

Ю. Х. Аджиб, асп
(Университет искусства, наук и технологий Ливана, г. Бейрут, Ливан);
Н. Н. Крук, док. физ.-мат. наук, зав. кафедрой,
П. Г. Климович, студ.; А. А. Минченя, студ.
(БГТУ, г. Минск);
В. Маес, проф.
(Университет Хассельта, г. Хассельт, Бельгия)

ТЕРМОХРОМИЗМ РАСТВОРОВ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ 5,10,15-ЗАМЕЩЕННЫХ КОРРОЛОВ В ЭТАНОЛЕ

Молекулы корролов формируют группу сокращенных макроциклических соединений, содержащих три пиррольных и одно пирроле-ниновое кольцо, соединенных тремя метиновыми мостиками и одной С-С связью. Поскольку сумма ван-дер-ваальсовых радиусов трех протонов в ядре сокращенного макроцикла свободных оснований корролов превышает диаметр ядра, то происходит нарушение планарности тетрапиррольного макроцикла. Наблюдается выход пиррольных колец из плоскости макроцикла и пирамидализация пиррольных атомов азота, в результате чего они приобретают частичную sp^3 -гибридизацию. Известно, что формирование неплоских конформеров тетрапиррольных макроциклов приводит к существенным изменениям их кислотных и основных свойств. Кисотно-основное равновесие корролов имеет особенность, поскольку молекулы свободных оснований корролов в растворах находятся в виде двух NH-таутомеров, которые отличаются спектрально-люминесцентными и физико-химическими характеристиками. Ранее нами было показано, что кислотно-основное равновесие в ядре макроцикла легко смещается при варьировании растворителя между свободным основанием и депротонированной формой коррола [1]. Попытки установить однопараметрическую корреляцию между смещением кислотно-основного равновесия и какой-либо из эмпирических величин, характеризующих основность либо полярность растворителя, не привели к успеху. В настоящей работе исследованы кислотно-основные равновесия в ядре макроцикла трех корролов с различной основностью. В качестве объектов исследования выбраны свободные основания 5,10-мезитил-15-(2,6-дихлоропиримидинил)-коррола **1**, 5,10-(2,6-дихлоропиримидинил)-15-фенил-коррола **2** и 5,10,15-(2,6-дихлоро-4-сульфометилпиримидинил)-коррола **3**, синтезированные по методике описанной в [2]. Температурная зависимость электронных спектров поглощения растворов исследуемых соединений в этаноле регистрировали на

спектрофлуорометре СМ 2203 (ЗАО «Солар», Беларусь).

С целью изучения кислотно-основного равновесия в корролах **1-3** были измерены спектры поглощения в бинарных растворителях MeCN-EtOH. Обнаружено, что при увеличении объемной доли EtOH в растворе у всех соединений наблюдается переход от депротонированной формы к свободному основанию. В тоже время у них наблюдается разная скорость присоединения протона с увеличением объемной доли этанола в бинарном растворе MeCN-EtOH, равная 0,011, 0,028 и 0,025 (об.%)^{□1} соответственно для корролов **1**, **2** и **3**. Это может указывать на кооперативность в связывании протонов, обусловленную соотношением констант основности отдельных пирролениновых колец.

Анализ температурной зависимости электронных спектров поглощения в этаноле в интервале температур 288□328 К трех 5,10,15-триарилкорролов позволяет сделать вывод о том, величина термохромных спектральных изменений возрастает в ряду **1**→**2**→**3**. Наличие изобестических точек в спектрах всех трех исследованных соединений указывает на то, что в растворах происходят взаимные превращения двух форм: происходит смещение кислотно-основного равновесия между свободным основанием корролов и депротонированной формой в сторону образования депротонированной формы. Следует отметить, что при 295 К 95% молекул коррола **1** находятся в форме свободного основания, а для корролов **2** и **3** в этаноле наблюдается соответственно около 30 и 50% молекул в депротонированной форме. Это можно объяснить уменьшением основности (увеличением кислотности) при переходе от коррола **1** к корролам **2** и **3**.

Относительная концентрация депротонированной формы A/A_0 определяется по отношению величины поглощения в максимуме длинноволновой полосы депротонированной формы для растворов в этаноле, к величине соответствующего поглощения этого же коррола в ацетонитриле, когда все молекулы находятся в депротонированной форме. Зависимость величины $\ln(A/A_0)$ от обратной температуры $1/T$ имеет линейный характер, что указывает на активационный характер депротонирования. Величина энергии активации E_a в пределах ошибки измерения оказалась одинаковой $E_a = 2,0$ ккал/моль ($\sim 650 \square 700$ см^{□1}) для всех исследованных соединений. Согласно классическим представлениям величина свободной энергии Гиббса сольватации иона в растворителе обратно пропорциональна величине его диэлектрической проницаемости. С учетом того, что диэлектрическая проницаемость этанола уменьшается с ростом температуры в исследуемом температурном диапазоне по линейному закону [3], представляло интерес выявить зависимость относительной концентрации депротони-

рованной формы корролов **1-3** от диэлектрической проницаемости EtOH (рисунок 1). Очевидно, что наблюдаемые спектральные изменения, обусловленные депротонированием корролов **1-3**, описываются линейной функцией диэлектрической проницаемости ϵ .

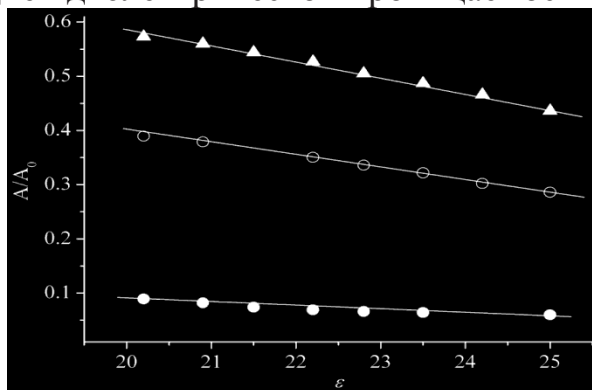


Рисунок 1 - Зависимость относительной концентрации депротонированной формы корролов 1-3 (снизу вверх) от диэлектрической проницаемости этанола

Таким образом, можно сделать вывод о том, что термохромия свободных оснований корролов в этаноле обусловлена депротонированием макроцикла, обусловленного процессами специфической сольватации ядра тетрапиррольного макроцикла, которые смещают кислотно-основное равновесие в сторону образования депротонированной формы при увеличении температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kruk, M. M. Solvent-Dependent Deprotonation of meso-Pyrimidinylcorroles: Absorption and Fluorescence Studies / M. M. Kruk, T. H. Ngo, V. A. Savva, A. S. Starukhin, W. Dehaen and W. Maes // J. Phys. Chem., A. – 2012. – Vol. 116, № 44. - P. 10704-10711.
2. meso-Pyrimidinyl-substituted A₂B-corroles / W. Maes [et al.] // Org. Lett. – 2007. – Vol. 9. – P. 3165–3168.
3. Akerlöf, G. Dielectric constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures / G. Akerlöf // J. Am. Chem. Soc. – 1932. – Vol. 54. – P. 4125–4139.