

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДЕСТРУКЦИИ
ТЕТРА(1,2,5-СЕЛЕНОДИАЗОЛО)ПОРФИРАЗИНА
В ПРОТОНОАКЦЕПТОРНЫХ СРЕДАХ© 2020 г. О. А. Петров^{a,*}, К. А. Аганичева^a, Г. А. Гамов^a, А. Н. Киселев^b^a Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия^b Российская академия наук, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова, Иваново, Россия

*e-mail: poa@isuct.ru

Поступила в редакцию 04.12.2019 г.

После доработки 18.12.2019 г.

Принята к публикации 21.01.2020 г.

Исследовано состояние тетра(1,2,5-селенодиазоло)порфиразина в различных по основности протонноакцепторных средах. Показано, что порфиразин с селенодиазольными кольцами образует в диметилсульфоксиде устойчивый во времени комплекс с переносом протонов. Введение добавок азотсодержащих оснований в диметилсульфоксид приводит к дестабилизации этого комплекса с последующей деструкцией порфиразинового макроцикла. Установлено, что кинетические параметры процесса зависят от величины pK_a основания, а также от пространственного экранирования атома азота в составе молекулы.

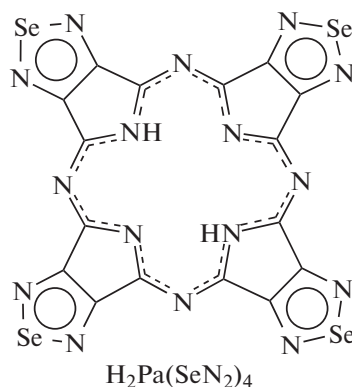
Ключевые слова: тетра(1,2,5-селенодиазоло)порфиразин, деструкция, комплекс с переносом протона, азотсодержащее основание, диметилсульфоксид

DOI: 10.31857/S0044453720090228

Аннелированные порфиразины, благодаря разнообразным возможностям модификации их структуры, относятся к числу перспективных соединений в качестве электро- и фотокатализаторов окисления и восстановления, жидкокристаллических веществ, химических сенсоров и фотосенсибилизаторов [1, 2]. Более или менее жесткие ограничения на их практическое применение оказывает поведение порфиразиновых молекул в протонноакцепторных средах. К настоящему времени наиболее полные сведения о деструкции тетрапиррольных макроциклов получены для β -замещенных порфиразинов, замещенных фталоцианина и тетрапиразинопорфиразина в системе азотсодержащее основание – диметилсульфоксид (бензол) [3–5]. Данных об устойчивости порфиразинов с аннелированными пятичленными гетероциклами в протонноакцепторных средах существенно меньше [6, 7].

В связи с этим в данной работе исследовано состояние тетра(1,2,5-селенодиазоло)порфиразина ($H_2Pa(SeN_2)_4$) в диметилсульфоксиде, а также в системе азотсодержащее основание (В) – диметилсульфоксид (ДМСО). В качестве В были взяты пиридин (Py), 2-метилпиридин (MePy), морфолин (Morph), пиперидин (Pip), *n*-бутил-

амин ($BuNH_2$), *трет*-бутиламин (Bu^tNH_2), диэтиламин (Et_2NH)



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетра(1,2,5-селенодиазоло)порфиразин синтезировали по методике [8]. Основания подвергли очистке [9]. В инертных малополярных растворителях (бензоле, хлороформе и др.) исследуемый порфиразин не растворим, подобно большинству замещенных тетрапиразинопорфиразина [5–7]. Поэтому, исследования проводили в диметилсульфоксиде, который выдерживали в течение суток над $MgSO_4$ и CaO , а затем перегоня-

ли под уменьшенным давлением (2–3 мм рт. ст., температура кипения -40°C). Для проведения кинетических измерений в термостатируемую кювету спектрофотометра SHIMADZU–UV-1800 помещали свежеприготовленный раствор $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4$ в ДМСО с постоянной концентрацией и добавляли переменные количества азотсодержащих оснований. Скорость деструкции комплекса с переносом протонов $-\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMCO}$ определяли по уменьшению оптической плотности раствора на длине волны $\lambda = 676$ нм. Текущую и конечную концентрации комплекса определяли по формуле:

$$C = C^{\circ}(A_0 - A_{\infty}) / (A_{\tau} - A_{\infty}), \quad (1)$$

где A_0 , A_{τ} , A_{∞} – оптические плотности растворов в начальный момент времени, в момент времени τ и после завершения реакции (τ_{∞}); C° и C – начальная и текущая концентрации комплекса $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMCO}$. Все измерения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому наблюдаемую константу скорости деструкции $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMCO}$ рассчитывали по формуле:

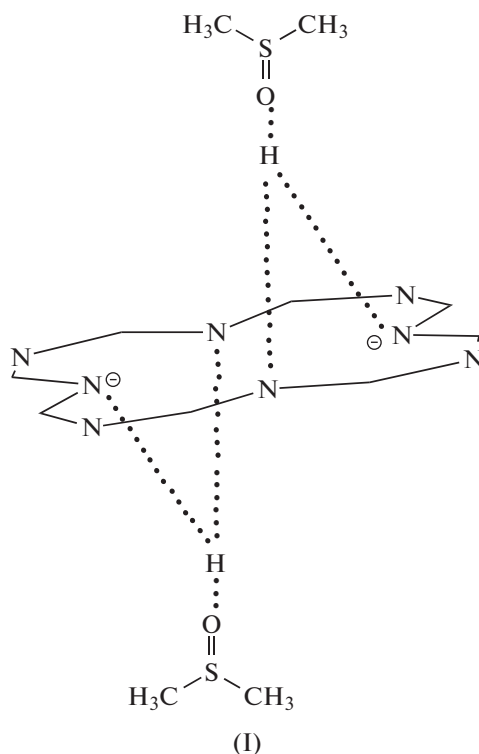
$$k_{\text{H}} = (1/\tau) \ln(C^{\circ}/C). \quad (2)$$

Точность кинетических параметров оценивалась с помощью обычных методов статистики при доверительном интервале 95%. Использование метода Стьюдента позволило определить относительную ошибку в значениях k_{H} , которая составила 2–6%, а в определении E_a не более 10%. Квантовохимические расчеты были выполнены с помощью программного обеспечения Gaussian09 [10] и оптимизированы с использованием полуэмпирического метода PM6 [11]. Оптимизированная структура соответствовала точке минимума полной энергии, что было подтверждено путем расчета частот колебаний. Диметилсульфоксид учитывался в рамках подхода CPCM.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В предварительных опытах было установлено, что электронный спектр поглощения (ЭСП) $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4$ в ДМСО содержит в видимой области нерасщепленную Q-полосу с $\lambda = 676$ нм, подобно спектрам металлокомплексов $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4$ (D_{4h} -симметрия молекулы [12]). Этот факт указывает на то, что $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4$ в присутствии слабоосновного ДМСО проявляет свойства двухосновного NH-кислоты и образует комплекс с переносом протонов $-\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMCO}$. В подобных комплексах протоны NH-групп, связанные с двумя внутрициклическими атомами азота и атомом кислорода молекул ДМСО, посредством водородных связей, располагаются над и под плоскостью макроцикла, что обеспечивает D_{4h} -симмет-

рию распределения зарядов [3, 4, 13]. При этом перенос протонов от NH-кислоты к основанию, приводящий к возникновению разделенных растворителем ионных пар с последующей их диссоциацией в среде слабоосновного ДМСО представляется маловероятным. Кислотно-основное взаимодействие (КОВ) $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4$ с ДМСО, скорее всего, ограничивается стадией образования H-комплекса (H-ассоциата I)



Полученные спектральные данные и выводы на их основе по строению $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMCO}$ достаточно хорошо согласуются с данными квантовохимических расчетов, согласно которым образование H-комплекса в среде ДМСО является стабильной структурой, но только при достаточно сильном отклонении селенодиазольных колец от плоскости σ – остова порфиразинового макроцикла (рис. 1). Этот факт не является неожиданным, поскольку наблюдается для порфиразинов с различным типом аннелирования или замещения по пиррольным кольцам молекулы [14].

Образующийся в результате КОВ комплекс $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMCO}$ не подвергается распаду течением времени. На это указывает характер ЭСП $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4$ в ДМСО, который остается без изменений в течение ~ 80 ч при 323 К.

Дальнейшие исследования показали, что если в диметилсульфоксид вводить достаточно слабые основания (пиридин, 2-метилпиридин), то комплекс $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMCO}$ сохраняет ЭСП с $\lambda = 676$ нм в течение ~ 300 мин при 323 К в интервале концентраций $C_{\text{Py}}^{\circ} = C_{\text{MePy}}^{\circ} = 0.31\text{--}9.93$ моль/л.

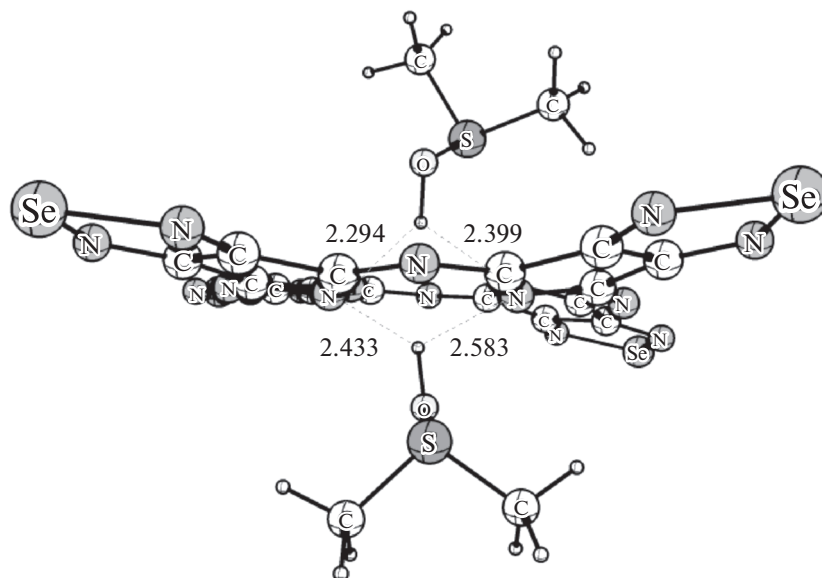


Рис. 1. Геометрическое строение комплекса $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMCO}$, оптимизированное методом РМ6.

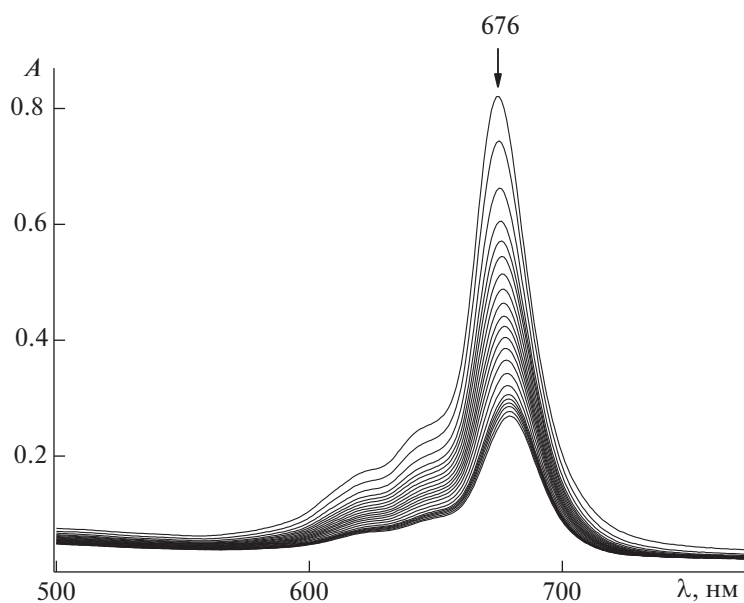


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMCO}$ в системе *n*-бутиламин–ДМСО в течение 40 мин при $C_{\text{BuNH}_2}^0 = 0.05$ моль/л, $T = 308$ К.

Напротив, добавки более сильных оснований (морфолина, пиперидина, *n*-бутиламина, *трет*-бутиламина, диэтиламина) приводят к деструкции комплекса $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMCO}$. Независимо от природы основания с течением времени наблюдается уменьшение интенсивности нерасщепленной Q-полосы при $\lambda = 676$ нм (рис. 2) и полосы Sore , характеризующей наличие пиррольных фрагментов в макроцикле. Одновременно с этим наблюдается обесцвечивание раствора.

При $C_{\text{Morph}} > 2.89$ [7], $C_{\text{Pip}} > 2.02$ [7], $C_{\text{BuNH}_2} > 1.01$ и $C_{\text{BuNH}_2}^t > 6.78$ моль/л в ДМСО деструкция комплекса $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMCO}$ существенно облегчается и протекает со скоростями, не позволяющими измерить их обычными спектрометрическими методами.

Результаты эксперимента (табл. 1) показывают, что среди изученных ациклических азотсодержащих оснований максимальная скорость де-

Таблица 1. Кинетические параметры реакции деструкции комплекса $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMCO}$ в системе азотсодержащее основание – ДМСО, ($C_{\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMCO}}^\circ = 1.09 \times 10^{-5}$ моль/л)

C_{B}° , моль/л	T , К	$k_{\text{H}} \times 10^4$, с^{-1}	$k \times 10^4$, л/(моль с)	E_{a} , кДж/моль
<i>n</i> -Бутиламин				
0.05	298	2.75	55.00	39
	308	4.40	88.00	
	318	7.45	149.10	
0.13	298	7.85	56.05	40
	308	13.30	95.00	
	318	22.00	157.05	
0.25	298	14.17	54.50	38
	308	22.60	87.00	
	318	37.45	144.07	
0.51	298	28.85	55.50	39
	308	47.00	90.40	
	318	77.50	149.00	
1.01	298	55.55	55.00	40
	308	91.90	91.05	
	318	153.50	152.00	
<i>трет</i> -Бутиламин				
1.13	298	0.65	0.57	29
	303	0.80	0.70	
	313	1.10	0.98	
	323	1.60	1.41	
2.26	298	1.50	0.67	27
	303	1.80	0.80	
	313	2.55	1.12	
	323	3.50	1.54	
4.52	298	2.83	0.62	28
	303	3.40	0.75	
	313	4.75	1.05	
	323	6.80	1.50	
6.78	298	4.80	0.70	28
	303	5.76	0.85	
	313	8.20	1.21	
	323	11.50	1.70	
Диэтиламин				
1.20	298	0.50	0.40	32
	303	0.60	0.50	
	313	0.90	0.75	
	323	1.35	1.10	
2.40	298	1.05	0.42	30
	303	1.25	0.50	
	313	1.75	0.70	
	323	2.65	1.05	
4.80	298	1.80	0.35	34
	303	2.35	0.45	
	313	3.60	0.70	
	323	5.45	1.05	
9.18	298	4.10	0.40	31
	303	5.40	0.53	
	313	7.60	0.75	
	323	11.70	1.15	

Примечание. Значения k_{H} при 298 К для *трет*-бутиламина и диэтиламина рассчитаны по уравнению Аррениуса.

струкции комплекса $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMCO}$ наблюдается в присутствии *n*-бутиламина ($\text{p}K_{\text{a}} = 10.60$ [15]). Замена *n*-бутиламина на близкий по основности *трет*-бутиламин ($\text{p}K_{\text{a}} = 10.68$ [15]), имеющий у атома азота более объемный алкильный заместитель, приводит к уменьшению значительной k^{298} более, чем в 90 раз. При этом величина E_{a} процесса не претерпевает изменений. Наряду с разветвлением углеводородной цепи, стабилизации комплекса $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMCO}$ способствует увеличение числа алкильных заместителей в амине. Так, в ряду $\text{BuNH}_2 \rightarrow \text{Bu}^t\text{NH}_2 \rightarrow \text{Et}_2\text{NH}$ скорость деструкции, судя по величинам k^{298} , уменьшается в ~ 140 раз. В случае циклических азотсодержащих оснований достаточно быстрый распад комплекса $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMCO}$ происходит в присутствии пиперидина (табл. 2), который обладает достаточно высокой протонакцепторной способностью и имеет стерически доступный атом азота в составе молекулы [16]. Понижение $\text{p}K_{\text{a}}$ на ~ 2.5 единицы при переходе от пиперидина ($\text{p}K_{\text{a}} = 11.23$ [15]) к морфолину ($\text{p}K_{\text{a}} = 8.50$ [15]) не влияет на пространственное строение молекулы [17], однако, судя по величинам k^{298} , противодействует деструкции комплекса $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMCO}$. В отличие от морфолина, добавки более слабых оснований (пиридина ($\text{p}K_{\text{a}} = 5.23$ [14]), 2-метилпиридина ($\text{p}K_{\text{a}} = 5.97$ [14]) в ДМСО не приводят к потере кинетической устойчивости комплекса $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMCO}$.

Процесс деструкции $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4 \cdot 2\text{DMCO}$ описывается уравнением первого порядка по комплексу с переносом протонов (рис. 3). Порядок реакции по *n*-бутиламину, *трет*-бутиламину и диэтиламину, численно равный тангенсу угла наклона прямых, представленных на рис. 4, близок к единице.

Следовательно,

$$k_{\text{H}} = kC_{\text{B}}, \quad (3)$$

$$-dC_{\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4}/d\tau = kC_{\text{H}_2\text{Pa}(\text{SeN}_2)_4}C_{\text{B}}, \quad (4)$$

где k_{H} и k – наблюдаемая константа скорости деструкции и константа скорости деструкции комплекса с переносом протонов второго порядка соответственно; В – BuNH_2 , Bu^tNH_2 , Et_2NH .

Аналогичным кинетическим уравнением второго порядка описывается процесс деструкции комплекса $\text{H}_2\text{Pa}(\text{SN}_2)_4 \cdot 2\text{DMCO}$ в системе ДМСО – морфолин (пиперидин) [6].

Представляется вполне вероятным, что причина распада порфиразинового макроцикла в сильноосновных средах с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью среды связана с протеканием конкурентной реакции за протон, которая может быть представлена в виде последовательно протекающих стадий:

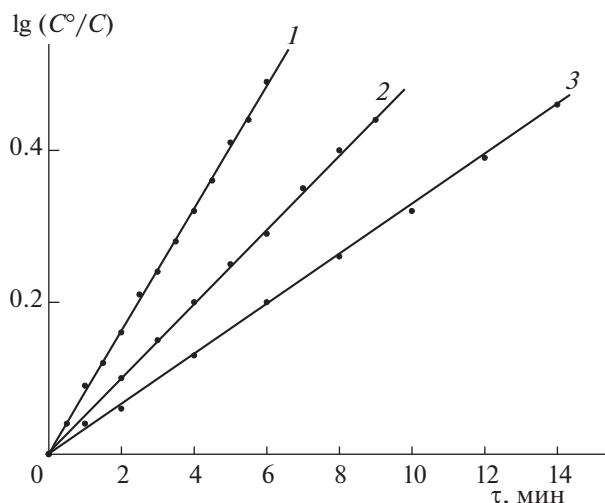


Рис. 3. Зависимости $\lg(C^\circ/C)$ от времени деструкции комплекса $H_2Pa(SeN_2)_4 \cdot 2DMCO$ в системе азотсодержащее основание – ДМСО при концентрациях (моль/л): 1 – $C_{Bu^oNH_2} = 0.13$ (308 K), 2 – $C_{Bu^oNH_2} = 6.78$ (313 K), 3 – $C_{Et_2NH} = 4.80$ (323 K).

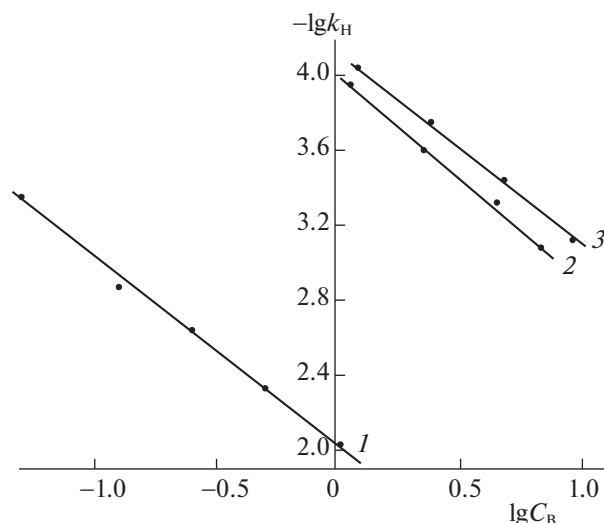
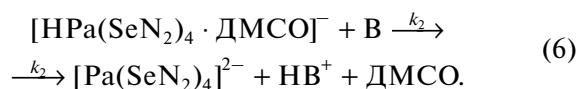


Рис. 4. Зависимости $\lg k_H$ от $\lg C_B^\circ$ для деструкции комплекса $H_2Pa(SeN_2)_4 \cdot 2DMCO$ в системе азотсодержащее основание – ДМСО в присутствии *n*-бутиламина при 308 K (1), *трет*-бутиламина при 313 K (2) и диэтиламина при 313 K (3).



На стадиях (5) и (6) молекулы основания вступают во взаимодействие с выведенными из плоскости макроцикла атомами водорода $H_2Pa(SeN_2)_4 \cdot 2DMCO$ и благодаря более выраженной протонакцепторной способности вытесняют молекулы ДМСО. Образующаяся при этом дианионная форма тетра(1,2,5-селенодиазоло)порфиразина относится к группе симметрии D_{4h} и спектрально не отличается от комплекса $H_2Pa(SeN_2)_4 \cdot 2DMCO$. Из-за отсутствия эффективной компенсации избыточного отрицательного заряда в макроцикле дианионная форма $[Pa(SeN_2)_4]^{2-}$ подвергается деструкции с образованием низкомолекулярных бесцветных продуктов реакции.

Таблица 2. Кинетические параметры реакции деструкции комплекса $H_2Pa(SeN_2)_4 \cdot 2DMCO$ в системе азотсодержащее основание – ДМСО [7], $(C_{H_2Pa(SeN_2)_4 \cdot 2DMCO}^\circ = 1.09 \times 10^{-5}$ моль/л)

Основание	C_B° , моль/л	$k_H \times 10^4$, с ⁻¹	$k^{298} \times 10^4$, л/(моль с)	E_a , кДж/моль
Морфолин	1.44	14.80	10.25	28
Пиперидин	1.01	51.50	51.00	36

При этом уменьшение концентрации $H_2Pa(SeN_2)_4 \cdot 2DMCO$ происходит без появления в реагирующей системе промежуточной спектральной формы – $[HPa(SeN_2)_4]^-$. Это обстоятельство дает основание полагать, что $k_1 < k_2$.

Увеличение pK_a основания приводит к увеличению скорости деструкции $H_2Pa(SeN_2)_4 \cdot 2DMCO$ и способствует образованию кинетически неустойчивой формы – $[Pa(SeN_2)_4]^{2-}$. Напротив, если протонакцепторный центр основания оказывается пространственно экранирован объемными алкильными заместителями, то это создает пространственные помехи при протекании стадии (5), и как следствие, более быстро протекающей стадии (6). В этом случае основанию труднее конкурировать с ДМСО за протон, несмотря на его высокую протонакцепторную способность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novakova V., Donzello P.A., Ercolani C. et al. // Coord. Chem. Rev. 2018. V. 361. P. 73.
2. The Porphyrins Handbook. Phthalocyanines: Properties and Materials / Ed. by K.M. Kadish, M.K. Smith, R. Guilard. Amsterdam, Boston, London, N.Y., Oxford, Paris, S. Diego, S. Francisco, Singapore, Sydney, Tokio: Acad. Press, 2003. V. 17. 284 p.
3. Петров О.А. // Журн. общ. химии. 2013. Т. 83. № 4. С. 681.
4. Петров О.А. // Там же. 2013. Т. 83. № 6. С. 1006.
5. Петров О.А., Осипова Г.В., Горнухина О.В. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 3. С. 459.

6. *Петров О.А., Киселев А.Н., Сырбу С.А.* // Росс. хим. журнал. 2016. Т. 60. № 2. С. 89.
7. *Петров О.А., Киселев А.Н., Телецкий З.А., Беляева А.О.* // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 3. С. 400.
8. *Bauer E., Ercolani C., Galli P., Porokova I., Stuzhin P.* // J. Porphyrins Phthalocyanines. 1999. V. 3. P. 371.
9. *Тутце Л., Айхер Т.* Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999. 704 с.
10. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian Inc., Wallingford CT, 2016.
11. *Stewart J.J.P.* // J. Mol. Model. 2007. V. 13. Iss. 12. P. 1173.
12. The Porphyrins Handbook. Phthalocyanines: Synthesis / Ed. by K.M. Kadish, M.K. Smith, R. Guillard. Amsterdam, Boston, London, N.Y., Oxford, Paris, S. Diego, S. Francisco, Singapore, Sydney, Tokio: Acad. Press, 2003. V. 15. 369 p.
13. *Кокарева Е.А., Петров О.А., Хелевина О.Г.* // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. № 11. С. 1918.
14. *Donzello P.M., Ercolani C., Novakova V. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 309. № 2. P. 107.
15. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by *W.M. Haynes*. N.Y.: Taylor and Francis, 2013. 2668 p.
16. *Crowley P.J., Morris G.A., Robinson M.J.T.* // Tetrahedron. Lett. 1976. V. 36. P. 3575.
17. *Blackburne I., Katritzky A.R., Takeuchi Y.* // Accounts. Chem. Res. 1975. V. 8. № 9. P. 3575.