

УДК 535.37+541.65+543.4

Студ. А. А. Минченя, П. Г. Климович
Науч. рук. зав. кафедрой физики,
док. физ.-мат. наук Н.Н. Крук
(кафедра физики, БГТУ)

ДЕПРОТОНИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ КОРРОЛА В РАСТВОРАХ

Известно, что кислотно-основное равновесие между свободным основанием и депротонированной формой коррола в ядре тетрапиррольного макроцикла легко смещается при варьировании растворителя. Попытки установить корреляцию между смещением кислотно-основного равновесия в ядре макроцикла и каким-либо из эмпирических параметров, описывающих основность либо полярность растворителя, не привели к успеху [1]. Для объяснения наблюдаемых превращений была предложена двухпараметрическая модель протонирования в различных растворителях [2]. В основу модели заложена многоцентровость межмолекулярных взаимодействий в ядре тетрапиррольного макроцикла при сольватации молекул свободных оснований корролов в растворах. Поскольку молекула состоит из трех пиррольных колец ($-NH-$ центры) и одного пирроленинового кольца ($-N=$ центры), то одновременно может происходить депротонирование и протонирование ядра тетрапиррольного макроцикла, а весовые коэффициенты в двухпараметрической зависимости растворителя должны относиться как 3:1. Первый параметр — α -кислотность, описывающий способность растворителя донировать растворенной молекуле протон для образования межмолекулярной водородной связи; Второй параметр — β -основность, описывающий способность растворителя акцептировать протон, донируемый растворенной молекулой для межмолекулярной водородной связи [3].

Настоящая работа посвящена применению предложенной модели для описания кислотно-основных равновесий в ядре макроцикла корролов с различными арильными заместителями в бинарных растворителях MeCN-EtOH.

Асимметричность молекулярной структуры макроцикла корролов приводит к тому, что константы кислотности либо основности для любого из пиррольных (пирролениновых) колец могут различаться. При этом молекула свободного основания коррола характеризуется высокой скоростью таутомеризации, так что в растворе одновременно присутствуют два NH-таутомера. Поэтому межмолекулярное взаимодействие при сольватации молекулами одного и того же растворителя будет существенно зависеть от того, какова структура данного таутомера, поскольку любая

молекула растворителя обладает как основными, так и кислотными свойствами (рис.1) .

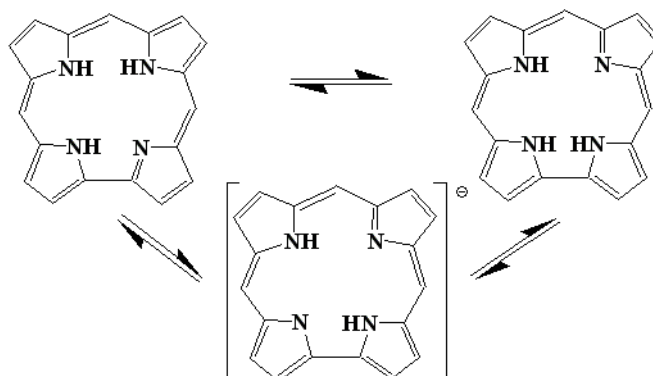


Рисунок 1 –Схема кислотно-основных равновесий корролов в растворах

На рис. 2 приведена зависимость доли депротонированных молекул коррола от объемной концентрации этанола в бинарном растворителе MeCN-EtOH. Протонирование в бинарных растворах при переходе от ацетонитрилу к этанолу анализировалось в допущении, что параметры α и β для смеси будут представлять собой взвешенную сумму с вкладом, пропорциональными объемным долям растворителей. Очевидно, что полученная функциональная зависимость для корролов с различными периферическими заместителями также является однозначной, однако в этаноле наблюдается различная доля протонированных молекул.

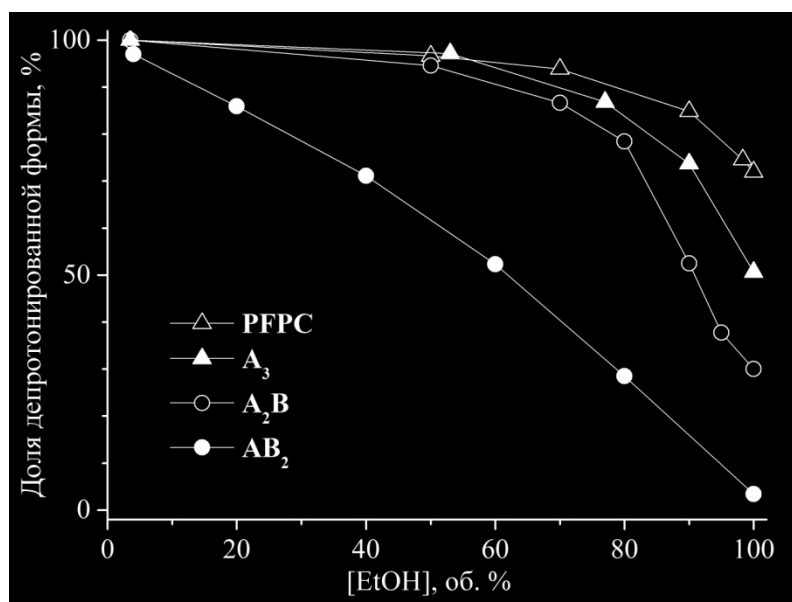


Рисунок 2 –Зависимость доли депротонированной формы корролов от объемной концентрации этанола в бинарном растворителе MeCN-EtOH.

Для определения термодинамических характеристик кислотно-основных равновесий в ядре макроцикла коррола в этаноле изучена температурная зависимость спектров поглощений исследованных соединений в температурном диапазоне 293-328 К. Обнаружено, что доля депротонированной формы увеличивается с ростом температуры для всех исследованных соединений. Анализ изменения концентраций депротонированной формы с помощью уравнения Вант-Гоффа показал, что диссоциация протона требует преодоления активационного барьера, высота которого $E_a=2,0$ ккал/моль оказалась одинаковой в пределах ошибки измерений. Предложено, что температура влияет на процесс депротонирования опосредованно, определяя величину диэлектрической проницаемости, которая падает с ростом температуры. Диэлектрическая проницаемость смещает кислотно-основное равновесие в сторону образования депротонированной формы, так как при уменьшении диэлектрической проницаемости сольватационная способность этанола уменьшается.

Таким образом, предложенная ранее двухпараметрическая модель протонирования ядра макроцикла корролов адекватно описывает процессы протонирования корролов с различным строением периферических заместителей в бинарных растворах MeCN-EtOH. Установлено, что уменьшение величины диэлектрической проницаемости растворителя с ростом температуры приводит к изменениям в сольватной оболочке, которые благоприятствуют стабилизации депротонированной формы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kruk, Mikalai M. Solvent-Dependent Deprotonation of meso-Pyrimidinylcorroles: Absorption and Fluorescence Studies / Mikalai M. Kruk [et al.]// Journal of Physical Chemistry, A. – 2012. - Vol. 116, № 44. - P. 10704 - 10711.
2. Mikalai M. Kruk, Wouter Maes and Roberto Paolesse, On the Shift of Equilibrium Between the Free Base Corroles and Their Deprotonated Forms in Solution// International Workshop on Photochemistry of Organic Molecules dedicated to the 85-th anniversary of academician G.P. Gurinovich, September 18 - 20, 2018, Minsk, Belarus: Program and Book of Abstracts. – Minsk: BSTU, 2018. – P.43.
3. Katritzky, A. R. Quantitative measures of solvent polarity / A. R. Katritzky [et al.] // Chem. Rev. - 2014. V. 104, №1. - P. 175 – 198.