

На правах рукописи

РГБ ОД

- 3 843 770

РУМЯНЦЕВА

Светлана Вениаминовна

**КИСЛОТНО - ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И
КИНЕТИКА КООРДИНАЦИИ ИОНАМИ
МАГНИЯ (II) ТЕТРААЗАПОРФИРИНОВ.**

02.00.03. - Органическая химия

02.00.04. - Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Иваново - 2000

Работа выполнена в Ивановском химико - технологическом университете

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Хелевина О.Г.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Шапошников Г.П.

доктор химических наук Мамардашвили Н.Ж.

Ведущая организация -

Ивановский государственный университет

Защита диссертации состоится "4" декабря 2000 г.
в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 063.11.01.
в Ивановском государственном химико - технологическом университете по адресу:

153460, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Ивановского государственного химико - технологического
университета по адресу:

153460, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 8.

Автореферат разослан "2" марта 2000 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

доктор химических наук, профессор *Лещ.* Хелевина О.Г.

Г261.33,0

Г122 300 0 0

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы. Порфирины - важнейший класс уникальных тетрапиррольных макроциклических соединений. Особое значение имеют природные комплексные соединения порфиринов с рядом таких металлов, как Mg, Fe и другие. К их числу в первую очередь следует отнести хлорофилл (комплекс хлорофилла - лиганда с Mg^{2+}). Хлорофилл осуществляет начальную стадию процесса фотосинтеза - сложнейшего физического, химического и биологического процесса окислительно - восстановительных превращений H_2O и CO_2 до углеводов, аминокислот, липидов и других органических соединений. В настоящее время нет сведений о том, каким образом происходит включение магния в макроцикл хлорофилла. До сих пор в лабораторных условиях не удалось ввести ион Mg^{2+} в хлорофилл - лиганд. В связи с этим представляет интерес изучение реакции координации ионами магния (II) структурных аналогов хлорофилла - синтетических порфиринов в растворах.

Цель работы. Общая цель работы состояла в изучении закономерностей комплексообразования тетраазапорфиринов с ионами магния (II) в растворах пиридина в зависимости от структуры лиганда и состава смешанного растворителя, а также анализе влияния электронных, стерических и сольватационных факторов на процесс координации.

Научная новизна. Впервые систематически изучена реакция образования комплексов магния (II) с тетраазапорфиринами в зависимости от структуры лиганда и состава смешанного растворителя, и получены кинетические параметры реакции. Впервые установлено, что тетраазапорфирины могут вступать в реакцию комплексообразования в форме нейтрального лиганда, H - ассоциата моноаниона и дианиона лиганда.

Показано, что лимитирующая стадия комплексообразования может быть би - и мономолекулярной. Выявлены условия реакции мономолекулярной стадии: наличие электронодонорных заместителей в макроцикле, сольватации и автосольватация реакционного центра молекулы.

Впервые изучены процессы кислотно - основного взаимодействия замещенных октафенилтетраазапорфина, получены количественные характеристики (pK_a) равновесия между кислотно - основными формами, и высказаны соображения о строении кислотно - сольватных форм.

Выявлено влияние электронных эффектов заместителей в молекулах тетраазпорфиринов на основность и реакционную способность в комплексообразовании. Установлено, что в бинарных средах основного характера сольватационные эффекты могут оказывать на скорость реакции комплексообразования большее влияние, чем электронные эффекты заместителей.

Впервые изучена реакция комплексообразования Mg - комплекса тетраазпорфина в водном пиридине в присутствии поверхностно - активных веществ (ПАВ). Установлено, что ПАВ резко ускоряют реакцию, однако изменение основности среды и природы ПАВ не влияет на скорость комплексообразования.

Впервые термogrавиметрическим методом исследованы октафенилтетраазпорфин, «пиридиниевая соль» октафенилтетраазпорфина и Mg-октафенилтетраазпорфин. Доказано, что «пиридиниевая соль» октафенилтетраазпорфина является H - комплексом состава $H_2TAPPh_8 \cdot 2Py$. Определена термическая устойчивость «пиридиниевой соли».

Установлено, что в пиридине Mg - октафенилтетраазпорфин присоединяет в качестве экстралигандов две молекулы пиридина.

Практическая значимость. Полученные в работе экспериментальные данные и результаты обсуждения являются вкладом в развитие теории координационной химии порфиринов и тетраазпорфиринов.

Данные по влиянию природы растворителя на кинетические параметры реакции комплексообразования тетраазпорфиринов могут быть использованы при выборе оптимальных условий синтеза комплексов магния (II).

Обнаруженная высокая активность тетраазпорфириновых лигандов в реакции с ионами магния (II) в водном пиридине в присутствии ПАВ может служить основой для моделирования синтеза Mg - комплексов природных порфиринов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на: VII Международной конференции по химии порфиринов и их аналогов (С. - Петербург, 1995); I Международной научно - технической конференции «Актуальные проблемы химии и химической технологии («Химия - 97»» (Иваново, 1997); VII Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах (Иваново, 1998); II Международной научно - технической конференции «Актуальные проблемы химии и

химической технологии («Химия - 99»)» (Иваново, 1999); XIX Всероссийском Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Иваново, 1999).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи и тезисы 5 докладов на Всероссийских и Международных научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 152 страницах и состоит из введения, шести разделов литературного обзора, пяти разделов экспериментальной части, двух разделов обсуждения результатов, выводов. Работа содержит 24 таблицы, 45 рисунков, список цитируемой литературы, включающий 151 наименование работ.

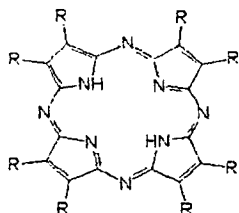
СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении дано обоснование актуальности, определение научной новизны, сформулирована цель работы.

Литературный обзор состоит из шести разделов. В первом разделе приведены имеющиеся в литературе сведения по синтезу тетраазпорфиринов и их комплексов. Второй раздел содержит информацию о строении тетраазпорфиринов. Особое внимание уделено строению реакционного центра, который в протоноакцепторных растворителях имеет делокализованную структуру, наиболее активную в комплексообразовании. В третьем разделе представлены теоретические аспекты электронной спектроскопии (ЭСЦ) тетраазпорфиринов - важного инструментального метода исследования их свойств. Проведен анализ имеющихся экспериментальных данных по ЭСЦ, ИК -, ЯМР - спектроскопии тетраазпорфиринов. В четвертом разделе рассмотрены особенности реакции комплексообразования тетраазпорфиринов с солями переходных металлов в протонодонорных и протоноакцепторных растворителях. Пятый и шестой разделы содержат литературные данные о состоянии тетраазпорфиринов в протоноакцепторных и протонодонорных средах.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Первый раздел посвящен описанию подготовки исходных веществ. Второй - пятый разделы содержат методы синтеза порфиразинов, методики кинетических измерений, термогравиметрического анализа и исследования кислотно - основных взаимодействий порфиразинов, а также расчеты кинетических параметров комплексообразования и

констант устойчивости кислотно - сольватных форм. Расчет эффективных констант скоростей $k_{эф}$ проводили по МНК с использованием программы Microsoft Excel. Погрешность в кинетических параметрах определяли по методу Стьюдента. Относительная ошибка в определении $k_{эф}$ составляла $1 \pm 6\%$, а в определении E_a и ΔS^\ddagger не более $3 \pm 15\%$. Относительная ошибка в определении pK_a составляла $0,5 \pm 2\%$. В шестом и седьмом разделах представлено обсуждение полученных результатов.



- R = H
 R = Ph
 R = C₆H₄Br
 R = C₆H₄NO₂
 R = C₆H₄SO₂NHC₁₂H₂₅
 R = C₆H₄SO₂NHC₁₈H₃₇
 R = C₆H₄CH₂Cl

Тетраазапорфин, октафенилтетраазапрофин и окта(п - хлорметилфенил)тетраазапорфин синтезированы и очищены по литературным методикам. Окта(п - бромфенил)тетраазапорфин, окта(п - нитрофенил)тетраазапорфин, окта(п - додецилсульфамойлфенил)тетраазапорфин, окта(п - октадецилсульфамойлфенил)тетраазапорфин были предоставлены к. х. н. Чижовой Н.В. и к. х. н. Кулиничем В.П.

Таблица 1.

Характеристики ЭСП тетраазапорфиринов.

Тетраазапорфирины	Полосы поглощения (λ_{max} , нм, lg ϵ)					
	I	II	III	IV	Соре	Растворитель
H ₂ TAP	613 (4,71)	-	542 (4,57)	-	333 (4,79)	Пиридин
H ₂ TAPPt ₃	666 (4,48)	-	599 (4,32)	-	368 (4,63)	Хлороформ
H ₂ TAP(C ₆ H ₄ Br) ₃	870 (4,96)	-	602 (4,75)	-	371 (4,95)	Хлороформ
H ₂ TAP(C ₆ H ₄ NO ₂) ₃	870 (4,85)	-	602 (4,67)	-	374 (4,97)	Хлороформ
H ₂ TAP(C ₆ H ₄ CH ₂ Cl) ₃	869 (4,87)	-	606 (4,70)	-	370 (4,94)	Хлороформ
H ₂ TAP(C ₆ H ₄ SO ₂ NHC ₁₂ H ₂₅) ₃	664 (4,31)	-	606 (4,31)	-	282 (5,50)	Бензол
H ₂ TAP(C ₆ H ₄ SO ₂ NHC ₁₈ H ₃₇) ₃	664 (4,30)	-	606 (4,29)	-	282 (5,40)	Бензол

Кислотно - основные взаимодействия тетраазапорфиринов.

В работе исследовано состояние окта(п - бромфенил) -, окта(п - хлорметилфенил) -, окта(п - нитрофенил) - и окта(п - октадецилсульфамойлфенил)тетраазапорфиринов в протонодонорных средах на основе уксусной кислоты. В лигандах тетраазапорфиринов в кислотно - основное взаимодействие могут вступать как

внутрициклические, так и мезо - атомы азота. В 100% - ной уксусной кислоте тетраазпорфирины образуют симметричные кислотные ассоциаты типа $H_2TAPR_8 \dots (HOAc)_4$, спектрально сходные с нейтральными формами. При повышении кислотности среды (введение в раствор 100% - ной H_2SO_4) образуются различные кислотные - сольватные формы тетраазпорфиринов. Нами определены константы устойчивости этих форм (таблица 2), и предположено их вероятное строение.

Таблица 2.

Константы устойчивости кислотных форм тетраазпорфиринов при 298 К.

Порфиразин	pK_{a1} (мезо -)	pK_{a2} (внутр.)
H_2TAP^*	+0,15	-4,5
$H_2TAPPh_3^*$	~ +1	-3,08
$H_2TAP(C_6H_4Br)_3$	+0,79*	-2,01
$H_2TAP(C_6H_4CH_2Cl)_3$	-	-1,35
$H_2TAP(C_6H_4SO_2NHC_{18}H_{37})_3$	-1,31	-
$H_2TAP(C_6H_4NO_2)_3$	-3,45	-5,70

* - Литературные данные.

Окта(п - бромфенил) - и окта(п - хлорметилфенил)тетраазпорфирины образуют ионные ассоциаты дикатионов за счет кислотно - основного взаимодействия по внутрициклическим атомам азота $H_4TAPR^{2+}_8 \dots (HSO_4^-)_2$ (рис. 1, 2), которые существуют в интервалах функций кислотности среды $H_0 = -0,64 \div -3,10$ и $-0,64 \div -7,07$ соответственно.

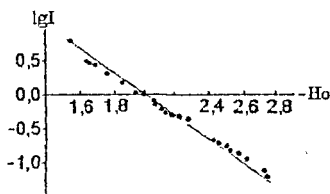


Рис. 1. Зависимость lgI от H_0 для кислотно - основного взаимодействия $H_2TAP(C_6H_4Br)_3$. ($\lambda_{max} = 662$ нм).

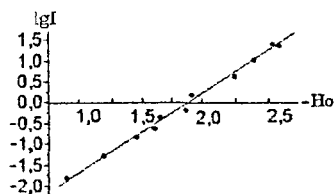


Рис. 2. Зависимость lgI от H_0 для кислотно - основного взаимодействия $H_2TAP(C_6H_4CH_2Cl)_3$. ($\lambda_{max} = 663$ нм).

Кислотно - основные взаимодействия слабых оснований тетраазпорфиринов ограничиваются образованием ион - ионных ассоциатов, поскольку среды на основе уксусной кислоты отличаются низкой ионизирующей способностью. Образование ионного ассоциата дикатиона по внутрициклическим атомам азота без предшествующей

щей стадии образования ионного ассоциата монокатиона по мезо - атому азота для $H_2TAP(C_6H_4Br)_8$ и $H_2TAP(C_6H_4CH_2Cl)_8$ позволяют сделать предположение, что в среде $HOAc - H_2SO_4$ равновесие: $H_2TAPR_8H^+ + H^+ \leftrightarrow H_4TAPR_8^{2+}$

практически нацело смещено в сторону образования дикатиона вследствие пространственного искажения макроцикла этих порфиринов, увеличения основности внутрициклических атомов азота и особенностей сольватации протонированных форм.

На первой стадии кислотно - основного взаимодействия окта(п - октадецилсульфамилфенил)тетраазапорфина образуется ионный ассоциат по одному из мезо - атомов азота $H_2TAPR_8H^+ \dots HSO_4^-$ (рис. 3). Возможно, ионный ассоциат дикатиона по внутрициклическим атомам азота не образуется в результате автосольватации реакционного центра объемными заместителями и стерическими затруднениями, возникающими при подходе протонов к атомам азота реакционного центра.

В случае окта(п - нитрофенил)тетраазапорфина в интервале функций кислотности $H_0 = -3,0 + -4,7$ образуется ионный ассоциат по мезо - атому азота. Одновременно, при $H_0 = -3,3$ образуется ионный ассоциат дикатиона по внутрициклическим атомам азота, который существует вплоть до $H_0 = -9,55$. Однако эксперимент показал, что количество молекул H_2SO_4 , участвующих в его образовании, равно ~ 1 (рис. 4). Мы предполагаем, что миграция протона в реакционный центр происходит с мезо - атома азота.

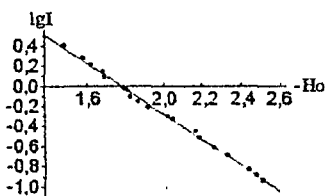


Рис. 3. Зависимость lgI от H_0 для кислотно - основного взаимодействия $H_2TAP(C_6H_4SO_2NHC_{18}H_{37})_8$ ($\lambda_{max} = 665$ нм).

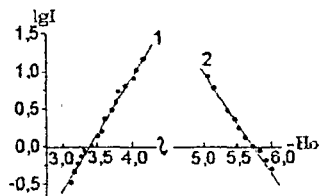
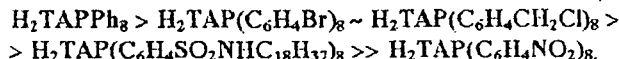


Рис. 4. Зависимость lgI от H_0 для кислотно - основного взаимодействия $H_2TAP(C_6H_4NO_2)_8$. (1. - $\lambda_{max} = 664$ нм, 2. - $\lambda_{max} = 743$ нм).

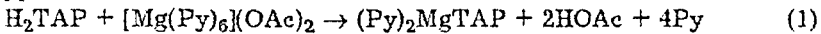
В работе установлен ряд по уменьшению основности тетраазапорфиринов:



Обсуждено влияние электронных эффектов заместителей на основность макроцикла тетраазапорфиринов.

Комплексообразование тетраазапорфиринов.

Тетраазапорфирины взаимодействуют с ацетатом магния в растворах пиридина с образованием комплексов в соответствии с уравнением:



Все кинетические измерения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка (большой избыток $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ по отношению к порфиразину), который следует из линейного характера зависимостей $\lg C^0/C = f(\tau)$ (рис. 5), поэтому кинетическое уравнение реакции имеет вид:

$$-dC_{\text{Pz}}/d\tau = k_{\text{эф}} \times C_{\text{Pz}} \quad (2)$$

Порядок реакции по соли зависит от строения лиганда и свойств среды, в которой проходит реакция, и может изменяться от 0 до 1.

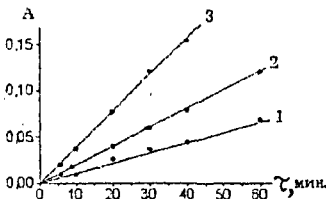


Рис. 5. Зависимость $\lg C^0_{\text{H}_2\text{TAP}}/C_{\text{H}_2\text{TAP}}$ от времени прохождения реакции τ образования MgTAP в среде пиридин - диэтиламин при $C^0_{\text{Mg}(\text{OAc})_2} = 1,36 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $T = 303(1), 313(2), 323(3)$ К.

Комплексообразование тетраазапорфина в среде пиридин - диэтиламин.

Изучена реакция комплексообразования магния (II) с тетраазапорфином в пиридине, содержащем 1% ДЭА.

Порядок реакции по соли равен 1 (рис. 6). Обнаружено, что скорость комплексообразования в пиридине с добавлением 1% ДЭА в $\sim 10^5$ раз превышает скорость образования MgTAP в 100%-ном пиридине. Увеличение основности среды ускоряет процесс координации вследствие усиления поляризации N - N связей в ре-

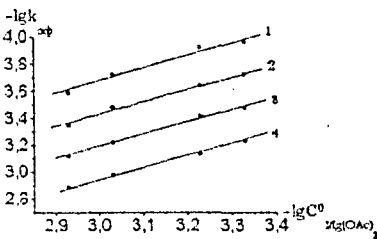


Рис. 6. Зависимость $-\lg k_{\text{эф}}$ от $\lg C^0_{\text{Mg}(\text{OAc})_2}$ для реакции образования MgTAP в среде Py - ДЭА при $T = 298(1), 303(2), 308(3), 313(4)$ К.

акционном центре H_2TAP , способствуя образованию аниона TAP^{2-} на стадии переходного состояния реакции.

Обнаружено, что при концентрации ДЭА в пиридине более 1% H_2TAP и $MgTAP$ подвергаются фотохимическому восстановлению через анион - радикальные формы порфиразинов.

Комплексообразование октафенилтетраазапорфина в растворах пиридина. Термогравиметрический анализ * кристаллосольватов октафенилтетраазапорфина, его Mg - комплекса и «пиридиниевой соли».

Константы скорости образования $MgTAPPh_8$ в пиридине и в среде Ru - ДЭА не зависят от концентрации соли (рис. 7). По - видимому, реакция координации протекает через образование промежуточного комплекса аминного типа с последующей миграцией металла в реакционный центр порфиразина на лимитирующей стадии реакции.

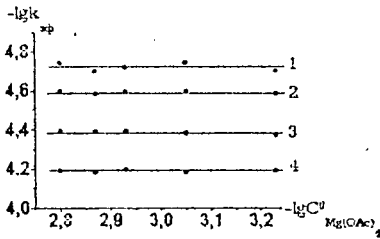


Рис. 7. Зависимость $lgk_{эф}$ от $lgC^0_{Mg(OAc)_2}$ для реакции образования $MgTAPPh_8$ в среде Ru - ДЭА при $C^0_{ДЭА} = 1,36$ моль/л, $T = 298(1), 303(2), 313(3), 323(4)$ К.

Протеканию реакции по этому механизму способствуют электронодонорный характер фенильных радикалов, увеличивающих электронную плотность на мезо - атомах азота, и сильная сольватация реакционного центра молекулами пиридина.

Сильное сольватационное взаимодействие H_2TAPPh_8 с пиридином приводит к образованию «пиридиниевой соли» - комплекса кислотно - основного типа, устойчивого в кристаллосольвате до $68^{\circ}C$. Термогравиметрическим методом определен состав «пиридиниевой соли»: $H_2TAPPh_8 \cdot 2Py$. Низкие кислотные свойства H_2TAPPh_8 , невысокая диэлектрическая проницаемость Ru , состав, а также энергетические характеристики комплекса (энтальпия испарения растворителя из кристаллосольвата $\Delta_{исп.Н} = 41,2$ кДж/моль) позволили предположить, что «пиридиниевая соль» является Н - комплексом типа $[Ru \dots H \dots TAPPh_8 \dots H \dots Ru]$ со связями, приближающимися по характеру к донорно - акцепторным связям.

* - Термогравиметрические исследования выполнены в Институте химии растворов РАН совместно с к. х. н. Антиной Е.В. и к. х. н. Лебедевой Н.Ш.

Термогравиметрический анализ кристаллосольвата $MgTAPPh_8$ показал, что Mg - комплекс образует с Pu молекулярный комплекс состава $MgTAPPh_8 \cdot 2Pu$, устойчивый в кристаллосольвате до $86^\circ C$ ($\Delta_{\text{исп. H}} = 53,2$ кДж/моль).

В бинарной среде Pu - ДЭА образование $MgTAPPh_8$ проходит со скоростью, в 20 раз превышающей скорость реакции в Pu вследствие усиления поляризации $N - H$ связей в реакционном центре порфиразина. Скорость координации H_2TAPPh_8 в пиридине на 2 порядка выше скорости координации H_2TAP , вероятно, вследствие реализации механизма комплексобразования с мономолекулярной лимитирующей стадией реакции, когда сольватная оболочка иона $Mg(II)$ в промежуточном аминном комплексе уже сильно преобразована.

Комплексообразование Mg -окта(п-додецилсульфамонилфенил)тетраазапорфина и Mg -окта(п-октадецилсульфамонилфенил)тетраазапорфина в пиридине.

Скорости образования Mg -комплексов сульфамонильных производных практически не зависят от концентрации $Mg(OAc)_2$ (рис. 8), т. е. комплексообразование протекает в соответствии с механизмом, установленным для незамещенного октафенилтетраазапорфина. Механизм образования Mg - комплекса с лимитирующей мономолекулярной стадией реакции реализуется, вероятно, вследствие стерического экранирования реакционного центра за счет сольватации, причем возможна автосольватация радисалами - $SO_2NHC_{12}H_{25}$ - и $-SO_2NHC_{18}H_{37}$ (образование квазисольватных оболочек).

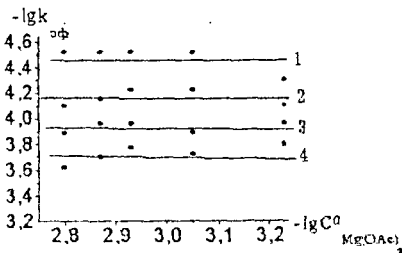


Рис. 8. Зависимость $lgk_{1/2}$ от $lgC^0_{Mg(OAc)_2}$ для реакции образования $MgTAP(C_6H_4SO_2NHC_{12}H_{25})_8$ в Pu при $C^0_{H_2TAP(C_6H_4SO_2NHC_{12}H_{25})_8} = 0,127 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $T = 298(1), 313(2), 323(3), 333(4)$ К.

Комплексообразование окта(п-хлорметилфенил)тетраазапорфина в пиридине.

Комплексообразование $H_2TAP(C_6H_4CH_2Cl)_8$ с $Mg(OAc)_2$ протекает в пиридине по сложному механизму. В интервале концентраций $Mg(OAc)_2$ $(0,06 \pm 0,59) \cdot 10^{-3}$ моль/л порядок реакции по соли ~ 0 , а

при концентрациях $1,18 \cdot 10^{-3}$ и $0,89 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\sim 0,7$. Можно полагать, что реакция координации хлорметильного производного октафенилтетраазалпорфина проходит через стадию образования промежуточного аминного комплекса по мезо - атому азота, как и в случае октафенилтетраазалпорфина и его сульфамонильных производных. Дробный порядок реакции по соли при концентрациях $Mg(OAc)_2$ более $0,89 \cdot 10^{-3}$ моль/л, возможно, объясняется тем, что промежуточный аминный комплекс вступает в реакцию с $Mg(OAc)_2$ не только посредством миграции металла в реакционный центр макроцикла, но и по бимолекулярному механизму, что ранее наблюдалось при образовании Mg-тетраазалпорфина.

Комплексообразование окта(п - нитрофенил) тетраазалпорфина в среде бензол - пиридин.

Координация $H_2TAP(C_6H_4NO_2)_3$ с ионами Mg^{2+} проходит через образование моноаниона $HTAP(C_6H_4NO_2)_3^-$, о чем свидетельствуют спектральные изменения, происходящие в ходе комплексообразования (уменьшение расщепления Q - полосы в ЭСЦ) (рис. 9) и кинетические параметры реакции. Поскольку окта(п - нитрофенил)тетраазалпорфин проявляет слабые кислотные свойства, а пиридин является слабым основанием, в среде бензол - пиридин при образовании $HTAP(C_6H_4NO_2)_3^-$ возможен неполный перенос протона к Py, и взаимодействие, по - видимому, останавливается на стадии образования Н - ассоциата $[HTAP(C_6H_4NO_2)_3^- \cdot H^+ \cdot Py]$. Расчет констант скоростей реакции проводили по уменьшению концентрации лиганда ($k_{1эф}$) и по увеличению концентрации комплекса ($k_{2эф}$). Порядок реакции по пиридину, рассчитанный как тангенс угла наклона прямолинейных зависимостей $lgk_{1эф}$ и $lgk_{2эф}$ от lgC^0_{Py} , равен 1. Порядок реакции по $Mg(OAc)_2$ равен 1. Полученные данные позволили описать механизм реакции следующей схемой. На первой стадии одна молекула Py «вытягивает» протон N - Н - группы из плоскости макроцик-

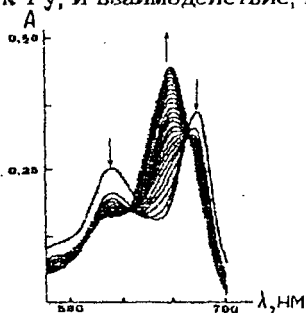
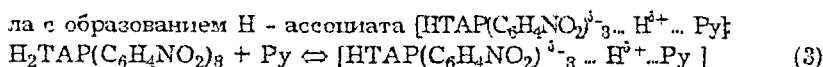
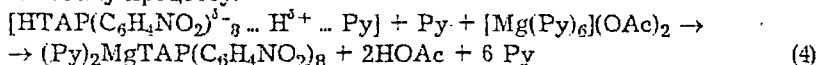


Рис. 9. Изменение ЭСЦ $HTAP(C_6H_4NO_2)_3$ в процессе комплексообразования с $Mg(OAc)_2$ в среде бензол - пиридин при $C^0_{Mg(OAc)_2} = 1,80 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C^0_{Py} = 6,49$ моль/л, $T = 323$ К.

ди образования Н - ассоциата $[HTAP(C_6H_4NO_2)_3^- \cdot H^+ \cdot Py]$. Расчет констант скоростей реакции проводили по уменьшению концентрации лиганда ($k_{1эф}$) и по увеличению концентрации комплекса ($k_{2эф}$). Порядок реакции по пиридину, рассчитанный как тангенс угла наклона прямолинейных зависимостей $lgk_{1эф}$ и $lgk_{2эф}$ от lgC^0_{Py} , равен 1. Порядок реакции по $Mg(OAc)_2$ равен 1. Полученные данные позволили описать механизм реакции следующей схемой. На первой стадии одна молекула Py «вытягивает» протон N - Н - группы из плоскости макроцик-



На второй стадии реакции вторая молекула Py выводит оставшийся протон из реакционного центра. Ионы Mg^{2+} способствуют этому процессу:



Экспериментальные данные (табл.3, 4) показали, что вторая стадия комплексообразования является лимитирующей. Кинетическое уравнение реакции имеет вид:

$$dC_{\text{MgTAP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3} / dt = k_2 \times C_{\text{HTAP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdots \text{H}^+ \cdots \text{Py}} \times C_{\text{Mg}(\text{OAc})_2} \times C_{\text{Py}} \quad (5)$$

$$dC_{\text{MgTAP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3} / dt = k_2 \times (k_1/k_{-1}) \times C_{\text{H}_2\text{TAP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3} \times C_{\text{Mg}(\text{OAc})_2} \times C_{\text{Py}}^2 \quad (6)$$

где $k_1/k_{-1} = K$ - константа равновесия образования Н - ассоциата $[\text{HTAP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3 \cdots \text{H}^+ \cdots \text{Py}]$.

Таблица 3.

Кинетические параметры образования комплекса $\text{Mg}(\text{II})$ с окта(п-нитрофенил)тетраазпорфином в среде бензол - пиридин.

$$C_{\text{Mg}(\text{OAc})_2}^0 = 1,80 \times 10^{-4} \text{ моль/л}, C_{\text{H}_2\text{TAP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3}^0 \sim 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

C_{Py}^0 , моль/л	1,35	3,09	4,95	6,49	8,04
$k_{2\text{эф}}^{298} \times 10^4$, с^{-1}	0,12	0,18	0,36	0,70	0,61
$k_{2\text{эф}}^{298} \times 10^4$, с^{-1}	0,19	0,47	0,82	0,91	1,63

$$E_{1\text{ср.}} = 75 \pm 4 \text{ кДж/моль}, \Delta S_{1\text{ср.}}^{\ddagger} = -68 \pm 10 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

$$E_{2\text{ср.}} = 52 \pm 6 \text{ кДж/моль}, \Delta S_{2\text{ср.}}^{\ddagger} = -159 \pm 15 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Таблица 4.

Кинетические параметры образования комплекса $\text{Mg}(\text{II})$ с окта(п-нитрофенил)тетраазпорфином в среде бензол - пиридин.

$$C_{\text{Py}}^0 = 6,49 \text{ моль/л}, C_{\text{H}_2\text{TAP}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_3}^0 = 4,88 \times 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

$C_{\text{Mg}(\text{OAc})_2}^0 \times 10^4$, моль/л	0,45	1,30	4,50	6,75	9,45
$k_{2\text{эф}}^{298} \times 10^4$, с^{-1}	0,44	0,94	1,89	2,29	3,04

$$E_{2\text{ср.}} = 50 \pm 6 \text{ кДж/моль}, \Delta S_{2\text{ср.}}^{\ddagger} = -159 \pm 15 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Введение в молекулу тетраазпорфина электроноакцепторных п - нитрофенильных радикалов резко ускоряет реакцию, что обусловлено усилением поляризации N - H связей реакционного центра и значительной сольватацией переходного состояния. На основании полученных кинетических параметров сделано заключение о большей сольватации переходного состояния на второй лимитирующей стадии реакции.

Комплексообразование окта(п - бромфенил) тетраазапорфина в растворах пиридина.

Взаимодействие ацетата магния с $H_2TAP(C_6H_4Br)_3$ было исследовано в пиридине, в средах бензол - пиридин и пиридин - диэтиламин (табл. 5 - 7). Порядок реакции по $Mg(OAc)_2$ равен 1. Координация $H_2TAP(C_6H_4Br)_3$ с ионами Mg^{2+} идет через образование Н - ассоциата моноаниона $HTAP(C_6H_4Br)_3^-$, как и в случае комплексообразования $H_2TAP(C_6H_4NO_2)_3$ (уравнения 3, 9). В среде бензол - пиридин вывод внутривещных протонов из реакционного центра порфиразина осуществляется последовательно с соизмеримыми скоростями (порядок реакции по Ру равен 2). В среде пиридин - диэтиламин на первой стадии реакции вывод одного протона NH - группы зависит от концентрации диэтиламина, а на второй стадии - практически нет (порядок реакции по ДЭА равен 1 и 0,5 соответственно).

Таблица 5.

Кинетические параметры образования комплекса $Mg(II)$ с окта(п - бромфенил)тетраазапорфином в пиридине. $C^0_{H_2TAP(C_6H_4Br)_3} = 1,49 \times 10^{-5}$ моль/л.

$C^0_{Mg(OAc)_2} \times 10^3$, моль/л	2,43	6,14	8,33	7,96	8,55	9,10
$k_{23}^{298} \times 10^4, c^{-1}$	0,22	0,53	0,61	0,74	0,79	0,88
$k_{23}^{298} \times 10^4, c^{-1}$	0,078	0,20	0,23	0,26	0,28	0,30

$$E_{1cp.} = 30 \pm 2 \text{ кДж/моль}, \Delta S_{1cp.}^{\ddagger} = -233 \pm 8 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

$$E_{2cp.} = 50 \pm 2 \text{ кДж/моль}, \Delta S_{2cp.}^{\ddagger} = -176 \pm 8 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Таблица 6.

Кинетические параметры образования комплекса $Mg(II)$ с окта(п - бромфенил)тетраазапорфином в среде бензол - пиридин.

$$C^0_{Mg(OAc)_2} = 2,43 \times 10^{-3} \text{ моль/л}, C^0_{H_2TAP(C_6H_4Br)_3} = 0,33 \times 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

$C^0_{Ру}$, моль/л	4,0	5,0	6,3	8,0	10,0
$k_{23}^{298} \times 10^4, c^{-1}$	0,023	0,044	0,076	0,12	0,27

$$E_{1cp.} = 37 \pm 2 \text{ кДж/моль}, \Delta S_{2cp.}^{\ddagger} = -228 \pm 7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Установлено, что в среде бензол - пиридин скорости комплексообразования выше, чем в пиридине. Введение в пиридин более сильного основания - диэтиламина при небольших добавках (0,19 ÷ 0,97 моль/л) уменьшает скорость реакции по сравнению с комплексообразованием в чистом пиридине, а при увеличении количества диэтиламина лишь незначительно увеличивает ее. Полученные экс-

периментальные данные позволили предположить, что введение второго компонента к чистому растворителю изменяет структуру растворителя и, соответственно, сольватацию реагентов и переходного состояния таким образом, что сольватационные эффекты могут в большей степени влиять на скорость комплексобразования, чем электронные эффекты заместителей.

Таблица 7.

Кинетические параметры образования комплекса Mg(II) с окта(п-бромфенил)тетраазпорфином в среде пиридина - дитиламны.

$C^0_{Mg(OAc)_2} = 7,96 \times 10^{-5}$ моль/л, $C^0_{H_2TAP(C_6H_4Br)_8} = 1,99 \times 10^{-5}$ моль/л.

$C^0_{ДЭА}$, моль/л	0,10	0,58	0,97	1,36	1,74
$k^{298}_{1,ДЭА} \times 10^4, c^{-1}$	0,14	0,42	0,79	1,14	1,50
$k^{298}_{2,ДЭА} \times 10^4, c^{-1}$	0,43	0,83	1,15	1,35	1,53

$E_{1,ср.} = 38 \pm 4$ кДж/моль, $\Delta S^{\ddagger}_{1,ср.} = -209 \pm 10$ Дж/(моль · К).

$E_{2,ср.} = 59 \pm 4$ кДж/моль, $\Delta S^{\ddagger}_{2,ср.} = -126 \pm 10$ Дж/(моль · К).

Изученные тетраазпорфирины по своей способности к координации ионами магния (II) (табл. 8) можно расположить в ряд:

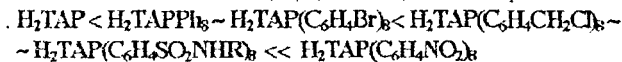


Таблица 8.

Кинетические параметры образования комплексов магния (II) тетраазпорфиринов в растворах пиридина.

$C^0_{Mg(OAc)_2} = 3 \times 10^{-4}$ моль/л; $C^0_{H_2TAP} \sim 1 \times 10^{-5}$ моль/л.

Комплекс	Среда	Порядок по соли	$k^{298}_{эф} \times 10^4, c^{-1}$	E , кДж/моль	ΔS^{\ddagger} , Дж/(моль · К)
MgTAP	Pu	0,5	$0,06 \times 10^{-4}$	115	-9
MgTAP	Pu + 1% ДЭА	1	0,70	87	-37
MgTAPPh ₈	Pu	0	0,01	71	-130
MgTAPPh ₈	Pu + 10% ДЭА	0	0,19	33	-215
MgTAP(C ₆ H ₄ Br) ₈	Pu	1	0,0008	50	-176
MgTAP(C ₆ H ₄ Br) ₈	Pu + 7% ДЭА	1	0,051	59	-126
MgTAP(C ₆ H ₄ Br) ₈	Бензол + 50% Pu	1	0,0094	37	-227
MgTAP(C ₆ H ₄ Br) ₈	Бензол + 30% Pu	1	0,033	37	-223
MgTAP(C ₆ H ₄ NO ₂) ₈	Бензол + 60% Pu	1	0,27	52	-159
MgTAP(C ₆ H ₄ NO ₂) ₈	Pu	-	очень быстро	-	-
MgTAP(C ₆ H ₄ SO ₂ NHC ₁₂ H ₂₅) ₈	Pu	0	0,26	38	-209
MgTAP(C ₆ H ₄ SO ₂ NHC ₆ H ₇) ₈	Pu	0	0,41	71	-93
MgTAP(C ₆ H ₄ CH ₂ Cl) ₈	Pu	0,3	0,20	19	-270

Сравнение этого ряда с рядом по уменьшению основности показывает, что чем более основен октафенилтетраазапорфин, тем меньше скорость его координации с ионами Mg^{2+} . Это обусловлено увеличением поляризации N - H связей вследствие электроноакцепторного действия вводимых в бензольное ядро заместителей.

Комплексообразование тетраазапорфина в водном пиридине.

Проведено комплексообразование H_2TAP в водном Py в присутствии тритона X - 100 (неионогенное ПАВ) и бромида тетрадециламмония (катионактивное ПАВ). Оказалось, что скорость реакции не зависит от концентрации Py. Порядок реакции по соли в присутствии тритона равен 1. По - видимому, реакция комплексообразования H_2TAP с $Mg(OAc)_2$ в водном пиридине на мицеллах тритона проходит в соответствии с бимолекулярным механизмом S_{NE}^2 . В присутствии бромида тетрадециламмония скорость комплексообразования практически не зависит от концентрации $Mg(OAc)_2$. Этот факт дает основание предположить, что в случае катионактивного ПАВ на катионных мицеллах идет процесс образования и сильного связывания дианиона TAP^{2-} , который определяет скорость всей реакции. Анализ экспериментальных данных показал, что природа ПАВ не оказывает существенного влияния на скорость комплексообразования (табл. 9). Однако, необходимо отметить, что скорость реакции образования $MgTAP$ в водном пиридине в присутствии ПАВ превышает скорость его образования в 100% - ном пиридине в $5 \cdot 10^3$ раз, причем значительно снижены величины энергии и энтропии активации. По - видимому, ускорение реакции, главным образом, обусловлено концентрированием реагентов в мицеллярной фазе и влиянием микросреды поверхностного слоя мицелл.

Таблица 9.
Кинетические параметры образования комплекса магния (II)
тетраазапорфина в растворах пиридина.

$$C_{Mg(OAc)_2}^0 = 3 \times 10^{-4} \text{ моль/л; } C_{H_2TAP}^0 \sim 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

ПАВ	Среда	Порядок по соли	$k_{эф}^{298} \times 10^4, \text{ с}^{-1}$	E, кДж / моль	$\Delta S^\ddagger, \text{ Дж/ (моль} \cdot \text{K)}$
-	Py	0,5	$0,96 \times 10^{-4}$	115	-9
Тритон X - 100	$H_2O + Py$	1,0	0,50	36	-220
$[C_{16}H_{33}N]_4Br^+$	$H_2O + Py$	0,3	0,45	23	-259

ВЫВОДЫ.

1. Проведено систематическое исследование комплексообразования тетраазпорфиринов с ацетатом магния в растворах пиридина в зависимости от структуры лиганда и состава смешанного растворителя.
2. Изучена кинетика комплексообразования ряда тетраазпорфиринов с ионами Mg^{2+} в растворах пиридина и определены кинетические параметры реакций.
3. Впервые установлено, что тетраазпорфирины могут вступать в реакцию комплексообразования не только в форме нейтрального лиганда, но и в форме Н - ассоциата моноаниона, а также дианиона лиганда. Показано, что образовано моно - и дианионов способствует введение сильных электроноакцепторных заместителей в макроцикл тетраазпорфина.
4. Установлено, что лимитирующая стадия комплексообразования может быть бимолекулярной и мономолекулярной. Мономолекулярная лимитирующая стадия реализуется в случае предварительного образования промежуточного аминного комплекса с мезо - атомом азота, и дальнейшей миграции металла с мезо - атома азота в реакционный центр. Выявлены условия реализации такого процесса: наличие электронодонорных заместителей в макроцикле порфиразина, увеличивающих электронную плотность на мезо - атомах азота, а также сольватация и автосольватация реакционного центра молекулы.
5. Установлен ряд тетраазпорфиринов по скорости образования Mg - комплексов в пиридине:
 $H_2TAP < H_2TAPPh_8 \sim H_2TAP(C_6H_4Br)_8 < H_2TAP(C_6H_4CH_2Cl)_8 \sim$
 $\sim H_2TAP(C_6H_4SO_2NHR)_8 \ll H_2TAP(C_6H_4NO_2)_8$
6. Показано влияние основности среды на скорость комплексообразования тетраазпорфиринов с ионами магния (II). Увеличение основности среды приводит к ускорению реакции вследствие усиления поляризации N - H связей реакционного центра в макроцикле.
7. Показано, что в бинарных средах основного характера сольватационные эффекты могут оказывать на скорость реакции комплексообразования большее влияние, чем электронные эффекты заместителей. Установлен кинетический компенсационный эффект комплексообразования.
8. Впервые термогравиметрическим методом исследованы октафенилтетраазпорфин, Mg - октафенилтетраазпорфин и «пиридиниевая соль» октафенилтетраазпорфина. Определена термическая устойчивость соединений. Впервые определен состав

«пиридиниевой соли» и доказано, что она является Н - комплексом октафенилтетраазпорфина с двумя молекулами пиридина. Доказано, что в пиридине ион Mg(II) в составе Mg - комплекса в качестве экстралигандов присоединяет две молекулы пиридина.

9. С целью установления влияния основности макроцикла тетраазпорфина на скорость образования Mg - комплексов изучены процессы кислотно - основных взаимодействий тетраазпорфиринов в средах на основе уксусной кислоты. Получены количественные характеристики (рК) равновесий между кислотно - основными формами тетраазпорфиринов, и высказаны соображения о месте локализации протонов или их анионных ассоциатов.
10. Установлен ряд октафенилтетраазпорфиринов по основности: $H_2TAPPh_8 > H_2TAP(C_6H_4Br)_8 \sim H_2TAP(C_6H_4CH_2Cl)_8 > H_2TAP > H_2TAP(C_6H_4SO_2NHC_{13}H_{37})_8 \gg H_2TAP(C_6H_4NO_2)_8$
Показано, что ряд по уменьшению основности является обратным рядом по уменьшению скорости комплексообразования.
11. С целью моделирования процесса синтеза природных Mg - порфиринов в составе ферментных систем впервые проведено исследование комплексообразования тетраазпорфина с ацетатом магния в водном пиридине в присутствии ПАВ. Установлено резкое ускорение реакции в присутствии ПАВ. Показано, что изменение основности среды в присутствии ПАВ не влияет на скорость комплексообразования. Природа ПАВ не влияет на скорость реакции, но изменяет ее механизм.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Хелевина О.Г., Чижова Н.В., Румянцева С.В., Березин Б.Д. Комплексообразование октафенилтетраазпорфиринов в смешанных растворителях. // VII Междунар. конф. по химии порфиринов и их аналогов. Тезисы докладов, С. - Петербург, 1995. - С. 101.
2. Румянцева С.В., Хелевина О.Г., Петров О.А. Особенности комплексообразования окта(п - нитрофенил)тетраазпорфина с ацетатом магния в бинарной среде бензол - пиридин. // I Междунар. научно - техн. конф. «Актуальные проблемы химии и химической технологии («Химия - 97»)». Тезисы докладов, Иваново, 1997. - С. 74.
3. Румянцева С.В., Хелевина О.Г. Координация ионами Mg(II) тетраазпорфина в среде пиридин - диэтиламин. // VII Междунар.

- конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Тезисы докладов, Иваново, 1993. - С. 313.
4. Румянцева С.В., Хелевина О.Г. Влияние строения лиганда тетраазопорфирина на реакцию комплексообразования с ацетатом магния в растворах пиридина. // II Междунар. научно - техн. конф. «Актуальные проблемы химии и химической технологии («Химия - 99»». Тезисы докладов, Иваново, 1999. - С. 113 - 119.
 5. Румянцева С.В., Хелевина О.Г., Чижова Н.В. Координация ионами магния (II) окта(п - бромфенил)тетраазопорфина в основных средах. // XIX Всеросс. Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Тезисы докладов, Иваново, 1999. С. 237.
 6. Хелевина О.Г., Румянцева С.В. Комплексообразование магния (II) с окта(п - нитрофенил)тетраазопорфином в среде бензол - пиридин. // Коорд. химия. - 1999. - Т. 25. - №4. - С. 261 - 264.
 7. Хелевина О.Г., Румянцева С.В. Комплексообразование магния (II) с тетраазопорфином в среде пиридин - диэтиламин. // Коорд. химия. - 1999. - Т. 25. - №5. - С. 330 - 333.
 8. Хелевина О.Г., Румянцева С.В. Влияние строения тетраазопорфирина на реакцию координации с ацетатом магния в растворах пиридина. // Коорд. химия. - 2000. - Т. 26. - №2. - С. 86 - 92.
 9. Хелевина О.Г., Румянцева С.В., Чижова Н.В. Комплексообразование магния (II) с октакис(4 - бромфенил)тетраазопорфином в основных средах. // Журн. общей химии. - 2000. - Т. 70. - №7. - С. 1214 - 1219.

Ответственный за выпуск *Румянцев* Румянцева С.В.

Лицензия № 020450 от 10.04.97. Подписано в печать 23.10.2000.
Формат бумаги 60×84¹/₁₆ Уч. изд. л. 1. Тираж 80 экз. Заказ №

11/10/2000

Ивановский государственный химико - технологический
университет.

Адрес университета: 153460, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7.