ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 58, № 3, с. 303–310

УДК 547-302

ОСОБЕННОСТИ ДЕСТРУКЦИИ ОКТА(4-*трет*-БУТИЛФЕНИЛ)ТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНА В ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОТОНОАКЦЕПТОРНЫХ СРЕДАХ

© 2022 г. О. А. Петров*

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Россия, 153000 Иваново, просп. Шереметевский, 7
**e-mail: poa@isuct.ru*

Поступила в редакцию 13.10.2021 г.
После доработки 27.10.2021 г.
Принята к публикации 28.10.2021 г.

Исследованы свойства (4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина в пиридине. Кислотно-основное взаимодействие молекул-партнеров приводит к образованию комплекса с переносом протонов. Введение добавок *н*-бутиламина, диэтиламина, морфолина и пиперидина в пиридин приводит к деструкции комплекса с переносом протонов в отличие от добавок *трет*-бутиламина и триэтиламина. Рассмотрено влияние основности среды, протоноакцепторной способности и пространственного строения азотсодержащего основания на процесс распада тетрапиразинопорфиразинового макроцикла и предложена схема деструкции.

Ключевые слова: окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразин, азотсодержащие органические основания, комплекс с переносом протонов, деструкция

DOI: 10.31857/S0514749222030089

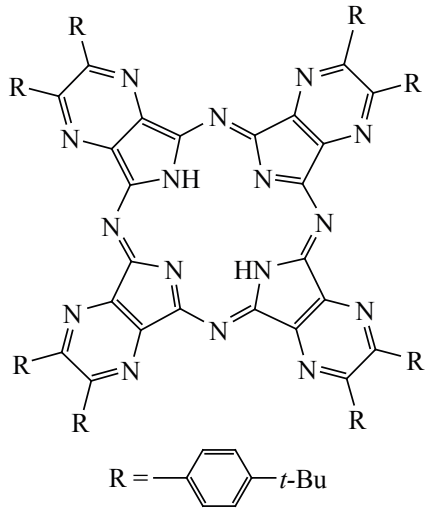
ВВЕДЕНИЕ

Тетрапиразинопорфиразины [$H_2PA(Pyz)_4$] относятся к числу интенсивно исследуемых соединений в связи с возрастающими перспективами их использования в качестве жидкокристаллических и каталитических материалов, флуорохромов, светоизлучающих устройств и др. [1]. Особое значение имеет изучение $H_2PA(Pyz)_4$ в качестве анион-связывающих нейтральных рецепторов, лежащих в основе создания высокоселективных сенсоров на хлорид-, фосфат- и салицилат-ионы, играющие ключевую роль во многих биологических системах [2]. Однако более или менее жесткие ограничения на практическое применение $H_2PA(Pyz)_4$ оказывает их устойчивость в протоноакцепторных средах. Выявление факторов, влияющих на стабильность π-хромофорной системы $H_2PA(Pyz)_4$ в присутствии различных по природе оснований, позволяет избирательно усилить их полезные свойства. К настоящему времени закономерности деструкции установлены для ряда β-замещенных порфиразинов в системе азотсодержащее основание–бензол (ДМСО) [3, 4]. Количественные данные для порфиразинов с аннелированными пиразиновыми кольцами до сих пор отсутствуют.

В связи с этим в данной работе исследованы свойства окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина [$H_2PA(Pyz)_4R_8$] в пиридине, а также в системе пиридин (Py)–пиперидин (Pip) [морфолин (Morph), *н*-бутиламин ($BuNH_2$), *трет*-бутиламин, диэтиламин (Et_2NH), триэтиламин].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно установлено, что в инертном малополярном бензоле электронный спектр поглощения $H_2PA(Pyz)_4R_8$ содержит в видимой области 2 расщепленные Q_x- и Q_y-составляющие Q-полосы с λ_I 674 и λ_{II} 646 нм соответственно, что указы-



$[H_2PA(Pyz)_4R_8]$

вает на D_{2h}-симметрию π-хромофора молекулы (рис. 1). При введении в бензол добавок слабоосновного пиридина в количестве от 10 до 90% регистрируется гипсохромное смещение Q_x-полосы с λ_I от 674 до 665 нм и одновременное уменьшение интенсивности Q_y-полосы с λ_{II} (рис. 1). В среде пиридина электронный спектр поглощения $H_2PA(Pyz)_4R_8$ содержит нерасщепленную Q-полосу с λ_I 665 нм, характерную для D_{4h}-симметрии тетрапиразинопорфиразинового макроцикла. Изменение симметрии молекулы от D_{2h} до D_{4h} свидетельствует о том, что $H_2PA(Pyz)_4R_8$ в присутствии пиридина проявляет свойства двухосновной NH-кислоты и образует устойчивый

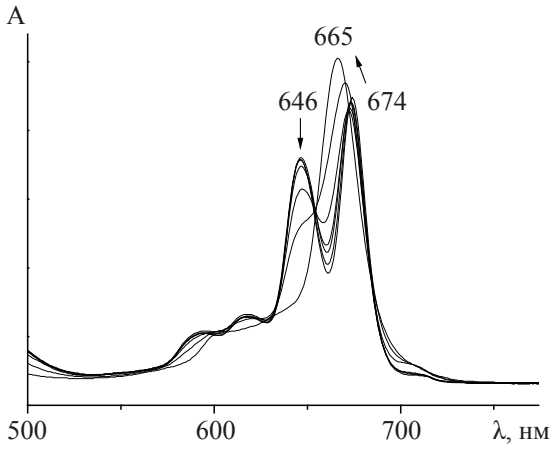


Рис. 1. Изменение электронного спектра поглощения $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$ в бензоле с добавками пиридина от 10–90% при 298 K

во времени комплекс с переносом протонов – $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$. На это указывает характер его электронного спектра поглощения, который остается без изменений в течение ~ 70 ч при 333 K в пиридине. Следует отметить, что все ранее известные комплексы с переносом протонов замещенных порфиразинов, образующиеся в системе бензол–пиридин, подвергаются быстрому распаду с течением времени [3]. Исключение составляют только комплексы порфиразинов с ДМСО [4], в которых протоны NH-групп, связанные с атомом кислорода молекул ДМСО и внутрициклическими атомами азота через водородные связи, находятся над и под плоскостью макроцикла [5]. Это обеспечивает благоприятное пространственное расположение молекул ДМСО, как и пиридина, в комплексе $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$. Перенос протонов от кислоты к основанию, приводящий к образованию разделенных растворителем ионных пар с последующей их диссоциацией [6, 7], в $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$ представляется маловероятным. Учитывая слабовыраженную протоноакцепторную способность пиридина и сравнительно низкую диэлектрическую проницаемость среды, кислотно-основное взаимодействие, скорее всего, ограничивается стадией образования H-комплекса – $[PA(Pyz)_4R_8]\cdots[HPy]_2$, хотя не исключается возможность образования ионного комплекса, представляющего собой H-связанную ионную пару – $[PA(Pyz)_4R_8]^{2-}\cdots[HPy]_2^+$ [3].

При введении в пиридин добавок более сильных оснований (морфолина, пиперидина, *н*-бутиламина, диэтиламина) в электронном спектре поглощения $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$ с течением времени регистрируется уменьшение интенсивности нерасщепленной Q-полосы независимо от природы протоноакцепторной молекулы (рис. 2, 3). Одновременно с этим исчезает B-полоса, характеризующая наличие пиррольных фрагментов в макроцикле, и наблюдается обесцвечивание раствора.

В интервале C_{Morph} = 0.29–8.61 моль/л, C_{Pip} = C_{BuNH_2} = 0.10–2.53 моль/л, C_{Et_2NH} = 0.48–7.25 моль/л в пиридине реакция деструкции $H_2Pa(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$:

$$H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py + 2B \rightarrow [PA(Pyz)_4R_8]^{2-} + 2HB^+ + 2Py, \quad (1)$$

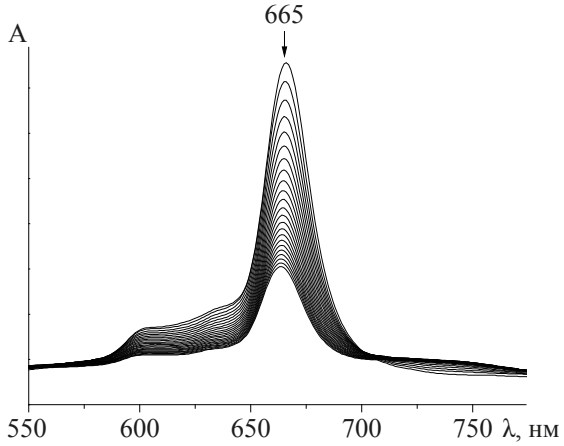


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$ в системе *н*-бутиламин–пиридин в течение 35 мин при C_{BuNH_2} = 0.5 моль/л при 298 K

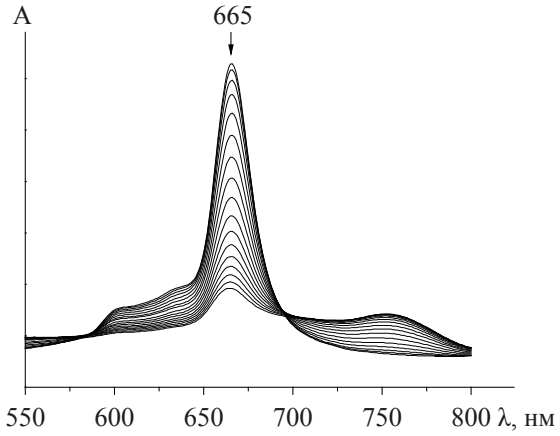


Рис. 3. Изменение электронного спектра поглощения $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$ в системе морфолин–пиридин в течение 15 мин при C_{Morph} = 2.87 моль/л при 318 K

описывается суммарным кинетическим уравнением второго порядка – первого по комплексу с переносом протонов (рис. 4) и первого по основанию (рис. 5):

$$-dC_{H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py}/d\tau = kC_{H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py}C_B, \quad (2)$$

$$k = k_H/C_B, \quad (3)$$

где k_H и k – наблюдаемая и истинная константы скорости деструкции соответственно, B – Morph, Pip, $BuNH_2$, Et_2NH.

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

$$H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py + B \xrightarrow{k_1} [HPA(Pyz)_4R_8 \cdot Py]^- + HB^+ + Py, \quad (4)$$

$$[HPA(Pyz)_4R_8 \cdot Py]^- + B \xrightarrow{k_1} [PA(Pyz)_4R_8]^{2-} + HB^+ + Py. \quad (5)$$

На стадиях (4) и (5) молекулы основания вступают во взаимодействие с выведенными из плоскости макроцикла атомами водорода $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$ и благодаря более выраженной протоноакцепторной способности вытесняют молекулы пиридина. При этом высокая основность среды благоприятствует диссоциации комплекса с переносом протонов с образованием дианионной формы – $[PA(Pyz)_4R_8]^{2-}$. Она относится к группе симметрии D_{4h} и поэтому не отличается от электронного спектра поглощения $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$. Из-за отсутствия компенсации избыточного заряда в макроцикле дианионная форма окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина подвергается самопроизвольному распаду с образованием низкомолекулярных бесцветных продуктов реакции. Изменение электронного спектра поглощения $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$ в присутствии значительного избытка основания происходит без спектральной регистрации промежуточного комплекса – $[HPA(Pyz)_4R_8 \cdot Py]^-$ (рис. 2, 3). Этот факт дает основание полагать, что $k_1 < k_2$.

Из данных таблицы видно, что процесс деструкции $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$, связанный с протеканием конкурентной реакции за протон (4,5), характеризуется низкими значениями констант скорости, а в случае с диэтиламином – достаточно высокими значениями энергии активации (E_a) про-

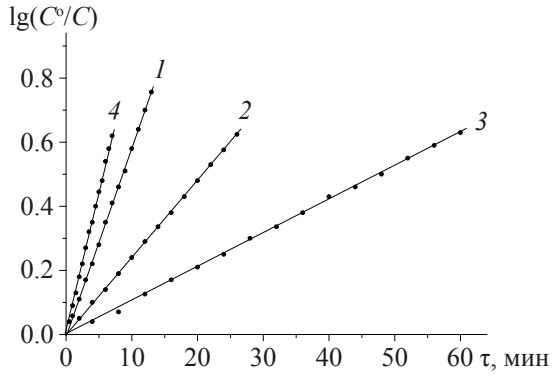


Рис. 4. Зависимость $\lg(C^o/C)$ от времени деструкции комплекса $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$ в присутствии $BuNH_2$ (*1*), Et_2NH (*2*), Morph (*3*), Pip (*4*) в пиридине при T = 298 (*1*), 308 (*3, 4*), 313 (*2*) K и C_{BuNH_2} = 1.27 моль/л, C_{Et_2NH} = 7.25 моль/л, C_{Morph} = 0.59 моль/л, C_{Pip} = 1.27 моль/л

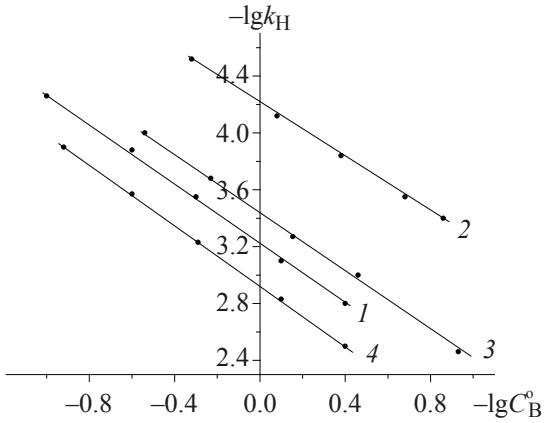


Рис. 5. Зависимость lgk_H от lg C^o_B для реакции деструкции $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$ в присутствии $BuNH_2$ (*1*), Et_2NH (*2*), Morph (*3*), Pip (*4*) в пиридине при T = 288 (*1*), 308 (*4*), 313 (*2*) и 318 (*3*) K

цесса. Причина этого явления связана с особенностями строения тетрапиразинопорфиразинового макроцикла. Делокализованная π-связь по внутреннему 16-членному контуру (C_8N_8) и увеличение числа π-электронов в ароматической системе за счет *мезо*-атомов азота, а также ее расширение в результате аннелирования 4 пиразиновых колец способствует пространственному экранированию атомами и π-электронами протонов NH-групп в комплексе $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$. Наряду с этим, объемные *трет*-бутилфенильные заместители, находящиеся в частичном сопряжении с ароматической π-системой макроцикла, создают дополнительные пространственные затруднения для благоприятного контакта молекул-партнеров, что, по-видимому, вносит основной вклад в кинетические параметры деструкции $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$.

Анализ кинетических данных (см. таблицу) показывает, что максимальная скорость распада $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$ наблюдается в присутствии пиперидина (pK_a^{298} = 11.23 [8]), который является сильным акцептором протона и имеет стерически доступный атом азота в составе молекулы [9]. Введение в пиперидиновый цикл гетероатома кислорода не влияет на пространственное строение амина [10], но приводит к уменьшению pK_a^{298} примерно на 2.5 единицы. В результате этого при переходе от пиперидина к морфолину (pK_a^{298} = 8.50 [8]) значение k^{298} уменьшается в ~ 3 раза. При этом E_a процесса не претерпевает изменений.

Кинетические параметры деструкции комплекса $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$ в присутствии морфолина (пиперидина, *н*-бутиламина, диэтиламина) в пиридине [$C^o_{H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py}$ = 1.10×10^{-5} моль/л]

C^o_B, моль/л	T, K	k_H×10^4, с$^{-1}$	k×10^4, л/(моль·с)	E_a, кДж/моль
1	2	3	4	5
		Морфолин		
0.29	298	0.70	2.60	14
	308	0.85	3.05	
	318	1.00	3.65	
0.59	298	1.50	2.65	13
	308	1.75	3.10	
	318	2.10	3.65	
1.43	298	3.90	2.70	13
	308	4.60	3.15	
	318	5.40	3.70	
2.87	298	7.50	2.50	12
	308	8.70	2.90	
	318	10.20	3.40	
8.61	298	24.90	2.60	13
	308	28.80	3.00	
	318	34.50	3.60	

Таблица. (*продолжение*).

C^{o}_{B}, моль/л	T, K	$k_H \times 10^4$, c^{-1}	$k \times 10^4$, л/(моль·с)	E_a, кДж/моль
1	2	3	4	5
		Пиперидин		
0.10	288	0.90	8.40	12
	298	1.10	9.95	
	308	1.25	11.45	
0.25	288	1.95	8.60	12
	298	2.30	10.00	
	308	2.70	11.70	
0.50	288	4.30	8.80	11
	298	4.95	10.00	
	308	5.80	11.80	
1.27	288	10.75	8.40	12
	298	12.70	9.90	
	308	14.85	11.60	
2.53	288	23.20	8.75	11
	298	26.60	10.05	
	308	31.30	11.80	
		н-Бутиламин		
0.10	288	0.55	6.05	18
	298	0.67	7.50	
	308	0.90	10.00	
0.25	288	1.30	5.60	19
	298	1.70	7.35	
	308	2.15	9.20	
0.50	288	2.80	5.80	18
	298	3.60	7.45	
	308	4.55	9.50	
1.27	288	7.70	6.00	17
	298	9.70	7.55	
	308	12.30	9.60	
2.53	288	16.10	6.10	17
	298	20.15	7.60	
	308	25.60	9.70	

Объемные алкильные заместители, связанные с атомом азота в основании, также противодействуют процессу деструкции $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$, поскольку затрудняют благоприятный контакт взаимодействующих молекул в ходе протекания конкурентной реакции за протон (4,5). Так, в отличие от *н*-бутиламина ($pK_a^{298} = 10.60$ [8]), близкий по основности *трет*-бутиламин ($pK_a^{298} = 10.68$ [8]) не оказывает дестабилизирующего влияния на комплекс $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$ в пиридине. Наряду с разветвлением углеводородной цепи, распаду комплекса с переносом протонов противодействует

Таблица. (*продолжение*).

C^o_B, моль/л	T, K	$k_H \times 10^4$, c^{-1}	$k \times 10^4$, л/(моль·с)	E_a, кДж/моль
1	2	3	4	5
		Диэтиламин[a]		
0.48	298	0.95	1.90	62
	303	1.40	2.90	
	313	3.00	6.15	
	323	6.40	13.00	
1.21	298	2.40	2.00	61
	303	3.60	3.00	
	313	7.55	6.30	
	323	16.25	13.55	
2.41	298	4.40	1.90	62
	303	6.55	2.85	
	313	14.25	6.20	
	323	30.25	13.15	
4.83	298	9.15	2.05	60
	303	13.60	3.05	
	313	28.10	6.30	
	323	59.80	13.40	
7.25	298	12.80	1.95	61
	303	19.00	2.90	
	313	40.00	6.10	
	323	85.90	13.10	

[a] Параметры при 298 K для диэтиламина рассчитаны по уравнению Аррениуса

увеличение числа алкильных заместителей в амине. Скорость деструкции $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$ под влиянием диэтиламина (pK_a^{298} = 10.84 [8]) уменьшается в ~ 4 раза, судя по значениям k^{298} (см. таблицу), по сравнению с *н*-бутиламином. При этом преодоление дополнительных пространственных помех, создаваемых алкильными группами в диэтиламине, приводит к значительному росту E_a процесса. В случае триэтиламина (pK_a^{298} = 10.75 [8]) комплекс $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$ не подвергается деструкции. На это указывает характер электронного спектра поглощения окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина в системе пиридин–триэтиламин. Интенсивность Q-полосы с λ 665 нм (рис. 2, 3) не изменяется в течение ~ 7 ч при 353 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразин синтезирован по методике [11]. Бензол и азотсодержащие основания (ACROS) использовали без дополнительной очистки. Для проведения кинетических измерений в термостатируемую кювету спектрофотометра SHIMADZU-UV-1800 (Japan)помещали свежеприготовленный раствор $H_2PA(Pyz)_4R_8$ в пиридине с постоянной концентрацией и добавляли переменные количества морфолина (пиперидина, *н*-бутиламина, диэтиламина). Скорость деструкции комплекса с переносом протонов $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$ определяли по уменьшению оптической плотности раствора на длине волны λ 665 нм. Текущую концентрацию комплекса определяли по формуле:

$$C = C^o(A_o - A_\infty)/(A_\tau - A_\infty), \quad [6]$$

где A_o, A_τ, A_∞ – оптическая плотность растворов в начальный момент времени, в момент времени τ и после завершения реакции (τ_∞); C^o и C – начальная и текущая концентрации комплекса

$H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$. Все измерения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому наблюдаемую константу скорости деструкции $H_2PA(Pyz)_4R_8 \cdot 2Py$ рассчитывали по формуле:

$$k_H = (1/\tau)\lg(C^o/C). \quad [7]$$

Точность кинетических параметров оценивали с помощью обычных методов статистики при доверительном интервале 95%. Использование метода Стьюдента позволило определить относительные ошибки в значениях k_H и E_a, которые составили не более 3 и 7% соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что кислотно-основное взаимодействие окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина с пиридином приводит к образованию устойчивого во времени комплекса с переносом протонов.

Обнаружено, что введение добавок более сильных оснований (морфолина, пиперидина, *н*-бутиламина и диэтиламина) в пиридин приводит к деструкции комплекса с переносом протонов с последующим распадом тетрапиразинопорфиразинового макроцикла в результате протекания конкурентной реакции за протон.

Показано, что рост протоноакцепторной способности основания, а также уменьшение пространственного экранирования неподеленной электронной пары атома азота в основании благоприятствует протеканию конкурентной реакции за протон и, как следствие, приводит к дестабилизации комплекса окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина с пиридином.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность проф. кафедры органической химии Ивановского государственного химико-технологического университета А.С. Семейкину за образец окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина, предоставленный для исследования.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Петров Олег Александрович, ORCID: http://orcid org/0000-0003-3424-7135

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novakova V., Donzello M.P., Ercolani C., Zimcik P., Stuzhin P. *Coord. Chem. Rev*. **2018**, *361*, 1–73. doi 10.1016/j.ccr.2018.01.015
2. Сесслер Дж.Л., Гейл Ф.А., Вон-Сеоб Хо. *Химия анионных рецепторов*. М.: Красанд. **2011**.
3. Петров О.А. *ЖФХ*. **2021**, *95*, 459–557. [Petrov O.A. *Russ. J. Phys. Chem. A*. **2021**, *95*, 696–704.] doi 10.31857/S004445372104021X
4. Петров О.А. *ЖОХ*. **2013**, *83*, 1006–1012. [Petrov O.A. *Russ. J. Gen. Chem*. **2013**, *83*, 1136–1143.] doi 10.1134/S1070363213060224
5. Петров О.А., Аганичева К.А., Гамов Г.А., Киселев А.Н. *ЖФХ*. **2020**, *94*, 1379–1384. [Petrov O.A., Aganicheva K.A., Gamov G.A., Kiselev A.N. *Russ. J. Phys. Chem. A*. **2020**, *94*, 1843–1847.] doi 10.31857/S0044453720090228
6. *Молекулярные взаимодействия*. Ред. Г. Ратайчак, У. Орвилл-Томас. М.: Мир. **1984**.
7. Zundell G. *Hydrogen Bonds with Large Proton Polarizability and Transfer Processes in Electrochemistry and Biology*. Ed. I. Prigogin, S.F. Rise. N.Y.: Willy and Sons. Inc. **2000**, 217.
8. *The Handbook of Chemistry and Physics*. Ed. W.M. Haynes. Boca Raton–London–N.Y.: Taylor and Francis. **2013**, 2668.
9. Anet F.A.L., Yavari I. *J. Am. Chem. Soc*. **1977**, *99*, 2794–2796.
10. Blackburne I.D., Katritzky A.R., Takeuchi Y. *Accounts Chem. Res*. **1975**, *8*, 300–306.
11. Иванова Ю.Б., Дмитриева О.А., Хрушкова Ю.В., Любимова Т.В., Семейкин А.С., Мамардашвили Н.Ж. *ЖОХ*. **2020**, *90*, 760–765. [Ivanova Y.B., Dmitrieva O.A., Khrushkova Y.B., Lyubimova T.V., Semeikin A.S., Mamardashvili N.Z. *Russ. J. Gen. Chem*. **2020**, *90*, 817–824.] doi 10.31857/S0044460X20050157

The Destruction Features of Octa(4-*tert*-butylphenyl)-tetrapyrazinoporphyrazine in Organic Proton Acceptor Media

O. A. Petrov*

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy prosp., 7, Ivanovo, 153000 Russia
**e-mail: poa@isuct. ru*

Received October 13, 2021; revised October 27, 2021; accepted October 28, 2021

The condition of octa(4-*tert*-butylphenyl)tetrapyrazinoporphyrazine in pyridine is studied. The acid-base interaction of partner molecules leads to the formation of a proton transfer complex. The introduction of additives of *n*-butylamine, diethylamine, morpholine, and piperidine into pyridine leads to the destruction of the proton transfer complex, in contrast to the addition of *tert*-butylamine and triethylamine. The effect of basicity of the medium, proton-acceptor ability and spatial structure of the nitrogen-containing base on the process of tetrapyrazinoporphyrazine macrocycle decomposition is considered, the scheme of destruction is proposed.

Keywords: octa(4-*tert*-butylphenyl)tetrapyrazinoporphyrazine, nitrogen containing compounds, proton transfer complex, destruction