

КИНЕТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТЕТРА(1,2,5-СЕЛЕНОДИАЗОЛО)ПОРФИРАЗИНА В СИСТЕМЕ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЕ ОСНОВАНИЕ–ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

© 2019 г. О. А. Петров^{а,*}, А. Н. Киселёв^б, З. А. Телецкий^а, А. О. Беляева^а

^а Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия
^{*}e-mail: roa@isuct.ru

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

Поступило в Редакцию 4 октября 2018 г.
После доработки 4 октября 2018 г.
Принято к печати 15 октября 2018 г.

Исследовано поведение тетра(1,2,5-селенодиазоло)порфиразина в ДМСО и в системах ДМСО–основание (пиридин, 2-метилпиридин, морфолин, пиперидин). Показано, что в сильноосновных средах π -хромовая система макроцикла подвергается распаду с течением времени. Комплекс с переносом протонов $H_2PA(SeN_2)_4 \cdot 2DMSO$, образующейся в ДМСО, менее кинетически устойчив в присутствии морфолина (пиперидина), чем комплекс $H_2PA(SN_2)_4 \cdot 2DMSO$.

Ключевые слова: тетра(1,2,5-селенодиазоло)порфиразин, кислотно-основное взаимодействие, комплекс с переносом протона, азотсодержащее основание, диметилсульфоксид

DOI: 10.1134/S0044460X19030107

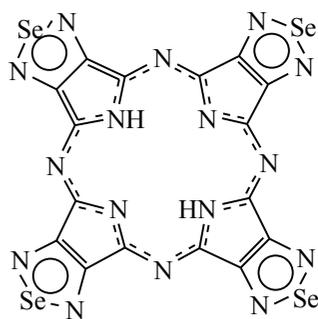
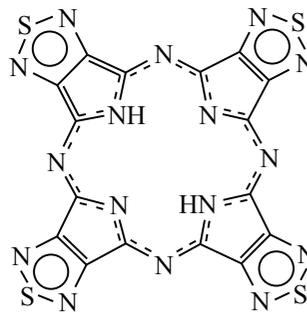
В последнее время внимание исследователей сосредоточено на изучении химии порфиразинов (H_2PA), содержащих различные гетероциклы, аннелированные с пиррольными кольцами молекулы. Эти соединения находят применение в качестве катализаторов и жидкокристаллических веществ. Они рассматриваются в качестве перспективных материалов в сенсорных устройствах [1]. Успешное практическое применение H_2PA во многом зависит от устойчивости их π -хромовой системы в растворе. Наиболее полные сведения о стабильности макроциклов порфиразинового типа получены в протонодонорных средах [2, 3]. Количественных данных об устойчивости H_2PA в протоноакцепторных средах существенно меньше [4].

В связи с этим в данной работе исследовано состояние тетра(1,2,5-селенодиазоло)порфиразина в системе азотсодержащее основание (В)–ДМСО, а также показано влияние структуры тетра(1,2,5-селенодиазоло)порфиразина $H_2PA(SeN_2)_4$ и тетра(1,2,5-тиадиазоло)порфиразина $H_2PA(SN_2)_4$ на их

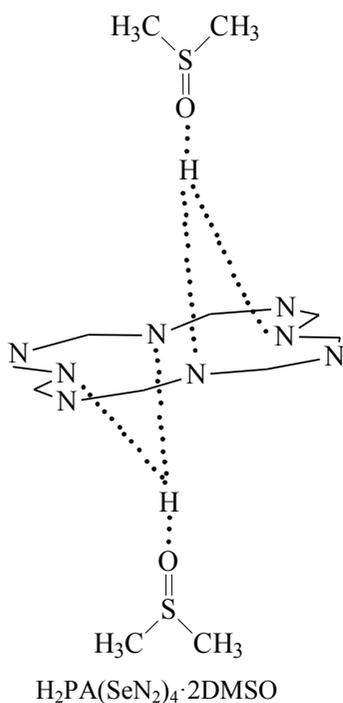
устойчивость в протоноакцепторных средах. В качестве основания В были взяты пиридин (Py), 2-метилпиридин (MePy), морфолин (Morph) и пиперидин (Pip) (схема 1).

Предварительно установлено, что электронный спектр поглощения (ЭСП) $H_2PA(SeN_2)_4$ в ДМСО содержит в видимой области нерасщепленную Q-полосу с $\lambda = 676$ нм, характерную для D_{4h} -симметрии π -хромового молекулы. Аналогичный характер ЭСП наблюдается для $H_2PA(SN_2)_4$ в ДМСО [5]. Это указывает на то, что $H_2PA(SeN_2)_4$ вступает в кислотно-основное взаимодействие с двумя молекулами ДМСО, что приводит к образованию комплекса с переносом протонов $H_2PA(SeN_2)_4 \cdot 2DMSO$, обладающего достаточно высокой кинетической устойчивостью. На это указывает характер ЭСП $H_2PA(SeN_2)_4$ в ДМСО, который не претерпевает изменений в течение ~ 11 ч при 318 К. Согласно данным работ [6, 7], в подобного типа комплексах протоны NH-групп, связанные с атомами кислорода молекул ДМСО и внутрициклическими атомами азота посредством

Схема 1.

 $H_2PA(SeN_2)_4$  $H_2PA(SN_2)_4$

водородных связей [8], должны располагаться аксиально над и под плоскостью макроцикла, что обеспечивает D_{4h} -симметрию распределения зарядов.

 $H_2PA(SeN_2)_4 \cdot 2DMSO$

Дальнейшие исследования показали, что если в ДМСО вводить основания, обладающие слабовыраженными протонноакцепторными свойствами (пиридин, 2-метилпиридин), то комплекс $H_2PA(SeN_2)_4 \cdot 2DMSO$ сохраняет электронный спектр поглощения с $\lambda = 676$ нм в интервале концентраций $c_{Py} = c_{MePy} = 0.31-9.93$ моль/л при 333 К в течение ~6 ч. Однако добавка более сильных оснований (морфолина и пиперидина) приводит к уменьшению интенсивности нерасщепленной Q-полосы при $\lambda = 676$ нм (см. рисунок) независимо от природы основания и полосы Core,

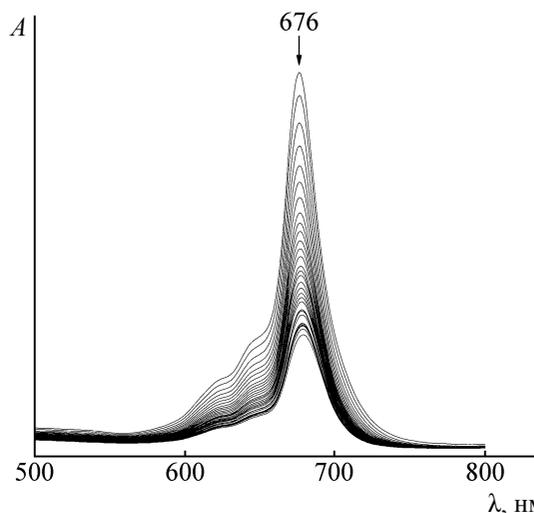
характеризующей наличие пиррольных фрагментов в макроцикле. Одновременно с этим наблюдается обесцвечивание раствора. При $c_{Morph} > 2.89$ моль/л и $c_{Pip} > 2.02$ моль/л в ДМСО процесс деструкции $H_2PA(SeN_2)_4 \cdot 2DMSO$ протекает предельно быстро, со скоростями, не позволяющими измерить их обычными спектрофотометрическими методами.

Кинетические исследования показали, что реакция деструкции комплекса $H_2PA(SeN_2)_4 \cdot 2DMSO$ в системе ДМСО–морфолин (пиперидин) имеет первый порядок по комплексу с переносом протонов и близкий к первому по основанию (в пределах экспериментальной ошибки). Следовательно,

$$k_3 = kc_B, \quad (1)$$

и кинетическое уравнение имеет вид:

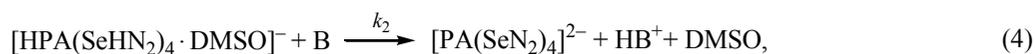
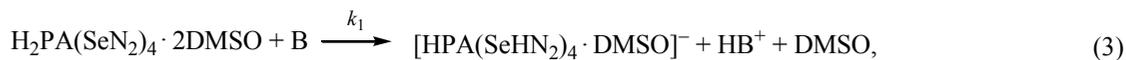
$$\begin{aligned} -dc[H_2PA(SeN_2)_4 \cdot 2DMSO]/dt \\ = kc[H_2PA(SeN_2)_4 \cdot 2DMSO]c_B, \end{aligned} \quad (2)$$



Изменение электронного спектра поглощения $H_2PA(SeN_2)_4 \cdot 2DMSO$ в системе пиперидин–ДМСО в течение 40 мин при $c_{Pip} = 2.02$ моль/л при 298 К.

где k_3 и k – эффективная (наблюдаемая) константа скорости деструкции и константа скорости деструкции второго порядка соответственно.

Полученные данные позволяют полагать, что распад π -хроморофорной системы порфиразинового



На первой и второй стадиях процесса молекулы основания вступают во взаимодействие с выведенными из плоскости макроцикла атомами водорода $\text{H}_2\text{PA}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$ и благодаря своей протонноакцепторной способности вытесняют молекулы ДМСО. При этом высокая основность и диэлектрическая проницаемость среды способствует образованию дианионной формы тетра(1,2,5-селенодиазоло)порфиразина, которая относится к группе симметрии D_{4h} и спектрально не отличается от комплекса $\text{H}_2\text{PA}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$. Из-за отсутствия эффективной компенсации избыточного отрицательного заряда в макроцикле дианионная форма $[\text{H}_2\text{PA}(\text{SeN}_2)_4]^{2-}$ теряет свою кинетическую устойчивость и претерпевает самопроизвольный распад с образованием низкомолекулярных продуктов реакции. При этом изменение концентрации $\text{H}_2\text{PA}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$ происходит без появления в системе промежуточной спектральной формы – $[\text{HPA}(\text{SeN}_2)_4 \cdot \text{DMSO}]^-$. Это обстоятельство дает основание полагать, что $k_1 < k_2$.

Результаты эксперимента (табл. 1) показывают, что среди изученных оснований максимальная скорость распада комплекса $\text{H}_2\text{PA}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$ наблюдается в присутствии пиперидина, который обладает достаточно высокой протонноакцепторной способностью, что существенно облегчает протекание конкурентной реакции за протон, происходящее согласно уравнениям (1) и (2). При замене пиперидина ($pK_a = 11.23$ [9]) на менее основной морфолин ($pK_a = 8.70$ [9]) скорость деструкции комплекса $\text{H}_2\text{PA}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$, судя по величинам k^{298} , уменьшается в ~ 5 раз. При этом величины E_a и ΔS^\ddagger процесса не претерпевают существенных изменений. В отличие от морфолина добавка более слабых оснований (пиридина, $pK_a = 5.23$ [9], 2-метилпиридина, $pK_a = 5.97$ [9]) в ДМСО

макроцикла в сильноосновных средах с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью связан с протеканием конкурентной реакции за протон, которая может быть представлена в виде следующих реакций (3)–(5).

не приводит к потере кинетической устойчивости комплекса $\text{H}_2\text{PA}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$, поскольку слабо-выраженная протонноакцепторная способность не позволяет им конкурировать с ДМСО за протон. Аналогичная картина наблюдается для комплекса $\text{H}_2\text{PA}(\text{SN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$ в системе азотсодержащее основание–ДМСО (табл. 2). Так, понижение pK_a на ~ 2.5 единицы при переходе от пиперидина к морфолину приводит к уменьшению значений k^{298} в ~ 3 раза. В системе пиридин (2-метилпиридин)–ДМСО комплекс $\text{H}_2\text{PA}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$ не распадается со временем.

Анализ кинетических данных показывает, что комплекс $\text{H}_2\text{PA}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$ обладает меньшей кинетической устойчивостью по сравнению с комплексом $\text{H}_2\text{PA}(\text{SN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$ (табл. 1, 2). Так, при переходе от $\text{H}_2\text{PA}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$ к $\text{H}_2\text{PA}(\text{SN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$ значение k^{298} уменьшается в ~ 3 и 1.7 раза для пиперидина и морфолина соответственно. Это указывает на то, что 1,2,5-селенодиазольные фрагменты в порфиразиновом макроцикле оказывают более сильное влияние на полярность внутрциклических связей NH, чем 1,2,5-тиадиазольные фрагменты. Поэтому вполне вероятно, что $\text{H}_2\text{PA}(\text{SeN}_2)_4$, обладая более выраженными кислотными свойствами, образует более полярный комплекс с переносом протонов в среде ДМСО, который затем сравнительно легко подвергается деструкции с потерей π -хроморофора молекулы в соответствии с уравнениями (3)–(5).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тetra(1,2,5-селенодиазоло)порфиразин был синтезирован по методике [10]. ДМСО выдерживали в течение суток над прокаленным MgSO_4 и CaO , затем перегоняли в вакууме (2–3 мм рт. ст.,

Таблица 1. Кинетические параметры деструкции комплекса $H_2PA(SeN_2)_4 \cdot 2DMSO$ в системе азотсодержащее основание–ДМСО [$c^0(H_2PA(SeN_2)_4 \cdot 2DMSO) = 1.09 \times 10^{-5}$ моль/л]^a

c_B^0 , моль/л	T , К	$k_3 \times 10^4$, с ⁻¹	$k \times 10^4$, л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)
Пиперидин					
0.13	298	6.20	52.00	37	190
	308	10.00	83.20		
	318	16.60	133.00		
0.25	298	11.50	50.00	36	188
	308	18.40	80.00		
	318	28.80	125.00		
0.51	298	25.70	52.50	36	185
	308	41.15	84.00		
	318	64.70	132.00		
1.01	298	51.50	51.00	36	176
	308	80.80	80.00		
	318	127.20	126.00		
2.02	298	107.60	51.50	36	170
	308	168.50	81.00		
	318	269.60	129.00		
Морфолин					
0.14	298	1.43	10.20	27	236
	308	2.00	14.30		
	318	2.90	20.55		
0.29	298	2.85	9.80	27	230
	308	4.05	13.90		
	318	5.80	20.15		
0.58	298	5.80	10.05	30	220
	308	8.25	14.30		
	318	12.50	21.40		
1.44	298	14.80	10.25	28	213
	308	21.40	14.85		
	318	29.95	20.80		
2.89	298	30.00	9.90	26	220
	308	37.90	13.10		
	318	57.80	20.00		

^a Погрешность в определении k_3 не превышает 5%, E_a и ΔS^\ddagger – 12%.

т. кип. 50°C). Азотсодержащие основания очищали согласно методике [11]. Для проведения кинетических исследований в термостатируемую кювету спектрофотометра U-2001/UV-2010 помещали свежеприготовленный раствор $H_2PA(SeN_2)_4$ в

ДМСО постоянной концентрации и добавляли переменные количества аминов. Скорость деструкции комплекса с переносом протонов $H_2PA(SeN_2)_4 \cdot 2DMSO$ определяли по уменьшению оптической плотности раствора на длине волны 676 нм.

Таблица 2. Кинетические параметры деструкции комплекса $H_2PA(SN_2)_4 \cdot 2DMSO$ в системе азотсодержащее основание–ДМСО [5] { $c^0[H_2PA(SN_2)_4 \cdot 2DMSO] = 1.08 \times 10^{-5}$ моль/л}

Основание	c_B^0 , моль/л	$k_3 \times 10^4$, с ⁻¹	$k \times 10^4$, л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)
Морфолин	0.14	0.83	5.96	61	124
Пиперидин	0.13	1.65	16.60	48	164

Текущую и конечную концентрации комплекса определяли по формуле (6).

$$c = c^0(A_\tau - A_\infty)/(A_0 - A_\infty), \quad (6)$$

где A_0 , A_τ , A_∞ – оптические плотности растворов в начальный момент времени, в момент времени τ и после завершения реакции (τ_∞); c^0 и c – начальная и текущая концентрация комплекса $\text{H}_2\text{PA}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$. Все измерения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому эффективную константу скорости деструкции $\text{H}_2\text{PA}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$ рассчитывали по формуле (7).

$$k_3 = (1/\tau) \ln[(A_0 - A_\infty)/(A_\tau - A_\infty)]. \quad (7)$$

Погрешность измерения в кинетических параметрах определяли по методу Стьюдента.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Porphyrins Handbook. Applications: Past, Present and Future / Ed by K.M. Kadish, M.K. Smith, R. Guilard. San Diego; San Francisco; New York; Boston; London; Sydney; Tokio: Acad. Press, 2000. Vol. 6. 346 p.
2. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М: Наука, 1978. 280 с.
3. Порфирины: структура, свойства, синтез / Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука, 1985. 333 с.
4. Петров О.А., Осипова Г.В., Горнухина О.В. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 3. С. 459; Petrov O.A., Osipova G.V., Gornukhina O.V. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2017. Vol. 91. N 3. P. 476. doi 10.7868/S0044453717030220
5. Петров О.А., Киселёв А.Н., Сырбу С.А. // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 9. С. 1492; Petrov O.A., Kiselev A.N., Syrbu S.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 9. P. 1732. doi 10.1134/S1070363214090151
6. 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
7. Кокарева Е.А., Петров О.А., Хелевина О.Г. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 11. С. 1918; Kokareva E.A., Petrov O.A., Khelevina O.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2009. Vol. 79. N 11. P. 2440. doi 10.1134/S1070363209110267
8. Мамаев В.М., Глориозов И.П., Орлов В.В. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1982. Т. 25. Вып. 11. С. 1317.
9. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. W.M. Haynes. New York: Taylor and Francis, 2013. 2668 p.
10. Bauer E., Ercolani C., Galli P., Popkova I., Stuzhin P. // J. Porph. Phthalocyan. 1999. Vol. 3. P. 371. doi 10.1002/(SICI)1099-1409(199906)3:5<371::AID-JPP140>3.0.CO;2-F
11. Тутце Л., Айхер Г. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999. 704 с.

Kinetic Stability of Tetra(1,2,5-selenodiazolo)porphyrazine in the System Nitrogen-Containing Base–Dimethyl Sulfoxide

O. A. Petrov^{a*}, A. N. Kiselev^b, Z. A. Teletskii^a, and A. O. Belyaeva^a

^a Ivanovo State University of Chemistry and Technology, prosp. Sheremetevskii 7, Ivanovo, 153000 Russia

*e-mail: poa@isuct.ru

^b G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

Received October 4, 2018; revised October 4, 2018; accepted October 15, 2018

The behavior of tetra(1,2,5-selenodiazolo)porphyrazine in DMSO and in the systems DMSO–base (pyridine, 2-methylpyridine, morpholine, piperidine) is studied. It is shown that in strongly basic media, the π -chromophore system of the macrocycle decomposes in time. The proton transfer complex $\text{H}_2\text{PA}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$ formed in DMSO is shown to be less kinetically stable in the presence of morpholine (piperidine) than complex $\text{H}_2\text{PA}(\text{SN}_2)_4 \cdot 2\text{DMSO}$.

Keywords: tetra(1,2,5-selenodiazolo)porphyrazine, acid-base interaction, proton transfer complex, nitrogen-containing base, dimethyl sulfoxide