

УДК 541.572.128

О.А. Петров, Г.В. Осипова

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА β -ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРААЗАПОРФИРИНОВ*

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

В обзоре рассмотрено изменение кислотных свойств β -замещенных тетраазапорфиринов в процессе их взаимодействия с циклическими, а также первичными, вторичными и третичными ациклическими азотсодержащими основаниями в бензоле и диметилсульфоксиде. Установлено влияние диэлектрической проницаемости среды, а также природы основания и заместителей в тетраазапорфириновом макроцикле на скорость и активационные параметры кислотно-основного взаимодействия. Обсуждены вопросы строения и устойчивости комплексов с переносом протонов тетраазапорфиринов.



Петров
Олег Александрович –

д.х.н., профессор кафедры органической химии ИГХТУ
Область научных интересов: изучение особенностей образования, строения и устойчивости комплексов с переносом протонов тетраазапорфиринов в зависимости от свойств среды. Исследование влияния кислотно-основных взаимодействий на процессы молекулярного комплексообразования с участием тетраазапорфиринов.
Тел/факс: (4932) 32-73-74,
e-mail: poa@isuct.ru



Осипова
Галина Вячеславовна –

к.х.н., доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений ИГХТУ
Область научных интересов: изучение роли кислотно-основных взаимодействий на процессы молекулярного комплексообразования с участием β , β – замещенных и бензоаннелированных тетраазапорфиринов.
Тел/факс: (4932) 32-73-74,
e-mail: g_osipova@isuct.ru

Ключевые слова: тетраазапорфирины, кислотные свойства, кислотно-основное взаимодействие, кинетика, реакционная способность, перенос протона, азотсодержащие основания

ВВЕДЕНИЕ

Тетраазапорфирины, благодаря необычному строению, находят все более широкое применение в нелинейной оптике, катализе окислительно-восстановительных процессов и медицине. Они проявляют полупроводниковые и жидкокристаллические свойства и рассматриваются в качестве перспективных материалов в сенсорных устройствах. Всестороннее исследование состояния тетраазапорфиринов в различных средах во многом определяет не только их успешное практическое применение, но и позволяет расширить спектр полезных свойств этих макроциклов.

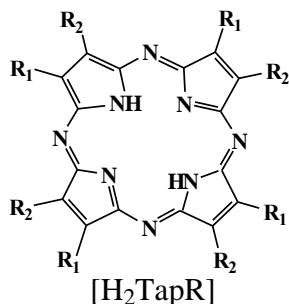
В протоноакцепторных средах тетраазапорфирины, благодаря выраженным кислотным свойствам по внутрициклическим NH-связям [1], вступают в нехарактерные для порфиринов кинетически контролируемые взаимодействия с органическими основаниями с образованием комплексов с переносом протонов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ КИСЛОТНОСТЬ ТЕТРААЗАПОРФИРИНОВ

Под действием сильных оснований в среде неводных растворителей тетраазапорфирины подвергаются двухстадийной кислотной ионизации по внутрициклическим NH-связям, в результате

* Обзорная статья


которой происходит последовательное образование моно- и дианионной форм с близкими значениями констант pK_{a1} и pK_{a2} [2 - 4]. Эти величины достаточно сильно зависят не только от особенностей строения макроцикла, но и от сольватационных факторов. Сравнение кислотных свойств β -замещенных тетраазапорфиринов $[H_2TarR]$ и $[H_2Tar(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)]$ в газовой фазе исключает влияние среды и, поэтому, наиболее достоверно отражает взаимосвязь между протонодонорной способностью тетраазапорфиринового макроцикла и его строением.





$R_1=R_2=H$ $[H_2Tar]$


$R_1=H; R_2=Br$ $[H_2TarBr_4]$

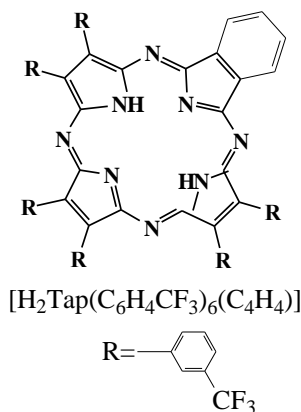
$R_1=H; R_2=Cl$ $[H_2TarCl_4]$

$R_1=R_2=$  $[H_2TarPh_8]$

$R_1=R_2=$  $[H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8]$

$R_1=R_2=$  $[H_2Tar(C_6H_4Br)_8]$

$R_1=R_2=$  $[H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8]$



Согласно [5, 6], тетраазамещение в порфине (H_2P) приводит к перераспределению π -электронного облака всей молекулы и повышает кислотные свойства тетраазапорфина (H_2Tar) на десять порядков по сравнению с H_2P (pK_a 22.82). Введение в пиррольные кольца H_2Tar электронодонорных заместителей приводит к увеличению ковалентности и прочности связей NH , в результате чего процесс кислотной ионизации затрудняется [6]. Напротив, октафенильное замещение в

H_2Tar способствует росту кислотных свойств молекулы. Величины pK_{a1} для тетраазапорфина и октафенилтетраазапорфина (H_2TarPh_8) различаются на 2 единицы (табл. 1). Дальнейший рост протонодонорной способности наблюдается при переходе от тетраазапорфина к тетрабромтетраазапорфину (H_2TarBr_4) и тетрахлортетраазапорфину (H_2TarCl_4). При этом природа атома галогена не оказывает существенного влияния на способность H_2TarBr_4 и H_2TarCl_4 к депротонированию (табл. 1).

Таблица 1

Константы кислотной ионизации тетраазапорфиринов по первой ступени в газовой фазе [6]

Table 1. Constants of the first step of acidic ionization of tetraazaporphyrins in a gas phase [6]

Тетраазапорфирин	pK_{a1}
Тетраазапорфин	12.36
Октафенилтетраазапорфин	10.36
Тетрахлортетраазапорфин	9.09
Тетрабромтетраазапорфин	8.45

Сведения о термодинамической кислотности окта(*n*-нитрофенил)тетраазапорфина ($H_2Tar(C_6H_4NO_2)_8$), окта(*n*-бромфенил)тетраазапорфина ($H_2Tar(C_6H_4Br)_8$), окта(*m*-трифторметилфенил)тетраазапорфина ($H_2Tar(C_6H_4CF_3)_8$) и гекса(*m*-трифторметилфенил)-бензотетраазапорфина ($H_2Tar(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4)$) до сих пор отсутствуют. Данные о протонодонорной способности этих тетраазапорфиринов были получены при изучении их реакционной способности в процессах кислотно-основного взаимодействия.

СПЕКТРАЛЬНАЯ КАРТИНА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С УЧАСТИЕМ ТЕТРААЗАПОРФИРИНОВ

Кислотно-основное взаимодействие тетраазапорфиринов с азотсодержащими основаниями (В) в бензоле (диметилсульфоксиде) наблюдается только в условиях значительного избытка В [7-13]. При этом картина спектральных изменений в ходе реакции не зависит от природы заместителей в макроцикле, а также от природы основания (рис. 1, 2). Она указывает на повышение эффективной симметрии π -хромофора молекулы от D_{2h} до D_{4h} (рис. 1, 2) в результате изменения энергии π -молекулярных орбиталей [1] и свидетельствует о том, что β -замещенные тетраазапорфирины в присутствии оснований проявляют свойства двухосновных NH -кислот и образуют комплексы с переносом протонов – $H_2TarR \cdot 2B$ и $H_2Tar(C_6H_4CF_3)_6(C_4H_4) \cdot 2B$, где В – пиридин (Py), 2-метилпиридин (MePy), морфолин (MorPh), бензиламин (BzNH₂), пиперидин (Pipr), *n*-бутиламин (BuNH₂), *трет*-бутиламин (*t*-BuNH₂), диэтиламин (Et₂NH), триэтиламин (Et₃N), *трин*-бутиламин (Bu₃N).

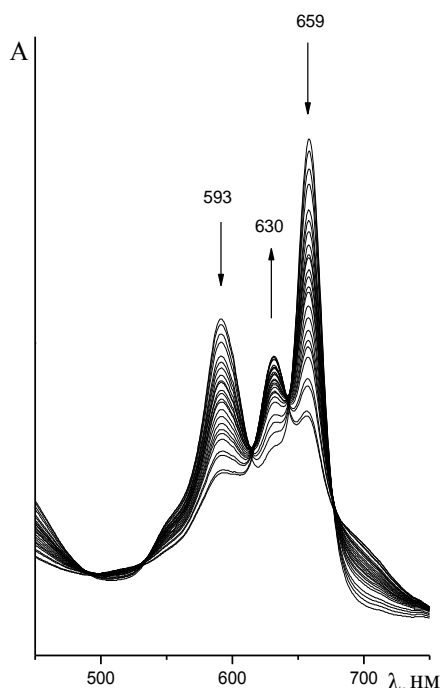


Рис. 1. Изменение электронного спектра поглощения $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ в бензоле в присутствии *n*-бутиламина в течение 60 мин при $C_{\text{BuNH}_2} = 5.06$ моль/л и $T = 348$ К

Fig. 1. Change in the absorption spectrum of $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_8$ in benzene in the presence of *n*-butylamine during 60 min; $C_{\text{BuNH}_2} = 5.06$ mol/l; $T = 348$ K

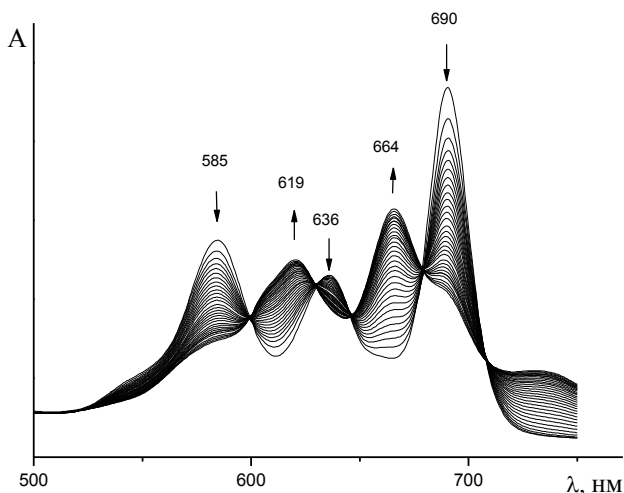
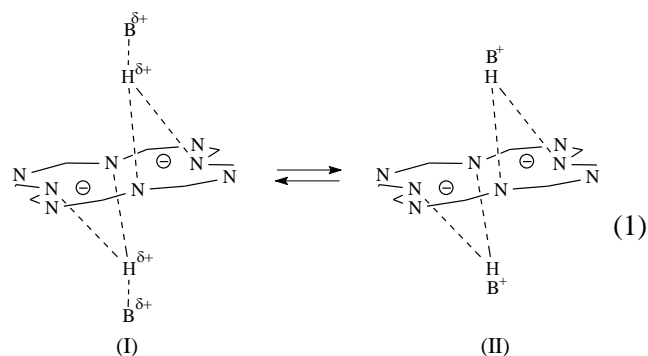


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ в бензоле в присутствии *n*-бутиламина в течение 90 мин при $C_{\text{BuNH}_2} = 2.53$ моль/л и $T = 338$ К

Fig. 2. Change in the absorption spectrum of $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ in benzene in the presence of *n*-butylamine during 90 min.; $C_{\text{BuNH}_2} = 2.53$ mol/l; $T = 338$ K

В этих комплексах атомы водорода, связанные с молекулами основания и внутрициклическими атомами азота [14], располагаются аксиально над и под плоскостью макроцикла на оси симметрии четвертого порядка, что является необходимым условием соблюдения высокой симметрии распределения зарядов [15]. При этом степень пе-

реноса протонов от NH-кислоты к акцепторному центру основания зависит от электронного и геометрического строения взаимодействующих молекул, т. е. от их силы и стерических возможностей, а также от диэлектрической проницаемости среды. В случае H_2TapR и $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4)$ полная передача протонов от NH-групп к основанию, приводящая к возникновению разделенных растворителем ионных пар с последующей их диссоциацией, не наблюдается [16]. Кисотно-основное взаимодействие ограничивается либо стадией образования Н-комплекса (Н-ассоциата I), либо ионного комплекса (ион-ионного ассоциата), представляющего собой Н-связанную ионную пару (II)



При плавном изменении протонодонорных и протонакцепторных свойств молекул-партнеров кислотно-основное равновесие (I) может смещаться в сторону образования более или менее полярной структуры.

Согласно [7-13, 17], комплексы $\text{H}_2\text{TapR} \cdot 2\text{B}$ и $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_6(\text{C}_4\text{H}_4) \cdot 2\text{B}$ в системе азотсодержащее основание – бензол чрезвычайно неустойчивы и подвергаются распаду с течением времени. Исключение составляет комплекс $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_8 \cdot 2 \text{BuNH}_2$ в системе *n*-бутиламин – бензол, который обладает достаточно высокой кинетической устойчивостью.

Деструкция комплексов $\text{H}_2\text{Tap}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_8 \cdot 2\text{B}$ в системе азотсодержащее основание – бензол описывается кинетическим уравнением второго порядка – первого по комплексу с переносом протонов и первого по основанию [17]. Для комплексов с переносом протонов β -тетрагалогензамещенных тетраапорфиринов – $\text{H}_2\text{TapHal}_4 \cdot 2\text{B}$ ($\text{Hal} = \text{Br}$ и Cl) уравнение имеет вид:

$$-d[\text{H}_2\text{TapHal}_4 \cdot 2\text{B}] / dt = k[\text{H}_2\text{TapHal}_4 \cdot 2\text{B}] [\text{B}]^n.$$

Здесь k – константа скорости деструкции, n – порядок реакции по основанию. В случае $\text{B} = \text{Py}$, MePy , MorPh , Et_3N , Bu_3N и Pipr значение n близко к единице, а в случае $\text{B} = \text{BzNH}_2$, BuNH_2 , $t\text{-BuNH}_2$ и Et_2NH – к двум.

Судя по величинам k^{298} (табл. 2), понижение кинетической устойчивости комплексов с пе-