

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОКТА(2,6-ДИФТОРФЕНИЛ)ПОРФИРАЗИНА В КИСЛОТНО-ОСНОВНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ

© 2024 г. О. А. Петров^{a, *}, Г. А. Гамов^a, Н. В. Чижова^b, Н. Ж. Мамардашвили^b

^aФГБОУ ВО “Ивановский государственный химико-технологический университет”,
Россия, 153000 Иваново, Шереметевский просп., 7

^bИнститут химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук,
Россия, 153040 Иваново, ул. Академическая, 1

*e-mail: poa@isuct.ru

Поступила в редакцию 31.08.2023 г.

После доработки 15.09.2023 г.

Принята к публикации 17.09.2023 г.

Изучено взаимодействие окта(2,6-дифторфенил)порфиразина с пиридином, 2-метилпиридином, морфолином, пиперидином, *n*-бутиламином, *трет*-бутиламином, диэтиламином и триэтиламином в бензоле. Реакция кислотно-основного взаимодействия с пиперидином и *n*-бутиламином относится к числу медленных процессов и приводит к образованию кинетически устойчивых комплексов с переносом протонов. Методом САМ-ВЗЛР/сс-pVTZ оптимизированы структуры этих комплексов. Рассмотрено изменение реакционной способности окта(2,6-дифторфенил)порфиразина в зависимости от пространственного строения и протоноакцепторной способности азотсодержащего основания.

Ключевые слова: окта(2,6-дифторфенил)порфиразин, азотсодержащее основание, кислотно-основное взаимодействие, реакционная способность, комплексы с переносом протонов

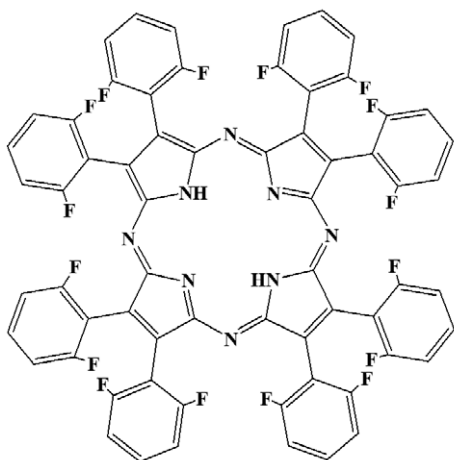
DOI: 10.31857/S0514749224050083 EDN: RCWHTW

ВВЕДЕНИЕ

Синтез порфиразинов (H_2PA) относится к числу быстро развивающихся направлений в химии ароматических макрогетероциклических соединений. Благодаря разнообразным возможностям структурной модификации порфиразины нашли применение в качестве полупроводников, жидкокристаллических, каталитических, сенсорных материалов и др. [1–3]. Расширить область практического использования H_2PA возможно при всестороннем изучении их физико-химических свойств. К числу редко наблюдаемых свойств этого класса соединений следует отнести способность H_2PA вступать в нехарактерные для родственных соединений (порфиринов, порфириноидов, корролов) кинетически контролируемые кислотно-основные взаимодействия [4, 5]. Они оказывают непосредственное влияние на устойчивость π -хромофорной системы

макроцикла в протоноакцепторных средах [4], а также позволяют установить взаимосвязь между строением молекулы и ее реакционной способностью, что немаловажно для подбора оптимальных условий синтеза металлокомплексов порфиразинов *in vitro*. В настоящее время достаточно подробно изучены кислотно-основные взаимодействия с участием β -тетрахлор- и β -тетрабромзамещенных порфиразинов в системе органическое основание–бензол [4]. Количественные данные о реакционной способности порфиразинов, имеющих в своем составе атомы фтора, до сих пор отсутствуют.

В связи с этим в данной работе изучено взаимодействие окта(2,6-дифторфенил)порфиразина [$H_2Pa(C_6H_3F_2)_8$] с пиридином, 2-метилпиридином, морфолином, пиперидином (Pip), *n*-бутиламином ($BuNH_2$), *трет*-бутиламином, диэтиламином и триэтиламином в бензоле.


 $[H_2Pa(C_6H_3F_2)_8]$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно установлено, что в среде инертного бензола электронный спектр поглощения (ЭСП) $H_2Pa(C_6H_3F_2)_8$ имеет в видимой области 2 расщепленные Q_x - и Q_y - составляющие Q -полосы с $\lambda_1 = 650$ и $\lambda_{11} = 579$ нм соответственно, что указывает на D_{2h} -симметрию молекулы (рис. 1). В среде протоноакцепторного пиперидина (*n*-бутиламина) расщепление Q -полосы исчезает в результате повышения симметрии молекулы от D_{2h} до D_{4h} (рис. 1). Этот факт свидетельствует о том, что $H_2Pa(C_6H_3F_2)_8$ проявляет свойства двухосновной NH-кислоты и образует с основаниями устойчивые во времени комплексы с переносом протонов. На это указывает характер ЭСП $H_2Pa(C_6H_3F_2)_8$ в пиперидине (*n*-бутилаmine), который не претерпевает изменений в течение ~57 ч при температуре 333 К (рис. 1).

Дальнейшие исследования показали, что кинетически контролируемое взаимодействие $H_2Pa(C_6H_3F_2)_8$ с пиперидином и *n*-бутиламином наблюдается в интервале концентраций $C_{\text{pip}} = 1.26\text{--}6.30$ и $C_{\text{BuNH}} = 1.27\text{--}6.34$ моль/л в бензоле. В ЭСП с течением времени независимо от природы основания регистрируется уменьшение интенсивности Q_x - и Q_y -составляющих Q -полосы с λ_1 и λ_{11} соответственно и одновременный рост интенсивности полосы поглощения с $\lambda = 620$ нм (рис. 2, 3).

Реакция $H_2Pa(C_6H_3F_2)_8$ с пиперидином и *n*-бутиламином в бензоле:



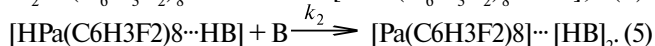
имеет первый порядок по NH-кислоте (рис. 4) и близкий к единице – по основанию (рис. 5). Следовательно, кинетическое уравнение имеет вид:

$$-dC_1/d\tau = k \cdot C_1 \cdot C_B, \quad (2)$$

$$k = k_{\text{H}}/C_B, \quad (3)$$

где k_{H} и k – наблюдаемая и истинная константы скорости кислотного-основного взаимодействия соответственно; C_1 – концентрация $H_2Pa(C_6H_3F_2)_8$; B – пиперидин (*n*-бутиламин).

Полученные данные указывают на бимолекулярный характер лимитирующей стадии процесса, а повышение симметрии $H_2Pa(C_6H_3F_2)_8$ от D_{2h} до D_{4h} (рис. 2, 3) свидетельствует о двухстадийном процессе переноса внутрициклических протонов от NH-кислоты к основанию в соответствии с предполагаемой схемой:



Молекула пиперидина (*n*-бутиламина) вступает во взаимодействие с одним из 2 внутрициклических

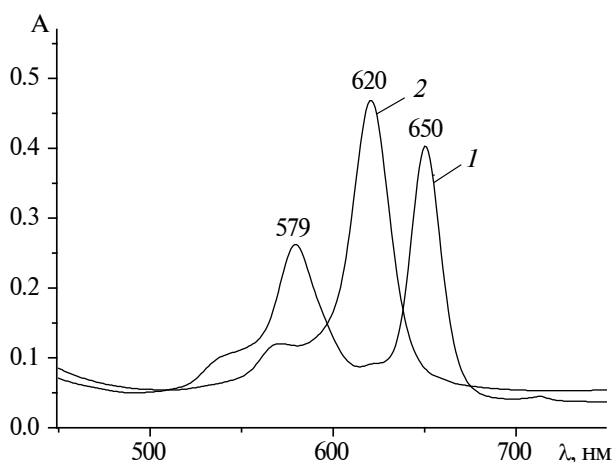


Рис. 1. ЭСП $H_2Pa(C_6H_3F_2)_8$ в бензоле (1) и пиперидине (2) при 298 К

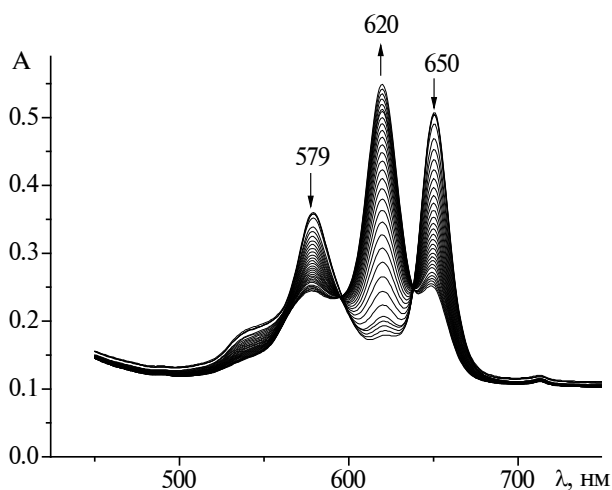


Рис. 2. Изменение ЭСП $H_2Pa(C_6H_3F_2)_8$ в присутствии пиперидина в течение 54 мин при 323 К и $C_{\text{pip}} = 2.53$ моль/л в бензоле

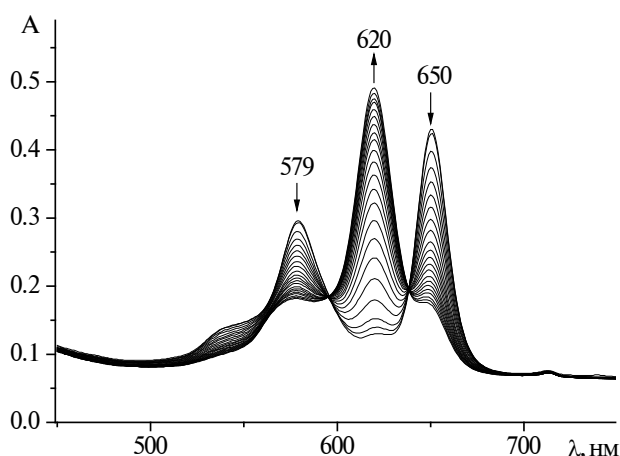


Рис. 3. Изменение ЭСП $H_2Pa(C_6H_3F_2)_8$ в присутствии *n*-бутиламина в течение 68 мин при 323 К и $C_{BuNH_2}^0 = 2.53$ моль/л в бензоле

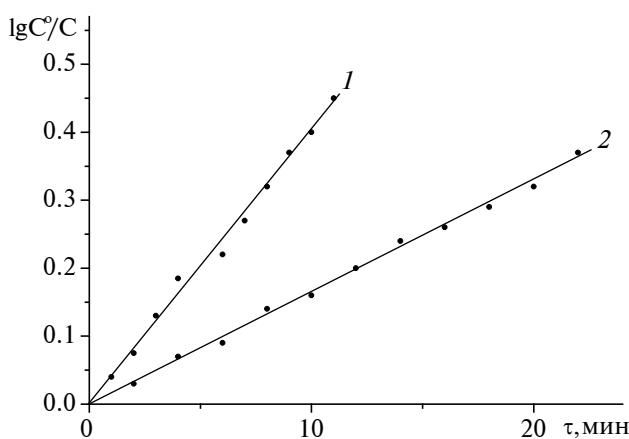


Рис. 4. Зависимость $\lg C^0/C$ от времени реакции $H_2Pa(C_6H_3F_2)_8$ с пиперидином (1), *n*-бутиламином (2) в бензоле при 343 К и $C_{pip}^0 = C_{BuNH_2}^0 = 3.80$ моль/л

протонов NH-групп $H_2Pa(C_6H_3F_2)_8$ и осуществляет его вывод из плоскости макроцикла с образованием комплекса $[H_2Pa(C_6H_3F_2)_8 \cdots HB]$. Это приводит к искажению плоской структуры порфиразинового макроцикла на 11° и уменьшению поворота периферийных дифторзамещенных фенильных колец от 90° (рис. 6, а) до 60° независимо от природы основания (рис. 6, б, в). При этом симметрия молекулы должна понижаться от D_{2h} до C_{2v} , а в ЭСП должен наблюдаться гипсохромный сдвиг длинноволновой компоненты Q_x , приводящий к уменьшению расщепления Q -полосы [6]. Однако подобные спектральные изменения в условиях значительного избытка основания не наблюдаются. Уменьшение концентрации $H_2Pa(C_6H_3F_2)_8$ происходит с

сохранением четких изобестических точек без появления в реагирующей системе промежуточной спектральной формы — $[H_2Pa(C_6H_3F_2)_8 \cdots HB]$ (рис. 2, 3). Этот факт дает основание полагать, что $k_1 < k_2$. Поскольку скорость кислотно-основного взаимодействия определялась по уменьшению оптической плотности раствора наиболее интенсивной полосы поглощения Q_x ($\lambda_1 = 650$ нм), то $k_1 = k_H$.

В комплексе $[Pa(C_6H_3F_2)_8] \cdots [HB]$ протоны NH-групп, связанные с атомом азота молекул пиперидина (*n*-бутиламина) через водородные связи, располагаются над и под плоскостью макроцикла, что обеспечивает благоприятное пространственное расположение оснований (рис. 7, а, б). При этом пиперидин (*n*-бутиламин) образует 2 водородные связи с пирролининовыми атомами азота макроцикла за счет их неподеленных электронных пар, в отличие от $[H_2Pa(C_6H_3F_2)_8 \cdots HB]$ (рис. 6, б, в). Такое геометрическое строение приводит к дальнейшей деформации макроцикла, угол которой не превышает 15° . Кроме этого, 8 дифторфенильных заместителей располагаются под углом 60° . Принимая во внимание слабовыраженную кислотность замещенных октафенилпорфиразина [7] и сравнительно низкую полярность среды, комплекс $[Pa(C_6H_3F_2)_8] \cdots [HB]$, скорее всего, следует рассматривать как Н-ассоциат [4]. Образование более полярных структур представляется маловероятным [8].

Результаты эксперимента (таблица) показывают, что взаимодействие $H_2Pa(C_6H_3F_2)_8$ с основаниями в бензоле характеризуется низкими скоро-

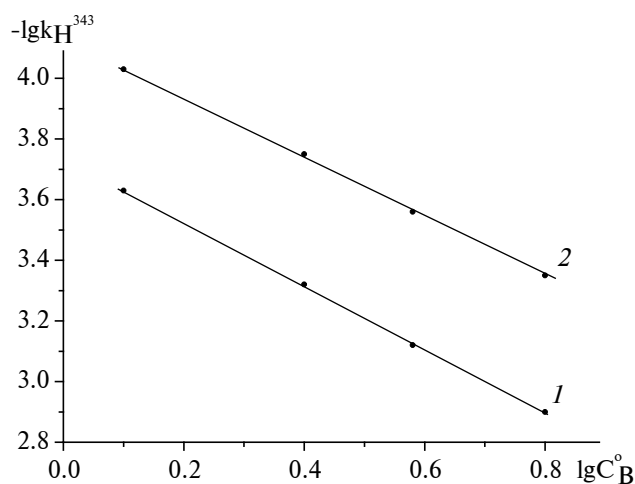


Рис. 5. Зависимость $\lg k^{343}$ от $\lg C^0$ для реакции $H_2Pa(C_6H_3F_2)_8$ с пиперидином (1) и *n*-бутиламином (2) при 343 К

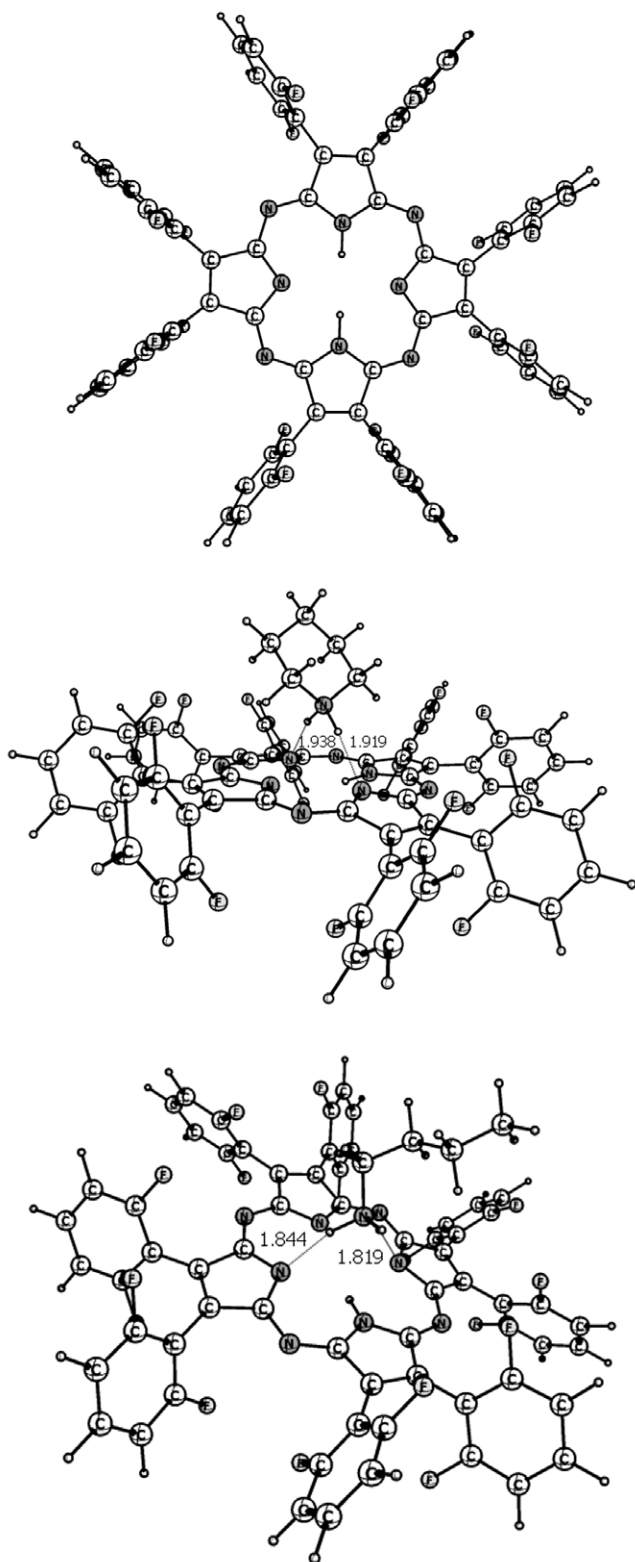


Рис. 6. Оптимизированные методом САМ-В3LYP структуры $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_8$ (а) и $[\text{HPa}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_8 \cdots \text{HВ}]$ с пиперидином (б) и *n*-бутиламином (в)

стями и высокими значениями энергии активации (E_a) процесса, что не свойственно для подавляющего большинства жидкофазных кислотно-основных систем [8, 9]. Причина этого явления связана со стерической составляющей ароматического макрогетероцикла. Достаточно высокая жесткость плоской конформации порфиразина [6, 10] обуславливает пространственное экранирование атомами и π -электронами внутрициклических NH-групп. В результате этого затрудняется наиболее благоприятный контакт реакционных центров молекул-партнеров, что находит отражение в кинетических параметрах процесса. При этом электронная составляющая, связанная с увеличением полярности NH-связей $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_8$ за счет электроноакцепторного влияния 4 мезо-атомов азота, изменяется несимбатно пространственной и не играет ключевой роли в кислотно-основном взаимодействии.

Достаточно сильное влияние на реакционную способность $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_8$ оказывает геометрическое строение основания и его протоноакцепторная способность. Так, разветвление углеводородной цепи в амине или увеличение числа алкильных заместителей, связанных с атомом азота, препятствует оптимальной пространственной ориентации взаимодействующих молекул на стадиях (4) и (5) и затрудняет перенос протонов NH-групп от кислоты к основанию. В отличие от *n*-бутиламина ($\text{pK}_a^{298} = 10.60$ [11]), близкие по протоноакцепторной способности *трет*-бутиламин ($\text{pK}_a^{298} = 10.68$ [11]), диэтиламин ($\text{pK}_a^{298} = 10.93$ [11]) и триэтиламин ($\text{pK}_a^{298} = 10.87$ [11]) не вступают в кислотно-основное взаимодействие с окта(2,6-дифторфенил)порфиразином. Электронный спектр поглощения $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_8$ в среде этих оснований содержит расщепленную Q-полосу, как и в бензоле (рис. 1), которая не претерпевает изменений в течение ~57 ч при температуре 333 К. Аналогичное, но менее значительное влияние пространственного фактора наблюдается в случае *n*-бутиламина и пиперидина ($\text{pK}_a^{298} = 11.23$ [11]), имеющего более стерически доступный атом азота в составе молекулы, находящейся в конформации “кресло” [12]. Скорость кислотно-основного взаимодействия, судя по значениям k^{298} , различается в ~2.5 раза на фоне постоянства E_a процесса (таблица). Замена в пиперидиновом цикле атома углерода на атом кислорода не влияет на пространственное строение амина

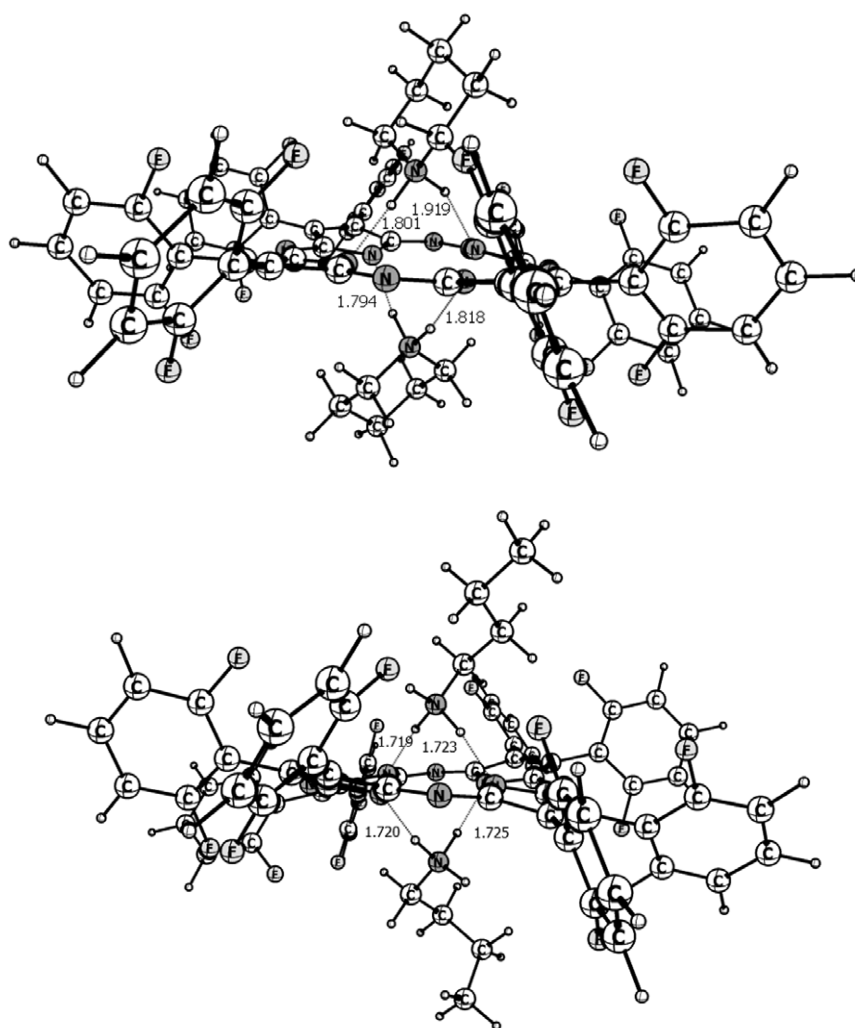


Рис. 7. Оптимизированная методом САМ-В3LYP структура $[\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_8] \cdots [\text{NB}]_2$ с пиперидином (а) и *n*-бутиламином (б)

[13], но приводит к перераспределению электронной плотности и понижению pK_a^{298} на ~ 2.7 единицы. В результате этого образование комплекса $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_8$ с морфолином ($\text{pK}_a^{298} = 8.50$ [11]), происходящее согласно (4) и (5), не наблюдается. Пиридин ($\text{pK}_a^{298} = 5.23$ [11]) и 2-метилпиридин ($\text{pK}_a^{298} = 6.00$ [11]) вследствие их слабовыраженной протонноакцепторной способности также не вступают во взаимодействие с $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_8$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окта(2,6-дифторфенил)порфиразин синтезировали по методике [14]. Бензол и азотсодержащие основания (ACROS) использовали без дополни-

тельной очистки. Для проведения кинетических измерений в термостатируемую кювету спектрофотометра SHIMADZU-UV-1800 (Japan) помещали свежеприготовленный раствор $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_8$ с постоянной концентрацией в бензоле и добавляли переменные количества оснований. Скорость кислотно-основного взаимодействия определяли по уменьшению оптической плотности раствора наиболее интенсивной *Q*-полосы при длине волны $\lambda = 650$ нм (рис. 2, 3). Минимальное значение оптической плотности в конце реакции свидетельствовало об отсутствии молекулярной формы $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_8$ и указывало на образование продукта реакции. Различие в максимумах полос поглощения $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_8$ и комплекса с переносом протонов — $[\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_8] \cdots [\text{NB}]_2$ — позволило

Таблица. Кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия окта(2,6-дифторфенил)порфиразина с азотсодержащими основаниями в бензоле, $C_{\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_8} = 0.97 \times 10^{-5}$ моль/л

C^0 , моль/л	T , К ^a	$k \cdot 10^5$, с ⁻¹	$k \cdot 10^5$, л/(моль·с)	E_a , кДж/моль
1	2	3	4	5
Пиперидин				
1.26	298	0.08	0.07	106
	323	2.30	1.80	
	333	7.35	5.75	
	343	23.15	18.10	
2.53	298	0.14	0.05	110
	323	4.40	1.65	
	333	15.20	5.70	
	343	48.05	18.00	
3.80	298	0.30	0.07	104
	323	7.70	1.90	
	333	23.83	5.87	
	343	74.50	18.35	
6.30	298	0.37	0.05	111
	323	11.13	1.60	
	333	40.80	5.87	
	343	126.50	18.20	
<i>n</i> -Бутиламин				
1.27	298	0.03	0.02	108
	323	0.87	0.70	
	333	3.00	2.35	
	343	9.25	7.40	
2.53	298	0.06	0.02	105
	323	1.77	0.73	
	333	5.65	2.30	
	343	17.50	7.20	
3.80	298	0.10	0.35	104
	323	2.85	0.80	
	333	8.50	2.40	
	343	27.30	7.70	
6.34	298	0.15	0.02	108
	323	4.30	0.75	
	333	14.45	2.50	
	343	44.80	7.75	

^aПараметры при 298 К рассчитаны по уравнению Аррениуса.

определить текущую концентрацию $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_8$ по формуле:

$$C = C^0(A_0 - A_\infty)/(A_\tau - A_\infty), \quad (6)$$

где A_0, A_τ, A_∞ – оптические плотности растворов в начальный момент времени, в момент времени τ и после завершения реакции (τ_∞) соответственно; C^0 и C – начальная и текущая концентрации $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_8$. Все измерения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому наблюдаемую константу скорости кислотно-основного взаимодействия с пиперидином и *n*-бутиламином рассчитывали по формуле:

$$k = (1/\tau) \lg(C^0/C). \quad (7)$$

Точность кинетических параметров оценивали с помощью обычных методов статистики при доверительном интервале 95%. Использование метода Стьюдента позволило определить относительные ошибки в значениях k и E_a , которые составили не более 3.5–4 и 7–8% соответственно.

Оптимизацию геометрических параметров комплексов $\text{H}_2\text{Pa}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_8$ с пиперидином и *n*-бутиламином проводили с помощью программного обеспечения Gaussian09 [15] в рамках теории функционала плотности с учетом нулевого заряда и синглетного электронного состояния. Использовали трехпараметрический гибридный обменно-корреляционный функционал CAM-3LYP [16] и базисный набор cc-pVTz [17]. Расчеты всех моделей проводили *in vacuo*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что кислотно-основное взаимодействие окта(2,6-дифторфенил)порфиразина с пиперидином и *n*-бутиламином в бензоле характеризуется низкими значениями констант скорости и высокими значениями энергии активации процесса.

Обнаружена высокая кинетическая устойчивость образующихся комплексов с переносом протонов окта(2,6-дифторфенил)порфиразина в системе азотсодержащее основание–бензол и предложено их строение.

Показано, что реакционная способность окта(2,6-дифторфенил)порфиразина при взаимодействии с основанием уменьшается, если молекулы-партнеры имеют пространственно-экранированный кислотный и/или основной центр и обладают слабовыраженной протонакцепторной способностью.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Петров Олег Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3424-7135>

Гамов Георгий Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5240-212X>

Чижова Наталья Васильевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5387-5933>

Мамардашвили Нугзар Жораевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9778-5327>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novakova V., Donzello M.P., Ercolani C., Zimcik P., Stuzhin P.A. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *361*, 1–73. doi 10.1016/j.ccr.2018.01.015.
2. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. *Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги*. М.: Красанд. **2012**, 480.
3. Lupton J.M. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *81*, 2478–2492. doi 10.1013/1.1509115.
4. Петров О.А. *ЖФХ*. **2021**, *95*, 549–557. [Petrov O.A. *Russ. J. Phys. Chem. A*. **2021**, *95*, 696–704.] doi 10.1134/S003602442104021X
5. Петров О.А., Осипова Г.В., Майзлиш В.Е., Аганичева К.А., Чуркина М.М. *ЖОрХ*. **2021**, *57*, 1281–1289. [Petrov O.A., Osipova G.V., Mayzlish V., Churkina M.M. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 1428–1434.] doi 10.1134/S1070363218040187
6. Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Berezin B.D. *Phthalocyanines: Properties and Applications*. Eds. C.C. Lesnoff, A.V.P. Lever. New York: VCH Publ. **1996**, *4*, 19–47
7. Stuzhin P.A. *J. Porphyrins Phthalocyanines*. **2003**, *7*, 813–832. doi 10.1142/S1088424603001014
8. *Молекулярные взаимодействия*. Ред. Г. Ратайчак, У. Орвилл-Томас. М.: Мир. **1984**, *2*, 598.
9. Базилевский М.В., Венер М.В. *Усп. хим.* **2003**, *72*, 3–39 [Basilevsky M.V., Vener M.V. *Usp. Khim.* **2003**, *72*, 3–39.] doi 10.1070/RC2003v072n01ABEH000774
10. Березин Д.Б. *Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов*. М.: Красанд. **2010**, 424.
11. *Handbook of Chemistry and Physics*. Ed. W.M. Haynes. New York: CHC. **2013**, 2668.
12. Anet F.A.L., Yavari I. *J. Amer. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2794–2796.
13. Blackburne I.D., Katritzky A.R., Takeuchi Y. *Accouts Chem. Res.* **1975**, *8*, 300–306.
14. Русанов А.И., Чижова Н.В., Лихонина А.Е., Мамардашвили Н.Ж. *ЖНХ*. **2023**, *68*, 1050–1058. [Rusanov A.I., Chizhova N. V., Lihonina A.E., Mamardashvili N. Zh. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2023**, *68*, 1062–1073] doi 10.31857/S0044457X23600329
15. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. *Gaussian09. Revision A. 02*. Wallingdsorf C.T.: Gaussian Inc. **2016**.
16. Yanai T., Tew D.P., Handy N.C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57. doi 10.1016/j.cplett.2004.06.011
17. Kendall R.A., Dunning T. H., Harrison R.J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806. doi 10.1063/1.462569

Reactivity of Octa(2,6-fluorophenyl)porphyrazine in Acid-Base Interaction with Nitrogen Organic Bases

O. A. Petrov^{a,*}, G. A. Gamov^a, N. V. Chizhova^b, and N. Zh. Mamardashvili^b

^a *Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
prosp. Sheremetevskii, 7, Ivanovo, 153000 Russia*

^b *Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences,
ul. Akademicheskaya, 1, Ivanovo, 153045 Russia*

**e-mail: poa@isuct.ru*

Received August 31, 2023; revised September 15, 2023; accepted September 17, 2023

An interaction between octa(2,6-fluorophenyl)porphyrazine and pyridine, 2-methylpyridine, morpholine, piperidine, *n*-butylamine, *tert*-butylamine, diethylamine and triethylamine in benzene medium. Acid-base reaction between macroheterocycle and piperidine or *n*-butylamine is a slow process resulting in forming the kinetically stable complexes with the proton transfer. The structures of these complexes are optimized using CAM-B3LYP/cc-pVTZ method. The changes in reactivity of octa(2,6-fluorophenyl)porphyrazine are analyzed as a function of spatial structure and proton-accepting ability of nitrogen base.

Keywords: octa(2,6-fluorophenyl)porphyrazine, nitrogen base, acid-base interaction, reactivity, complexes with proton transfer