

УДК 535.37;539.19;543.42.062

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛ-21-ТИА- И 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛ-21-ОКСОПОРФИРИНОВ В СИСТЕМЕ ЭТАНОЛ–СЕРНАЯ КИСЛОТА

© 2019 г. С. А. Сырбу^а, С. Г. Пуховская^{б, *}, Ю. Б. Иванова^а, А. С. Вашурин^б

^а Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

^б Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru

Поступило в Редакцию 12 июля 2018 г.

После доработки 12 июля 2018 г.

Принято к печати 16 июля 2018 г.

Методом спектрофотометрического титрования исследованы спектральные и основные свойства гетерозамещенных порфиринов анионного типа в сравнении с их структурным аналогом – тетрасульфоокислотой тетрафенилпорфина. Определены параметры электронных спектров поглощения и концентрационные интервалы существования моно- и дипротонированных форм соответствующих исследуемых лигандов, а также их константы основной диссоциации. Проведен сравнительный анализ влияния модификации реакционного центра и состава среды на основность соединений.

Ключевые слова: порфирины, спектральные и основные свойства, макрогетероциклы, моно- и дигетеропорфирины

DOI: 10.1134/S0044460X19020148

Среди множества макрогетероциклов порфирины являются одним из наиболее перспективных классов соединений для практического использования, что обеспечивается легкостью химической модификации их структуры, а также возможностью образования комплексов практически со всеми металлами периодической системы Д. И. Менделеева [1]. Порфиновый макроцикл может быть преобразован двумя основными путями: замещением атомов водорода в β - и мезо-положениях макроцикла, а также на внутрициклических атомах азота и изменением самого макрокольца за счет введения в него гетероатомов. Замена пиррольного азота другими донорными атомами, такими как O, C, S, Se, Te, приводит к появлению новых макроциклических систем – порфириноидов или гетерозамещенных порфиринов [2]. Такое замещение оказывает большое влияние на электронную структуру макроцикла, тем самым изменяя физические и химические

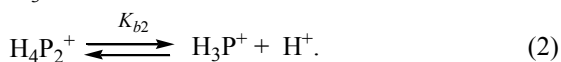
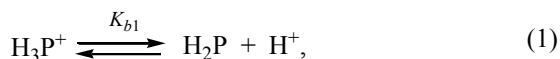
характеристики соединения, сохраняя ароматический характер молекулы. Таким образом, модификация порфиринового ядра приводит к соединениям с очень интересными свойствами, которые существенно отличаются от свойств классических порфиринов.

Моно- и дигетеропорфирины известны уже почти три с половиной десятилетия. За это время разработаны различные методики синтеза лигандов и ряда их металлопроизводных [3–6]. Однако большая часть работ по гетероатомным порфиринам ограничивалась синтезом лигандов и различных металлопроизводных, исследованию их структурных, спектроскопических и электрохимических свойств [7–13]. Кислотно-основные взаимодействия гетероатомных соединений описаны в единичных работах, при этом большой эффект влияния замещения по центральным атомам реакционного центра авторы наблюдали для

дигетероатомных замещенных порфиринов [14–16]. Вероятно, это объясняется искажением макроцикла двумя большими гетероатомами, вводимыми в молекулу, что способствует уменьшению кольцевого тока в π -системе. Как и N_4 -порфирины, гетеропорфирины имеют интенсивную полосу Soret и 3–4 Q-полосы в области 700–450 нм. Замена азота на другой гетероатом приводит к длинноволновым смещениям как Soret, так и полос Q-диапазона. Максимальные красные сдвиги наблюдались для S-, Se- и Te-содержащих гетеропорфиринов [17, 18].

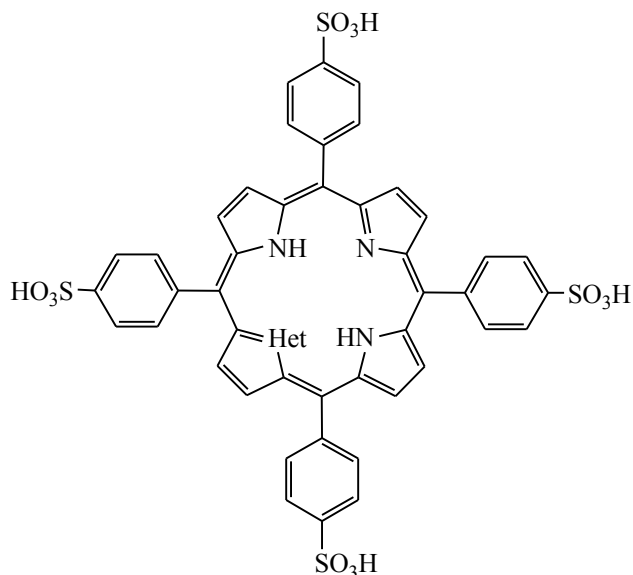
Известно, что водорастворимые порфирины и их аналоги занимают особое место среди огромного числа производных тетрапиррольных соединений, поскольку обладают большим потенциалом практического использования в медицине, биологии и промышленности в качестве лекарственных препаратов, катализаторов, ингибиторов и сенсibilizаторов различных реакций [19–22]. В настоящей работе представлены результаты исследования спектральных и кислотно-основных свойств гетерозамещенных порфиринов анионного типа в сравнении с их структурным аналогом – тетрасульфоокислотой тетрафенилпорфина.

Порфирины (H_2P) в органических растворителях проявляют амфотерные свойства, а в присутствии кислот могут протонироваться по внутрициклическим атомам азота. В первом приближении (без участия растворителя и стабилизации образующихся частиц противоионами) процессы протонирования в частности для порфирина **1** могут быть представлены уравнениями (1), (2).



Вероятно, аналогичные уравнения должны характеризовать взаимодействия с протоном и гетерозамещенных порфиринов **2** и **3**.

Известно, что одним из наиболее важных факторов, влияющих на силу основания, является природа растворителя [23, 24]. В данной работе лиганды **1–3** исследовали спектрофотометрическим методом в системе H_2SO_4 – C_2H_5OH при 298 К. Выбор этанола в качестве среды в нашем случае обусловлен тем, что он инертен по отношению к порфиринам и соединения **1–3**



Het = N (**1**), S (**2**), O (**3**).

достаточно хорошо в нем растворяются. Кроме того, при низких концентрациях использованных в работе порфиринов ($\sim 10^{-5}$) не наблюдались эффекты самоассоциации [25]. Согласно литературным данным, система этанол–серная кислота хорошо изучена в интервале концентраций кислоты от 0.01 до 11.22 моль/л [26]. Получено более полутора десятков констант ионизации для различных производных дифениламинов, которые по численным значениям pK_{HL^+} перекрывают интервал от –6.21 (для 4,4'-динитродифениламина) до 1.36 (для 4-метоксидифениламина). Зависимость $\lg(c_{HL^+}/c_L)$ от H_0 для этих соединений представляет прямую линию с тангенсом угла наклона, равным единице. Зависимость функции Гаммета (H_0 – функция кислотности, характеризующая протондонорную способность среды) от концентрации серной кислоты в системе этанол–серная кислота описывается уравнением (3).

$$H_0 = \frac{2.0482 + 0.7776c - 4.3027c^2}{1 + 8.7975c - 0.2413c^2 + 8.7975c^3}. \quad (3)$$

Это позволило вычислить показатели констант основности исследованных соединений **1–3** по формуле (4) согласно работе [26].

$$pK_{HL^+} = H_0 + \lg \text{Ind}, \quad (4)$$

где $\lg \text{Ind} = \lg(c_{HL^+}/c_L)$ индикаторное отношение, вычисленное как $\lg[(A_t - A_{\min})/(A_{\max} - A_t)]$ или $\lg[(A_{\max} - A_t)/(A_t - A_{\min})]$, где A_t , A_{\max} , A_{\min} – текущее, максимальное и минимальное значения оптических

Схема 1.

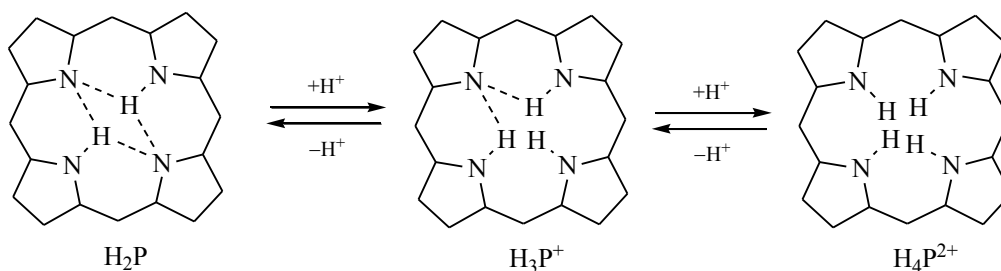
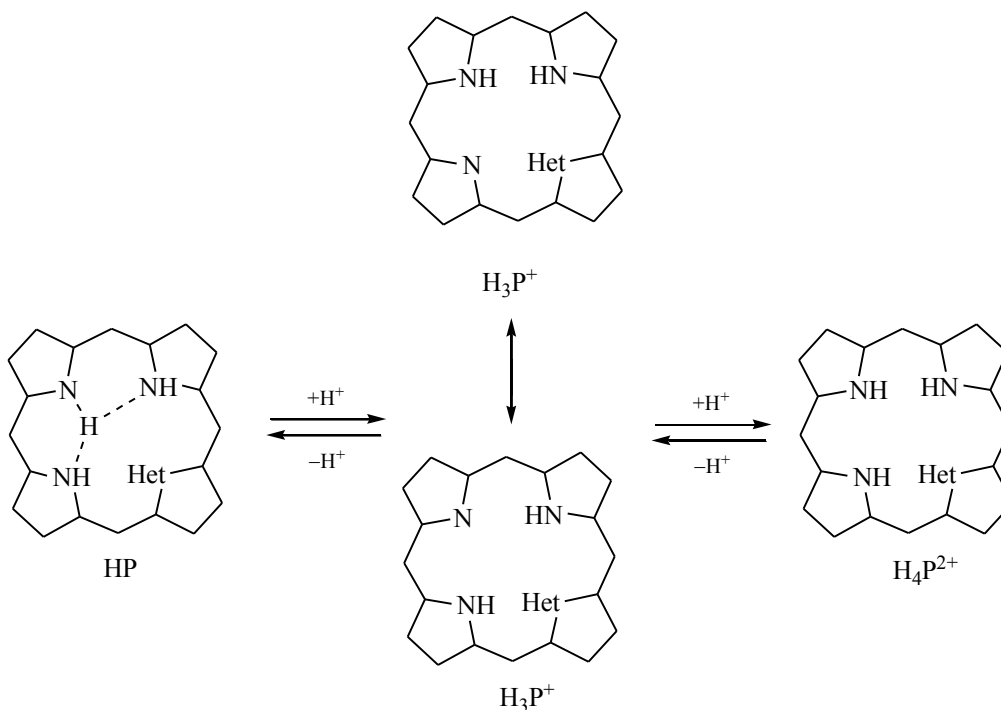


Схема 2.



плотностей растворов порфиринов в зависимости от типа максимума (возрастающего или убывающего).

Согласно данным электронной спектроскопии поглощения соединений **1–3** в этаноле при титровании раствором серной кислоты с концентрацией 0.01 моль/л, во всех случаях с увеличением концентрации серной кислоты в ЭСП наблюдалось образование двух семейств спектральных кривых, каждому из которых соответствовало свое семейство изобестических точек, что свидетельствовало о двухстадийном процессе протонирования. Первой и второй ступеням протонирования соединений **1–3** соответствовали следующие семейства изобестических точек (λ , нм): 426, 466, 560, 596 и 429, 452, 498, 620 (соединение **1**); 348, 433, 476, 549 и 393,

440, 496, 616 (соединение **2**); 422, 445, 602, 706 и 419, 448, 598, 693 (соединение **3**). Параметры электронных спектров поглощения порфиринов **1–3** и их протонированных форм приведены в таблице.

Определение точек перегиба на кривых титрования позволило вычлнить области концентраций титранта, при которых возможно существование моно- и дважды-протонированных форм порфиринов **1–3**. Анализ представленных в таблице данных показал, что ЭСП свободных оснований **1** и **3** практически не отличаются друг от друга. В то же время при переходе от порфирина **1** к тиазамещенному аналогу **2** наблюдаются значительные батохромные сдвиги полос поглощения как в области полосы Soret, так и в видимой части ЭСП, что обусловлено замещением централь-

Параметры электронных спектров поглощения молекулярных и ионных форм порфиринов **1–3** и значения ступенчатых и суммарной констант протонирования $pK_{b1,2}$

Соединение, форма	λ , нм (lg ϵ)					pK_{b1}	pK_{b2}	$pK_{b1,2}$
	полоса Core	λ_4	λ_3	λ_2	λ_1			
1 , H ₂ T(4-SO ₃ HPh)P	415 (5.40)	488 (4.29)	512 (3.70)	547 (3.71) 591 (3.95)	644 (4.25)	2.51	1.54	4.05
H ₃ T(4-SO ₃ HPh)P ⁺	416 (5.06)	435 (5.04)	489 (4.11)	513 (3.98)	647 (4.12)			
H ₄ T(4-SO ₃ HPh)P ²⁺	437 (5.24)	488 (4.29)	–	–	649 (4.35)			
2 , HT(4-SO ₃ HPh)SP	426 (5.26)	511 (4.29)	545 (3.97)	615 (3.82)	674 (3.85)	2.02	1.01	3.03
H ₂ T(4-SO ₃ HPh)SP ⁺	428 (5.03)	512 (4.04)	548 (3.97)	–	677 (3.90)			
H ₃ T(4-SO ₃ HPh)SP ²⁺	375 пл (4.31) 438 пл (4.80)	–	459 (5.11)	–	696 (4.34)			
3 , HT(4-SO ₃ HPh)OP	307 пл (4.52) 413 (4.95)	–	434 (4.81)	505 (3.90)	575 (4.05)	2.08	1.37	3.45
H ₂ T(4-SO ₃ HPh)OP ⁺	304 (4.42) 416 пл (4.78)	–	433 (4.95)	577 (3.91)	651 (3.74)			
H ₃ T(4-SO ₃ HPh)OP ²⁺	431 (5.01)	–	–	615 (3.88)	651 (3.93)			

ного атома азота на больший по размеру атом серы и, как следствие, внутривещной деформацией макроцикла. При протонировании ядра тетрапиррольного макроцикла происходит последовательное формирование моно- и дважды ионизированных форм, что сопровождается изменением симметрии молекулы (схемы 1, 2) и, следовательно, как и в случае N₄-порфиринов, значительными спектральными изменениями (см. таблицу).

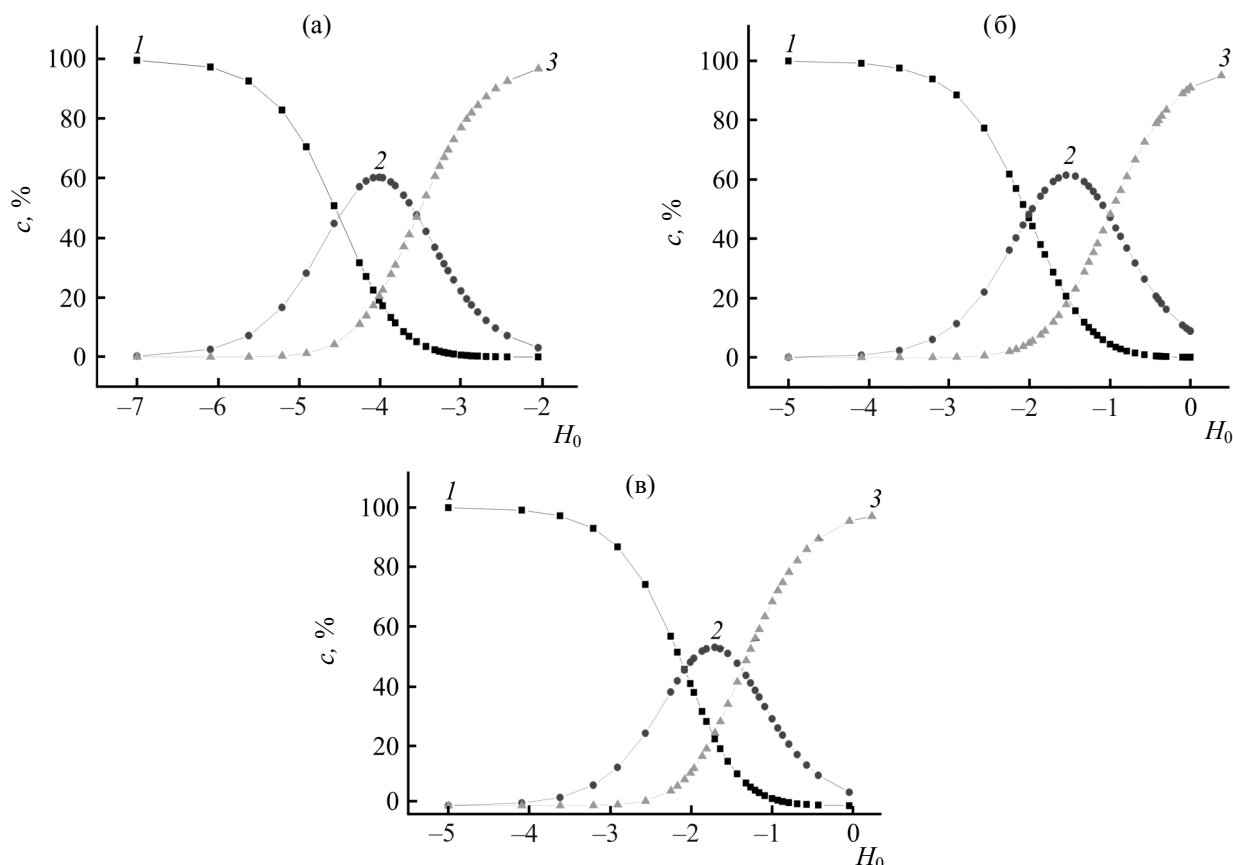
При этом, очевидно, из-за близости констант диссоциации протонированных форм [уравнения (1), (2)] для всех трех лигандов концентрация монопротонированной формы оказывается меньше по сравнению с концентрациями свободного основания и дважды протонированной формы (см. рисунок).

На основании полученных данных определено, что в системе C₂H₅OH–H₂SO₄ основность порфи-

ринов уменьшается в ряду: H₂T(4-SO₃HPh)P > HT(4-SO₃HPh)OP > HT(4-SO₃HPh)SP. Однако количественное снижение констант кислотной диссоциации катионных форм исследованных лигандов, не превышает одного порядка. Можно предположить, что такие небольшие различия в основности соединений **1–3** связаны с нивелирующим эффектом растворителя, а значения pK_{b2} и $pK_{b1,2}$ включают в себя константы равновесий взаимодействия протонированных форм с растворителем, что, по мнению авторов [27], может оказать влияние на численные значения показателей основности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения (ЭСП) измеряли на спектрофотометрах Shimadzu UV-1800



Распределение концентраций молекулярных (1), моно- (2) и дважды депротонированных форм (3) для порфиринов 1 (а), 2 (б) и 3 (в) в ходе титрования.

и Hitachi U-2000. Используемые в работе растворители (серная кислота, этанол) очищали по методикам [28, 29]. Методика проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных описана в работах [30, 31]. Погрешность в определении констант ионизации составляла 3–5%.

Используемые в работе гетеропорфирины 1–3 синтезированы по известным методикам [32, 33] и идентифицированы методами электронной абсорбционной, ИК, ^1H ЯМР спектроскопии.

Авторы выражают благодарность М.И. Разумову (Ивановский государственный химико-технологический университет) за любезно предоставленные объекты исследования.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10453).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. The Porphyrin Handbook. San Diego: Academic Press, 2000. Vol. 3. P. 364.
2. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. The Porphyrin Handbook. New York: Academic Press, 2000. Vol. 2. P. 361.
3. Ambre R., Yu C.-Y., Mane S. B., Yao C.-F., Hung C.-H. // Tetrahedron. 2011. Vol. 67. N 25. P. 4680. doi 10.1016/j.tet.2011.04.034
4. Broadhurst M.J., Grigg R., Johnson A.W. // J. Chem. Soc. (D). 1969. Vol. 24. P. 1449. doi 10.1039/C29690001480
5. Broadhurst M.J., Grigg R., Johnson A.W. // J. Chem. Soc. (D). 1970. P. 807. doi 10.1039/C29700000807
6. Broadhurst M.J., Grigg R. // J. Chem. Soc. (C). 1971. P. 3681. doi 10.1039/J3971000368.1
7. Chmielewski P.J., Latos-Grażyński L. // Inorg. Chem. 1998. Vol. 37. P. 4179. doi 10.1021/ic971387i
8. Sridevi B., Narayanan S.J., Srinivasan A., Chandrasekar T.K., Subramanian J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1998. P. 1979. doi 10.1039/A801934G
9. Chmielewski L., Latos-Grażyński L., Olmstead M.M.,

- Balch A.L.* // Chem. Eur. J. 1997. Vol. 3. N 2. P. 268. doi 10.1002/chem.19970030216
10. *Latos-Grażyński L., Pacholska E., Chmielewski P.J., Olmstead M.M., Balch A.L.* // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35. P. 566. doi 10.1021/ic950329z
11. *Chatterjee T., Shetti V.S., Sharma R., Ravikanth M.* // Chem. Rev. 2017. Vol. 117. N 4. P. 3254. doi 10.1021/acs.chemrev.6b00496
12. *Lash T.D., Ferrence G.M.* // Inorg. Chem. 2017. Vol. 56. N 18. P. 11426. doi 10.1021/acs.inorgchem.7b01946
13. *Chmielewski P.J., Pawlicki M., Sprutta N., Szterenber L., Latos-Grażyński L.* // Inorg. Chem. 2006. Vol. 45. N 21. P. 8664. Doi 10.1021/ic061091p
14. *Tagawa K., Mori S., Okujima T., Takase M., Uno H.* // Tetrahedron. 2017. Vol. 73. P. 794. doi 10.1016/j.tet.2016.12.067
15. *Stilts C.E., Nelen M.I., Hilmey D.G., Davies S.R., Gollnick S.O., Oseroff A.R., Gibson S.L., Hiff R., Detty M.R.* // J. Med. Chem. 2000. Vol. 43. P. 2403. doi 10.1021/jm000044i
16. *Hilmey D.G., Abe M., Nelen M.I., Stilts C.E., Baker G.A., Baker S.N., Bright F.V., Davies S.R., Gollnick S.O., Oseroff A.R., Gibson S.L., Hilf R., Detty M.R.* // J. Med. Chem. 2002. Vol. 45. P. 449. doi 10.1021/jm0103662
17. *You Y., Gibson S.L., Hilf R., Davies S.R., Oseroff A.R., Roy I., Ohulchansky T.Y., Bergey E.J., Detty M.R.* // J. Med. Chem. 2003. Vol. 46. P. 3734. doi 10.1021/jm030136i
18. *O'Connor A.E., Gallagher W.M., Byrne A.T.* // Photochem. Photobiol. 2009. Vol. 85. N 5. P. 1053. doi 10.1111/j.1751-1097.2009.00585.x
19. *Marydash B., Madhuri B.* // J. Med. Chem. 2018. Vol. 61. N 11. P. 5009. doi 10.1021/acs.jmedchem.8b00460
20. *Cassidy C.M., Tunney M.M., McCarron P.A., Donnelly R.F.* // J. Photochem. Photobiol. (B). 2009. Vol. 95. N 2. P. 71. doi 10.1016/j.jphotobiol.2009.01.005
21. *Dickinson T.A., White J., Kauer J.S., Walt D.R.* // Nature. 1996. Vol. 382. P. 697. doi 10.1038/382697a0
22. *Ethirajan M., Chen Y., Joshi P., Pandey R.K.* // Chem. Soc. Rev. 2011. Vol. 40. P. 340. doi 10.1039/B915149B
23. *Andrianov V.G., Malkova O.V.* // Macroheterocycles. 2009. Vol. 2. P. 130.
24. *Фиалков Ю.Я.* Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. С. 240.
25. *Кнюкито В.Н., Старухин А.С., Крук Н.Н., Горский А.В.* // ЖПС. 2017. Т. 84. № 6. С. 877; *Кнюкшто В.Н., Старухин А.С., Крук М.М., Горский А.В.* // J. Appl. Spectr. 2018. Vol. 84. N 6. doi 10.1007/10812-018-0571-2
26. *Dolman D., Stewart R.* // Can. J. Chem. 1967. Vol. 45. P. 903. doi 10.1139/v67-156
27. *Sheinin V.B., Shabunin S.A., Bobritskaya E.V., Ageeva T.A., Koifman O.I.* // Macroheterocycles. 2012. Vol. 5. N 3. P. 252. doi 10.6060/mhc2012.120989s
28. *Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: ИЛ, 1958. С. 518.
29. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 541.
30. *Pukhovskaya S., Ivanova Yu., Nama D.T., Vashurin A.* // J. Porph. Phthalocyan. 2015. Vol. 19. P. 858. doi 10.1142/S1088424615500649
31. *Иванова Ю.Б., Чурахина Ю.И., Мамардашвили Н.Ж.* // ЖОХ. 2008. Т. 78. № 4. С. 691; *Иванова Ю.Б., Чурахина Ю.И., Мамардашвили Н.Ж.* // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78. N 4. P. 673. doi 10.1134/S1070363208040269
32. *Bushy C.A., Dinello R.K., Dolphin D.A.* // Can. J. Chem. 1975. Vol. 53. N 11. P. 1554. doi 10.1139/v75-219
33. *Ramasany P., Pandian P., Tavarekere K., Chandrashekar K.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1993. Vol. 1. N 1. P. 119. doi 10.1039/DT9930000119

Spectrophotometric Study of the Acid-Base Properties of Sulfo Derivatives of 5,10,15,20-Tetraphenyl-21-Tia- and 5,10,15,20-Tetraphenyl-21-oxoporphyrines in Ethanol–Sulfuric Acid System

S. A. Syrбу^a, S. G. Pukhovskaya^{b*}, Yu. B. Ivanova^a, and A. S. Vashurin^b

^a *G.A. Krestov Institute of Chemistry of Solutions of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*

^b *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, pr. Sheremetevskii 7, Ivanovo, 153000 Russia*

*e-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru

Received July 12, 2018; revised July 12, 2018; Accepted July 16, 2018

Spectrophotometric titration method was used to study the spectral and basic properties of heterosubstituted anionic porphyrins in comparison with their structural analogue, tetraphenylporphine tetrasulfonic acid. The parameters of the electronic absorption spectra and the concentration ranges for the existence of mono- and diprotonated forms of the corresponding ligands, as well as their basic dissociation constants, were determined. A comparative analysis of the effect of modification of the reaction site and the medium composition on the basicity of the compounds was carried out.

Keywords: porphyrins, spectral and basic properties, macroheterocycles, mono- and diheteroporphyrins