

**ОБРАЗОВАНИЕ ДЕПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ ФТАЛОЦИАНИНОВ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ИОНАМИ  $Zn^{2+}$  В СИСТЕМЕ 1,8-ДИАЗАБИЦИКЛО[5.4.0]УНДЕЦ-7-ЕН-АЦЕТОНИТРИЛ ПРИ 298 К**

© Ю. Б. Иванова,<sup>1</sup> Дао Тхе Нам,<sup>2</sup> Н. Н. Крук,<sup>3</sup> С. А. Сырбу<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов имени Г. А. Крестова  
Российской академии наук

Россия, 153000, Иваново, ул. Академическая, 1; e-mail: jjiv@yandex.ru

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет

<sup>3</sup>Институт физики имени Б. И. Степанова  
Национальной академии наук Беларуси, Минск

*Методом спектрофотометрического титрования изучено образование депротонированных форм тетра-трет-бутилфталоцианина и окта-(*n*-амилокси)фталоцианина в системе ацетонитрил–1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ен при 298 К. Показано, что введение в аннелированные бензольные кольца амилокси групп приводит к существенному снижению кислотности тетрапиррольного макроцикла по сравнению с трет-бутильным замещением. Взаимодействие дважды депротонированных форм изученных фталоцианинов с диацетатом цинка приводит к образованию металлокомплексов, причем константа хелатирования коррелирует с кислотностью NH-протонов в ядре макроцикла. Показано, что при хелатировании представленных фталоцианинов требуемая концентрация ацетата цинка зависит от их кислотности.*

Металлокомплексы тетрапиррольных соединений в органических растворах могут образовываться по молекулярному и ионному механизмам [1, 2]. В первом случае в реакцию взаимодействия с солями металлов вступают свободные основания тетрапиррольных соединений, а во втором – депротонированные формы тетрапиррольных соединений. Тип механизма комплексообразования обусловлен структурой макроцикла порфирина и(или) свойствами среды, при этом высказываются различные мнения относительно приоритета электронных эффектов заместителей или сольватационных эффектов среды [3–5].

Влияние природы заместителей в пиррольных фрагментах на комплексообразование свободных оснований тетразапорфиринов с ионами металлов изучалось в ряде работ [6]. Установлено, что фактором, определяющим скорость комплексообразования, является разрыв связей N–H. Таким образом, введение электроакцепторных заместителей, приводящих к росту кислотности пиррольных протонов тетразапорфиринов, приводит к существенному увеличению скорости комплексообразования.

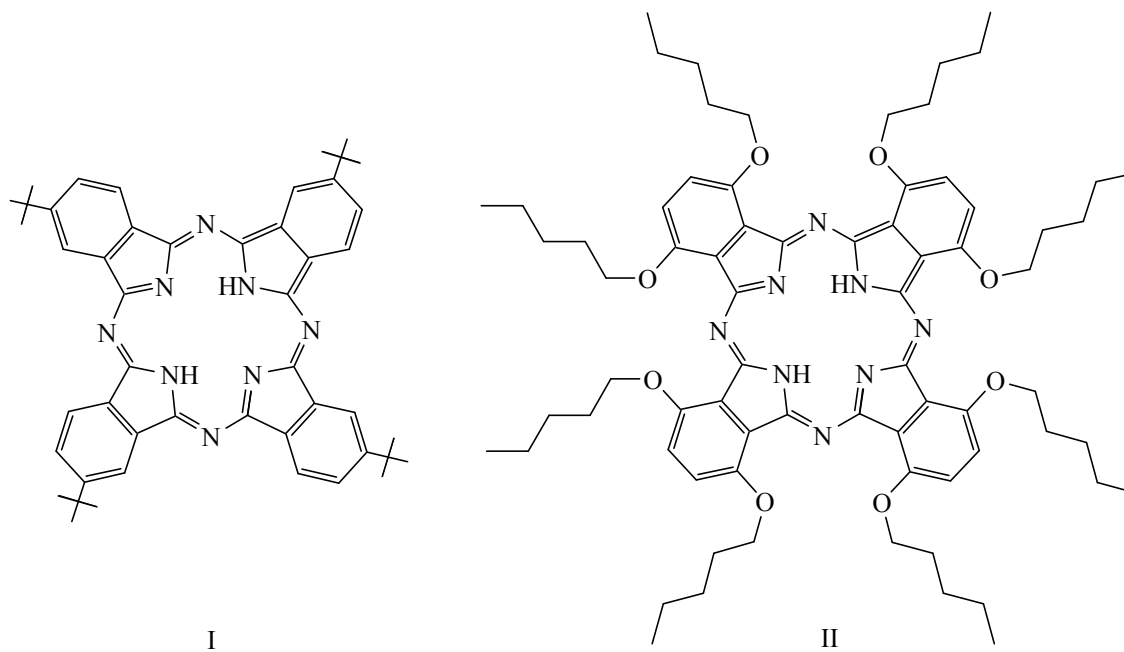
Вероятно, увеличение скорости комплексообразования обусловлено стабилизацией дважды депротонированной формы тетразапорфиринов.

Представляет значительный интерес выяснить роль периферического замещения в формировании кислотных свойств фталоцианинов и комплексообразовании их дважды депротонированных форм с ионами металлов. С этой целью в настоящей работе получены моно- и дважды депротонированные формы тетра-трет-бутилфталоцианина и окта-(*n*-амилокси)фталоцианина и выполнено спектрофотометрическое исследование комплексообразования ионов Zn с дважды депротонированными формами в системе 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ен–Zn(OAc)<sub>2</sub>–ацетонитрил при 298 К.

Тetra-трет-бутилфталоцианин (I) и окта-(*n*-амилокси)фталоцианин (II) синтезировали по описанным в литературе методикам [7–9]. Концентрации исследованных соединений определяли спектрофотометрически с использованием известных коэффициентов экстинкции в ацетонитриле [13] [ $\lambda$ , нм ( $I_{\text{ге}}$ ) 333 (4.13), 631 (3.96), 658 (4.12), 692 (4.14) (I); 417 (3.74), 473 (3.70), 763 (3.81)

(II)]. Спектрофотометрическое титрование проводили в системе ацетонитрил–1,8-диазабицикло-

[5.4.0]ундец-7-ен при 298 К по известной методике [10].

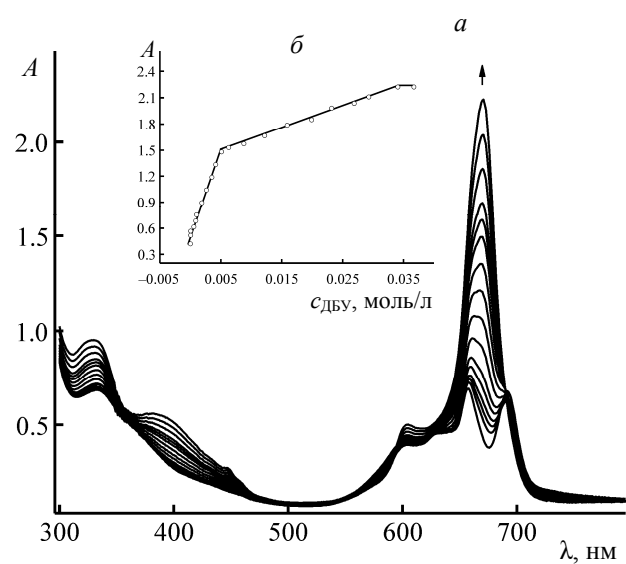
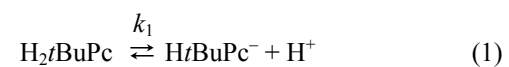


Выбранная система содержит биполярный апротонный растворитель ацетонитрил высокой степени очистки (содержание воды менее 0.03%), в котором исходные объекты находились в молекулярной форме и сильный акцептор протонов 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ), константа ионизации

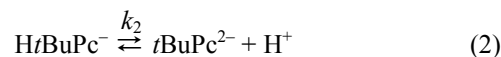
сопряженной кислоты которого в ацетонитриле  $pK_a$  равна 13.2 [11]. Важное преимущество выбранного депротонирующего органического основания перед щелочами является хорошая растворимость в неводных органических растворителях и способность ионизировать кислотную связь X–H, не затронув при этом другие чувствительные к основаниям группировки молекулы [12]. Подобные соединения применяются в синтезе и химических исследованиях достаточно широко [13–15].

На рис. 1 приведены спектры поглощения тетра-*tert*-бутилфталоцианина (I) в ацетонитриле, снятые в процессе титрования 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-еном. Анализ кривой спектрофотометрического титрования на аналитической длине волны 671 нм (рис. 1, *a*) показывает, что процесс депротонирования внутрициклических атомов азота тетрапиррольного макроцикла происходил по двум ступеням. С увеличением концентрации 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена ( $c_{\text{ДБУ}}$  0– $3.67 \cdot 10^{-2}$  моль/л) в электронном спектре поглощения наблюдалось образование двух семейств спектральных кривых, причем образованию соответствующих продуктов соответствовало свое семейство изобестических точек.

Протекающие в растворе реакции можно описать уравнениями (1, 2).



**Рис. 1.** Спектры поглощения (*a*) и зависимость оптической плотности тетра-*tert*-бутилфталоцианина от  $c_{\text{ДБУ}}$  (*b*) в ацетонитриле при титровании 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-еном ( $0-3.67 \cdot 10^{-2}$  М.) при 298 К. Здесь и далее стрелка указывает направление спектральных изменений при увеличении концентрации титранта.  $c_{\text{порф}} 5.25 \cdot 10^{-5}$  М.,  $\lambda$  671 нм.



Здесь  $\text{H}_2\text{tBuPc}$ ,  $\text{HtBuPc}^-$  и  $\text{tBuPc}^{2-}$  обозначают соответственно свободное основание, моно- и дважды депротонированные формы тетра-*трет*-бутилфталоцианина.

С увеличением концентрации титранта ( $c_{\text{дбу}}$   $0-5.01 \cdot 10^{-3}$  М.) спектр поглощения плавно переходит в спектр поглощения монодепротонированной формы  $\text{HtBuPc}^-$ , который характеризуется полосами поглощения,  $\lambda$ , нм (lg $\epsilon$ ): 332 (4.18), 603 пл (3.89), 669 (4.45). При дальнейшем увеличении концентрации 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена до  $3.67 \cdot 10^{-2}$  М. наблюдается переход монодепротонированной формы в дважды депротонированную  $\text{tBuPc}^{2-}$  с характерным спектром поглощения,  $\lambda$ , нм (lg $\epsilon$ ): 328 (4.25), 381 пл (4.01), 605 (3.95), 671 (4.62). Определение координаты точки перегиба (соответствующей ей концентрации титранта) на кривой титрования (рис. 1, б), позволило выделить две области концентраций 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена, при которых в системе происходят процессы образования моно- и дважды депротонированных форм (1, 2). По уравнению (3) последовательно для обоих процессов были вычислены константы ионизации по первой и второй ступеням.

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

Здесь  $k_a$  – константа кислотности соединения соответственно по первой ( $k_1$ ) или второй ( $k_2$ ) ступеням;  $\text{Ind}$  – индикаторное отношение  $\text{HtBuPc}^-/\text{H}_2\text{tBuPc}$  для первой ступени и  $\text{tBuPc}^{2-}/\text{H}_2\text{tBuPc}$  для второй ступени;  $c_{\text{дбу}}$  – аналитическое значение концентрации 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена в растворе,  $n = 1$  (количество протонов, связываемых 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-еном).

Значения констант кислотности  $\text{H}_2\text{tBuPc}$  в системе ацетонитрил–1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен при 298 К составили соответственно  $k_1 2.05 \cdot 10^{-2}$  и  $k_2 4.05 \cdot 10^{-4}$ . Используя уравнения (1, 2, 4), путем несложных расчетов [16] можно показать, что при  $c_{\text{дбу}} 3.67 \cdot 10^{-2}$  все молекулы  $\text{H}_2\text{tBuPc}$  находятся в депротонированной форме.

$$c_0 = [\text{H}_2\text{tBuPc}] + [\text{HtBuPc}^-] + [\text{tBuPc}^{2-}] \quad (4)$$

Аналогичные эксперименты по спектрофотометрическому титрованию были выполнены для окта-(*n*-амилокси)фталоцианина (II) (рис. 2). С увеличением концентрации титранта ( $c_{\text{дбу}} 0-4.03 \cdot 10^{-2}$  М.)

электронный спектр поглощения плавно переходит в спектр монодепротонированной формы  $\text{HnAmPc}^-$  [ $\lambda$ , нм (lg $\epsilon$ ): 414 (3.89), 740 (3.83)], а при увеличении концентрации 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена в диапазоне  $4.03 \cdot 10^{-3}-7.83 \cdot 10^{-2}$  М. наблюдалось образование дважды депротонированной формы  $\text{nAmPc}^{2-}$  [ $\lambda$ , нм (lg $\epsilon$ ): 415 (4.00), 665 пл (3.83), 730 (4.25)].

Определение координаты точки перегиба (соответствующей ей концентрации титранта) на кривой титрования (рис. 2, б) позволило выделить в электронном спектре поглощения реакционной системы две области, которые относятся к первой и второй ступеням депротонирования. По уравнению (3) последовательно для обоих процессов были вычислены константы ионизации по первой и второй ступеням. Значения соответствующих констант кислотности для  $\text{H}_2\text{nAmPc}$  в системе ацетонитрил–1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен при 298 К составили  $k_1 4.37 \cdot 10^{-2}$  и  $k_2 8.94 \cdot 10^{-4}$ .

С целью изучения комплексообразования депротонированных макроциклических лигандов с ионами металлов нами выполнено прямое титрование ацетатом цинка дважды депротонированных форм фталоцианинов (I, II) (рис. 3, 4).

С увеличением концентрации титранта  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  до  $6.78 \cdot 10^{-5}$  М. электронный спектр поглощения дважды депротонированной формы  $\text{tBuPc}^{2-}$  переходит в спектр поглощения цинкового комплекса  $\text{Zn}(\text{tBuPc})$  [ $\lambda$ , нм (lg $\epsilon$ ): 346 (4.30), 447 пл (3.44), 608 (4.03), 641 пл (4.00), 675 (4.73)]. Полученные данные хоро-

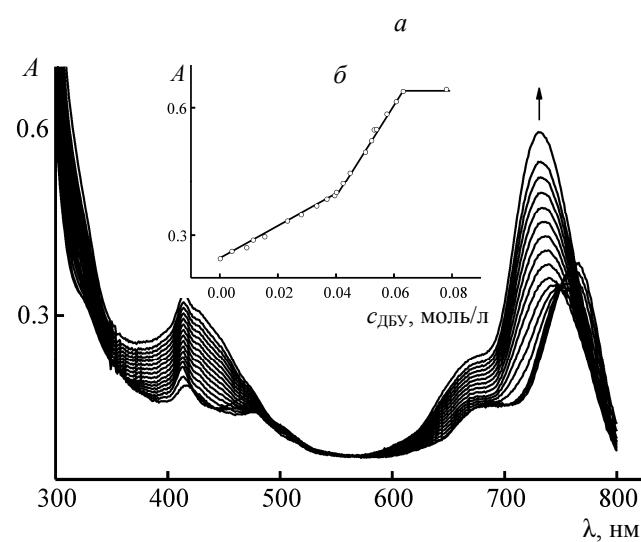


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и зависимость оптической плотности тетра- окта-(*n*-амилокси)фталоцианина от  $c_{\text{дбу}}$  (б) в ацетонитриле при титровании 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-еном ( $0-7.83 \cdot 10^{-2}$  М.) при 298 К.  $c_{\text{порф}} 5.96 \cdot 10^{-5}$  М.,  $\lambda 730$  нм.

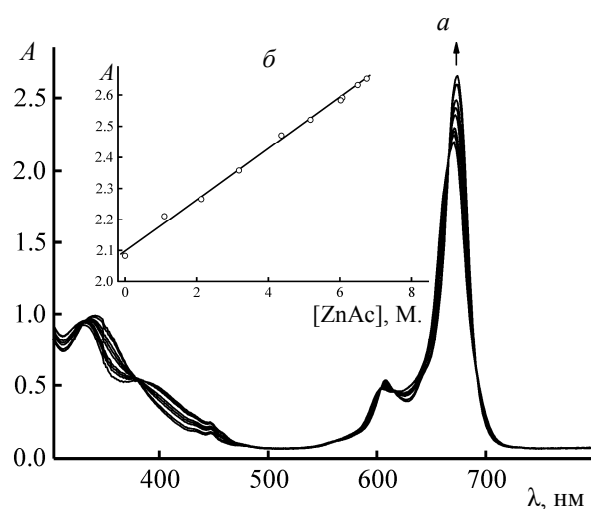


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и кривая титрования (б) дважды депротонированной формы  $t\text{BuPc}^{2-}$  в системе ацетонитрил–1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ен– $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  ( $[\text{Zn}(\text{OAc})_2] = (0-6.78 \cdot 10^{-5}) \text{ M}$ .) при 298 К.  $c_{\text{порф}} 5.25 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .,  $\lambda 674 \text{ nm}$ .

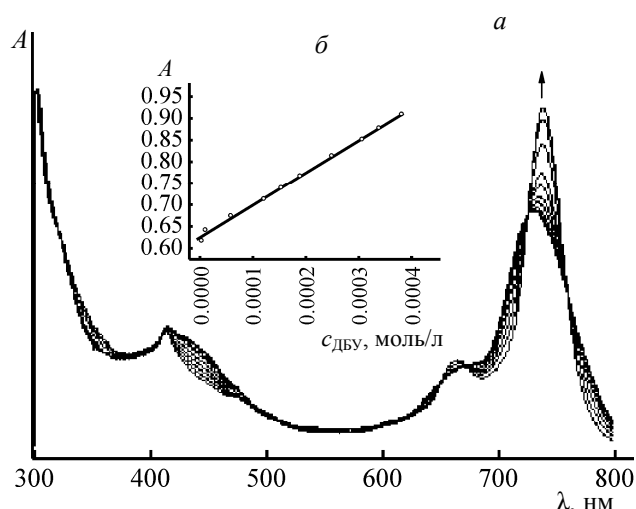


Рис. 4. Спектры поглощения (а) и кривая титрования (б) дважды депротонированной формы  $n\text{AmPc}^{2-}$  в системе ацетонитрил–1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ен– $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  ( $[\text{Zn}(\text{OAc})_2] = 3.36 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .) при 298 К.  $c_{\text{порф}} 5.96 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .,  $\lambda 739 \text{ nm}$ .

шо согласуются с литературными данными для спектра поглощения  $\text{Zn}t\text{BuPc}$  в бензоле [9, 17], что подтверждает вывод о формировании цинкового комплекса в результате титрования ацетатом цинка дважды депротонированной формы  $t\text{BuPc}^{2-}$ .

Аналогично, в результате титрования дважды депротонированной формы  $n\text{AmPc}^{2-}$  ацетатом цинка формируется цинковый комплекс  $\text{Zn}n\text{AmPc}$  [ $\lambda$ , nm ( $\lg \epsilon$ ): 412 (3.99), 665 (3.64), 739 (4.18)]. Полученный спектр поглощения соответствует спектру поглощения  $\text{Zn}n\text{AmPc}$ , который был получен обыч-

ным способом. Следует отметить, что в обоих случаях не отмечено образования аксиально лигандированных молекулами 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ена цинковых комплексов [18].

В заключение остановимся на взаимосвязи молекулярной структуры соединения и эффективности образования металлокомплекса при титровании его дважды депротонированной формы. Как было показано выше, введение различных заместителей в аннелированные бензольные кольца молекулы фталоцианина приводит к существенным изменениям кислотности пиррольных NH-протонов. Тетра-*трет*-бутилфталоцианин (I) является более сильной кислотой, чем окта-(*n*-амилокси)фталоцианин (II), что проявляется в существенно меньших (более чем в 2 раза) значениях констант  $k_1$  и  $k_2$ . В результате, полное хелатирование ионами цинка дважды депротонированной формы  $t\text{BuPc}^{2-}$  достигается при концентрации  $\text{ZnAc}_2$ , немного превышающей концентрацию фталоцианина (т. е. почти при эквимолярном соотношении), а в случае дважды депротонированной формы  $n\text{AmPc}^{2-}$  – только при 6-кратном избытке  $\text{ZnAc}_2$  (рис. 4). Таким образом, константа формирования Zn-комплексов в реакции  $\text{ZnAc}_2$  с дважды депротонированными фталоцианинами существенно увеличивается при возрастании кислотности пиррольных NH-протонов.

Проведенные исследования кислотных и комплексообразующих свойств тетра-*трет*-бутилфталоцианина и окта-(*n*-амилокси)фталоцианина в системе ацетонитрил–1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ен при 298 К показали возможные преимущества комплексообразования иона металла дважды депротонированной формой перед комплексообразованием с нейтральным лигандом при разработке новых методов получения порфиринов. Существенное уменьшение концентрационных диапазонов (1:6) по сравнению с традиционными (1:10, 1:100) [1, 4, 5] и мгновенное течение реакции представляются наиболее перспективными при проектировании синтеза новых молекул с определенными функциональными свойствами.

Авторы выражают благодарность П.А. Стужину (Ивановский государственный химико-технологический университет) за предоставленный окта-(*n*-амилокси)фталоцианин.

#### Список литературы

- [1] Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука, 1978. С. 280.
- [2] Миронов А.Ф. // Соросовск. образоват. ж. 1998. № 7. С. 10.

- [3] 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.
- [4] Стужин П.А., Хелевина О.Г., Березин Б.Д. // ЖФХ. 1987. Т. 61. № 1. С. 82.
- [5] Березин Б.Д., Хелевина О.Г., Стужин П.А. // ЖФХ. 1985. Т. 59. № 9. С. 2181.
- [6] Стужин П.А., Хелевина О.Г. // Успехи химии порфиринов. СПб: НИИ химии СПбГУ, 1997. Т. 1. С. 151.
- [7] Cook M.J., Dunn A.J., Howe S.D., Thomson A.J. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1988. P. 2453.
- [8] Donzello M.P., Ercolani C., Gaberkorn A.A., Kudrik E.V., Meneghetti M., Marcolongo G., Rizzoli C., Stuzhin P.A. // Chem. Eur. J. 2003. Vol. 9. N 17. P. 4009.
- [9] Михаленко С.А., Барканова С.В., Лебедев О.А., Лукьянец Е.А. // ЖОХ. 1971. Т. 41. Вып. 12. С.2735.
- [10] Иванова Ю.Б., Чурахина Ю.И., Мамардашвили Н.Ж. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 4. С. 691.
- [11] Kaljurand A., Kütt L., Sooväli T., Rodima V., Mäemets I., Leito I., Koppel A. // J. Org. Chem. 2005. Vol. 70. P. 1019.
- [12] Пожарский А.Ф. // Усп. хим. 1998. Т. 67. № 1. С. 3.
- [13] Alder R.W., Bowman P.S., Steele W.R.S., Winterman D.R. // J. Chem. Soc. Chem. Commun.. 1968. P. 723.
- [14] Lau Y.K., Saluja P.P.S., Kebarle P., Alder R.W. // J. Am. Chem. Soc. 1978. Vol. 100. P. 7328.
- [15] Staab H.A., Saupe T., Krieger C. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1983. Vol. 22. P. 731.
- [16] Бернштейн И.Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. С. 202.
- [17] Dent C.E., Linstead R.P. // J. Chem. Soc. 1934. P. 1027.
- [18] Лебедева Н.Ш., Павлычева Н.А., Вьюгин А.И. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. С. 1776.