



003484708

На правах рукописи

МАЛЯСОВА
Алена Сергеевна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БЕНЗОАННЕЛИРОВАННЫХ
ПОРФИРАЗИНОВ**

02.00.03 – органическая химия

02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

20 ИЮН 2009

Иваново 2009

Работа выполнена на кафедре органической химии Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Хелевина Ольга Григорьевна

Научный консультант:

доктор химических наук, доцент

Стужин Павел Анатольевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук

Балакин Константин Валерьевич

доктор химических наук, профессор

Лефедова Ольга Валентиновна

Ведущая организация:

Учреждение Российской академии наук Институт химии Коми НЦ УрО РАН
(г. Сыктывкар)

Защита диссертации состоится 7 декабря 2009 г в _____ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.01 в Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 10.

Автореферат разослан

2009 г.

Ученый секретарь



Кувшинова Е.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Порфиразины используются в качестве катализаторов, жидкокристаллических и полупроводниковых материалов, красителей. В последнее время большое внимание уделяется исследованию нелинейных оптических свойств порфиразинов. Эти свойства определяются строением тетрапиррольного макроцикла. Имеющиеся литературные данные показывают, что усилению нелинейных оптических свойств способствуют понижение симметрии макроциклического π -хромофора и введение электроноакцепторных заместителей. В связи с этим разработка методов синтеза и изучение физико-химических свойств новых макроциклов несимметричного строения представляется актуальной научной проблемой.

Синтез и исследования физико-химических свойств порфиразинов необходимы также для развития ряда разделов органической, физической и координационной химии.

Цель работы: исследование влияния бензоаннелирования и аннелирования семичленного diazepинового цикла на спектральные, кислотно-основные свойства и реакционную способность порфиразинов-лигандов с солями металлов.

Для достижения указанной цели в работе решены следующие задачи:

- разработаны методы синтеза новых несимметричных порфиразинов, содержащих аннелированный семичленный diazepиновый гетероцикл: 2,4-дифенилтрибензо-1,4-diazepино-2,3-порфиразин и его комплексы с магнием (II) и цинком (II);
- изучено строение и спектральные свойства синтезированных соединений;
- изучено состояние бензоаннелированных трифторметилфенилпорфиразинов и порфиразинов с аннелированным diazepиновым гетероциклом в протондонорных средах, и выявлено влияние строения макроцикла на основные свойства соединений;
- изучена реакционная способность бензоаннелированных порфиразинов с ацетатами магния (II) и цинка (II) в пиридине.

При решении поставленных задач использовались методы электронной абсорбционной, ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и квантово-химических расчетов.

Научная новизна. Впервые синтезированы новые несимметричные порфиразины: 2,4-дифенилтрибензо-1,4-diazepино-2,3-порфиразин и его комплексы с магнием (II) и цинком (II). Полученные соединения охарактеризованы методами масс-спектрометрии, электронной абсорбционной, ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии. Методом ^1H ЯМР-спектроскопии показано, что из двух возможных, *1H*- и *6H*-, таутомерных форм аннелированного diazepинового цикла порфиразинов *6H*-форма преобладает в растворах в широком интервале температур.

Впервые изучены реакции кислотно-основного взаимодействия бензоаннелированных порфиразинов в протондонорных средах на основе уксусной и трифторуксусной кислот. Получены константы кислотности протонированных форм. Показано влияние последовательного бензоаннелирования и аннелирования diazepинового гетероцикла на основные свойства порфиразинов.

Установлено влияние бензоаннелирования и аннелирования diazepинового гетероцикла на реакционную способность порфиразинов с ацетатами магния (II) и

цинка (II) в пиридине. Определены кинетические параметры реакций, и предложен схемы механизма реакций комплексообразования.

Научная и практическая значимость. Разработаны методы синтеза и усложнено строение новых несимметричных порфиразинов: 2,4-дифенилтрибензо-1,4-дiazеино-2,3-порфиразина и его комплексов с магнием (II) и цинком (II), которые как пуш-пульные системы перспективны в нелинейной оптике.

Изучено состояние несимметричных бензоаннелированных порфиразинов в протонодонорных средах, что важно при подборе оптимальных условий их синтеза и практического использования.

Установление зависимости между строением и свойствами изученных соединений позволяет осуществлять направленный синтез порфиразинов с заданными свойствами.

Личный вклад автора. Состоит в непосредственном участии на всех этапах работы: в постановке цели и задач работы, планировании и проведении эксперимента, обсуждении полученных результатов.

Работа поддерживалась грантами Российского фонда фундаментальных исследований: № 06-03-96327 р_центр_а (2006-2008), № 06-03-81022 Бел_а (2006-2007), № 09-03-97504 р_центр_а (2009-2012), грантом Программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы» № 2.1.1.1180 (2006-2008) и Федеральной Целевой Программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России» № 2008-10-1.3-07-31-105 (2007-2012).

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на XXV и XXVI научных сессиях Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов (Иваново, 2004), Шестой и Седьмой школах-конференциях молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений (Санкт-Петербург, 2005, Одесса, 2007), XXII и XXIII Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Кишинев, 2005, Одесса, 2007), IV International Symposium "Design and Synthesis of Supramolecular Architectures" (Казань, 2006). Международной конференции "Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности" (С.-Петербург, 2006), IX Научной школе-конференции по органической химии (Москва, 2006), Всероссийской научной конференции "Природные макроциклические соединения и их синтетические аналоги" (Сыктывкар, 2007), Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (Москва, 2008), IV школе-семинаре молодых ученых (Иваново, 2009).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 статей и 9 тезисов докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 133 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов. Работа содержит 12 таблиц, 62 рисунка и 15 схем, список литературы, включающий 88 наименований работ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Литературный обзор

Литературный обзор состоит из четырех разделов. В первом разделе рассмотрены методы получения макрогетероциклических соединений и их металлокомплексов. Второй раздел содержит сведения об особенностях строения и спектральных свойствах порфиразинов. В третьем разделе содержатся литературные данные о состоянии порфиразинов и их металлокомплексов в протонодонорных и протоноакцепторных средах. В четвертом разделе рассмотрены особенности реакции комплексообразования порфиразинов с ацетатами металлов в пиридине.

2. Экспериментальная часть

В этой части работы описаны методы синтеза исходных соединений, методы получения бензоаннелированных трифторметилфенилпорфиразинов, а также синтез 2,4-дифенилтрибензо-1,4-дiazеино-2,3-порфиразина и его комплексов с Mg (II) и Zn (II).

Приведены результаты физико-химических методов анализа полученных соединений (данные элементного анализа, ИК-, ¹H ЯМР, электронной абсорбционной спектроскопии и масс-спектрометрии).

Приведены методы исследования основных свойств порфиразинов и реакции комплексообразования их с солями металлов.

3. Обсуждение результатов

3.1. Синтез и строение и 2,4-дифенилтрибензо-1,4-дiazеино-2,3-порфиразина и его комплексов с магнием (II) и цинком (II)

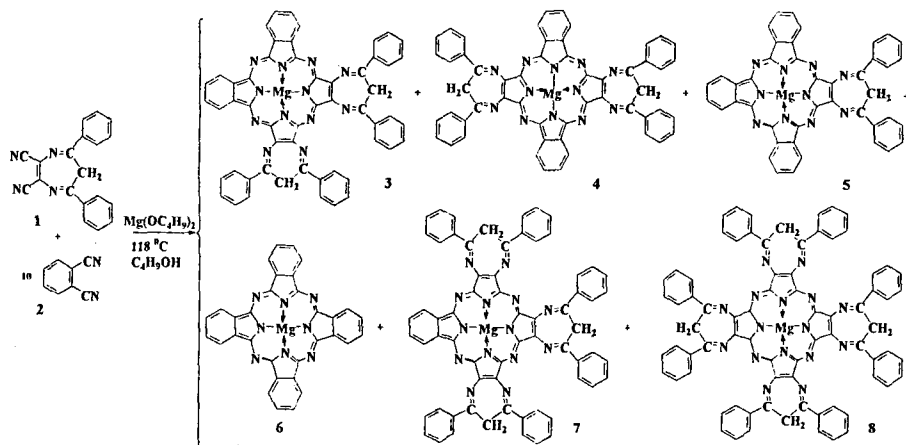
3.1.1. Синтез 2,4-дифенилтрибензо-1,4-дiazеино-2,3-порфиразинатомагния (II)

Mg(II)-комплекс 2,4-дифенилтрибензо-1,4-дiazеино-2,3-порфиразина получен нами впервые методом темплатной соконденсации 2,3-дициано-5,6-дифенил-1,4-дiazеина (1) с десятикратным избытком фталодинитрила (2) в пропиловом или бутиловом спирте в присутствии соответствующего алкоголята магния. В ходе синтеза получена смесь, состоящая из Mg(II)-фталоцианина и пяти возможных Mg(II)-дiazеинопорфиразинов: целевого продукта состава 3:1 (5) вместе с тремя другими низкосимметричными порфиразинами и симметричный тетрадiazеинопорфиразин. Данную смесь порфиразинов разделяли методом колоночной хроматографии на Al₂O₃; в качестве элюента использовали CH₂Cl₂, содержащий от 1 до 5% метанола.

Чистоту Mg(II)-комплекса (5) контролировали методами элементного анализа и масс-спектрометрии, которые показали, что данный комплекс содержит в своем составе воду [Bz₃DzPzMg(H₂O)]. Этот факт подтвержден термогравиметрическим анализом, который показал, что только одна молекула воды выделяется при 100°C.

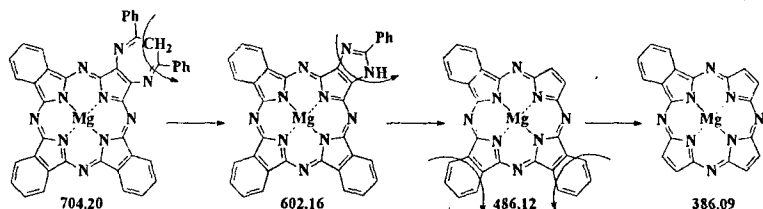
Данные ESI масс-спектра [Bz₃DzPzMg(H₂O)] показали, что наблюдается пик молекулярного иона безводного комплекса [Bz₃DzPzMg], m/z = 705 ([M+H]⁺, 100%), второй пик с m/z = 722 (45%) можно отнести к моноаквакомплексу [M+H₂O]⁺.

Схема 1.



Фрагментация при 43 эВ молекулярного иона $[Bz_3DzPzMg]$ с массой $m/z = 705$ показывает отрыв фенилацетиленов и сужение диазепинового кольца с образованием 2-трибензофенилимидазолпорфирина, $[Bz_3(ImPh)PzMg]$ ($m/z = 602$), далее следует полное удаление гетероциклического остатка с образованием трибензопорфирина $[Bz_3PzMg]$ ($m/z = 486$).

Схема 2.



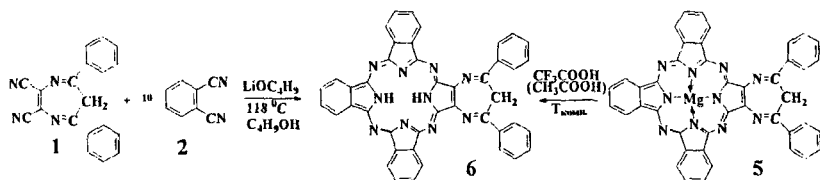
При высоких энергиях (50 и 60 эВ) наблюдается отрыв бензольных колец с образованием соединения с $m/z = 384$, что соответствует $Mg(II)$ -монобензопорфирина.

3.1.2. Синтез 2,4-дифенил-трибензо-1,4-дiazепино-2,3-порфирина

2,4-Дифенил-трибензо-1,4-дiazепино-2,3-порфирин (6) может быть получен двумя путями: деметаллированием $Mg(II)$ -комплекса diaзепинопорфирина (5), а также методом темплатной соконденсации динитрилов (1) и (2) в бутаноле в присутствии алкоголята лития. В ходе данного синтеза порфиринов с большим количеством diaзепиновых колец не обнаружено.

Масс-спектр полученного таким образом лиганда показал пик только молекулярного иона $[H_2Bz_3DzPz]$ с $m/z = 683$ ($[M+H]^+$) и сопутствующий ему незначительный пик с $m/z = 705$ ($[M+Na]^+$).

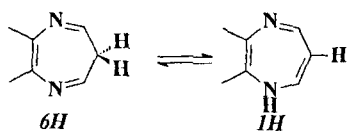
Схема 3.



Диазепиновое кольцо в диазепинопорфиринах может существовать в двух таутомерных формах (схема 4), в которых различная локализация одного атома водорода может создавать *6H*-форму (дииминная структура), имеющую CH_2 -группу. или, как альтернативу – *1H*-форму (снаниминная структура), имеющую NH и CH -группы.

Используя полуэмпирические AM1 и PM3 методы изучена стабильность *1H*- и *6H*-форм 1,4-дiazepинового кольца, на которую влияют аннелированные бензольные кольца или порфиразиновый макроцикл. Показано, что для незамещенного 1,4-дiazепина *6H*-таутомер более стабилен, чем *1H*-таутомер на 3-15 кДж/моль, а для 2,3-бензо-1,4-дiazепина на 11-12 кДж/моль.

Схема 4.



Однако, для моделей порфиразинов (5) и (6) без фенильных колец значение ΔH_f ниже для *1H*-таутомера на 11-19 кДж/моль. Геометрическая оптимизация методом PM3 структур *6H*- и *1H*-таутомеров комплекса (5) (модели без фенильных колец) показана на рис. 1.

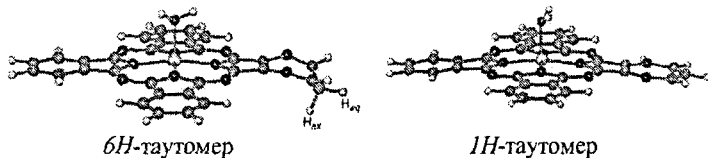


Рис. 1. Геометрическая оптимизация методом PM3 *6H*- (слева) и *1H*-таутомеров (справа) комплекса Mg (II) (5) (модель без фенильных колец)

В случае комплекса Mg(II) возможны две разные конформации с CH_2 группой, расположенной сверху или снизу от плоскости макроцикла (рис. 1). В более стабильном *1H*-таутомере пирролдиазепиновый фрагмент и внутренняя полость порфирина копланарны.

Каждая из *1H*- и *6H*-форм лиганда может существовать в виде 21,23- или 22,24-таутомера (рис. 2).

В обоих случаях свободное основание 21,23-таутомера, имеющего *1H*- или *6H*-дiazепиновое кольцо, аннелированное пиррольным фрагментом, является немного стабильнее чем 22,24-таутомер, в котором diaзепиновый цикл находится у пирроллинового кольца.

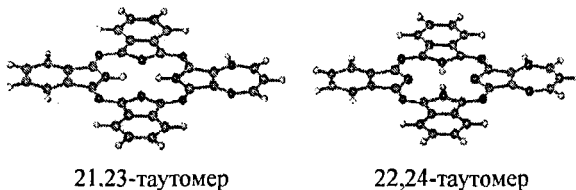


Рис. 2. Геометрическая оптимизация методом АМ1 структур 21,23- и 22,24-таутомеров лиганда (6), содержащих 1*H*-1,4-дiazепиновое кольцо (модель без фенильных колец).

3.1.3. Спектральные характеристики 2,4-дифенил-трибензо-1,4-дiazепино-2,3-порфиразина и его комплекса с Mg (II) и Zn (II)

¹H ЯМР-спектры Mg(II) комплекса (5) и лиганда (6) изучены в координирующих дейтерированных растворителях: диметилсульфоксиде, тетрагидрофуране и пиридине.

Протоны в α -положении аннелированных бензольных колец (α -Bz), испытывающие сильный экранирующий эффект макроциклического кольцевого тока, наблюдаются в слабом поле в области 9.0-9.6 м.д., тогда как β -протоны дают мультиплеты в районе 8.0-8.3 м.д.. Фенильные кольца, связанные с diaзепиновым фрагментом, показывают мультиплеты в области 8.5-8.7 м.д. (o-Ph) и 7.5-7.7 м.д. (мета- и пара-Ph).

Для макроциклов (5) и (6) при комнатной температуре не наблюдаются сигналы, характерные для протонов diaзепинового кольца (CH₂-протонов в 6*H*- и CH- и NH-протонов в 1*H*-таутомерных формах), или для внутренних пиррольных NH протонов для лиганда (6). Данный факт объясняется возможным таутомерным или конформационным превращением diaзепинового кольца (два N/NH таутомера возможны для енаминной 1*H*-формы и два N_{ax}/N_{eq} конформера для дииминной 6*H*-формы) и NH таутомерией центральных атомов водорода (в случае свободного лиганда). Для обнаружения сигналов протонов diaзепиновых и пиррольных колец порфиразинов (5) и (6) были проведены ¹H ЯМР-исследования при повышении и понижении температуры.

В спектре лиганда (6) в [D₈]ТГФ при увеличении температуры до 330 К появляются два новых широких сигнала. Сигнал в сильном поле при 1,34 м.д. является типичным для двух центральных пиррольных NH-групп, сильно экранированных л-кольцевым током макроцикла. Сигнал при 4,61 м.д., соответствующий также двум протонам, может быть отнесен к CH₂ протонам в 6*H*-таутомере в условиях быстрой инверсии diaзепинового кольца. Для Mg(II)- комплекса (5) необходимо повышение температуры до 360 К в [D₆]ДМСО, чтобы наблюдался сигнал при 4,42 м.д.

Низкотемпературные измерения, которые были выполнены для Mg(II) комплекса (5) в [D₈]ТГФ показали, что когда температура понижается до 250 К, появляются два новых широких сигнала ~6.3 и 2.6 м.д., принадлежащие межплоскостным экваториальному и аксиальному протонам. Ниже 210 К они расщепляются на два дублета при 6.45 и 2.55 м.д. с расщеплением ~12 Гц, которое характерно для геминального ²J спин-спинового взаимодействия. Присутствие таких дублетов, принадлежащих межплоскостным геминальным протонам CH₂ групп, является более характерной картиной для 6*H*-формы 1,4-diazепинового кольца.

Таким образом, данные ^1H ЯМР спектроскопии показывают, что *6H*-форма аннелированного 1,4-дiazепинового кольца порфиразинов (5) и (6) преобладает в растворах в широком интервале температур. Полученные результаты расходятся с данными полуэмпирических расчетов, предсказывающими высокую стабильность *1H*-формы порфиразина без фенильных колец в газовой фазе. Вероятно, эффект растворителя и/или электронные эффекты, а также стерические затруднения, возникающие при введении фенильных фрагментов в макроциклы (5) и (6), могут изменять относительную стабильность (~10-20 кДж/моль) *1H*- и *6H*- таутомерных форм.

В электронных спектрах поглощения растворов порфиразинов (5) и (6) (рис. 3, 4) в нейтральной среде наблюдается широкая полоса *Soret* в области 340-360 нм. Низкоэнергетические полосы поглощения $\pi\text{-}\pi^*$ переходов в порфиразиновом макроцикле наблюдаются в области 550-700 нм и зависят от растворителя.

В отличие от спектра Mg – комплекса, в спектре безметалльного порфиразина (6) в чистом CH_2Cl_2 (рис. 4) или хлороформе не обнаружено молекулярной ассоциации. На рис. 4 показаны три интенсивных пика Q-полосы в области 620-630 нм, 670-680 и 705-715 нм. Можно предположить, что две полосы поглощения 620-630 нм и 705-715 нм для свободного лиганда $[\text{H}_2\text{Bz}_3\text{DzPz}]$, могут быть идентифицированы как ожидаемые компоненты Q-полосы. Промежуточная полоса поглощения 670-680 нм относится к колебательному спутнику.

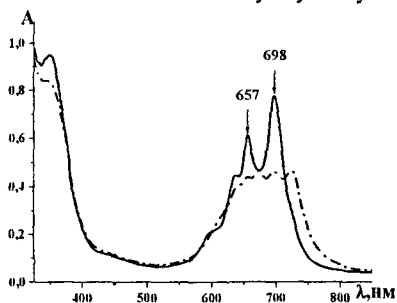


Рис. 3. ЭСП Mg (II) комплекса (5): в ДХМ до (---) и после добавления MeOH (-).

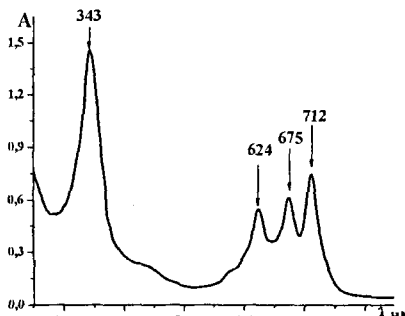


Рис. 4. ЭСП лиганда (6): в ДХМ.

3.2. Состояние порфиразинов в протонодонорных и протоноакцепторных средах

3.2.1. Состояние 2,4-дифенил-трибензо-1,4-дiazепино-2,3- порфиразина и его комплексов с Mg (II) и Zn (II) в протонодонорных средах

Порфиразины - слабые многоцентровые основания. В молекулах соединений (5) и (6) в кислотно-основное взаимодействие могут вступать внешние (*мезо*) атомы азота, атомы азота diaзепинового фрагмента, а для (6) и внутрициклические атомы азота.

Нами изучено состояние лиганда (6) в среде $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CF}_3\text{COOH}$. При подкислении раствора лиганда в дихлорметане небольшим количеством трифторуксусной кислоты (CF_3COOH) происходит его протонирование. Как показано на рис. 5, три

составляющие Q-полосы (624, 674 и 712 нм) постепенно уменьшаются, при этом наблюдается появление новой полосы при 587 нм и более широкой и размытой полосы поглощения в области 610-820 нм.

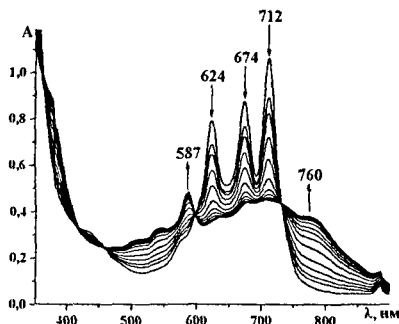
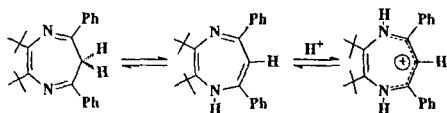


Рис. 5. Изменения ЭСП лиганда **5a** в ДХМ при добавлении CF_3COOH ($C_{\text{CF}_3\text{COOH}}=0-0,04 \text{ M}$).

Схема 5.



мезо-атомов азота порфиразинового макроцикла и образовании ион-ионного ассоциата $[\text{Bz}_3\{\text{Dz}\}\text{Pz}\text{Mg}]\text{H}^+ \dots \cdot \text{OOCF}_3$.

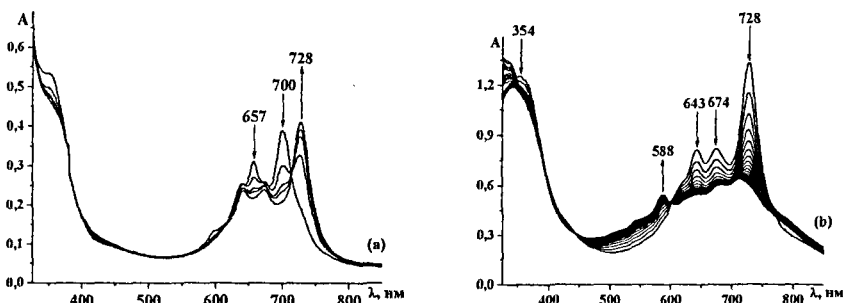


Рис. 6. Изменение ЭСП комплекса **5** в CH_2Cl_2 при добавлении к нему CF_3COOH . (a) $C_{\text{CF}_3\text{COOH}}=0-0,013 \text{ M}$; (b) $C_{\text{CF}_3\text{COOH}}=0,03 \text{ M}$, (изменения ЭСП в течение 60 минут).

При стоянии кислый раствор деметаллируется с образованием свободного лиганда, протонированного по диазепиновому кольцу $[\text{H}_2\text{Bz}_3\{\text{DzH}^+\}\text{Pz}]$ (рис. 6б).

При нейтрализации раствора пиридином происходит восстановление исходного ЭСП. Вероятно, наблюдаемая в CF_3COOH для лиганда (**6**) широкая составляющая Q-полосы отвечает π -хромофору квази-ароматического 1,4-дiazепинового катиона, и полученные спектральные изменения свидетельствуют о протонировании diaзепинового атома азота $[\text{H}_2\text{Bz}_3\{\text{DzH}^+\}\text{Pz}]$ (схема 5). Максимум Q-полосы в ЭСП комплекса (**5**) в уксусной кислоте (673 и 719 нм) сдвинут bathохромно на 400-500 cm^{-1} , по сравнению со спектром в нейтральных и координирующих растворителях (650-660 нм и 690-700 нм). При быстром добавлении небольшого количества CF_3COOH к раствору $\text{Mg}(\text{II})$ комплекса в CH_2Cl_2 происходит исчезновение Q-полос при 657 и 698 нм и появление новой bathохромно сдвинутой Q-полосы с длиной волны 728 нм (рис. 6а), что свидетельствует о протонировании

Таким образом для Mg(II) комплекса, по сравнению со свободным лигандом, основность мезо-атомов азота порфиразинового макроцикла выше, чем диазепинового кольца благодаря значительному ионному характеру комплекса.

На рис. 7 и 8 представлены изменения ЭСП 5,7-дифенил-1,4-дiazепинотрибензопорфиразина (6) и его комплекса с Zn (II) в среде ДМСО-трифторуксусная кислота.

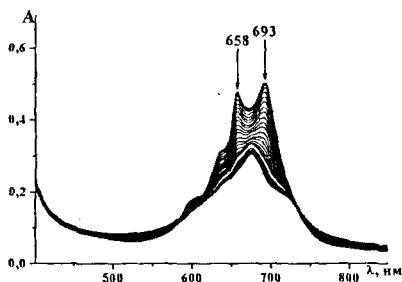


Рис. 7. Изменение ЭСП $DzBz_3PzZn$ в среде ДМСО- CF_3COOH при $C_{CF_3COOH} = 0,01-1,35$ М.

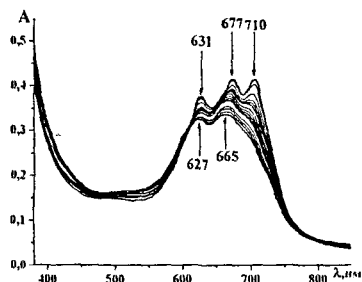


Рис. 8. Изменение ЭСП (6) в среде ДМСО- CF_3COOH при $C_{CF_3COOH} = 0-4,91$ М.

Характер спектральных изменений, а именно отсутствие bathochromного смещения Q-полосы позволяет сделать предположение, что в обоих случаях на данной стадии кислотно-основного взаимодействия наблюдается протонирование атомов азота диазепинового фрагмента.

Полуэмпирическим методом РМЗ были рассчитаны теплоты образования монопротонированных форм моделей порфиразинов (5) и (6) без фенильных колец и значения сродства к протону (РА) соответствующих атомов азота в газовой фазе. Для Mg - комплекса мезо-протонированная форма на 64 кДж/моль оказалась более стабильной, чем форма, протонированная по диазепиновому кольцу. Для свободного лиганда протонирование диазепинового кольца на 7-21 кДж/моль энергетически выгоднее, чем мезо-протонирование. Стабильность протонированных порфиразинов, содержащих диазепиновое кольцо в *1H* - форме выше, чем протонированных *6H*-таутомеров. Рассчитанные значения РА для мезо- и диазепиновых атомов азота в Mg - комплексе выше, чем для соответствующих атомов в лиганде, и основность мезо-атомов азота на 75 кДж/моль выше, чем основность диазепиновых атомов азота в лиганде. Таким образом, полученные теоретические данные для молекул в газовой фазе хорошо согласуются с результатами эксперимента.

Кислотная форма порфиразина	pK	Среда
$H_2DzH^+Bz_3Pz$	2.45 ± 0.02 0.26 ± 0.02	$CH_2Cl_2-CF_3COOH$ ДМСО- CF_3COOH
DzH^+Bz_3PzZn	0.31 ± 0.02	ДМСО- CF_3COOH

Таблица 1. Константы кислотности (pK^{298}) протонированных форм порфиразинов.

3.2.2. Состояние 2,4-дифенил-трибензо-1,4-дiazепино-2,3-порфиразина в протонакцепторных средах

Установлено, что 1,4-дiazепиновые кольца проявляют более слабые электроакцепторные свойства и оказывают незначительное влияние на кислотность порфиразинового макроцикла.

3.2.3. Состояние трифторметилфенилбензопорфиразинов в протодонорных средах.

Совместно с профессором М.К. Исляйкиным методом DFT с полной оптимизацией геометрических параметров выполнены квантово-химические расчеты и проведен анализ протонированных форм бензоанелированных порфиразинов. Установлено, что протонирование вызывает заметную деформацию молекул и идет преимущественно по наименее экранированному мезо-атому азота. Расположение внутрициклических атомов водорода практически не влияет на характер протонирования.

Для всех порфиразинов в протодонорной среде $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CF}_3\text{COOH}$ наблюдается bathochromное смещение Qx – компоненты (рис. 9). На основании литературных данных, как расчетных, так и экспериментальных, такой характер спектральных изменений может быть объяснен участием в кислотно-основном взаимодействии мезо-атома азота.

Последовательное бензоанелирование увеличивает основность мезо-атомов азота в среде $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CF}_3\text{COOH}$ вследствие электронодонорного характера бензольных колец (табл. 2).

Данные спектрофотометрического титрования показывают, что значения тангенсов угла наклона зависимостей $\lg(C_i/C_{i-1})$ от $\lg C_{\text{CF}_3\text{COOH}}$ для всех изученных порфиразинов оказались больше 1.

Такие значения обусловлены явлением гомосопрежения, когда трифторацетат – анион стабилизируется за счет образования ассоциатов с одной или несколькими молекулами кислоты, а также особенностями сольватации каждого порфиразина.

Изменение строения порфиразина приводит к изменению не только основности макроцикла, но и строения и порядка образования кислотных форм в зависимости от характера протодонорной среды.

В 100%-ной уксусной кислоте порфиразины образуют симметричные кислотные ассоциаты. Образование таких ассоциатов не изменяет общего характера электронных спектров поглощения их растворов. Спектральные изменения для порфиразина H_2AAAA наблюдаются в системе $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$. Происходит уменьшение интенсивности Q-компонент, расщепление Q – полосы исчезает, и возникает

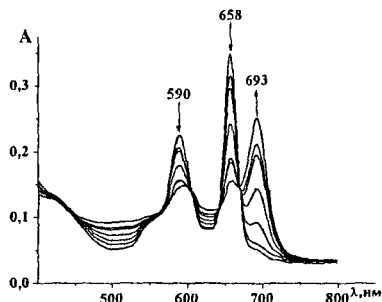


Рис. 9. Изменение ЭСП H_2AAAA в растворе $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CF}_3\text{COOH}$ ($C_{\text{CF}_3\text{COOH}} = 0.05\text{-}3.90 \text{ M}$).

одиночная уширенная батохромно смещенная полоса (рис. 10). Данные спектрофотометрического титрования показывают, что количество донорных центров, участвующих в реакции, равно 2. В этом случае можно предположить образование дикатиона по внутрициклическим атомам азота. Поскольку среда $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$ имеет более высокую кислотность и ионизирующую способность по сравнению со средой $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CF}_3\text{COOH}$, можно предположить, что в среде $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$ равновесие $\text{H}_2\text{PzH}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{Pz}^{2+}$ практически нацело смещено в сторону дикатиона по внутрициклическим атомам азота, и монокацион по мезо-атому азота спектрально не проявляется.

Аналогичная картина спектральных изменений наблюдается и для порфирина H_2AAAB . Количество донорных центров, участвующих в реакции, равно 2. Для порфирина H_2AAAB можно также предположить протонирование внутрициклических атомов азота. Сравнение величин констант кислотности протонированных форм показало, что аннелирование одного бензольного ядра не оказывает влияния на основность макроцикла в среде $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$.

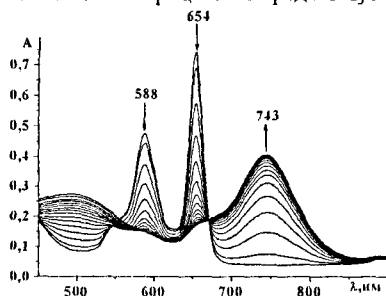


Рис. 10. Изменение ЭСП порфирина H_2AAAA в процессе кислотно-основного взаимодействия в среде $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$ ($\text{H}_0 = -1,5 \div -3,39$)

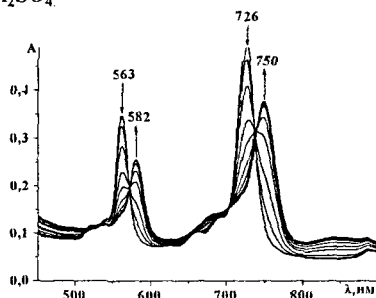
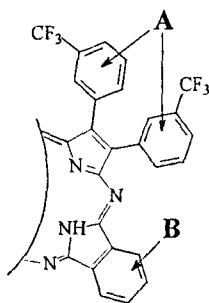


Рис. 11. Изменение ЭСП порфирина H_2ABAB в процессе кислотно-основного взаимодействия в среде $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$ ($\text{H}_0 = -1,64 \div -3,51$).

H_2Pz	Кислотные формы для среды $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$		Кислотные формы для среды $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CF}_3\text{COOH}$
	H_4Pz^{2+} $\text{pK}_2(\text{внутр.})$	$\text{H}_2\text{PzH}^{2+}$ $\text{pK}(2 \text{ мезо-})$	H_2PzH^+ $\text{pK}(\text{мезо-})$
H_2AAAA	$-2,21 \pm 0,01$	—	$0,25 \pm 0,01$
H_2AAAB	$-2,17 \pm 0,07$	—	$0,46 \pm 0,03$
H_2ABAB	—	$-2,23 \pm 0,02$	$0,73 \pm 0,01$
H_2AABB	—	$-3,25 \pm 0,03$	$0,81 \pm 0,01$
H_2ABBB	—	—	$0,91 \pm 0,01$

Схема 6.



Другая картина наблюдается для дибензопорфиразинов. Электронные спектры поглощения их протонированных форм в видимой области сохраняются двухполосными, но батохромно смещены (рис. 11). Данные спектрофотометрического титрования, полученные для обоих порфиразинов, свидетельствуют о протонировании двух *мезо*-атомов азота. Основность *мезо*-атомов азота транс-дибензопорфиразина оказалась выше, чем *цис*-дибензопорфиразина.

Таким образом, введение двух бензольных колец в макроцикл порфиразина приводит к изменению характера кислотно-основного взаимодействия в среде $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$. Протонирование внутрциклических атомов азота не происходит, что согласуется с ранее полученными данными для фталоцианина.

3.3. Исследование реакционной способности порфиразинов с ацетатами металлов в пиридине

3.3.1. Исследование реакционной способности 2,4-дифенил-трибензо-1,4-дiazетино-2,3-порфиразина с ацетатом цинка в пиридине

Порфиразины – лиганды вступают в реакцию комплексообразования с $\text{M}(\text{OAc})_2$ в пиридине в соответствии с уравнением:



На рис. 12 показано изменение ЭСП порфиразина (6) при комплексообразовании с ацетатом цинка. Комплексообразование проводили в присутствии большого избытка соли, т.е. в условиях реакции псевдопервого порядка. Кинетическое уравнение реакции имеет вид: $-\text{d}C_{\text{H}_2\text{Pz}} / \text{d}t = k_{\text{зф}} \times C_{\text{H}_2\text{Pz}}$ (2)

$$k_{\text{зф}} = k_v C_{\text{Zn}(\text{OAc})_2}^n \quad (3),$$

где k_v – истинная константа скорости реакции, n – порядок реакции по концентрации ацетата цинка.

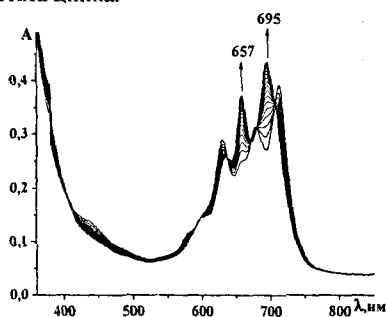


Рис. 12. Изменение ЭСП порфиразина $\text{H}_2\text{DzBz}_3\text{Pz}$ в процессе комплексообразования с $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ в пиридине.

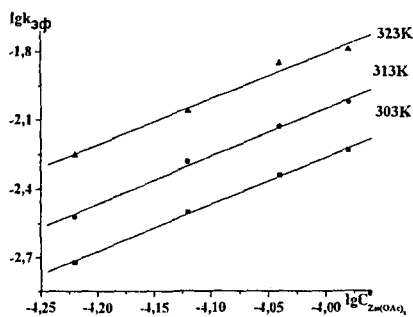
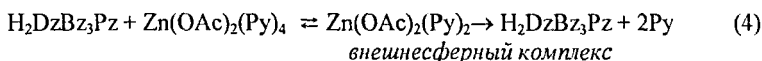


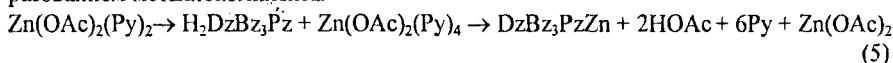
Рис. 13. Зависимость $\text{lg}k_{\text{зф}}$ от $\text{lg}C_{\text{Zn}(\text{OAc})_2}^0$ для реакции образования DzBz_3PzZn в пиридине

Экспериментальные данные показали, что эффективные константы скорости зависят от концентрации соли. Для определения порядка реакции по соли (n) были

построены зависимости $\lg k_{\text{эф}}$ от $\lg C_{\text{Zn(OAc)}_2}$ (рис.13). Порядок реакции по концентрации соли, рассчитанный как тангенс угла наклона вышеуказанных зависимостей, оказался равным 2. Столь необычный факт обнаружен для реакции комплексообразования порфиразинов впервые. Второй порядок по концентрации соли может быть следствием первичной координации иона Zn^{2+} на атомах азота диазепинового фрагмента с образованием внешнесферного комплекса. Поскольку реакция проходит в условиях избытка соли, можно полагать, что лиганд полностью превращается во внешнесферный комплекс, т.е. равновесие (4) сдвинуто вправо.



Затем внешнесферный комплекс реагирует со второй молекулой ацетата цинка с образованием металлокомплекса.



Образование промежуточного внешнесферного комплекса в процессе комплексообразования $\text{H}_2\text{DzBz}_3\text{Pz}$ с ацетатом цинка(II), вероятно, возможно вследствие того, что n -электронные пары атомов азота иминных $\text{N}=\text{C}$ групп 6H-1.4-диазепинового фрагмента выходят из плоскости макроцикла.

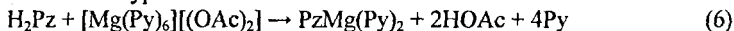
Таблица 3. Кинетические параметры образования DzBz_3PzZn в пиридине ($C^0_{\text{H}_2\text{DzBz}_3\text{Pz}} = 1,53 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

$C^0_{\text{Zn(OAc)}_2} \times 10^4$ моль/л	$k_{\text{эф}}^{298} \times 10^4, \text{с}^{-1}$	$k_v \times 10^4,$ $\text{с}^{-1} \text{моль}^{-2} \text{л}^2$	E, кДж/моль	$\Delta S, ^\circ$ Дж/(моль К)
0,6	8,3	23	49±5	-150±13
0,75	13,52	24	43±6	-163±10
0,9	17	21	46±3	-152±10
1,05	25	23	43±6	-162±11

Реакции образования комплексов Zn(II) характеризуются низкими значениями энергии и энтропии активации, что может свидетельствовать о сильной сольватации переходного состояния.

3.3.2. Исследование реакционной способности трифторметилфенилбензопорфиразинов с ацетатом магния в пиридине

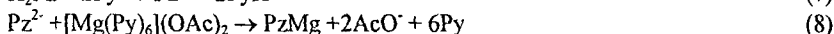
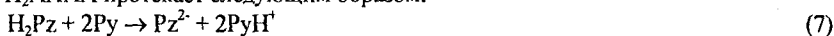
Исследованные порфиразины вступают в реакцию комплексообразования с Mg(OAc)_2 в соответствии с уравнением:



Реакцию проводили при большом избытке соли, т.е. в условиях реакции псевдопервого порядка. Порядок реакции по соли оказался близким к нулю, то есть эффективные константы скорости практически не зависят от концентрации соли, и лимитирующая стадия комплексообразования является мономолекулярной.

Порфиразин H_2AAAA содержит сильные электроакцепторные трифторметильные группы, что благоприятствует делокализации отрицательного заряда в депротонированных формах лиганда и ведет к стабилизации дианиона, образующегося на стадии переходного состояния в реакции комплексообразования.

Таким образом, можно предположить, что комплексообразование порфиразина H_2AAAA протекает следующим образом:



Лимитирующей стадией является стадия (7), когда в условиях избытка пиридина образуется дианион порфиразина.

Для порфиразинов H_2AAAB , H_2AABB и H_2ABAB , имеющих в макроцикле электронодонорные бензольные кольца, можно предположить взаимодействие их с ацетатом магния через стадию образования аминного комплекса (9) с последующей миграцией катиона магния в реакционный центр (10):

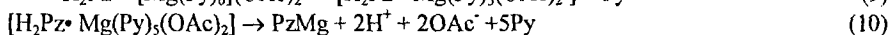
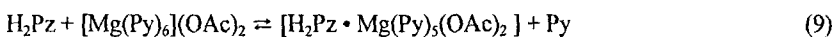


Таблица 4. Кинетические параметры образования порфиразинов в пиридине.

$C_{Mg(OAc)_2}^0 \times 10^3$ моль/л	0,53	1,33	2,63	5,35
$AAAAMg (C_{H_2AAAA}^0 = 0,2 \times 10^{-5} \text{ моль/л})$				
$k_{\text{эф}} \times 10^4, \text{ с}^{-1}$	0.68	0.82	0.84	0.84
$E, \text{ кДж/моль}$	54 ± 3	53 ± 1	54 ± 2	54 ± 3
$\Delta S, ^\circ \text{ Дж/(моль К)}$	-152 ± 12	-153 ± 6	-150 ± 9	-150 ± 13
$AAABMg (C_{H_2AAAB}^0 = 0,7 \times 10^{-5} \text{ моль/л})$				
$k_{\text{эф}} \times 10^4, \text{ с}^{-1}$	0.55	0.76	0.71	0.72
$E, \text{ кДж/моль}$	28 ± 4	25 ± 4	31 ± 5	28 ± 7
$\Delta S, ^\circ \text{ Дж/(моль К)}$	-241 ± 12	-248 ± 14	-228 ± 19	-229 ± 25
$ABABMg (C_{H_2ABAB}^0 = 0,3 \times 10^{-5} \text{ моль/л})$				
$k_{\text{эф}} \times 10^4, \text{ с}^{-1}$	0.05	0.06	0.07	0.08
$E, \text{ кДж/моль}$	61 ± 4	63 ± 3	60 ± 4	61 ± 3
$\Delta S, ^\circ \text{ Дж/(моль К)}$	-150 ± 13	-143 ± 14	-150 ± 15	-140 ± 12
$AABVMg (C_{H_2AABB}^0 = 0,3 \times 10^{-5} \text{ моль/л})$				
$k_{\text{эф}} \times 10^4, \text{ с}^{-1}$	0.18	0.17	0.26	0.26
$E, \text{ кДж/моль}$	44 ± 1	48 ± 2	41 ± 3	43 ± 2
$\Delta S, ^\circ \text{ Дж/(моль К)}$	-150 ± 5	-143 ± 9	-150 ± 11	-140 ± 9

Сравнение эффективных констант скоростей реакций образования комплексов магния показало, что в ряду изученных соединений последовательное аннелирование макроциклом бензольных колец уменьшает скорость комплексообразования вследствие их электронодонорного характера и, соответственно, увеличения ковалентности N-H связей. Реакции характеризуются низкими значениями энтропии

активации, что свидетельствует о сильной сольватации переходного состояния. Процесс сольватации усиливается в случае образования $AAABMg$, для которого возможно большее нарушение планарности реакционного центра.

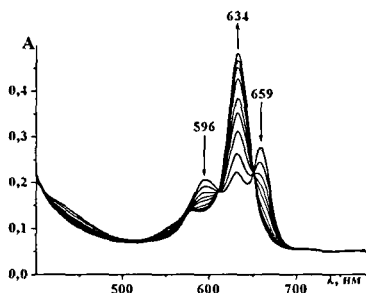


Рис. 14. Изменение ЭСП порфирина H_2AAAA в процессе комплексообразования с $Mg(OAc)_2$ в пиридине

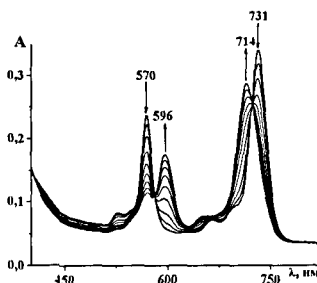


Рис. 15. Изменение ЭСП порфирина H_2ABAB в процессе комплексообразования с $Mg(OAc)_2$ в пиридине

Выводы:

1. В работе синтезированы новые несимметричные 2,4-дифенилтрибензо-1,4-диазепино-2,3-порфиразин и его комплексы с магнием (II) и цинком (II). Соединения охарактеризованы методами масс-спектрометрии, электронной абсорбционной, ИК- и 1H ЯМР – спектроскопии.
2. Установлено, что из двух, *1H*- и *6H*-, таутомерных форм аннелированного 1,4-дiazепинового кольца порфиразинов *6H*-таутомерная форма преобладает в растворах в широком интервале температур.
3. Показано, что в системах дихлорметан-трифторуксусная кислота и диметилсульфоксид– трифторуксусная кислота 2,4-дифенил-трибензо-1,4-дiazепино-2,3-порфиразин протонируется по diaзепиновому атому азота. Определены концентрационные константы кислотности протонированных форм.
4. Показано, что комплекс магния (II) 2,4-дифенил-трибензо-1,4-дiazепино-2,3-порфиразина существует в мезо-монопротонированной форме в растворах уксусной и трифторуксусной кислот в дихлорметане. Комплекс цинка (II) в среде диметилсульфоксид– трифторуксусная кислота протонируется по diaзепиновому атому азота. Определена концентрационная константа кислотности протонированной формы комплекса цинка (II).
5. На основании исследования состояния бензоаннелированных трифторметил-фенилпорфиразинов в протонодонорных средах на основе уксусной и трифторуксусной кислот показано, что изменение строения порфиразина приводит не только к изменению основности макроцикла, но и к изменению строения и порядка образования кислотных форм в зависимости от характера протонодонорной среды. Определены константы устойчивости протонированных форм. Показано, что последовательное введение бензольных колец в молекулу порфиразина усиливает основность макроцикла.
6. На основании изучения реакции взаимодействия ацетата цинка (II) с 2,4-дифенилтрибензо-1,4-дiazепино-2,3-порфиразином предлагается последовательность

стадий комплексообразования через образование внешнесферного комплекса по диазепиновым атомам азота. Определены кинетические параметры реакции комплексообразования.

7. Определены кинетические параметры реакций образования комплексов магния (II) бензоаннелированных трифторметилфенилпорфиразинов в пиридине. Установлено, что последовательное введение бензольных колец в молекулу порфиразина уменьшает скорость комплексообразования.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. О.Г. Хелевина, А.С. Бубнова, О.Н. Макарова, С.А. Лукина, С.И. Вагин, П.А. Стужин. Кислотно-основные взаимодействия бензоаннелированных порфиразинов в среде дихлорметан-трифторуксунная кислота. / Координационная химия. 2006. Т. 32. № 6. С. 468-475.
2. О.Г. Хелевина, А.С. Бубнова, О.Н. Макарова. Кислотно-основные взаимодействия бензоаннелированных порфиразинов в протондонорных средах. / Журнал общей химии. 2006. Т. 76. Вып. 9. С. 1569-1574.
3. О.Г. Хелевина, А.С. Бубнова, Ю.В. Романенко. Комплексообразование бензоаннелированных порфиразинов с ацетатом магния (II) в пиридине. / Координационная химия. 2006. Т. 33. № 9. С. 646-652.
4. Donzello M.P., Ercolani K., Mannina L., Viola E., Bubnova A.S., Khelevina O.G., Stuzhin P.A. Synthesis and Spectral Properties of Low-Symmetry Tribenzoporphyrazines with Annulated 6H-1,4-Diazepine Ring. / Australian Journal of Chemistry. 2008. V. 61. P. 262-272.
5. Кнюкшто В.Н., Кузьмицкий В.А., Борисевич Е.А., Волкович Д.И., Эрколани К., Бубнова А.С., Стужин П.А., Соловьев К.Н. Электронная структура и флуоресценция молекул Mg (II) – комплекса 1,4-дiazепинотрибензопорфиразина. / Журнал прикладной спектроскопии. 2008. Т. 76. № 3. С. 365-375.
6. Malyasova A.S., Stuzhin P.A., Khelevina O.G. Formation and Base Properties of Zn(II) Complexes of Diazepinoporphyrazine. / Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. 2008. №12. P.577.
7. Филатов М.С., Малясова А.С., Хелевина О.Г., Исляйкин М.К. Исследование бензоаннелированных порфиразинов, их таутомерных и протонированных форм методом DFT. / Сборник материалов. IV школа-семинар. Квантово-химические расчеты. 20-22 мая 2009. Иваново. С. 190-193.
8. О.Н. Макарова, А.С.Бубнова, О.Г.Хелевина. Кислотно-основные взаимодействия бензоаннелированных трифторметилфенилпорфиразинов в среде дихлорметан-трифторуксунная кислота. / Тезисы докладов. XXVI Научная сессия Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов. 24 ноября 2004. Иваново. С. 21.
9. А.С. Бубнова, О.Н.Макарова, О.Г.Хелевина. Кислотно-основные взаимодействия бензоаннелированных трифторметилфенилпорфиразинов в протондонорных средах. Сообщение I. / Тезисы докладов. Шестая школа молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. 17-21 января 2005. Санкт-Петербург. С. 50.

10. А.С. Бубнова, О.Н.Макарова, О.Г.Хелевина. Кислотно-основные взаимодействия бензоаннелированных порфиразинов в протонодонорных средах. Сообщение II. / Тезисы докладов. XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 20-24 июня 2005. Кишинев. С. 307.
11. A.C. Bubnova, O.N. Makarova, O.G. Khelevina. Synthesis and Physico-Chemical Properties of Porphyrazines with annulated benzene rings. / Тезисы докладов. IV Inter. Symposium " Design and Synthesis of Supramolecular Architectures". май 2006. Казань. С. 64.
12. Бубнова А.С., Хелевина О.Г., Стужин П.А. Синтез и физико-химические свойства порфиразинов с аннелированными бензольными и diazepиновыми кольцами. / Тезисы докладов. Международная конференция " Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности". 26-29 июня 2006. С. Петербург. С. 336.
13. Бубнова А.С., Хелевина О.Г., Стужин П.А., К.Эрколани. Синтез и свойства новых несимметричных diazepинопорфиразинов. / Тезисы докладов. IX Молодежная научная школа-конференция по органической химии. 11-15 декабря 2006. Москва. С. 90.
14. Бубнова А.С. Кислотно-основные взаимодействия 2,5-дифенил-1,4-diazepино-трибензопорфиразинатоцинка (II). / Тезисы докладов. Всероссийская научная конференция "Природные макроциклические соединения и их синтетические аналоги". 2-5 апреля 2007. Сыктывкар. С. 25.
15. Бубнова А.С., Иксанова Т.М., Хелевина О.Г. Пути синтеза 2,5-дифенил-1,4-diazepинотрибензопорфиразинатоцинка (II). / Тезисы докладов. XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. 4-7 сентябрь 2007. Одесса. С. 264.
16. Бубнова А.С. Хелевина О.Г. Синтез и физико-химические свойства 2,5-дифенил-1,4-diazepинотрибензопорфиразина. / Тезисы докладов. Седьмая школа молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. 7-10 сентября 2007. Одесса. С. 76-77.

Подписано в печать 27.10.2009. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 1,03 Тираж 80 экз. Заказ 1922

ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7