

УДК 535.37+539.19+543.42.062

Дао Тхе Нам¹, Ю. Б. Иванова², С. Г. Пуховская¹, С. А. Сырбу¹

КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ОКТАМЕТИЛПОРФИРИНА В АЦЕТОНИТРИЛЕ

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр-т, 7, 153460 Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,
ул. Академическая, 1, 153045 Иваново, Россия. E-mail: jjiv@yandex.ru

Спектрофотометрическим методом проведены кинетические исследования комплексообразующих свойств 5,10,15,20-тетракис(4'-трет-бутилфенил)-2,3,7,8,-12,13,17,18-окта-метилпорфина и 5,10,15,20-тетракис(3',5'-ди-третбутил-фенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина с ацетатом цинка в системах ацетат цинка – ацетонитрил и ацетат цинка – 1,8-диазабицикло-[5.4.0]-ундец-7-ен – ацетонитрил. Установлено, что реакция комплексообразования с дважды депротонированными формами порфиринов протекает значительно быстрее и с более низкими значениями энергии активации. В работе анализируется влияние среды, структурных и электронных эффектов заместителей на кинетику реакции образования металлопорфиринов.

Ключевые слова: порфирины, координационные свойства, кинетика.

Dao The Nam¹, Yu. B. Ivanova², S. G. Pukhovskaya¹, S. A. Syrbu¹

COORDINATION PROPERTIES OF OCTAMETHYLPORPHYRIN DERIVATIVES IN ACETONITRILE

¹Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
Sheremetevsky Ave., 7, 153000 Ivanovo, Russia

²G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Akademicheskaya Str.,1, 153045 Ivanovo, Russia. E-mail: jjiv@yandex.ru

Kinetic studies of complexing properties of 5,10,15,20-tetrakis(4-tret-butylphenyl)-2,3,7,8,-12,13,17,18-octamethylporphyrin and 5,10,15,20-tetrakis(3',5'-di-tret-butylphenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octamethylporphyrin with zinc acetate in systems zinc acetate – acetonitrile and zinc acetate – 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-en – acetonitrile were performed by the spectrophotometric method. It is established that the reaction of complex formation with doubly deprotonated forms of porphyrins proceeds much faster and with lower values of activation energy. The work discusses the influence of the environment, structural and electronic effects of the substituents on the kinetics of the reaction of metalloporphyrins formation.

Key words: porphyrins, coordination properties, kinetics.

Введение

Порфирины и их координационные соединения привлекают пристальное внимание исследователей не только благодаря той исключительной роли, которую отвела им природа в различных биологических процессах, но и по причине чрезвычайной перспективности использования их в разнообразных технологических процессах. Также актуально использование соединений данного класса в качестве моделей для изучения биохимических реакций [1–4]. Установлено, что большинство природных тетрапиррольных соединений (витамин В₁₂, гемопротейны, метил-редуктаза и др.) имеют неплоское строение [5–7]. Искажение порфиринового цикла может играть значительную роль в фотосинтетических и окислительно-восстановительных процессах в биологических системах, и, кроме того, конформационные искажения порфиринового хромофора могут служить инструментом тонкой подстройки их физико-химических свойств. Для синтетических порфиринов наиболее известным и основным методом искажения порфиринового цикла является введение на его периферию заместителей в соседние *мезо*- и *β*-положения, причем искажение растет с увеличением их числа и размеров.

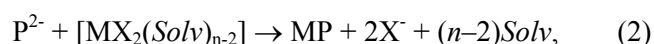
При изучении координационных свойств ряда синтетических порфиринов было показано, что растворитель и сольватационные эффекты оказывают большое влияние на скорость реакции образования металлопорфиринов [8–14].

Цель данной работы состоит в рассмотрении влияния последовательного алкильного замещения в *мезо*-фенильных фрагментах производных 5,10,15,20-тетраметил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирина на состояние реакционного центра макроцикла при кислотно-основных взаимодействиях и в реакциях комплексообразования.

Эксперимент

Производные 5,10,15,20-тетраметил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирина: 5,10,15,20-тетраakis-(4'-*трет*-бутилфенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (I) и 5,10,15,20-тетраakis(3',5'-ди-*трет*-бутилфенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (II) синтезированы по известным методикам [15]. Очистку и идентификацию соединений (I) и (II) проводили согласно литературным данным [11, 12]. Использованные в работе

растворители очищали по стандартным методикам [16, 17]. Ацетат цинка марки «ч.д.а» очищали перекристаллизацией из водной уксусной кислоты и обезвоживали при 380–390 К [18]. ЭСП регистрировали на спектрофотометрах Shimadzu UV-1800 и Hitachi UV-2000. Кинетику образования цинковых комплексов соединений I и II в ацетонитриле и в бинарной системе CH₃CN–ДБУ изучали спектрофотометрическим методом. Протекающие при этом реакции можно представить уравнениями (1, 2)



здесь X – ацидолиганд, Solv – молекула растворителя, n – координационное число катиона металла. Расчеты кинетических параметров проводили по уравнениям (3–7)

$$k_{\text{эф}} = (1/t) \cdot \ln(c^0_{\text{H}_2\text{P}}/c_{\text{H}_2\text{P}}). \quad (3)$$

С учетом изменения оптической плотности

$$k_{\text{эф}} = (1/t) \cdot \ln[(A_0 - A_\infty)/(A - A_\infty)], \quad (4)$$

где: t – время от начала реакции, A₀, A_t, A_∞ – оптические плотности раствора в начальный момент, в момент времени t и по окончании реакции соответственно. Истинную константу скорости реакций (1) и (2) рассчитывали по формуле:

$$k_{n+1} = k_{\text{эф}}/c^n_{\text{Соли}}, \quad (5)$$

где k_{n+1} – константы n+1 порядка. Энергию активации рассчитывали из температурной зависимости констант скорости образования металлопорфиринов по уравнению Аррениуса, которое в интегральной форме имеет вид:

$$E = 19,1 [T_1 \cdot T_2 / (T_2 - T_1)] \cdot \lg(k_2/k_1). \quad (6)$$

Значение энтропии активации ΔS[‡] рассчитывали по уравнению:

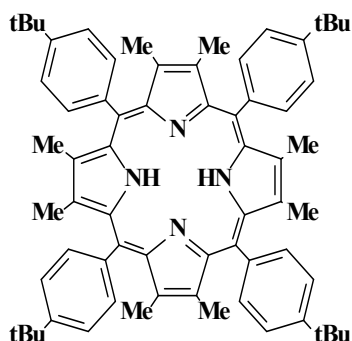
$$\Delta S^\ddagger = 19,1 \cdot \ln \cdot k^{298} + E/298 - 253 \quad (7)$$

Кинетика образования цинковых комплексов соединений (I) и (II) представлена экспериментальными данными, которые отражены на рис. 1, 2.

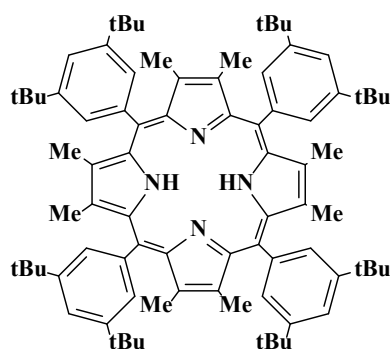
Порядок реакции по порфирину определялся из зависимостей $\lg(c_{\text{H}_2\text{P}}^0/c_{\text{H}_2\text{P}})$ от времени (равен 1, соблюдалась прямолинейность зависимостей) (рис. 3). Порядок реакции по соли определяли из графических зависимостей как tg угла наклона прямой $-\lg k_{\text{эф}}$ от $-\lg c_{\text{ZnAcO}_2}$ (рис. 4).

Результаты и их обсуждение

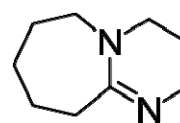
Ранее полученные результаты спектрофотометрического титрования 5,10,15,20-тетраakis(4'-*трет*-бутилфенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирина (I) и 5,10,15,20-тетраakis(3',5'-ди-*трет*-бутилфенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирина (II) в системе ацетонитрил – 1,8-диазабисцикло-[5.4.0]-ундец-7-ен (ДБУ) позволили оценить значения констант депротонирования и определить концентрационные интервалы существования анионных форм соединений (I и II) [13–15] (табл.).



5,10,15,20-тетраakis-(4'-*трет*-бутилфенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирин (H₂(4-ТБут)ОМП) (I)



5,10,15,20-тетраakis-(3',5'-ди-*трет*-бутил-фенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирин (H₂(3,5-ТБут)ОМП) (II)



(ДБУ)

Кинетические исследования комплексообразующих свойств молекулярных и дважды депротонированных форм 5,10,15,20-тетраakis(4'-*трет*-бутилфенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина и 5,10,15,20-тетраakis(3',5'-ди-*трет*-бутилфенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина с ацетатом цинка в системах CH₃CN – Zn(OAc)₂ (1) и CH₃CN – ДБУ – Zn(OAc)₂ (2) и результаты спектрофотометрических измерений кинетики образования металлопорфиринов: Zn(4-ТБут)ОМП и Zn(3,5-диТБут)ОМП в системах (1) и (2) (см. рис. 1, 2 и в табл.) свидетельствуют об увеличении констант скорости реакции комплексообразования анионных форм для обоих соединений по сравнению с неионизированными лигандами.

Показатели суммарных констант кислотной диссоциации и кинетические параметры реакции образования цинковых комплексов порфиринов (I, II) в ацетонитриле и в системе ацетонитрил – ДБУ

Соединение	pK_a	k_v^{298} , л м/с	E_a , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль)
I	12,34 ± 0,03	256 ± 7	64 ± 6	67 ± 4
Дианион I, С _{ДБУ} 2,7·10 ⁻⁵ моль/л	–	679 ± 13	39 ± 5	3 ± 0,3
II	13,03 ± 0,03	291 ± 6	62 ± 7	63 ± 3
Дианион II, С _{ДБУ} 2,7·10 ⁻⁶ моль/л	–	914 ± 13	34 ± 4	–8 ± 0,5

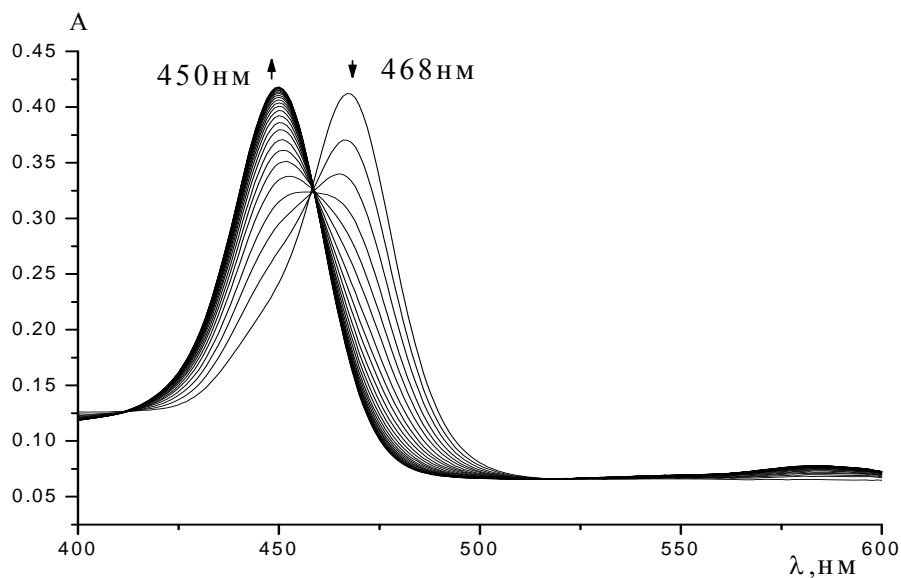


Рис. 1. Изменения ЭСП в ходе реакции координации (I) ацетатом цинка в АН при 298 К

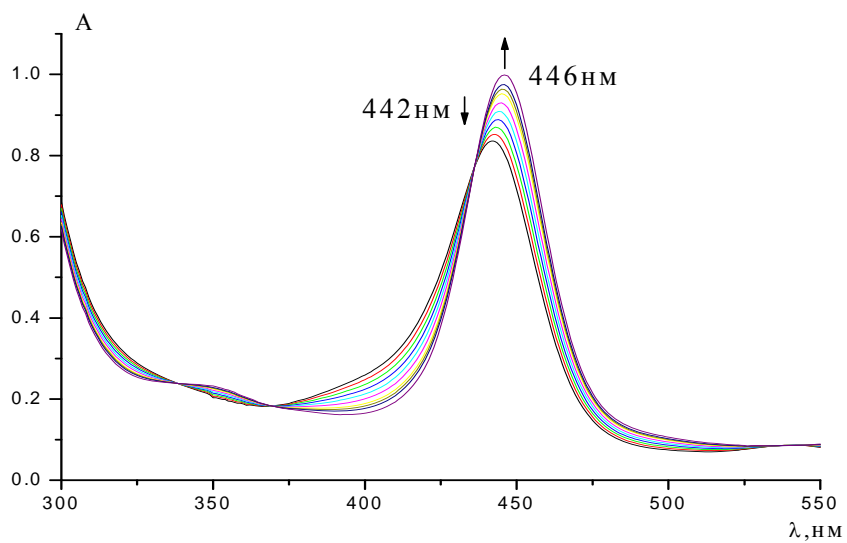


Рис. 2. Изменения ЭСП в ходе реакции координации дианиона (I) ацетатом цинка в системе АН – ДБУ – $ZnAc_2$ при 298 К

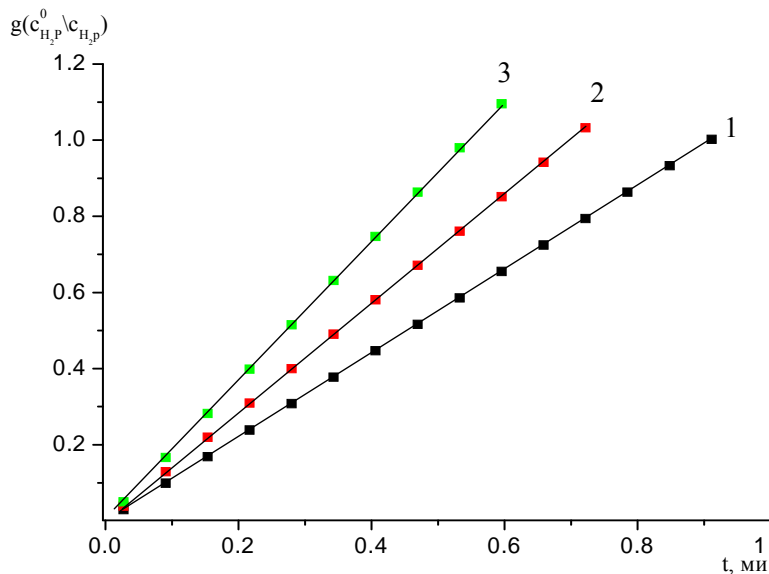


Рис. 3. Зависимость $\ln(c_0/c_i)$ от t для реакции образования цинкового комплекса (II) в системе АН – ДБУ – $Zn(OAc)_2$ при температурах : 1 – 298; 2 – 303; 3 – 308 К ($c_{порф} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $c_{ZnAc_2} = 1,62 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $c_{дбу} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

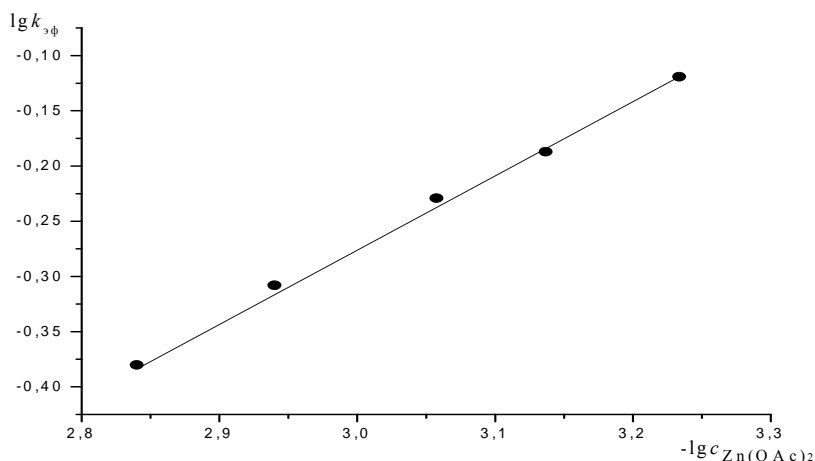


Рис. 4. Зависимость $-lgk_{эф}$ от $lgc_{Zn(OAc)_2}$ для реакции образования цинкового комплекса (I) в ацетонитриле при 298 К, тангенс угла наклона равен 1,2; коэффициент корреляции 0,998

При этом наблюдаются практически одинаковые значения энергии активации и энтропии для обоих соединений как в ацетонитриле, так и в присутствии ДБУ.

Этот экспериментальный факт, по-видимому, объясняется слабым влиянием введения второй *трет*-бутильной группы на скорость реакции образования металлопорфирина в данных системах. По-видимому, электронное влияние периферийного заместителя передаётся только через систему

σ -связей. При сравнении кинетических параметров реакций, протекающих по молекулярному и по ионному механизмам, для каждого соединения наблюдается уменьшением энергии и энтропии активации. Это можно объяснить: отсутствием энергетических затрат на деформацию и разрыв N–N связей реакционного центра; более сильной поляризацией молекулы, и как следствие, более высокой степенью сольватации анионной формы порфирина в переходном состоянии.

Проведенный расчет геометрических параметров соединений (I) и (II) методом PM3 (программа HyperChem) показал, что оба порфирина имеют деформированную структуру макроцикла по

сравнению с практически плоскими 2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфином и тетрафенилпорфином, причем отклонения от плоскостной структуры у порфирина II несколько больше, чем у I (рис. 5).



Рис. 5. Геометрическая структура порфиринов I и II рассчитанная методом PM3 (программа HyperChem)

Данные таблицы свидетельствуют о том, что скорость образования металлопорфиринов в присутствии сильного основания возрастает в ~3 раза. Скорость образования цинкового комплекса в случае порфирина II как для нейтрального лиганда, так и его дианиона несколько выше, чем порфирина I. Однако эти различия не выходят за пределы одного порядка и связаны, по-видимому, с большей деформацией макроцикла, обусловленной введением второй *трет*-бутильной группы в фенильный фрагмент *мезо*-заместителя.

Выводы

Таким образом, исследование кинетики реакции комплексообразования нейтральных лигандов (I), (II) и их анионных форм с ацетатом цинка показали, что изменение состава среды, наряду со структурными и электронными эффектами заместителей, может служить мощным средством для управления реакционной способностью соединений класса порфиринов.

Список литературы / References

1. Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука, 1978. 280 с. [Berezin B. D. Koordinatsionnye soedineniya porfirinov i ftalotsianinov (Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines). Moscow: Nauka, 1978. 280 p. (in Russian)].
2. Преображенский Н. А., Евстигнеева Р. П. Химия биологически активных природных соединений. М.: Химия, 1976. 184 с. [Preobrazhenskiy N. A., Evstigneeva R. P. Khimiya biologicheskii aktivnykh prirodnykh soedineniy (Chemistry of biologically active natural compounds). Moscow: Chemistry, 1976. 184 p. (in Russian)].
3. Блюменфельд Л. А. Гемоглобин и обратимое присоединение кислорода. М.: Сов. Наука, 1957. 139 с. [Blyumenfel'd L. A. Gemoglobin i obratimoe prisoedinenie kisloroda (Hemoglobin and reversible joining of oxygen). Moscow: Sov. Nauka, 1957. 139 p. (in Russian)].
4. Улахович Н. А. Комплексы металлов в живых организмах // СОЖ. 1998. № 8. С. 21–30 [Ulakhovich N. A. Kompleksy metallov v zhivykh organizmakh (Complexes of metals in living organisms) // SOZh. 1998. № 8. P. 21–30 (in Russian)].
5. Голубчиков О. А., Пуховская С. Г., Кувшинова Е. М. Строение и свойства пространственно искаженных порфиринов // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 3. С. 268–284 [Golubchikov O. A., Pukhovskaya S. G., Kuvshinova E. M. Stroenie i svoystva prostranstvenno iskazhennykh porfirinov (Structure and properties of spatially distorted porphyrins) // Uspekhi khimii. 2005. Vol. 74, № 3. P. 268–284 (in Russian)].

6. Кувишинова Е. М., Кузьмин Д. Л., Пуховская С. Г., Семейкин А. С., Голубчиков О. А. Структура фенильных производных октаэтилпорфирина и кинетика диссоциации их Mn^{3+} , Co^{2+} и Cu^{2+} -комплексов в уксусной кислоте // ЖОХ. 2003. Т. 73, № 4. С. 691–693 [Kuvshinova E. M., Kuz'min D. L., Pukhovskaya S. G., Semeikin A. S., Golubchikov O. A. Structure of phenyl derivatives of octaethylporphyrin and dissociation kinetics of their Mn^{3+} , Co^{2+} and Cu^{2+} -complexes in acetic acid // Russian Journal of General Chemistry. 2003. Vol. 73, № 4. P. 652–654].
7. Березин Д. Б., Иванова Ю. Б., Шейнин В. Б. Кислотные свойства додеказамещенных порфиринов с химически активной NH-связью // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81, № 12. С. 2205–2211 [Berezin D. B., Ivanova Yu. B., Sheinin V. B. The acidic properties dodecasubstituted porphyrins with a chemically active NH-bond // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2007. Vol. 81, № 12. P. 1986–1991].
8. Пуховская С. Г., Ефимович В. А., Семейкин А. С., Колодина Е. А., Голубчиков О. А. Влияние электронных и пространственных эффектов заместителей на координационные свойства порфиринов // ЖОХ. 2012. Т. 82, № 3. С. 483–488 [Pukhovskaya S. G., Efimovich V. A., Semeikin A. S., Kolodina E. A., Golubchikov O. A. Electronic and steric effects of substituents on the coordinating properties of porphyrins // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Т. 82, № 3. С. 476–481].
9. Пуховская С. Г., Ефимович В. А., Голубчиков О. А. Влияние структурных и электронных эффектов заместителей на кинетику реакции образования металлопорфиринов // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58, № 4. С. 467–472 [Pukhovskaya S. G., Efimovich V. A., Golubchikov O. A. Effect of structural and electronic properties of substituents on the metal porphyrin formation kinetics // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2013. Vol. 58, № 4. P. 406–410].
10. Пуховская С. Г., Ефимович В. А., Семейкин А. С., Голубчиков О. А. Кинетика образования комплексов меди с β -октафенилпорфирином в пиридине и уксусной кислоте // Журн. неорг. химии. 2010. Т. 55, № 9. С. 1580–1584 [Pukhovskaya S. G., Efimovich V. A., Semeikin A. S., Golubchikov O. A. Kinetics of the formation of copper β -octaphenylporphyrin complexes in pyridine and acetic acid // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2010. Vol. 55, № 9. P. 1494–1498].
11. Пуховская С. Г. Координационные и физико-химические свойства полизамещенных, пространственно затрудненных и димерных порфиринов: Дис. ... д-ра хим. наук. Иваново: ИГХТУ, ИХР РАН. 2009. 322 с. [Pukhovskaya S. G. Koordinatsionnye i fiziko-khimicheskie svoystva polizameshchennykh, prostranstvenno zatrudnennykh i dimernykh porfirinov (Coordination and physico-chemical properties of polysubstituted, hindered and dimeric porphyrins). Dr. thesis. Ivanovo: G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, 2009. 322 p. (in Russian)].
12. Иванова Ю. Б., Чиждова Н. В., Крук Н. Н. Спектрофотометрическое исследование 2,3,12,13-тетрабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина в системе 1,8-диазабицикло-[5,4,0]ундец-7-ен-ацетонитрил при 298 К. Депротонирование пиррольных колец и комплексообразование с $Zn(OAc)_2$ // ЖОХ. 2013. Т. 83, № 3. С. 505–509 [Ivanova Yu. B., Chizhova N. V., Kruk N. N. Spectrophotometric study of 2,3,12,13-tetrabromo-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin in the system 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene-acetonitrile at 298 K. Deprotonation of the pyrrole rings and complex formation with $Zn(OAc)_2$ // Russian Journal of General Chemistry. 2013. Vol. 83, № 3. P. 558–561].
13. Иванова Ю. Б., Чурахина Ю. И., Мамардашвили Н. Ж. Синтез и основные свойства биспорфиринкаликс[4]арена // ЖОХ. 2008. Т. 78, № 4. С. 691–695 [Ivanova Yu. B., Churakhina Yu. I., Mamardashvili N. Zh. Synthesis and basic properties of bisporphyrinocalix[4]arene // Russian Journal of General Chemistry. 2008. Vol. 78, № 4. P. 673–677].
14. Иванова Ю. Б., Шейнин В. Б., Мамардашвили Н. Ж. Порфириновый рецептор на галогенид-ионы // ЖОХ. 2007. Т. 77, № 8. С. 1380–1386 [Ivanova Yu. B., Sheinin V. B., Mamardashvili N. Zh. Porphyrin halide ion receptor // Russian Journal of General Chemistry. 2007. Vol. 77, № 8. P. 1458–1462].
15. Иванова Ю. Б., Дао Тхе Нам, Глазунов А. В., Семейкин А. С., Пуховская С. Г., Мамардашвили Н. Ж. Синтез и спектрометрическое исследование кислотной диссоциации производных октаметилпорфирина в системе 1,8-диаза-бицикло-[5,4,0]ундец-7-ен-ацетонитрил при 298 К // ЖОХ. 2014. Т. 84, № 1. С. 108–113 [Ivanova Yu. B., Mamardashvili N. Zh., Dao The Nam, Glazunov A. V., Semeikin A. S., Pukhovskaya S. G. Synthesis and spectrophotometric study of deprotonation of octamethylporphyrin derivatives with 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene in acetonitrile // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84, № 1. P. 103–107].
16. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с. [Gordon A., Ford R. Sputnik khimika (Guide of the chemist). Moscow: World, 1976. 541 p. (in Russian)].
17. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Иностран. лит., 1958. 520 с. [Vaysberger A., Proskauer E., Riddik Dzh., Tups E. Organicheskie rastvoriteli. Fizicheskie svoystva i metody ochildki (Organic solvents. Physical properties and methods of purification). M.: I. L., 1958. 518 p. (in Russian)].
18. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы. М.: Химия, 1974. 407 с. [Karyakin Yu. V., Angelov I. I. Chistye khimicheskie reaktivy (Cleaning chemical reagents). M.: Chemical, 1974. 407 p. (in Russian)].

Поступила в редакцию 16.02.2015 г.

