

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ И КООРДИНАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОКТАБРОМ-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ В СИСТЕМЕ 1,8-ДИАЗАБИЦИКЛО [5,4,0] УНДЕЦ-7-ЕН – АЦЕТОНИТРИЛ

С. Г. Пуховская, Ю. Б. Иванова, А. С. Семейкин, С. А Сырбу, Н. Н. Крук

СВЕТЛАНА ГЕННАДЬЕВНА ПУХОВСКАЯ – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Ивановского Государственного химико-технологического университета. Область научных интересов: физическая и координационная химия макрогетероциклических соединений. E-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru.

ЮЛИЯ БОРИСОВНА ИВАНОВА – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии растворов им. Г.А. Крестова (ИХР РАН). Область научных интересов: кислотно-основные и комплексообразующие свойства макрогетероциклических соединений. E-mail: jjiv@yandex.ru.

АЛЕКСАНДР СТАНИСЛАВОВИЧ СЕМЕЙКИН – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии Ивановского Государственного химико-технологического университета. Область научных интересов: органическая химия и физическая химия макрогетероциклических соединений. E-mail: semeikin@isuct.ru.

СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ СЫРБУ – доктор химических наук, заведующий кафедрой органической химии Ивановского Государственного химико-технологического университета. Область научных интересов: синтез и физическая химия макрогетероциклических соединений. E-mail: syrbu@isuct.ru

НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ КРУК – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь. E-mail: kruknikalai@yahoo.com.

153460 Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7. Ивановский Государственный химико-технологический университет.

153045, Россия, Иваново, ул. Академическая, 1. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН.

220006, Беларусь, Минск, ул. Свердлова, 13а. Белорусский государственный технологический университет.

Изложены результаты исследования кислотных свойств октабромзамещенных порфиринов, обсуждено влияние электронных эффектов заместителей и эффектов деформации порфиринового макроцикла. Показано, что замена трифторметильной группы на фенильную, незначительно увеличивая степень деформации порфиринового фрагмента, на четыре порядка снижает суммарную константу кислотной диссоциации 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетракис(трифторметил)порфирина по сравнению с 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирином, а введение электронодонорных заместителей в β -положения почти на порядок уменьшает значение $K_{a1,2}$. Обнаружено, что скорость реакции комплексообразования с ацетатом цинка возрастает на 3–4 порядка при переходе от молекулярных к дианионным формам порфиринов. Для трёх тетрапиррольных соединений изучено взаимодействие двух одноэлектронных ($a_{1u} e_g$) и ($a_{2u} e_g$) конфигураций под влиянием неплоскостных искажений молекулярной структуры.

Установлена аддитивность влияния возмущающих факторов на конфигурационное взаимодействие одно-электронных ($a_{1u}e_g$) и ($a_{2u}e_g$) конфигураций в тетрапиррольном макроцикле. В работе обсуждаются возможности использования результатов исследования в качестве теоретической базы для создания высокоэффективных жидкофазных сенсорных материалов на катионы металлов.

Ключевые слова: порфирины, кислотно-основные свойства, электронные эффекты заместителей, структура

ACIDIC AND COORDINATION PROPERTIES THE OKTABROM-SUBSTITUTED PORPHYRINS IN THE SYSTEM 1,8-DIAZABICYCLO[5.4.0.] UNDETS-7-ENE –ACETONITRILE

S. G. Pukhovskaya, Y. B. Ivanova, A. S. Semeikin, S. A. Syrbu, M. M. Kruk

Acidity and metal ion coordination are reported for three porphyrin derivatives which differ in their macrocycle conformation and electronic substitution effect due to bromine substitution at pyrrole rings and trifluoromethyl or phenyl groups at meso-positions. Combination of these substitutions allows modulating both steric and electronic effects on the macrocycle π -conjugated system. The role of the electronic substitution effects in the macrocycle deprotonation and metal ion chelating was found to be dominating with comparable resonance and inductive contributions whereas the nonplanar conformation of reactive species contributes to the reaction rates in less extent. The interaction of two one-electron (a_{1ueg}) and (a_{2ueg}) configurations has been studied as a function of nonplanar distortions of molecular structure for three tetrapyrrolic compounds. The additive influence of perturbation factors on the (a_{1ueg}) and (a_{2ueg}) configurations interaction in the tetrapyrrolic macrocycle has been demonstrated.

Keywords: porphyrins, acid-base equilibria, substitution effect, molecular orbitals conformation

Введение

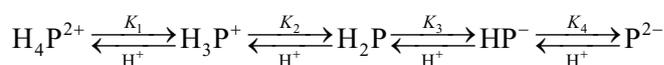
Химический дизайн макроциклических соединений с заданными физико-химическими характеристиками для создания уникальных оптических, электрохромных, полупроводниковых, магнитных материалов и устройств хранения информации является приоритетным направлением развития современной науки. Строение и свойства порфириновых лигандов и их металлокомплексов позволяют разрабатывать такие материалы посредством тонкой настройки их свойств как за счет широкого варьирования природы комплексообразователя, так и модификации периферийной части молекул [1-3]. В связи с этим представляется весьма актуальной задача исследования влияния электронных и стерических эффектов заместителей порфиринового макроцикла как инструмента направленного изменения координационных и кислотно-основных свойств порфиринов.

Порфирины и их металлокомплексы могут идеально связывать нейтральные органические молекулы [4-9]. Интерес к ионным формам порфиринов вызван, прежде всего, широкими возможностями использования их в качестве электродно-активных

компонентов для создания катион- и анион-селективных материалов [10-19]. Кроме того, они представляют собой полезные модели для изучения взаимосвязи особенностей неплоской структуры, пространственных искажений в макроцикле с кислотно-основными свойствами порфирина [20-23].

Порфирины (H_2P) можно рассматривать как типичные амфотерные соединения, обладающие одновременно основными (N-основания) и очень слабыми кислотными (NH-кислоты) свойствами. В зависимости от кислотности среды можно получить как одно-, так и двухзарядные ионы, находящиеся в равновесии друг с другом и с нейтральной формой [1].

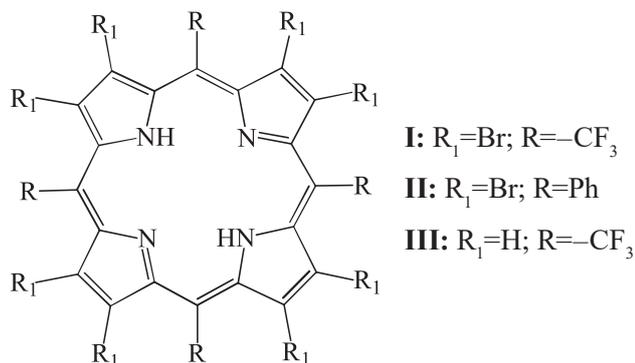
В первом приближении (без участия растворителя и стабилизации образующихся частиц противоинами) процессы кислотно-основного взаимодействия порфиринов могут быть представлены следующими равновесиями:



Существенно то, что порфирины химически устойчивы в основном состоянии, а также в катионной и анионной форме. Стабилизация ионных форм порфиринов в растворах обусловлена элек-

тронными, сольватационными и стерическими факторами [24]. Первая группа факторов характеризуется изменением состояния электронной плотности макрокольца в процессе протонирования или депротонирования, в том числе и при активном участии электронов β -, мезо- заместителей молекулы H_2P . Сольватационные факторы обусловлены стабилизацией ионных форм порфиринов в растворе за счет молекул растворителя (*Solv*), а также ассоциативных связей с противоионами M^+ или X^- . Стерические факторы стабилизации включают способность ионной частицы к искажению (если это необходимо по структурным соображениям).

В настоящей работе представлены результаты спектрофотометрического исследования кислотных свойств и процессов образования цинковых комплексов мезо-замещенных β -бромпроизводных порфина, содержащих заместители различной природы в мезо-положениях макроцикла: 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетракис-(трифторметил)порфирина (I) и 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (II) в сравнении с ранее изученным 5,10,15,20-тетракис(трифторметил)порфирином (III) [25].



Экспериментальная часть

Использованные в работе порфирины: 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетракис(трифторметил)порфирин (I) и 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (II) 5,10,15,20- тетра(трифторметил)порфин (III) синтезировали по известным методикам [26, 27].

Порфирин (I) был очищен на хроматографической колонке (силикагель/циклогексан) и перекристаллизован из смеси CH_2Cl_2 –MeOH. **Найдено** (порфирин I ($C_{24}H_2N_4Br_8F_{12}$)): С, 23.69 %; Н, 0.17 %; N, 4.63 %; **Рассчитано**: С, 23.72 %; Н, 0.16 %; N, 4.61 % Спектральные характеристики 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетракис-(трифтор-метил)порфирина соответствовали [26]. 1H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$, TMC), -1.63 (s, 2H, NH); ЭСП ($CHCl_3$), λ (lg ϵ): 433 (4.87); 636 (4.09).

2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (II) получен реакцией бромирования мезо-тетрафенилпорфирината меди (II) с дальнейшей кислотной диметаллизацией по методике [27]. Очистку 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина проводили хроматографически на оксиде алюминия II и III степени активности. Состав проявителя: хлороформ – бензол. Индивидуальность соединений проверяли методом ТС X на силуфоле. Электронные спектры поглощения не отличались от описанных ЭСП в литературе. ЭСП (толуол), λ (lg ϵ): 470 (5.25); 622 (4.10); 738 (3.85). 1H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$, TMC), 8.21 (m, 8 H, phenyl o-H), 7.79 (m, 12 H, phenyl m- and p-H), -1.65 (bs, 2 H, 2H, NH). **Найдено** (порфирин II ($C_{44}H_{22}N_4Br_8$)): С, 42.35 %; Н, 1.90 %; N, 4.40 %; Br, 51.32 %; **Рассчитано**: С, 42.42 %; Н, 1.78 %; N, 4.49 %; Br, 51.30 %.

Порфирин (III) очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, используя в качестве элюента бинарный растворитель 10:1 гексан: бензол. Соединение перекристаллизовывали из смеси хлористый метилен – метанол. Элементный анализ: вычислено для $C_{24}H_{10}N_4F_{12}$: С, 49.50; Н, 1.73; N, 9.62. Найдено: С, 49.53; Н, 1.64; N, 9.33. Спектральные характеристики 5,10,15,20-тетракис(трифторметил)порфина соответствовали литературным данным [25, 28]. 1H ЯМР (500 МГц, $CDCl_3$, TMC), δ (м.д.): 9.60 (s, 8H, β -H), -2.08 (s, 2H, NH); ЭСП (CH_2Cl_2), λ (lg ϵ): 403 (5.08), 510 (3.97), 545 (3.97), 593 (3.67), 649 (4.00).

При титровании в качестве растворителя использовали диполярный апротонный растворитель ацетонитрил высокой степени очистки (содержание воды менее, чем 0,03 %), в котором исходные объекты находились в молекулярной форме.

Для изучения кислотных свойств порфиринов в качестве депротонирующего агента использовали 1,8-диазабисцикло[5,4,0]ундец-7-ен (ДБУ), константа ионизации сопряженной кислоты которого в ацетонитриле равна $pK_a=13,2$ [29] DOI: 10.1021/jo048252w. Реактив использовали без дополнительной очистки.

Спектрофотометрическое титрование растворов порфиринов в ацетонитриле раствором ДБУ проводили с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-1800. Методика проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных подробно представлена в работах [30, 31]. Погрешность в определении констант кислотной ионизации составляла не более 3–5 %. ЭСП регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Спектры 1H ЯМР записаны на спектрометре «Bruker-500» с рабочей частотой 500 МГц в $CDCl_3$ (внутренний стандарт – TMC).

Изучение реакций комплексообразования порфиринов с ацетатами цинка проводили спектрофотометрическим методом в термостатируемых

кюветах на шлифах. Колебание температуры в ходе опыта не превышало $\pm 0,1$ К. Во всех случаях в электронных спектрах поглощения (ЭСП) реагирующих систем наблюдались чёткие изобеситические точки (рис. 1-3). Реакция образования металлопорфиринов (1) имеет первый кинетический порядок по лиганду [1].



где H_2P – порфирин, M – центральный катион металла, X – ацидолиганд – анион соли, Solv – лиганд – молекула растворителя, n – координационное число катиона металла.

Кинетические опыты проводили в условиях стократного избытка соли $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ по отношению

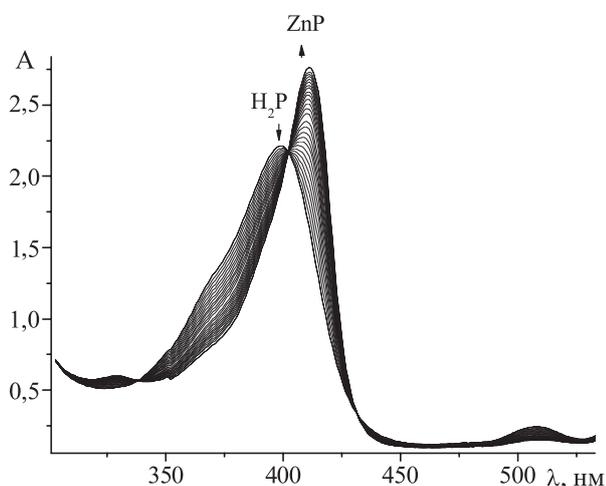


Рис. 1. Изменения ЭСП в ходе реакции координации $\text{H}_2(\text{CF}_3)_4\text{P}$ ацетатом цинка в ацетонитриле при $T=298$ К,

$$(c_{\text{порф}} = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}; c_{\text{ZnAc}_2} = 1,14 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л})$$

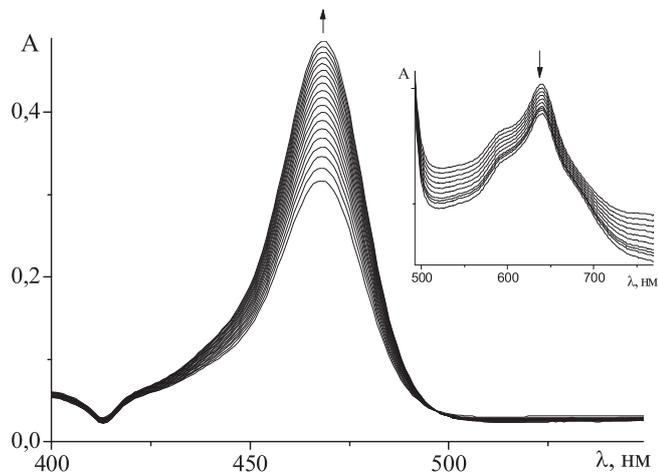


Рис. 2. Изменения ЭСП в ходе реакции координации порфирина II ацетатом цинка в ацетонитриле при $T=298$ К

$$(c_{\text{порф}} = 3,54 \cdot 10^{-6}, c_{\text{ZnAc}_2} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})$$

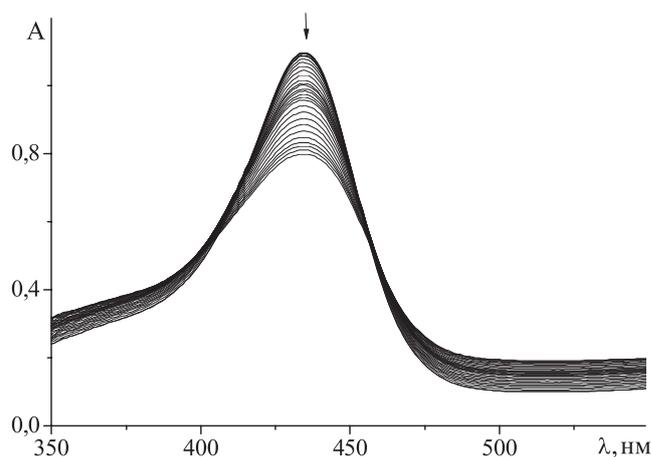


Рис. 3. Изменения ЭСП в ходе реакции координации порфирина I ацетатом цинка в ацетонитриле при $T=323$ К

$$(c_{\text{порф}} = 2,77 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, c_{\text{ZnAc}_2} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л})$$

к порфиру, что позволило рассчитать эффективные константы скорости ($k_{\text{эф}}$) реакции комплексообразования по уравнению (2).

$$k_{\text{эф}} = (1/t) \ln[(A_0 - A_\infty)/(A - A_\infty)] \quad (2)$$

Здесь A_0 , A , A_∞ – оптические плотности раствора в начальный момент, в момент времени t и по окончании реакции соответственно.

Константы скорости $n+1$ порядка рассчитывали по уравнению (3).

$$k_{n+1} = k_{\text{эф}} / c_{\text{M}(\text{OAc})_2}^n \quad (3)$$

где n -порядок реакции (2) по соли, который равен 1 для $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ в ацетонитриле [32].

Энергию активации (E_a) для изученного температурного диапазона рассчитывали по уравнению Аррениуса:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

или

$$E_a = 19,1 \cdot [(T_1 \cdot T_2)/(T_2 - T_1)] \lg(k_2/k_1), \quad (4)$$

а энтропию процесса образования переходного состояния (ΔS^\ddagger) по уравнению:

$$\Delta S^\ddagger = 19,1 \cdot \lg k_v + E_a/T - 253. \quad (5)$$

Обсуждение и результаты

Спектральные характеристики исследованных порфиринов (табл.1), данные РСА и компьютерного моделирования свидетельствуют в пользу деформированной структуры «sad» – типа

β -бромзамещенных порфиринов (I и II) и практически плоского с некоторой долей рифления строения 5,10,15,20-тетракис(трифторметил)-порфирина (I) [25, 28, 33, 34]. Наличие в мезо-положениях макроцикла сильных электроноакцепторных заместителей способствует гипсохромному сдвигу полос в ЭСП. Согласно четырехорбитальной модели Симпсона – Плэтта – Гоутермана [35, 36], гипсохромный сдвиг ЭСП обусловлен понижением энергии верхних заполненных молекулярных орбиталей (ВЗМО) вследствие большей электронной плотности на метиновых атомах углерода.

Так, по сравнению с ТФП (413 (5.02), 512(3.56), 546(3.12), 592, 646(2.96)) электронный спектр поглощения соединения (III) в области Соре сдвинут \sim на 13 нм в коротковолновую часть спектра. Очевидно, что введение восьми объёмных заместителей (атомов брома) в пиррольные фрагменты порфирина (III), как и в случае тетрафенилпорфина, вызывает деформацию плоскости молекулы. В ЭСП это проявляется в виде значительного bathochromic сдвига полос поглощения: \sim 50 нм для производного ТФП, несколько меньше для Br-замещенного производного III.

Кислотные свойства порфиринов (I–III) изучены методом спектрофотометрического титрования в системе ацетонитрил – 1,8-диазабицикло[5,4,0]ундец-7-ен (I) при T=298 К.

В процессе титрования в спектрах поглощения соединений I – III наблюдалось образование двух семейств спектральных кривых, каждому из которых соответствует своя система изобестических точек (на рис. 4–6 приведены характерные примеры для порфиринов I–II). С возрастанием концентрации титранта ($c_{\text{ДБУ}}$) электронный спектр поглощения молекулярной формы порфиринов I–III (H_2P) плавно трансформировался в электронный спектр конечной формы дианиона P^{2-} (табл.1).

Учитывая процессы ступенчатого депротонирования в системе равновесий и уравнение материального баланса (6), можно получить распределе-

ние концентраций молекулярной и депротонированных форм H_2P и H_2P^{2-} в процессах титрования (рис. 7–9).

$$c_o = c(\text{H}_2\text{P}) + c(\text{HP}^-) + c(\text{P}^{2-}) \quad (6)$$

Как видно из рис. 7–9 при указанных концентрациях титранта практически все молекулы порфирина существуют в дважды депротонированной форме. Подробно методики расчета описаны в монографии [37].

Суммарную константу кислотной ионизации по первой и второй ступеням для порфиринов (I–III) вычислили по уравнению (7).

$$\lg K_{1,2} = \lg \text{Ind} + 2 \cdot \lg c_{\text{ДБУ}} \quad (7)$$

где $K_{1,2}$ – суммарная константа кислотности соединения по первой и второй ступеням (схема 1); Ind – индикаторное отношение $[\text{P}^{2-}]/[\text{H}_2\text{P}]$ для первой и второй ступени; $c_{\text{ДБУ}}$ – аналитическое значение концентрации ДБУ в растворе в моль/л. Полученные значения суммарных констант кислотности соединений I–III в системе ацетонитрил – ДБУ при 298 К, ЭСП порфиринов и их ионизированных форм представлены в табл. 1. Следует отметить, что даже при максимальных концентрациях ДБУ не удалось получить анионную форму 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, что говорит его очень низких кислотных свойствах. Введение восьми атомов брома в β -положения порфирина III приводят не только к деформации порфиринового макроцикла и, как следствие, некоторому обособлению π -электронных систем пиррольных и пиррольных фрагментов, но и снижению электронной плотности на центральных атомах азота реакционного центра. Это облегчает отрыв протона под действием депротонирующего агента (ДБУ), при этом суммарная константа кислотности соединения (I) возрастает более чем на три порядка по сравнению с (III). Однако замена трифторметильной группы

Таблица 1

Спектральные характеристики в ацетонитриле, ацетонитрил – ДБУ и показатели констант кислотности порфиринов I–III

H_2P	ЭСП, λ	$\lg K_{1,2}$
H_2P_I	435(5.0), 639(4.1)	-6,78
H_2P_{II}	470 (5.25), 568 (3.95), 622 (4.10), 738(3.85)	-10,77
H_2P_{III}	400 (5.23), 509 (4.14), 544 (4.13), 591 (3.84), 647 (4.11)	-9,69
P_I^{2-}	483(4.6)	
P_{II}^{2-}	497 (5.30), 774 (4.80)	
P_{III}^{2-}	431 (4.96), 598 (4.00), 717(3.89)	

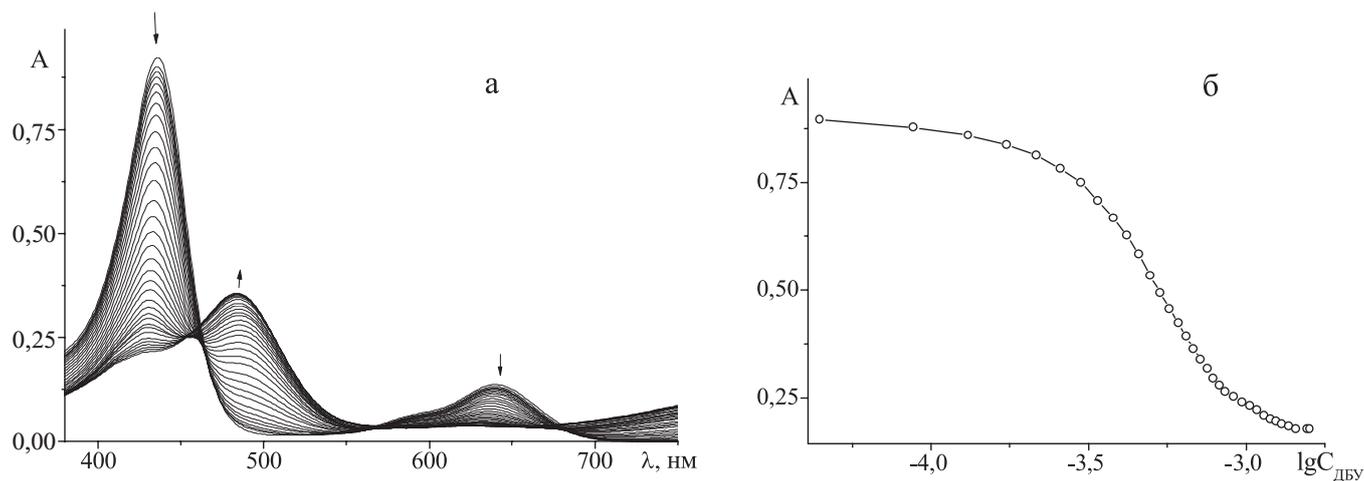


Рис. 4. а) Изменения ЭСП при титровании соединения (I) ($c_{\text{порф}} = 1,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л) раствором ДБУ ($C_{\text{дбу}} = 0 \div 1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в АН, при $T = 298$ К; б) Кривая титрования

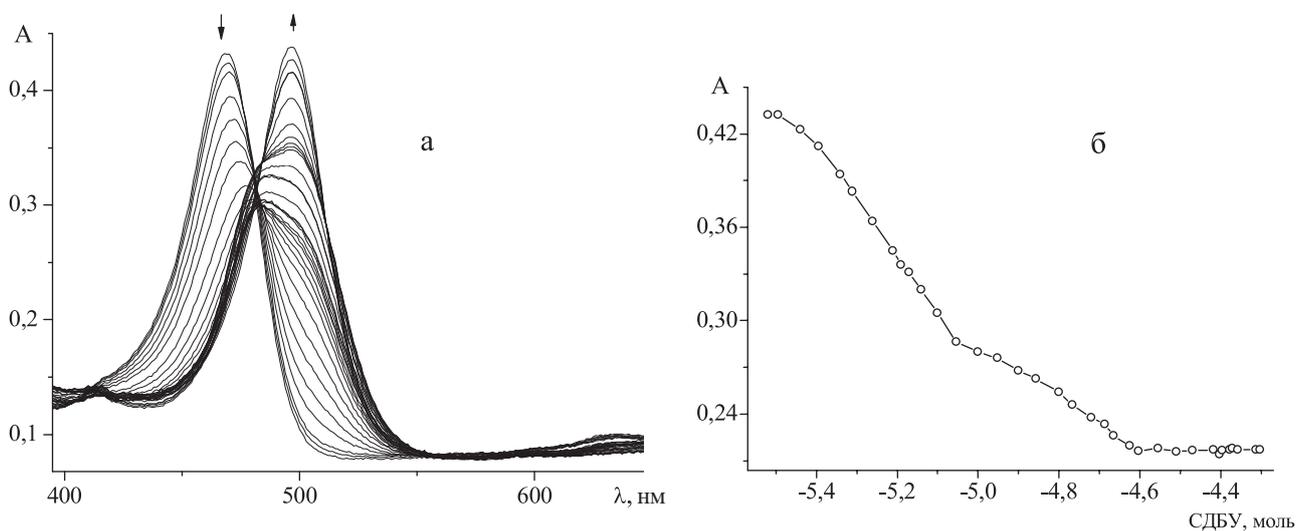


Рис. 5. а) Изменение ЭСП соединения (II) ($c_{\text{порф}} = 0,24 \cdot 10^{-5}$ м/л) в системе ацетонитрил – ДБУ ($0 \div 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) при $T = 298$ К. б) Кривая титрования

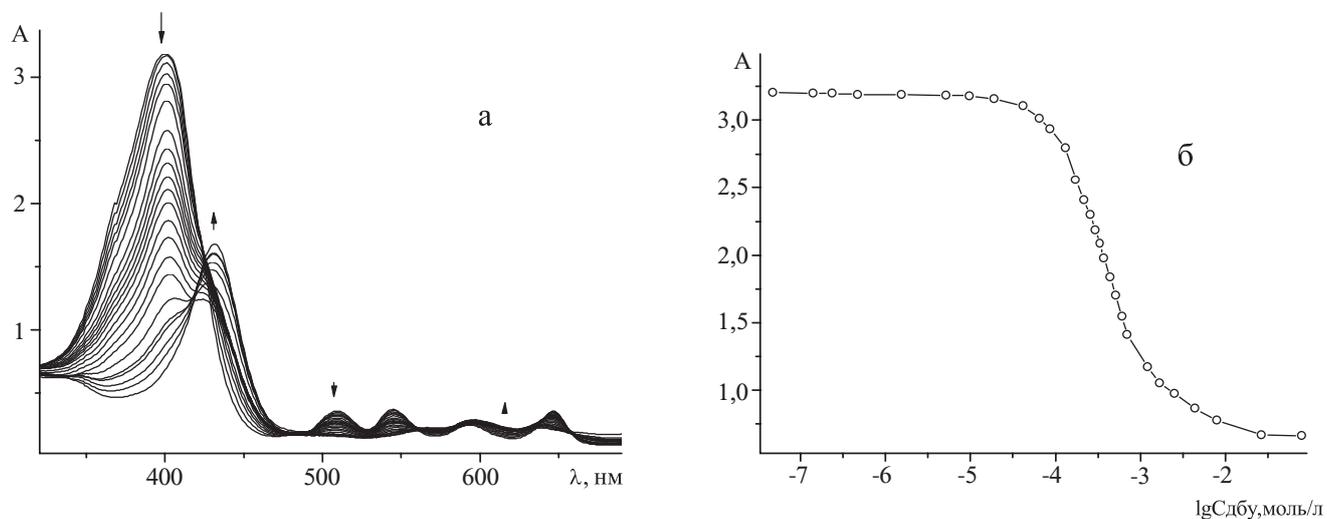


Рис. 6. а) Изменение ЭСП соединения (III) ($c_{\text{порф}} = 1,89 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в системе ацетонитрил – ДБУ ($0 \div 7,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при $T = 298$ К. б) Кривая титрования

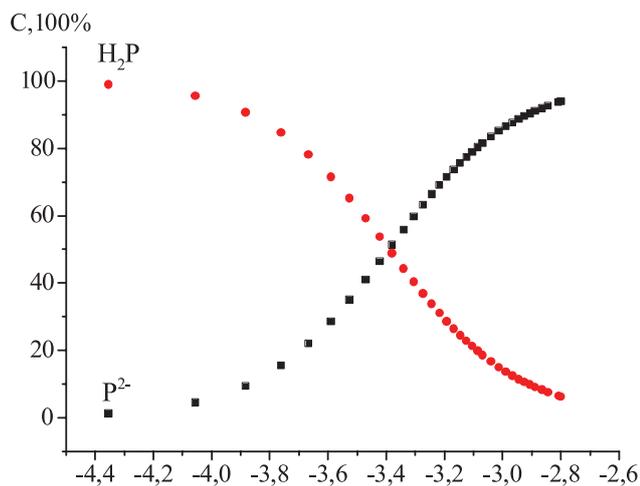


Рис. 7. Распределение концентраций молекулярных и дважды депротонированных форм для соединения I

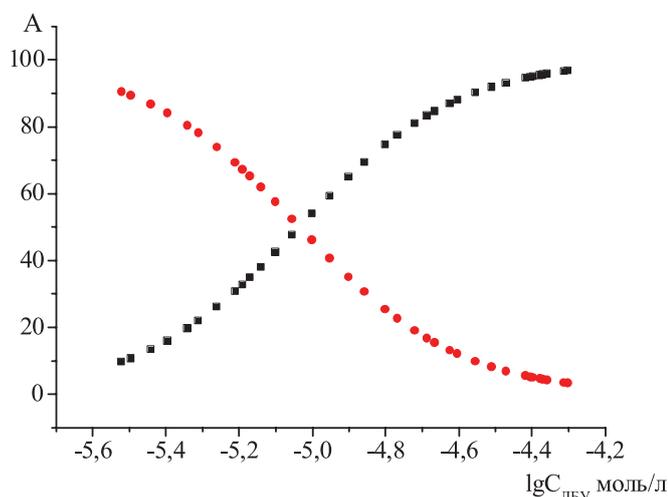


Рис. 8. Распределение концентраций молекулярных и дважды депротонированных форм для соединения II

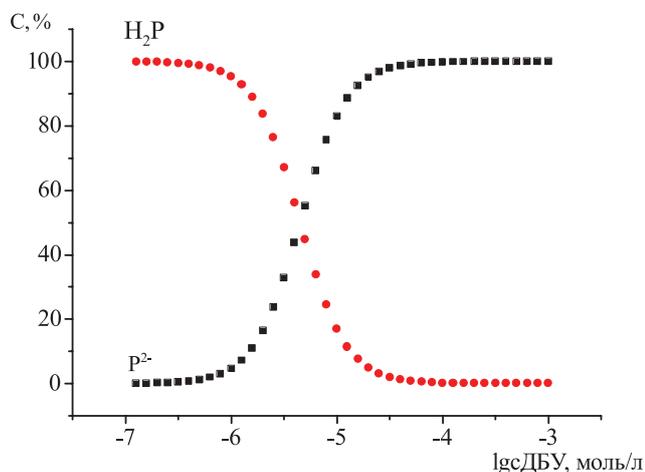
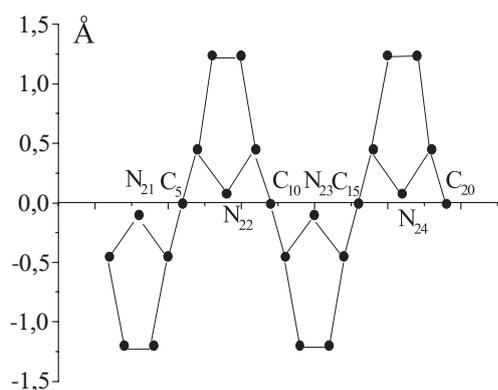


Рис. 9. Распределение концентраций молекулярных и анионных форм для соединения III

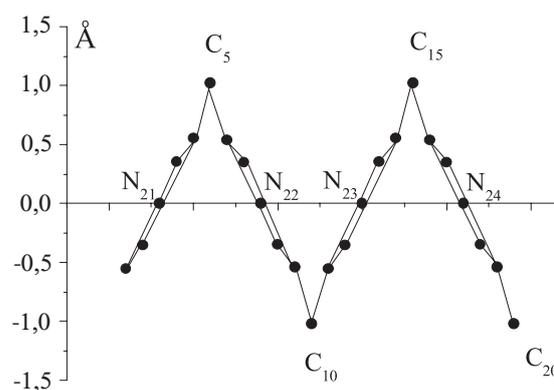
на фенильную, незначительно увеличивая степень деформации порфиринового фрагмента, на ~ пять порядков снижает суммарную константу кислотности соединения (II) (рис. 10).

Известно, что структура порфирина-лиганда, которая включает систему периферических заместителей, оказывает значительное влияние на скорость и энергетику реакции комплексообразования. Согласно механизму реакции, представленному в работах [1, 38], электроноакцепторные заместители, с одной стороны, дестабилизируют N–H связи реакционного центра, тем самым способствуют их растяжению и отрыву протонов. С другой стороны, – уменьшают электронную плотность на третичных атомах азота, что не способствует упрочнению связей N→M, образующихся в переходном состоянии, и тем самым снижает скорость реакции образования металлопорфиринов. Кроме того, введение в макроцикл большого числа β- и мезо-заместителей, имеющих определенный объем, вынуждает молекулу порфирина принять неплоскую конформацию. Как показано в предыдущих работах [22, 23, 39, 40], нарушение плоскостного строения порфиринового макроцикла приводит к снижению ароматичности молекулы и некоторому обособлению пиррольных и пирролиновых фрагментов. При этом усиливаются как основные [41], так и кислотные свойства [42] макроцикла. Это дает основание полагать, что порфирины с деформированной структурой макроцикла будут легко депротонироваться в присутствии сильных оснований, а скорость процесса комплексообразования будет возрастать в присутствии депротонирующих агентов. Оказалось, что наименьшая скорость реакции координации ацетата цинка соответствует лиганду I, что связано с наличием электроноакцепторных заместителей как в мезо-, так и β-положениях макроцикла. Увеличение скорости реакции образования цинковых комплексов для молекулярных форм порфиринов при переходе от I к II, очевидно, обусловлено заменой сильной электроноакцепторной группы (-CF₃) на фенильный фрагмент, при этом константа основной ионизации также возрастает более чем ~ 5 порядков. Несколько меньше возрастает скорость комплексообразования при переходе от I к III, что связано с двумя противоположно направленными эффектами: отсутствие электроноакцепторов (атомов Br) в β-положениях макроцикла с одной стороны, и более плоской структурой порфирина III – с другой.

Изучение образования цинковых комплексов порфиринов (I–III) (рис. 1–3) в ацетонитриле и в присутствии сильного органического основания – ДБУ (табл. 2), показало, что скорость реакции возрастает примерно 3–4 порядка при переходе



2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин



2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетракис(трифторметил) порфирин

Рис. 10. Отклонение атомов от средней плоскости макроцикла, проведенной через 24 атома углерода порфиринового макроцикла по данным расчётов методом B3LYP/6-311G

от молекулярных к дианионным формам лигандов. При этом наблюдается снижение энергетических параметров реакции (1). Это очевидно обусловлено отсутствием энергетических затрат на деформацию и разрыв N–H связей реакционного центра, а также более сильной поляризацией молекулы, и как следствие, более высокой степенью сольватации анионных форм порфиринов в переходном состоянии.

Следует отметить, что величины $\lg K_{1,2}$ (табл. 1) существенно различаются в зависимости от типа замещения. Очевидно, константы кислотности должны коррелировать с величиной электронной плотности на пирролиновых кольцах макроцикла. Однако, каким образом периферические заместители влияют на нее, остается невыясненным. Ранее выполненные исследования показали, что резонансные и индуктивные эффекты [43] вносят существенный вклад в формирование константы основности макроцикла [44, 45]. Исходя из общих соображений, то же самое утверждение должно быть верным и для констант кислотности макроцикла. Определенная сложность для интерпретации возникает из-за того, что в данном случае влияние оказывают как *мезо*-заместители, так и заместители в пиррольных кольцах, в противоположность вышеупомянутым работам, где анализировались только *мезо*-арил-замещенные производные. Поэтому, суммарный электронный эффект замещения рассчитывался как взвешенная сумма резонансных $\Sigma\sigma_R$ и индуктивных $\Sigma\sigma_I$ констант Гаммета для всех заместителей в макроцикле. Относительные веса резонансного и индуктивного вкладов были рассчитаны методом наименьших квадратов в предположении линейной зависимости константы кислотности от величины $a_1\Sigma\sigma_R + a_2\Sigma\sigma_I$, согласно соотношениям между свободными энергиями [44, 45].

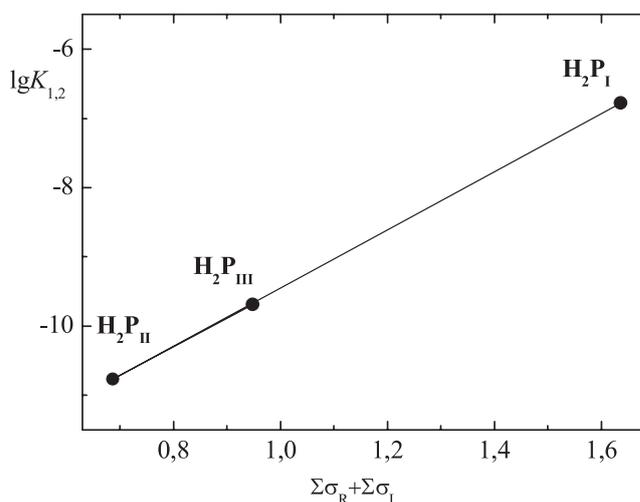


Рис. 11. Зависимость $\lg K_{1,2}$ от взвешенной суммы резонансных $\Sigma\sigma_R$ и индуктивных $\Sigma\sigma_I$ констант Гаммета согласно уравнению $0,59(8\sigma^{\beta} + 4\sigma^{\text{meso } \circ})_R + 0,41(8\sigma^{\beta} + 4\sigma^{\text{meso } \circ})_I$

Величины резонансной константы Гаммета σ_R рассчитывались согласно определению как разность $\sigma_p - \sigma_m$, а индуктивные константы Гаммета σ_I — являются литературными данными [43]. Зависимость, показанная на рис. 11, ясно демонстрирует, что логарифм константы кислотности великолепно коррелирует со взвешенной суммой $a_1\Sigma\sigma_R + a_2\Sigma\sigma_I$, когда весовые коэффициенты a_1 и a_2 равны соответственно 0,59 и 0,41. Очевидно, что ни резонансные, ни индуктивные эффекты по отдельности не способны обеспечить удовлетворительную корреляцию с измеренными величинами констант кислотности. Как индуктивные, так и резонансные эффекты оказывают существенное влияние на константу кислотности $K_{1,2}$, причем больший вклад

Кинетические параметры реакции образования цинковых комплексов порфиринов (I-III)

Порфирин	Растворитель	$c_{\text{ZnAc}_2} \cdot 10^3$, МОЛЬ/Л	$c_{\text{ДБУ}} \cdot 10^{-3}$, МОЛЬ/Л	$k_2^{298} \cdot 10^3$, Л·МОЛЬ ⁻¹ ·С ⁻¹	E_a , кДж/	ΔS^\ddagger
H ₂ P _I	CH ₃ CN	4,5	–	0,005±0,0005	123±2	58±1
H ₂ P _{II}	CH ₃ CN	4,5	–	69±1	56±1	–88±2
H ₂ P _{III}	CH ₃ CN	11,4	–	6,05±0,08	52±2	–175±2
P _I ²⁻	CH ₃ CN-ДБУ	4,5	1,5	28,0±1	27±1	–190±2
P _{II} ²⁻	CH ₃ CN-ДБУ	4,5	0,05	Реакция проходит мгновенно		
P _{III} ²⁻	CH ₃ CN-ДБУ	0,28	1	4006±5	24±1	–143±2

вносит перераспределение электронной плотности по π -сопряженной системе макроцикла. Следует отметить, что фенильные фрагменты и атомы брома вносят вклад в суммарный баланс весьма сложным образом, поскольку резонансные константы Гаммета отрицательные (т.е. они имеют резонансный донирующий эффект), в то время как индуктивные константы Гаммета положительные (т.е. имеют индуктивный акцептирующий эффект).

Как было подчеркнуто выше, деформация макроцикла, обусловленная введением большого числа объёмных заместителей, оказывает значительное влияние на координационные свойства лиганда, замедляя или увеличивая скорость реакции комплексообразования на несколько порядков в зависимости от природы растворителя. Кроме того предыдущие исследования показали, что формирование непланарных конформеров усиливает как кислотные, так и основные свойства молекулы [41, 42]. Полученные кинетические параметры реакций комплексообразования ионов Zn²⁺ с исследованными порфиринами согласуется с данной точкой зрения (табл. 2). Однако, движущая сила спектральных изменений, а также изменений в реакционной способности тетрапиррольных соединений, является результатом прямых и не прямых электронных эффектов заместителей (последние индуцируются структурными изменениями).

Для подтверждения влияния кислотных свойств макроцикла на величину константы скорости k_2 координации ионами Zn²⁺ свободных оснований порфиринов получена корреляционная зависимость, показанная на рис. 12. Очевидно, что между двумя наборами значений наблюдается полная корреляция. Это значит, что изменение константы кислотности может полностью объяснить наблюдаемые изменения константы комплексообразования.

Рост константы комплексообразования также наблюдается для депротонированных форм исследованных порфиринов. Величина энергии акти-

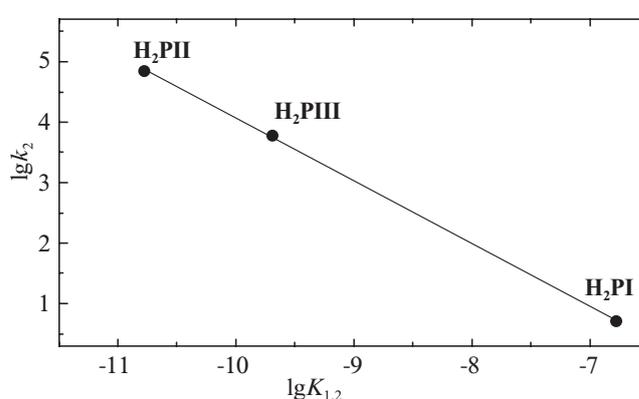


Рис. 12. Зависимость константы скорости второго порядка для комплексообразования ионов Zn²⁺ со свободными основаниями порфиринов от величины $\lg K_{1,2}$

вации в случае депротонированных производных уменьшается по сравнению с величиной, измеренной при комплексообразовании свободных оснований, которая сопровождается уменьшением энтропии. Эти проявления обусловлены, по видимому, отсутствием потерь энергии на деформацию макроцикла и разрыв N–H связей в ядре макроцикла, а также благодаря неравномерному распределению заряда по макроциклу, приводящему к поляризации электронного облака молекулы. В результате, дважды депротонированные порфирины будут сильнее сольватироваться в переходном состоянии, которое, в свою очередь, облегчает координацию иона металла.

Однако, в случае свободных оснований порфиринов увеличение константы скорости при переходе от порфирина I к порфирину III происходит в 1210 раз, в то время как для дважды депротонированных молекул увеличение в 8,5 раз меньше (таблица 2). По-видимому, это различие может быть объяснено изменениями электронной структуры

при образовании дважды депротонированных молекул. Так, известно, что в молекулах тетрапиррольных соединений две синглетные одноэлектронные $^1(a_{2u}e_g)$ и $^1(a_{1u}e_g)$ конфигурации эффективно смешиваются при конфигурационном взаимодействии. Используя принцип суперпозиции состояний, волновые функции двух возбужденных $S_{1,2}(Q)$ и $S_{3,4}(B)$ состояний можно представить в виде:

$$\psi(S_1) = A^1\psi_A - B^1\psi_B \quad (A^2 + B^2 = 1),$$

$$\psi(S_2) = B^1\psi_A + A^1\psi_B,$$

где A и B - веса первой и второй одноэлектронных конфигураций соответственно. Тогда интенсивности переходов в эти состояния можно представить в следующем виде:

$$I(S_{1,2}) = c \left| \langle \psi(S_{1,2}) | er | \psi(S_{1,2}) \rangle \right|^2 = c \{ A^2\Phi_{AA} - 2AB\Phi_{AB} + B^2\Phi_{BB} \},$$

$$I(S_{3,4}) = c \left| \langle \psi(S_{3,4}) | er | \psi(S_{3,4}) \rangle \right|^2 = c \{ A^2\Phi_{AA} + 2AB\Phi_{AB} + B^2\Phi_{BB} \},$$

где

$$\Phi_{AA} = \langle ^1\psi_A | er | ^1\psi_A \rangle,$$

$$\Phi_{AB} = \langle ^1\psi_A | er | ^1\psi_B \rangle,$$

$$\Phi_{BB} = \langle ^1\psi_B | er | ^1\psi_B \rangle.$$

При равенстве дипольных моментов переходов,

$$M_{ae} = \langle ^1(b_{1u}e_g) | er | ^1(b_{1u}e_g) \rangle = \langle ^1(a_{1u}e_g) | er | ^1(a_{1u}e_g) \rangle$$

и полагая $\psi_A = (b_{1u}e_g)$ и $\psi_B = (a_{1u}e_g)$, можно записать простое соотношение для интенсивностей двух электронных переходов, выраженное через веса двух одноэлектронных конфигураций:

$$\frac{I(S_{1,2})}{I(S_{3,4})} = \frac{A^2 - 2AB + B^2}{A^2 + 2AB + B^2} = \frac{1 - 2AB}{1 + 2AB}.$$

Решив систему алгебраических уравнений (с учетом условия нормировки $A^2+B^2=1$) можно рассчитать величины A^2 и B^2 . Такой подход был впервые применен к металлокомплексам авторами работ [35, 46] и недавно был распространен на свободные основания и дважды протонированные формы [47]. Анализ спектральных данных для порфирина III с использованием данного подхода дает

величину $A^2=0,80$ для свободного основания, и немного большую величину 0,84 для дважды депротонированных молекул. Эти оценки указывают на то, что электронное взаимодействие между макроциклом и периферией действительно изменяется при удалении протонов из ядра макроцикла и может объяснить влияние на константу комплексообразования ионов металлов у дважды депротонированных молекул.

Выводы

Таким образом, исследование реакций координации ацетатом цинка свободных оснований и дважды депротонированных форм трех порфиринов с различным характером периферического замещения показало, что константа скорости реакции (1) возрастает на 3–4 порядка у депротонированных форм порфиринов. Это, по видимому, обусловлено отсутствием потерь энергии на деформацию макроцикла и разрыв N–H связей в ядре макроцикла, а также благодаря неравномерному распределению заряда по макроциклу, приводящему к поляризации электронного облака молекулы. Данные результаты формируют теоретическую основу для создания высокоэффективных оптических сенсоров катионов металлов в жидкой фазе.

Заключение

Изложены результаты по кислотным свойствам октабромзамещенных порфиринов, обсуждено влияние электронных эффектов заместителей и эффектов деформации порфиринового макроцикла. Показано, что замена трифторметильной группы на фенильную, незначительно увеличивая степень деформации порфиринового фрагмента, на четыре порядка снижает суммарную константу кислотной диссоциации 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетраакис(трифтор-метил)порфирина по сравнению с 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирином, а введение электронодонорных заместителей в β -положения примерно на порядок уменьшает значение $K_{a1,2}$. Обнаружено, что скорость реакции комплексообразования с ацетатом цинка возрастает на 3–4 порядка при переходе от молекулярных к дианионным формам порфиринов. Снижение энергии активации реакции, очевидно, обусловлено отсутствием энергетических затрат на деформацию и разрыв N–H связей реакционного центра, а также более сильной поляризацией молекулы, и как следствие, более высокой степенью сольватации анионных форм порфиринов в переходном состоянии. Полученные результаты по увеличению скорости реакций ком-

плексообразования (на 4–5 порядков) дианионных форм порфиринов могут являться теоретической базой для создания высокоэффективных жидкофазных сенсорных материалов на катионы металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-53-00100 Бел-а

Литература

- Berezin B.D. Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. Wiley. New York. Toronto. 1981.
- Davis D.J. *The Porphyrins*. Ed. D. Dolphin. Academic Press. New-York. 1978. v. 5. p. 127.
- Sheidt W.R. and Lee Y. *Struct. Bonding*. 1987. v. 64. p. 1–70.
- Berova N., Pescitelli G., Petrovic A.G., Proni G. *Chem. Commun.* 2009. p. 5958–5980.
- Bottari G., Trukhina O., Ince M., Torres T. *Coord. Chem. Rev.* 2012. v. 256. p. 2453–2477.
- Tashiro K., Aida T. *Chem. Soc. Rev.* 2007. v. 36. p. 189–197.
- Wienkers M., Ramos J., Jemal H., Cardenas C. *Org. Lett.* 2012. v. 14. p. 1370–1373.
- Shelton A.H., Rodger A., McMillin D.R. *Biochemistry*. 2007. v. 46. p. 9143–9154.
- Allard M., Dupont C., V. Muñoz Robles, Douce N., Lledós A., Maréchal J.-D., Urvoas A., J.-P. Mahy, Ricoux R. *ChemBioChem*. 2012. v. 13. p. 240–251.
- Perez E.M., Martin N. *Pure Appl. Chem.* 2010. v. 82. p. 23–533.
- Romero-Nieto C., Garcia R., Herranz M.A., Ehli C., Ruppert M., Hirsch A., Guldi D.M., Martin N.J. *Am. Chem. Soc.* 2012. v. 134. P. 9183–9192.
- Yoon H., Lee C.H., Jang W.D. *Chem. Eur. J.* 2012. v. 18. p. 12479–12486.
- Hermida-Ramon J.M., Estevez C.M. *Chem. Eur. J.* 2007. v. 13. p. 4743–4749.
- Klärner F.G., Kahlert B. *Acc. Chem. Res.* 2003. v. 36. p. 919–932.
- M. Carraro, G. Modugno, G. Fiorani, C. Maccato, A. Sartorel, M. Bonchi. *Eur. J. Org. Chem.* 2012. p. 281–289.
- Steinle E.D., Schaller U., Meyerhoff M.E. *Anal. Sci.* 1998. v. 14. p. 79–84.
- Иванова Ю.Б., Дао Т.Н., Крук Н.Н., Сырбу С.А. *Журнал общей химии*. 2013. v. 83. №6. с. 1025–1029.
- Иванова Ю.Б., Дао Тхе Нам, Глазунов А.В., Семейкин А.С., Мамардашвили Н.Ж. *Журнал общей химии*. 2012. v. 82. №7. с. 1173–1178.
- Dana Vlascici, Eugenia Fagadar Cosma, Elena Maria Pica, Viorica Cosma, Otilia Bizerea, Gheorghe Mihai-Ilescu, Liliana Olenic. *Sensors*. 2008. v. 8. p. 4995–5004.
- Pukhovskaya S.G., Efimovich V.A., Golubchikov O.A. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2013. v. 58. №4. с. 406–410.
- Ivanova Y.B., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S. and S.A. Surby. *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. v. 83. p. 1406–1411.
- Pukhovskaya S.G., Efimovich V.A., Semeikin A.S. and O.A. Golubchikov. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. v. 55. p. 1494–1499.
- Golubchikov O.A., Pukhovskaya S.G. and E.M. Kuvshinova. *Russ. Chem. Rev.* 2005. v. 74. p. 249–255.
- Andrianov V.G., Malkova O.V. *Macroheterocycles*. 2009. v. 2. N2. p. 130–138.
- Dao Tkhe Nam, Yulia B. Ivanova, Svetlana G. Puhovskaya, Mikalai M. Kruk and Sergei A. Syrбу. *RSC Adv.* 2015. v. 5. p. 26125–26131.
- Nelson N.Y., Medforth C.J., Nurco D.J., Jia S.-L., Shelton J.A., Smith K.M. *Chem. Commun.* 1999. p. 2071–2072.
- Bhyrappa P., Krishnan V. *Inorg. Chem.* 1991. v. 30. N 2. p. 239–245.
- Goll J.G., Moore K.T., Ghosh A., Therien M.J.J. *Amer. Chem. Soc.* 1996. v. 118. N 35. p. 8344–8354.
- Kaljurand A., Kütt L., Sooväli T., Rodima V., Mäemets I., Leito I., Koppel A. *Org. Chem.* 2005. v. 70. №3. p. 1019–1023.
- Ivanova Yu.B., Sheinin V.B., Mamardashvili N.Zh. *Russian Journal of General Chemistry*. 2007. v. 77. p. 1458–1462.
- Иванова Ю.Б., Чурахина Ю.И., Мамардашвили Н.Ж. *ЖОХ*. 2008. v. 78. вып. 4. с. 691–695.
- Ю.Б. Иванова, Н.В. Чиждова, Н.Н. Крук. *ЖОХ*. 2013. v. 83. N3. с. 505–509.
- D'Souza F., Zandler M.E., Tagliatesta P., Ou Z., Shao J., Van Caemelbecke E., Kadish K.M. *Inorg. Chem.* 1998. v. 37. N 18. p. 4567–4572.
- Hoffman P., Labat G., Robert A., Meunier B. *Tetrahedron Lett.* 1990. v. 31. N 14. p. 1991–1994.
- Gouterman M. In: *The Porphyrins*. Ed. D. Dolphin. New York: Academic Press. 1978. v. 4. p. 1–165.
- P.J. Spellane, M. Gouterman, A. Antipas, S. Kim and Y.C. Liu. *Inorg. Chem.* 1980. v. 19. p. 386–391.
- Бернштейн И.Я. *Спектрофотометрический анализ в органической химии*. Л.: Химия. 1986. 202 с.
- Berezin B.D.J. *Porphyrins Phthalocyanines*. 2003. v. 7. p. 715.
- Pukhovskaya S.G., Efimovich V.A., Semeikin A.S., Kolodina E.A., Golubchikov O.A. *Russian Journal of General Chemistry*. 2012. v. 82. p. 476–481.
- Pukhovskaya S.G., Efimovich V.A., Golubchikov O.A. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 2013. v. 58. p. 406–410.
- Pukhovskaya S.G., Guseva L.G., Malkova O.V. Semeikin A.S., Golubchikov O.A. *Russian Journal of General Chemistry*. 2003. v. 73. p. 473–477.
- Березин Д.Б., Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б. *Журн. физ. химии*. 2007. т. 81. №12. с. 2205–2211.
- Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. Москва. Мир. 1976. с. 541.
- Mikalai M. Kruk, Silvia E. Braslavsky. *Photobiol. Sci.* 2012. v. 11. p. 972. DOI: 10.1039/C2PP05368C
- Mikalai M. Kruk, Alexander S. Starukhin, Wouter Maes. *Macroheterocycles*. 2011. v. 4. №2. p. 69. DOI: 10.6060/mhc2011.2.01.
- Yamauchi S.; Matsukawa Y.; Ohba Y.; Iwaizumi M. *Inorg. Chem.* 1996. v. 35. p. 2910–2914.
- Liulkovich L.S., Kruk M.M. *Proceedings of Belarusian State Technological University (BSTU): Physics, mathematics and computer science*. 2015. v. 170. N6. p. 63–67.