

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
2,3,12,13-ТЕТРАБРОМ-5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА В СИСТЕМЕ  
1,8-ДИАЗАБИЦИКЛО[5.4.0]УНДЕЦ-7-ЕН-АЦЕТОНИТРИЛ ПРИ 298 К.  
ДЕПРОТОНИРОВАНИЕ ПИРРОЛЬНЫХ КОЛЕЦ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С  $Zn(OAc)_2$**

© Ю. Б. Иванова,<sup>1</sup> Н. В. Чижова,<sup>1</sup> Н. Н. Крук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук  
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1;  
e-mail: jjiv@yandex.ru

<sup>2</sup>Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси

*Методом спектрофотометрического титрования исследованы кислотные и комплексообразующие свойства 2,3,12,13-тетрабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина в системе 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен-ацетонитрил при 298 К. При титровании 2,3,12,13-тетрабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-еном происходит последовательное депротонирование атомов азота пиррольных колец с образованием моно- и дважды депротонированной форм, для которых определены константы кислотной диссоциации. Изучено комплексообразование дважды депротонированного 2,3,12,13-тетрабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина с ацетатом цинка.*

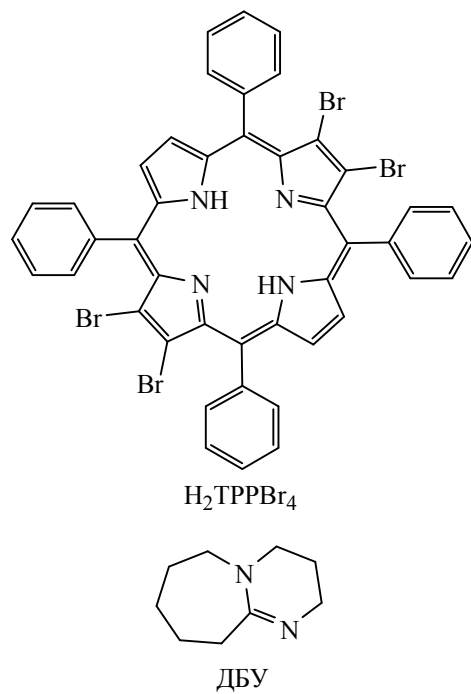
Тетрапиррольные соединения занимают исключительно важное место в природе, они выполняют ряд ключевых функций в процессах фотосинтеза и обеспечении жизнедеятельности человека и животных. Данные обстоятельства обуславливают неослабевающий интерес к изучению строения и свойств соединений этого класса с использованием различных методов. Установление механизмов функционирования тетрапиррольных соединений в природных системах с целью создания их искусственных аналогов является одной из важнейших междисциплинарных естественнонаучных задач [1–5]. Обоснование возможности использования различных производных тетрапиррольных соединений в промышленных каталитических процессах, медицинской диагностике и терапии, для создания искусственных светособирающих систем, элементов оптических систем обработки и хранения информации придало в последнее десятилетие новый импульс исследованиям в данной области [6–9].

Анализ литературных данных показывает, что комплексообразование тетрапиррольных макроциклов с ионами металлов может протекать по молекулярному и ионному механизмам [5]. В первом случае в реакцию с солями металлов вступают свобод-

ные основания тетрапиррольных соединений (молекулярные формы), во втором случае – их депротонированные формы. Изучение реакций, идущих по молекулярному механизму, как правило, было приоритетным, тогда как изучение комплексообразования по ионному механизму оставалось практически вне поля зрения исследователей. На примере комплексообразования производных тетраазапорфиринов с ацетатом магния в пиридине и смешанном растворителе (пиридин–ПАВ) было установлено, что тетраазапорфирины могут вступать в реакцию комплексообразования не только в форме нейтрального лиганда, но и в форме Н-ассоциата монодепротонированной формы, а также дважды депротонированной формы [10–12]. В бинарных средах сольватационные эффекты могут оказывать на скорость комплексообразования большее влияние, чем электронные эффекты заместителей [10].

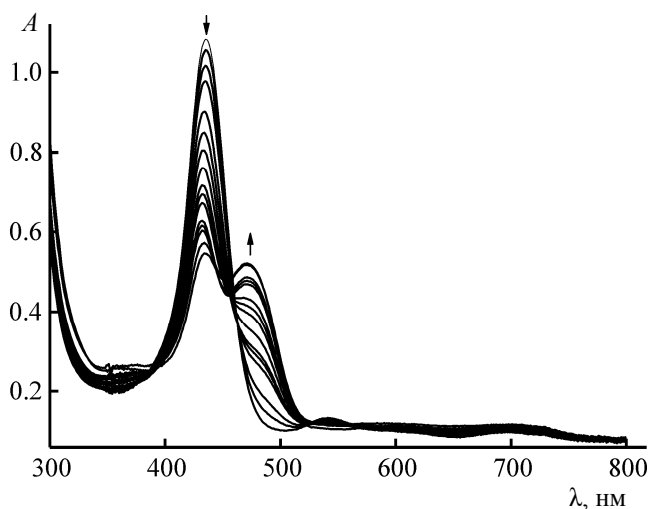
С целью разработки новых методов получения металлокомплексов, а также для создания новых высокоэффективных молекулярных сенсоров на ионы металлов в настоящей работе изучено комплексообразование ионов металлов с депротонированными макроциклическими лигандами и представлены результаты спектрофотометрического

Поступило в Редакцию 26 января 2012 г.



исследования кислотно-основного равновесия 2,3,12,13-тетрабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина ( $H_2TRPVr_4$ ) и комплексообразования его дважды депротонированной формы с ацетатом цинка в системе 1,8-дизабцикло[5.4.0]ундец-7-ен-ацетонитрил при 298 К.

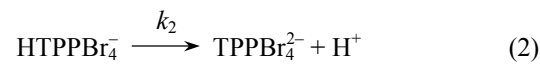
На рис. 1 приведены электронные спектры поглощения  $H_2TRPVr_4$  в ацетонитриле при титровании раствором 1,8-дизабцикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ). С увеличением концентрации ДБУ в электронном



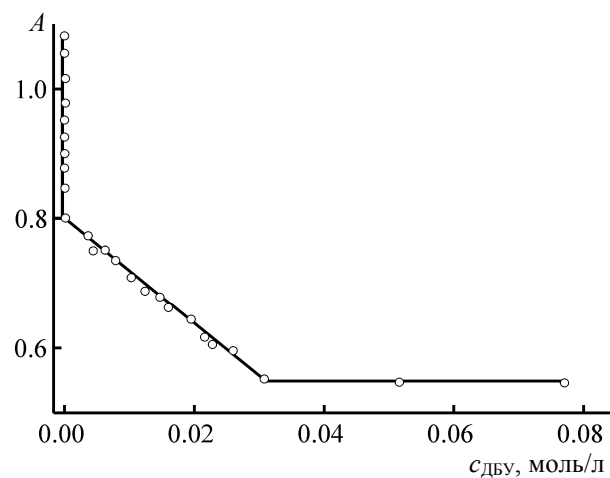
**Рис. 1.** Электронные спектры поглощения  $H_2TRPVr_4$  ( $c_{\text{порф}} 6.84 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в системе ацетонитрил-ДБУ ( $0-7.71 \cdot 10^{-2}$  моль/л) при 298 К.

спектре поглощения наблюдалось образование двух семейств спектральных кривых, каждому из которых соответствовал свой набор изобестических точек. Электронный спектр поглощения свободного основания (молекулярной формы)  $H_2TRPVr_4$  характеризуется следующими параметрами  $\lambda$  ( $\lg \epsilon$ ), нм: 435 (4.20), 537 (3.25), 693 (3.15). С возрастанием концентрации ДБУ до  $1.56 \cdot 10^{-4}$  моль/л электронный спектр поглощения постепенно трансформировался в электронный спектр монодепротонированной формы  $HTRPVr_4^-$  [ $\lambda$  433 нм ( $\lg \epsilon$  4.08),  $\lambda$  676 нм ( $\lg \epsilon$  3.18)], а при дальнейшем увеличении концентрации ДБУ в диапазоне от  $1.56 \cdot 10^{-4}$  до  $7.71 \cdot 10^{-2}$  моль/л наблюдался спектр поглощения дважды депротонированной формы [ $\lambda$  434 нм ( $\lg \epsilon$  3.93),  $\lambda$  471 нм ( $\lg \epsilon$  3.91)].

Построенная на основании экспериментальных данных кривая спектрофотометрического титрования (рис. 2) показывает, что взаимодействие с ДБУ действительно происходит в две ступени (1, 2).



Определение координаты точки перегиба (соответствующей ей концентрации ДБУ) на кривой титрования (рис. 2) позволило выделить две области концентраций ДБУ, при которых наблюдаются равновесия (1) и (2), т. е. равновесия, обусловленные образованием моно- и дважды депротонированных форм  $H_2TRPVr_4$ .



**Рис. 2.** Кривая спектрофотометрического титрования  $H_2TRPVr_4$  ( $c_{\text{порф}} 6.84 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в системе ацетонитрил-ДБУ при 298 К.  $\lambda$  435 нм.

По уравнению (3) последовательно для обоих процессов были вычислены константы кислотной ионизации по первой и второй ступеням. Значения соответствующих констант кислотности для  $\text{H}_2\text{TRPVg}_4$  в системе ДБУ–ацетонитрил при 298 К –  $8.32 \cdot 10^{-2}$  и  $6.16 \cdot 10^{-5}$ .

$$\lg k_a = \lg Ind + n \lg c_{\text{ДБУ}} \quad (3)$$

Здесь  $k_a$  – константа кислотности соединения соответственно по первой ( $k_1$ ) или второй ( $k_2$ ) ступеням;  $Ind$  – индикаторное отношение  $\text{HTRPVg}_4^-/\text{H}_2\text{TRPVg}_4$  для первой ступени и  $\text{TRPVg}_4^{2-}/\text{HTRPVg}_4^-$  для второй ступени;  $c_{\text{ДБУ}}$  – аналитическое значение концентрации ДБУ в растворе, моль/л,  $n = 1$  (количество протонов, связываемых ДБУ).

С учетом процессов (1), (2) и уравнения материального баланса (4) путем несложных расчетов получено, что при концентрации ДБУ  $3.5 \cdot 10^{-2}$  моль/л практически все молекулы  $\text{H}_2\text{TRPVg}_4$  существуют в дважды депротонированной форме. Подробно методики такого расчета описаны в монографии [13].

$$c_0 = c(\text{H}_2\text{TRPVg}_4) + c(\text{HTRPVg}_4^-) + c(\text{TRPVg}_4^{2-}) \quad (4)$$

С целью изучения комплексообразования депротонированных макроциклических лигандов с ионами металлов нами выполнено прямое титрование дважды депротонированной формы  $\text{TRPVg}_4^{2-}$  ацетатом цинка в системе ацетонитрил–ДБУ при 298 К (рис. 3).

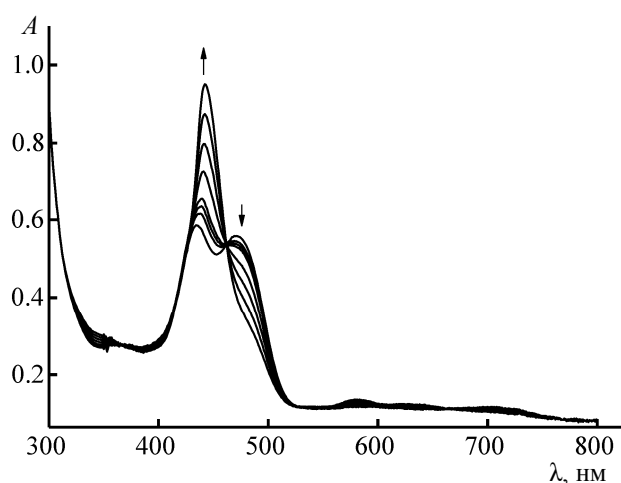


Рис. 3. Электронные спектры поглощения дважды депротонированной формы  $\text{TRPVg}_4^{2-}$  ( $c_{\text{порф}} 6.84 \cdot 10^{-5}$  моль/л) при титровании  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  ( $0-6.78 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в системе ацетонитрил–ДБУ при 298 К.

С возрастанием концентрации титранта  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  ( $c_{\text{Zn}(\text{OAc})_2} 0-6.78 \cdot 10^{-5}$  моль/л) электронный спектр поглощения дважды депротонированной формы  $\text{TRPVg}_4^{2-}$  плавно трансформировался в электронный спектр поглощения продукта комплексообразования [ $\lambda 442$  нм ( $\lg \epsilon 4.14$ ),  $\lambda 581$  нм ( $\lg \epsilon 3.25$ ),  $\lambda 631$  нм ( $\lg \epsilon 3.23$ )]. Измеренные спектры поглощения отдельно синтезированного Zn-комплекса ( $\text{ZnTRPVg}_4$ ) в ацетонитриле обнаруживают сходство со спектром поглощения продукта титрования, однако полосы поглощения оказываются сдвинутыми по сравнению с положением полос продукта титрования,  $\lambda$  ( $\lg \epsilon$ ), нм: 432 (5.47), 568 (4.11), 611 (3.86). Отметим, что в работе [14] приведен спектр поглощения  $\text{ZnTRPVg}_4$  в тетрагидрофуране [ $\lambda$  ( $\lg \epsilon$ ), нм: 432 (5.32), 568 (4.08), 610 (3.94), в котором положение полос поглощения и величина коэффициента экстинкции мало отличаются от измеренного нами спектра поглощения  $\text{ZnTRPVg}_4$  в ацетонитриле.

Приведенная на рис. 4 зависимость оптической плотности при  $\lambda 442$  нм, полученная в ходе титрования дважды депротонированной формы  $\text{TRPVg}_4^{2-}$  ацетатом цинка  $\text{ZnAc}_2$ , и сходство электронных спектров поглощения однозначно указывают на то, что в ходе титрования получен комплекс  $\text{ZnTRPVg}_4$ . Различия в положении полос поглощения  $\text{ZnTRPVg}_4$  в системе ацетонитрил–ДБУ, с одной стороны, и в ацетонитриле и ТГФ, с другой, объясняются, вероятно, тем, что ДБУ, как и другие азотистые основания (пиридин, пиперидин, имидазол) может присоединяться к координированному иону металла в качестве экстралиганда. В спектрах экстралигандированных металлокомплексов порфиринов наблюдается длинноволновый сдвиг полос поглощения, ве-

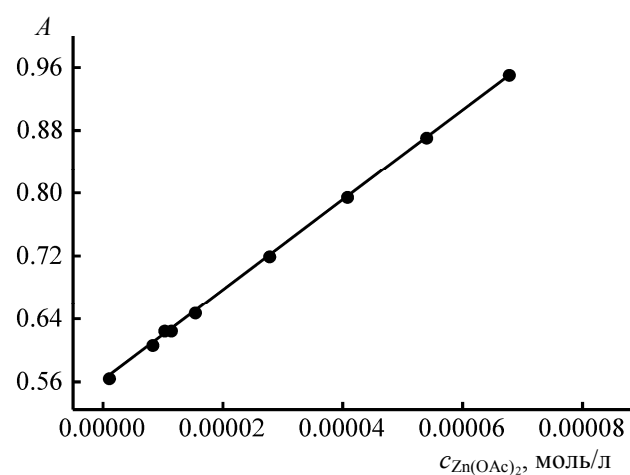


Рис. 4. Оптическая плотность при титровании дважды депротонированной формы  $\text{TRPVg}_4^{2-}$  ( $c_{\text{порф}} 6.84 \cdot 10^{-5}$  моль/л)  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  в системе ацетонитрил–ДБУ при 298 К ( $\lambda 442$  нм).

Электронные спектры поглощения  $ZnTPPB_4$  в органических растворителях при 298 К

Растворитель	$\lambda_{Core}$ , нм	$\lambda_{0-1}$ , нм	$\lambda_{0-0}$ , нм	$ZnTPPB_4:L$
Толуол	435	561	601	1:0
Толуол–пиридин	439	572	616,	1:1
	несимм.	–	642 пл	1:2
Тetraгидрофуран	432	568	610	1:1
Ацетонитрил	432	568	611	1:1
Ацетонитрил–ДБУ	442	582	631	1:2
Ацетонитрил–ДБУ– $Zn(OAc)_2$	442	581	631	1:2

личина которого зависит от прочности связи между ионом металла и экстралигандом [15].

Для проверки выдвинутого объяснения проведены измерения электронных спектров поглощения  $ZnTPPB_4$  в ряде координирующих и некоординирующих растворителей, а также с добавлением в раствор лигандирующих соразтворителей (см. таблицу). Для сравнения в таблицу также приведены спектральные характеристики комплекса, полученного путем титрования дважды депротонированной формы  $TPPB_4^{2-}$  ацетатом цинка в системе ацетонитрил–ДБУ.

Из представленных данных видно, что в толуоле, являющемся некоординирующим растворителем, электронный спектр поглощения  $ZnTPPB_4$  существенно отличается от других. По-видимому, этот спектр принадлежит нелигандированной форме. При добавлении в раствор пиридина, являющегося координирующим растворителем, происходит формирование лигандированных комплексов, причем их стехиометрия оказывается смешанной, большинство молекул порфирина существуют в виде комплекса 1:1, а минорная часть – в виде комплекса 1:2. Это следует из асимметрии полосы Core, а также из появления плеча на длинноволновом склоне полосы 0–0 поглощения. В тетрагидрофуране и ацетонитриле, которые также способны присоединяться в качестве экстралигандов к иону металла в металлокомплексах порфиринов [15], образуются комплексы состава 1:1. Однако, при добавлении к ацетонитрилу ДБУ происходит трансформация спектра поглощения, вызванная, по-видимому, двумя причинами. Во-первых, ДБУ как более сильный лиганд способен вытеснить ацетонитрил (комплекс 1:1) и, во-вторых, происходит присоединение второго лиганда с образованием комплекса 1:2. Таким образом,  $ZnTPPB_4$  может существовать в раствори-

теле как в виде некоординированного комплекса, так и в виде комплексов с лигандами в стехиометрическом соотношении 1:1 и 1:2. Сравнение спектра, измеренного в ацетонитриле с добавкой ДБУ, со спектром, полученным в ходе титрования дважды депротонированной формы  $TPPB_4^{2-}$  ацетатом цинка в системе ацетонитрил–ДБУ показывает их идентичность. Таким образом, образующийся металлокомплекс  $ZnTPPB_4$  дважды лигандирован молекулами ДБУ.

Анализируя полученные данные можно сделать вывод, что в системах ацетонитрил–ДБУ и ацетонитрил–пиридин молекулы ДБУ и пиридина как более сильных оснований входят в состав лигандированных цинковых комплексов  $ZnTPPB_4$ . Этот факт позволяет рассматривать механизм комплексообразования 2,3,12,13-тетрабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина с ацетатом цинка в органических растворителях с учетом влияния сольватационных эффектов растворителя и титранта, что важно для прогнозирования результатов при химическом синтезе. Сравнение концентраций ацетата цинка, которые требуются для комплексообразования со свободным основанием [4, 5] и с дважды депротонированной формой, показывает, что для образования цинковых комплексов 2,3,12,13-тетрабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина по ионному механизму требуется в 4 раза меньшая концентрация ацетата цинка, чем при получении аналогичного комплекса по молекулярному механизму при той же начальной концентрации порфиринового лиганда.

#### Экспериментальная часть

2,3,12,13-Тetraбром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин получали по методике, описанной в работе

[14]. Спектрофотометрическое титрование ДБУ в ацетонитриле проводили на спектрофотометре Cary 100 Varian. Методики эксперимента и обработки экспериментальных данных аналогичны представленным в работах [16, 17]. Ошибка в определении соответствующих констант составляла  $\pm 3\text{--}5\%$ .

В качестве диполярного апротонного растворителя использовали ацетонитрил высокой степени очистки (содержание воды менее 0.03%), в котором исходные объекты находились в молекулярной форме. В качестве депротонирующего агента был выбран 1,8-диазабцикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ),  $pK_a$  13.2 [18]. Важное преимущество депротонирующего органического основания перед щелочами является его растворимость в органических растворителях, что позволяет проводить исследования их в неводных средах.

#### Список литературы

- [1] Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. С. 520.
- [2] Порфирины: структура, свойства, синтез / Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука, 1985. 333 с.
- [3] Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука, 1987. 384 с.
- [4] Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука, 1978. С. 280.
- [5] Березин Б.Д. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988. С. 159.
- [6] *Milgrom L.R.* The colours of life: an introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds. Oxford: Oxford University Press, 1997. P. 249.
- [7] *Bonnett R.* Chemical Aspects of Photodynamic Therapy. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 2000. P. 305.
- [8] Nonlinear optics of organic molecules and polymers / Eds H.S. Nalwa, S. Miyata. Boca Raton: CRC Press, 1997. 986 p.
- [9] *Решетников А.В., Швец В.И., Пономарев Г.В.* // Успехи химии порфиринов. 1999. Т. 2. С. 70.
- [10] *Румянцева С.В., Стужин П.А., Хелевина О.Г., Метелькова С.С., Березин Б.Д.* // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1986. Т. 29. № 5. С. 19.
- [11] *Стужин П.А., Хелевина О.Г., Березин Б.Д.* // ЖФХ. 1987. Т. 61. № 1. С. 82.
- [12] *Березин Б.Д., Хелевина О.Г., Стужин П.А.* // ЖФХ. 1985. Т. 59. № 9. С. 2181.
- [13] *Бернштейн И.Я.* Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. С. 202.
- [14] *Kumar P.K., Vhyrappa P., Varghese V.* // Tetrahedron Lett. 2003. Vol. 44. N 26. P. 4849.
- [15] *Лебедева Н.Ш., Павлычева Н.А., Вьюгин А.И.* // ЖОрХ. 2004. Т. 40. Вып. 11. С. 1776.
- [16] *Иванова Ю.Б., Чурахина Ю.И., Мамардашвили Н.Ж.* // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 4. С. 691.
- [17] *Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б., Мамардашвили Н.Ж.* // ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 8. С. 1380.
- [18] *Kaljurand I., Kütt A., Sooväli L., Rodima T., Mäemets I., Leitola I.A., Koppel I.* // J. Org. Chem. 2005. Vol. 70. P. 1019.