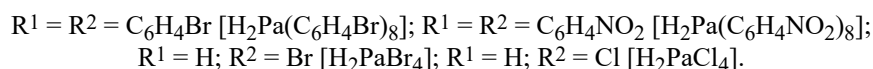
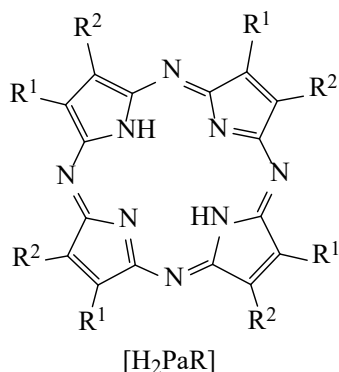
К числу наиболее важных свойств порфиразинов относится их способность к комплексообразованию с солями металлов, среди которых важное место занимает магний. Его особые свойства про-

являются в регулировании ряда метаболических процессов [2], макроциклический комплекс магния–хлорофилл играет ключевую роль в фотосинтезе, принимая непосредственное участие в окислительно-восстановительной цепи [3].

На комплексообразование порфиразинов (Pa) достаточно сильное влияние оказывают протонноакцепторные свойства среды, которые вносят существенный вклад не только в кинетику процесса, но и определяют механизм введения  $Mg^{2+}$  в координационный центр порфиразинового макроцикла.

**Порфиразины в протонноакцепторных средах.** β-Замещенные порфиразины [ $H_2PaR$ ] (схема 1) относятся к числу ароматических макроциклических амфолитов. Они имеют два протондонорных центра NH пиррольного типа и шесть протонноакцепторных центров: два внутрициклических

Схема 1.



пирролениновых атома азота и четыре *мезо*-атома азота. Электроноакцепторное действие последних повышает кислотные свойства порфиразина по сравнению с порфином на 10 ед. [4]. Дальнейшее увеличение кислотности происходит при переходе от порфиразина к окта(*n*-бромфенил)порфиразину [H<sub>2</sub>Pa(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br)<sub>8</sub>], окта(*n*-нитрофенил)порфиразину [H<sub>2</sub>Pa(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>], тетрабромпорфиразину [H<sub>2</sub>PaBr<sub>4</sub>] и тетрахлорпорфиразину [H<sub>2</sub>PaCl<sub>4</sub>] [5].

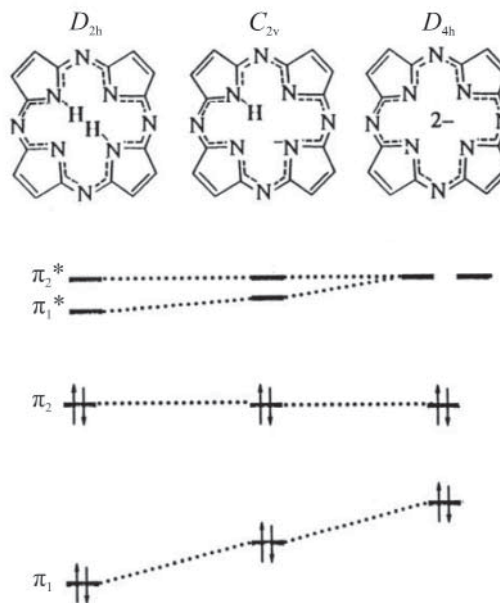
Благодаря выраженной кислотности внутрициклических связей N–H порфиразины вступают в нехарактерные для порфиринов кинетически контролируемые кислотно-основные взаимодействия в протоноакцепторных средах с образованием комплексов с переносом протонов, которые обладают различной устойчивостью во времени.

Взаимодействие H<sub>2</sub>Pa(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>PaBr<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>PaCl<sub>4</sub> с диметилсульфоксидом в бензоле (хлорбензоле) наблюдается только в условиях значительного избытка ДМСО [6–8]. Картина спектральных изменений в ходе реакции не зависит от природы заместителей в макроцикле, а также от свойств растворителя (бензола, хлорбензола).

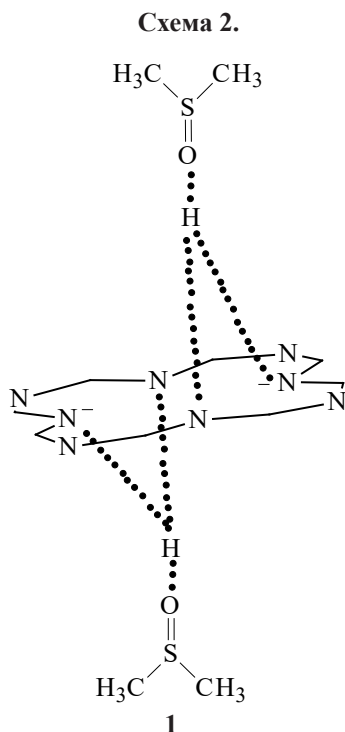
При кислотно-основном взаимодействии с участием порфиразинового макроцикла происходит повышение энергии низшей свободной молекулярной орбитали π<sub>1</sub><sup>\*</sup> и высшей заполненной орбитали π<sub>1</sub>, в то время как энергия высшей заполненной молекулярной орбитали π<sub>2</sub> и низшей свободной молекулярной орбитали π<sub>2</sub><sup>\*</sup> не претерпевает существенных изменений [9]. Уменьшение энергетической разности между двумя высшими

заполненными молекулярными орбиталями π<sub>1</sub> и π<sub>2</sub>, а также вырождение двух низших свободных молекулярных орбиталей π<sub>1,2</sub><sup>\*</sup> приводит к повышению симметрии π-хромофора молекулы от D<sub>2h</sub> до D<sub>4h</sub> (см. рисунок).

Таким образом, окта(*n*-нитрофенил)порфиразин, тетрахлорпорфиразин и тетрабромпорфиразин в реакции с диметилсульфоксидом проявляют свойства двухосновной NH-кислоты и образуют устойчивые во времени комплексы с переносом протонов: H<sub>2</sub>Pa(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>·2DMSO,



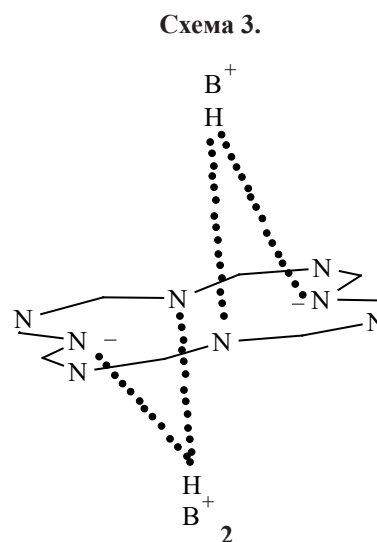
Изменение энергии высшей заполненной молекулярной орбитали и низшей свободной молекулярной орбитали π<sub>1</sub> при кислотно-основном взаимодействии порфиразинового макроцикла [9].



$\text{H}_2\text{PaCl}_4 \cdot 2\text{DMSO}$  и  $\text{H}_2\text{PaBr}_4 \cdot 2\text{DMSO}$  [6–8]. В этих комплексах пиррольные атомы водорода, выведенные из плоскости макроцикла и связанные с молекулами диметилсульфоксида и внутрициклическими атомами азота водородными связями, располагаются над и под плоскостью порфиразинового молекулы. Степень переноса протонов от кислоты к основанию ограничивается стадией образования Н-комплекса (Н-ассоциата **1**, схема 2) [5, 10].

В системе ДМСО–бензол (хлорбензол) Н-комплексы с участием  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$  не образуются из-за слабовыраженной протонодонорной способности окта(*n*-бромфенил)порфиразина [10].

Галогенозамещенные порфиразины достаточно легко вступают в кислотно-основные взаимодействия с азотистыми основаниями в бензоле с образованием комплексов с переносом протонов  $\text{H}_2\text{PaCl}_4 \cdot 2\text{B}$  и  $\text{H}_2\text{PaBr}_4 \cdot 2\text{B}$ , где В – пиридин (Py), 2-метилпиридин (MePy), морфолин (Morph), пиперидин (Pip), бутиламин, *трет*-бутиламин, диэтиламин и триэтиламин. Спектрально контролируемое взаимодействие  $\text{H}_2\text{PaCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{PaBr}_4$  с основанием В не зависит от природы галогена в макроцикле, а также от строения азотистого основания [11]. В электронном спектре поглощения с течением времени первоначально наблюдается возрастание интенсивности полосы поглощения при  $\lambda = 613$  нм и

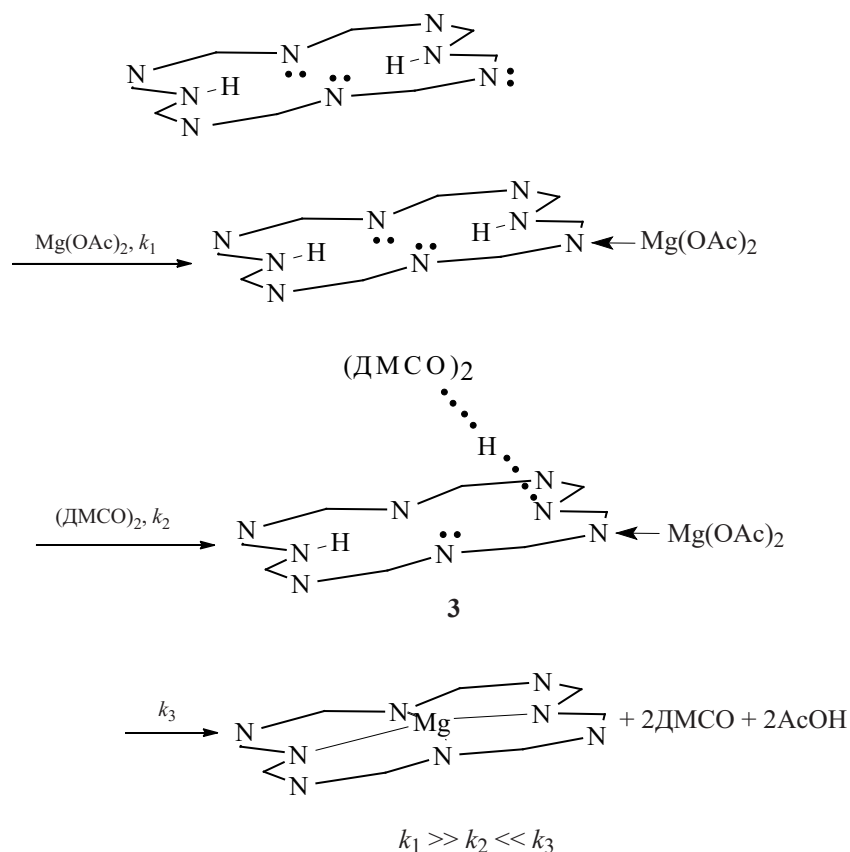


уменьшение интенсивности полос поглощения  $\lambda_1$  и  $\lambda_{II}$ . Одновременно появляется низкоинтенсивная полоса в области 500 нм. Изменение интенсивности полос при 500 и 613 нм, а также полосы Core, свидетельствует об участии в комплексообразовании пиррольных фрагментов порфиразинового макроцикла. Аналогичная картина наблюдается для комплексов  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 \cdot 2\text{B}$  (В = Morph, Pip, BuNH<sub>2</sub>, *t*-BuNH<sub>2</sub>) [12]. Кинетическая неустойчивость комплексов  $\text{H}_2\text{PaCl}_4 \cdot 2\text{B}$ ,  $\text{H}_2\text{PaBr}_4 \cdot 2\text{B}$  и  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 \cdot 2\text{B}$  в системе азотистое основание–бензол проявляется в самопроизвольном распаде макроцикла и образовании низкомолекулярных бесцветных продуктов реакции [5, 11, 12]. Исключение составляет комплекс  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8 \cdot 2\text{BuNH}_2$ , который не подвергается распаду длительное время [13].

Степень переноса протонов в комплексах  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8 \cdot 2\text{BuNH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 \cdot 2\text{B}$ ,  $\text{H}_2\text{PaCl}_4 \cdot 2\text{B}$  и  $\text{H}_2\text{PaBr}_4 \cdot 2\text{B}$  зависит от протонодонорных и протоноакцепторных свойств молекул-партнеров и в среде бензола ограничивается либо стадией образования Н-комплекса **1**, либо ионного комплекса (ион-ионного ассоциата), представляющего собой Н-связанную ионную пару **2** (схема 3) [5, 10].

**Особенности комплексообразования порфиразинов с ацетатом магния в системе диметилсульфоксид–бензол (хлорбензол).** При концентрации диметилсульфоксида менее 0.16 моль/л в бензоле (хлорбензоле) спектрально-фиксируемое взаимодействие порфиразинов с ацетатом магния

Схема 4.



$[\text{Mg}(\text{OAc})_2]$  отсутствует. Изменение электронного спектра поглощения, указывающее на образование комплекса  $\text{MgPaR}$ , наблюдается только в интервале концентраций диметилсульфоксида от 0.16 до 1.15 моль/л в бензоле (хлорбензоле) [7, 14]. Спектральные изменения в ходе реакции не зависят от природы заместителей в порфиразиновом макроцикле и инертного растворителя и аналогичны изменениям в ходе кислотно-основного взаимодействия порфиразинов с диметилсульфоксидом в среде инертного растворителя. Однако интенсивность полосы поглощения  $\text{Mg}$ -комплекса гораздо выше, чем у комплекса с переносом протонов порфиразинов.

Во всех изученных случаях комплексообразование не зависит от концентрации соли металла и описывается кинетическим уравнением (1).

$$-d[\text{H}_2\text{PaR}]/d\tau = k[\text{H}_2\text{PaR}]c_{\text{ДМСО}}^2 \quad (1)$$

Здесь  $\text{H}_2\text{PaR} - \text{H}_2\text{PaBr}_4, \text{H}_2\text{PaCl}_4, \text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8$ ,  $k$  – константа скорости реакции третьего порядка.

Несмотря на то, что образование комплексов  $\text{MgPaR}$  описывается кинетическим уравнением третьего порядка, лимитирующая стадия имеет бимолекулярный характер (схема 4).

Сначала молекула порфиразина за счет одного из четырех *мезо*-атомов азота, имеющих неподеленную электронную пару, вступает в относительно слабое координационное взаимодействие с  $\text{Mg}(\text{OAc})_2$  с образованием спектрально не регистрируемого промежуточного комплекса аминного типа, который не выделяется из раствора [15]. На второй стадии димеризующийся в бензольном растворе диметилсульфоксид  $(\text{ДМСО})_2$  [16] вступает в кислотно-основное взаимодействие с одним из двух внутрициклических протонов с образованием спектрально не регистрируемого реакционноспособного комплекса **3**. Благодаря этому уменьшается наиболее энергоемкая составляющая разрыва связи  $\text{N}-\text{H}$  и облегчается миграция иона  $\text{Mg}^{2+}$  в координационный центр порфи-

**Таблица 1.** Кинетические параметры образования комплексов MgPaR в системе порфиразин (Pa)–Mg(OAc)<sub>2</sub><sup>a</sup>–диметилсульфоксид–бензол<sup>b</sup> (хлорбензол<sup>b</sup>) [7, 14, 17]

$c_{\text{ДМСО}}^0$ , моль/л	$k_3^{298} \times 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$k^{298} \times 10^2$ , л <sup>2</sup> /(моль <sup>2</sup> ·с)	$E_a$ , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К)
MgPaBr <sub>4</sub>				
0.16	2.04	1.38	28	230
0.32	20.90	2.87	26	217
0.81	74.95	1.22	27	203
1.15	200.53	1.45	26	198
1.78	96.00	30.30 <sup>г</sup>	36	171
3.40	19.20	1.70 <sup>г</sup>	49	141
6.63	2.90	0.06 <sup>г</sup>	47	163
9.87	1.53	0.02 <sup>г</sup>	45	175
MgPaCl <sub>4</sub>				
0.16	1.94	1.32	26	237
0.32	23.00	3.16	29	206
0.81	92.34	1.51	26	205
1.15	316.12	2.30	28	188
1.78	120.40	38.00 <sup>г</sup>	26	203
3.40	30.00	2.60 <sup>г</sup>	45	150
6.63	5.35	0.12 <sup>г</sup>	53	137
9.87	1.52	0.01 <sup>г</sup>	50	158
MgPa(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub>				
0.16	0.20	4.50 <sup>г</sup>	67	118
0.32	0.70	4.85 <sup>г</sup>	62	124
0.81	3.35	4.80 <sup>г</sup>	63	108
1.15	6.60	5.70 <sup>г</sup>	63	102
1.78	5.10	1.60 <sup>г</sup>	63	104
3.40	2.15	0.20 <sup>г</sup>	69	91
6.63	1.30	0.03 <sup>г</sup>	70	92
9.87	0.75	0.007 <sup>г</sup>	67	107
MgPa(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br) <sub>8</sub>				
0.90	0.01	0.01 <sup>г</sup>	71	131
1.71	0.03	0.01 <sup>г</sup>	70	123
3.33	0.12	0.01 <sup>г</sup>	71	109
6.57	0.45	0.01 <sup>г</sup>	74	88
7.50	0.71	0.01 <sup>г</sup>	70	97
9.80	1.34	0.01 <sup>г</sup>	68	99

<sup>a</sup> [Mg(OAc)<sub>2</sub>] = 1.8 × 10<sup>-4</sup> моль/л. <sup>б</sup> Для H<sub>2</sub>Pa(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>8</sub> и H<sub>2</sub>Pa(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br)<sub>8</sub> (c = 0.3 × 10<sup>-5</sup> моль/л). <sup>в</sup> Для H<sub>2</sub>PaBr<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>PaCl<sub>4</sub> (c = 0.5 × 10<sup>-5</sup> моль/л). <sup>г</sup> k<sup>298</sup> × 10<sup>4</sup>.

разина. Аналогичный механизм образования металлокомплекса реализуется при взаимодействии H<sub>2</sub>Pa(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br)<sub>8</sub> с Mg(OAc)<sub>2</sub> в системе диметилсульфоксид–бензол [17].

Увеличение концентрации ДМСО в бензоле (хлорбензоле) в ~7.2 раза приводит к возрастанию наблюдаемой константы скорости комплексообразования k<sub>3</sub><sup>298</sup> в ~30, 98 и 163 раза для

H<sub>2</sub>Pa(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>PaBr<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>PaCl<sub>4</sub> соответственно (табл. 1), при этом величины E<sub>a</sub> и ΔS<sup>‡</sup> не претерпевают существенных изменений.

При дальнейшем увеличении концентрации ДМСО в бензоле (хлорбензоле) от 1.15 до 9.87 моль/л происходит постепенное ингибирование комплексообразования. Величина k<sub>3</sub><sup>298</sup> уменьшается в ~9, 131 и 208 раз для H<sub>2</sub>Pa(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>8</sub>,

**Таблица 2.** Кинетические параметры образования комплексов MgPaR в системе порфиразин (Pa)–азотистое основание–бензол [19]<sup>a</sup>

Основание	$k_3^{298} \times 10^4, \text{с}^{-1}$	$k^{298} \times 10^2, \text{л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$-\Delta S^\ddagger, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$
MgPaCl <sub>4</sub>				
Пиридин	5.81	9.60	20	248
2-Метилпиридин	1.45	2.86	32	219
MgPaBr <sub>4</sub>				
Пиридин	12.90	4.80	29	224
2-Метилпиридин	0.27	0.69	48	179

<sup>a</sup>  $[\text{H}_2\text{PaBr}_4] = [\text{H}_2\text{PaCl}_4] = 0.7 \times 10^{-5}$  моль/л,  $[\text{Mg}(\text{асас})_2] = 1.1 \times 10^{-4}$  моль/л,  $c_{\text{Py}}^0 = 0.55$  моль/л,  $c_{\text{MePy}}^0 = 0.46$  моль/л.

$\text{H}_2\text{PaBr}_4$  и  $\text{H}_2\text{PaCl}_4$  соответственно (табл. 1). В этом интервале концентраций диметилсульфоксида существенно увеличивается скорость образования кислотно-основного комплекса **1** [5]. Поскольку два внутрициклических протона групп NH в комплексе **1** находятся вне плоскости макроцикла, это должно было бы способствовать миграции иона  $\text{Mg}^{2+}$  в координационный центр порфиразина с мезо-атомами азота. Однако молекулы диметилсульфоксида, связанные с атомами водорода, экранируют фронтальную и тыльную стороны макроцикла и препятствуют сближению реакционных центров взаимодействующих молекул и образованию Mg-комплекса с  $\text{H}_2\text{PaBr}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PaCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8$ .

С соединением  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8$  образования кислотно-основного комплекса **1** не происходит [10], и в интервале концентраций диметилсульфоксида от 0.9 до 9.80 моль/л в бензоле наблюдается линейная зависимость между  $k_3^{298}$  и  $c_{\text{ДМСО}}$  (табл. 1).

Анализ экспериментальных данных (табл. 1) показывает, что по мере возрастания кислотных свойств молекулы в ряду  $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8 < \text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 < \text{H}_2\text{PaCl}_4 \approx \text{H}_2\text{PaBr}_4$  облегчается образование промежуточного кислотно-основного комплекса **3**, в результате чего скорость комплексообразования с  $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ , судя по величинам  $k^{298}$ , возрастает в ~140 раз на фоне уменьшения величин  $E_a$  и  $\Delta S^\ddagger$ .

**Комплексы магния с порфиразинами в системе азотистое основание–бензол.** Комплексообразование порфиразинов с ацетатом магния в системе азотсодержащее основание–бензол не происходит в виду ограниченной растворимости соли металла. При замене ацетата магния на ацетилацетонат магния  $\text{Mg}(\text{асас})_2$  картина спек-

тральных изменений аналогична изменениям при образовании комплексов MgPaR в системе диметилсульфоксид–бензол (хлорбензол).

Если в качестве азотистого основания выступают пиридин или 2-метилпиридин, образование комплекса **3** описывается кинетическим уравнением (2).

$$-d[\text{H}_2\text{PaR}]/dt = k[\text{H}_2\text{PaR}][\text{Mg}(\text{асас})_2]c_{\text{B}}. \quad (2)$$

Здесь  $\text{H}_2\text{PaR}$  –  $\text{H}_2\text{PaBr}_4$  и  $\text{H}_2\text{PaCl}_4$ ,  $k$  – константа скорости реакции третьего порядка.

Лимитирующая стадия – образование кислотно-основного комплекса  $\text{H}_2\text{PaR} \cdot \text{B}$ , в котором один из двух внутрициклических протонов групп NH, связанный с молекулой Py (MePy) посредствам водородной связи, выведен из плоскости макроцикла, как в промежуточном комплексе **3**. Для спектрально не регистрируемого комплекса  $\text{H}_2\text{PaR} \cdot \text{B}$  характерна более высокая реакционная способность по сравнению с молекулярной формой порфиразина. При взаимодействии с ацетилацетонатом магния образуются однозарядный анион  $\text{HPaR}^-$  и кинетически активный моноацетилацетонат магния  $[\text{Mg}(\text{асас})]^+$  [18]. На завершающей стадии происходит быстрое удаление оставшегося внутрициклического протона и включение  $\text{Mg}^{2+}$  в координационный центр порфиразина с образованием комплекса MgPaR [19].

При замене атомов хлора на бром в  $\text{H}_2\text{PaR}$  происходит уменьшение скорости образования комплекса MgPaR и возрастание значений  $E_a$  и  $\Delta S^\ddagger$  (табл. 2). Аналогичное влияние оказывает природа азотистого основания. При переходе от пиридина ( $\text{p}K_a = 5.23$  [20]) к близкому по основности 2-метилпиридину ( $\text{p}K_a = 5.97$  [20]) величина  $k^{298}$  изменяется в ~3 и 7 раза для  $\text{H}_2\text{PaCl}_4$  и  $\text{H}_2\text{PaBr}_4$  соот-

**Таблица 3.** Кинетические параметры образования MgPaR в системе порфиразин (Pa)–азотистое основание–бензол<sup>a</sup> [21, 22]

Основание	$c_B^0$ , моль/л	$k_3^{298} \times 10^5$ , с <sup>-1</sup>	$k^{298} \times 10^3$ , л <sup>2.5</sup> /(моль <sup>2.5</sup> ·с)	$E_a$ , кДж/моль
Пиридин	1.20	0.43	0.40	62
2-Метилпиридин	2.10	0.14	0.03	93
Бутиламин	1.09	0.61	0.60	101
Диэтиламин	3.05	0.06	0.007	94
Пиридин	1.20	18.00	18.00	59
2-Метилпиридин	1.20	4.10	4.10	88
Бутиламин	1.01	11.20	11.20	76
Диэтиламин	0.96	1.90	9.20	78

<sup>a</sup>  $[H_2Pa(C_6H_4Br)_8] = 0.4 \times 10^{-5}$  моль/л,  $[H_2Pa(C_6H_4NO_2)_8] = 0.5 \times 10^{-5}$  моль/л,  $[Mg(acac)_2] = 1.1 \times 10^{-4}$  моль/л.

ветственно на фоне значительного возрастания активационных параметров образования комплекса MgPaR. Это не является неожиданным, если принять во внимание, что неподеленная электронная пара атома азота в MePy пространственно экранирована в большей степени, чем в Py. В результате затрудняется образование кислотно-основного комплекса  $H_2PaR \cdot B$  и, как следствие, образование MgPaR.

При концентрации пиридина и 2-метилпиридина в бензоле более 1.5 и 2.0 моль/л, соответственно, комплекс магния с тетрагалогенопорфиразинами образуется практически мгновенно со скоростями, не позволяющими измерить их обычными спектрофотометрическими методами.

В средах с более выраженной протоноакцепторной способностью образование MgPaR из тетрагалогенопорфиразинов и ацетилацетоната магния не происходит. Реакция ограничивается образованием кислотно-основного комплекса **2**, который в результате протекания конкурентной реакции за протон приводит к неустойчивому во времени дианиону  $[PaR]^{2-}$  [19]. В системе бутиламин (диэтиламин)–бензол регистрируется аналогичная картина спектральных изменений, как и в случае кислотно-основного взаимодействия  $H_2PaCl_4$  и  $H_2PaBr_4$  с ациклическими азотистыми основаниями в бензоле, а значения  $k^{298}$ ,  $E_a$  и  $\Delta S^\ddagger$  образования комплекса MgPaR совпадают с таковыми для образования комплекса **2** [5].

Если в комплексообразовании с  $Mg(acac)_2$  участвуют  $H_2Pa(C_6H_4Br)_8$  и  $H_2Pa(C_6H_4NO_2)_8$  в системе бутиламин (диэтиламин, пиридин, 2-метилпиридин)–бензол, кинетическое уравнение реакции имеет следующий вид (3).

$$-d[H_2PaR]/dt = k[H_2PaR][Mg(acac)_2]^{0.5}c_B^2. \quad (3)$$

В этом случае молекулы азотистого основания постадийно вступают во взаимодействие с пиррольными группами NH порфиразинов. Из-за слабовыраженной кислотности  $H_2Pa(C_6H_4Br)_8$  и  $H_2Pa(C_6H_4NO_2)_8$  образования комплекса **2** не происходит, а лишь увеличивается степень поляризации связей N–H. Из-за стерических помех, создаваемых *n*-бромфенильными (*n*-нитрофенильными) заместителями в порфиразиновом макроцикле, реакционноспособный монолигандный ацетилацетонат магния  $[Mg(acac)]^+$ , возникающий в результате диссоциации  $Mg(acac)_2$ , вступает в координационный центр порфиразинов с образованием комплексов  $MgPa(C_6H_4Br)_8$  [21] и  $MgPa(C_6H_4NO_2)_8$  [22].

По мере увеличения кислотных свойств молекулы при переходе от  $H_2Pa(C_6H_4Br)_8$  к  $H_2Pa(C_6H_4NO_2)_8$  скорость образования Mg-комплекса существенно возрастает, а величины  $E_a$  и  $\Delta S^\ddagger$  уменьшаются (табл. 3). Напротив, замена бутиламина ( $pK_a = 10.60$  [20]) на близкий по основности диэтиламин ( $pK_a = 10.84$  [20]), как и пиридина ( $pK_a = 5.23$  [20]) на 2-метилпиридин ( $pK_a = 5.97$  [20]), приводит к уменьшению значений  $k^{298}$ . Ингибирующее действие диэтиламина и 2-метилпиридина связано с пространственным экранированием неподеленной электронной пары атома азота объемистыми алкильными заместителями ( $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ). Экранирование затрудняет кислотно-основное взаимодействие  $H_2Pa(C_6H_4Br)_8$  и  $H_2Pa(C_6H_4NO_2)_8$  с  $Et_2NH$  (MePy) и, как следствие, противодействует образованию комплекса магния с порфиразинами.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Porphyrins Handbook. Applications: Past, Present and Future / Eds K.M. Kadish, M.K. Smith, R. Guillard. San-Diego; San-Francisco; New York; Boston; London; Sydney; Tokio: Academic Press, 2000. Vol. 6. 346 p.
2. Березов Т.Т., Коровкин Б.Ф. Биологическая химия. М.: Медицина. 1998. 704 с.
3. Фотосинтез / Под. ред. Р. Говинджи. М.: Мир, 1987. Т. 1, 2.
4. Stuzhin P.A. // J. Porph. Phthalocyan. 2003. Vol. 7. N 12. P. 813. doi 10.1142/S1088424603001014
5. Петров О.А. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 4. С. 681; Petrov O.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 4. P. 762. doi 10.1134/S1070363213040269
6. Петров О.А., Хелевина О.Г., Чиждова Н.В., Березин Б.Д. // Коорд. хим. 1994. Т. 20. № 11. С. 876.
7. Петров О.А., Чиждова Н.В., Карасева Н.А. // Коорд. хим. 1999. Т. 25. № 6. С. 415; Petrov O.A., Chizhova N.V., Karaseva N.A. // Russ. J. Coord. Chem. 1999. Vol. 25. N 6. P. 388.
8. Петров О.А. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 6. С. 1006; Petrov O.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 6. P. 1136. doi 10.1134/S1070363213060224
9. Stuzhin P., Khelevina O., Berezin B. // Phthalocyanines: Properties and Applications. New York: VCH Publ. Inc., 1996. Vol. 4. P. 23.
10. Петров О.А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИГХТУ, 2004. 38 с.
11. Петров О.А. // Коорд. хим. 2003. Т. 29. № 2. С. 144; Petrov O.A. // Russ. J. Coord. Chem. 2003. Vol. 29. N 2. P. 135. doi 10.1023/A:1022346303496
12. Петров О.А., Чиждова Н.В. // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 3. С. 450.
13. Петров О.А. // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 5. С. 838; Petrov O.A. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2000. Vol. 74. N 5. P. 737.
14. Петров О.А., Чиждова Н.В., Березин Б.Д., Сырбу С.А. // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 825; Petrov O.A., Chizhova N.V., Berezin B.D., Syrbu S.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2000. Vol. 70. N 5. P. 771.
15. Успехи химии порфиринов / Под. ред. О.А. Голубчикова. СПб: СПбГУ, 1997. Т. 1. С. 150.
16. Получение и свойства органических соединений серы / Под. ред. Л.И. Беленького. М.: Химия, 1998. 557 с.
17. Петров О.А., Чиждова Н.В. // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 2. С. 320; Petrov O.A., Chizhova N.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. Vol. 72. N 2. P. 299. doi 10.1023/A:1015450407975.
18. Неорганическая биохимия / Под. ред. Г. Эйхгорна. М.: Мир, 1978. Т. 1. 711 с.
19. Петров О.А., Киселев Р.Ю. // Коорд. хим. 2000. Т. 26. № 3. С. 169.
20. The Handbook of Chemistry and Physics / Ed. W.M. Haynes. Boca Raton; London; New York: Taylor & Francis, 2013. 2668 p.
21. Петров О.А., Березин Б.Д., Чиждова Н.В., Семейкин А.С. // Коорд. хим. 1999. Т. 25. № 9. С. 675.
22. Петров О.А. // Коорд. хим. 2000. Т. 26. № 9. С. 652.



# Effect of Acid-Base Interaction on Complexing Ability of $\beta$ -Substituted Porphyrazines with Magnesium Salts in Proton-Acceptor Media

O. A. Petrov\*

*Ivanovo State University of Chemical Technology, pr. Sheremetevskii 7, Ivanovo, 153000 Russia*  
*\*e-mail: poa@isuct.ru*

Received March 12, 2019; revised March 25, 2019; accepted April 26, 2019

Analysis of the complexing ability of  $\beta$ -substituted porphyrazines with magnesium acetate and acetylacetonate in the dimethyl sulfoxide–benzene (chlorobenzene) and nitrogen-containing base–benzene systems showed that the acid-base interaction plays a key role in the complex formation of porphyrazines with magnesium salts in proton-acceptor media of different basicities. The mechanism of the formation of a complex of magnesium with porphyrazines, the structure and stability of acid-base complexes of porphyrazines with dimethyl sulfoxide and nitrogen bases in benzene (chlorobenzene) are discussed.

**Keywords:**  $\beta$ -substituted porphyrazines, acid-base interaction, nitrogen-containing bases, dimethyl sulfoxide, magnesium acetate, magnesium acetylacetonate