

УДК 547.979.733

**ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛОПОРФИРИН—КИСЛОТА В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ****Т.Н. Ломова¹, М.Е. Ключева², Е.Г. Можжухина¹, Е.Ю. Тюляева¹, Н.Г. Бичан¹,
С.В. Зайцева¹, С.А. Зданович¹**¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново
E-mail: tnl@isc-ras.ru²Ивановская государственная медицинская академия

Статья поступила 10 июля 2013 г.

Обнаружена и изучена новая форма металлопорфиринов $MP \dots H_{solv}^+$ в среде сильных кислот, установлены условия ее образования и качественная реакция для ее определения. Показано, что такую же форму образует дикатион H_4TPP^{2+} (TPP — дианион 5,10,15,20-тетрафенил-21Н,23Н-порфина). Методами УФ видимой и ¹Н ЯМР спектроскопии и квантово-химическими расчетами в деталях изучены устойчивость в средах различной кислотности и в изолированном состоянии, спектральные свойства и строение H^+ -ассоциатов порфиринов. Показано, что они имеют уникальный двухполосный "видимый" электронный спектр с положением полос в области 540 и 700 нм, мало зависящим от типа центрального атома в комплексе и заметно изменяющимся при функциональном замещении хромофора. Определено место локализации протона в ион-молекулярном ассоциате и выявлены случаи образования H^+ -ассоциатов более высокой стехиометрии.

Ключевые слова: порфирины, комплексы, образование H^+ -ассоциатов, свойства, структура.

ВВЕДЕНИЕ

Порфирины (H_2P) относятся к слабым четырехцентровым амфолитам [1] и поэтому обычно образуют молекулярные растворы при нормальных условиях. Показатели констант кислотной ионизации образующихся при высоких активностях протонов катионных форм H_3P^+ и H_4P^{2+} составляют $15,80 \div 23,91$ в ДМСО и метаноле [2, 3] и $16,40$ в ДМСО: H_2O 4:1 [4] соответственно. У координированных катионами металлов порфиринов основные свойства появляются только в случае мезо-аза-замещенных аналогов — азапорфиринов и фталоцианинов [5, 6]. Так, показатели констант устойчивости протонированных форм pK_{a1} , pK_{a2} для $(OH)AlPc(4-Cl)_4(5-NO_2)_4$ [7] и pK_{a2} для $(OH)AlPc(4-Br)_4$ [8] составляют $(4 \pm 1) \times 10^{-9}$, $(4 \pm 3) \times 10^{-10}$ и $(4 \pm 3) \times 10^{-9}$ л/моль в концентрированной H_2SO_4 . В настоящей работе мы показали, что, несмотря на отсутствие в металлопорфинах (MP) и H_4P^{2+} мезо-аза-мостиков, в среде сильных кислот (смесях на основе моногидрата H_2SO_4 , в концентрированной (до 100 %) H_2SO_4 и в некоторых других) MP и H_4P^{2+} образуют новую протонированную форму — H^+ -ассоциат $MP \dots H_{solv}^+$ и $H_4P^{2+} \dots H_{solv}^+$, проявляя очень слабые основные свойства.

Катионные формы MP в растворах представляют значительный теоретический и практический интерес, связанный с необходимостью разработки рецепторов анионов, подобных многочисленным известным катионным формам порфиринов, связывающим анионы в твердом со-

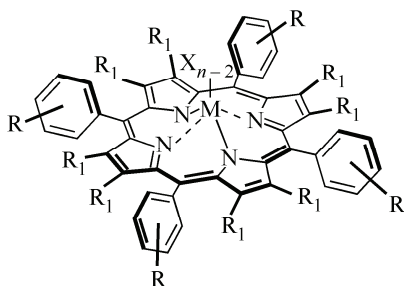
стоянии [9—11]. Работы по созданию анионных рецепторов на основе порфиринов для растворов до настоящего времени остаются единичными [12]. Поскольку катионные формы МР существуют при высоких активностях протонов, исследование форм существования МР в среде сильных кислот представляется весьма актуальной задачей.

Ранее мы показали [13], вопреки сложившейся в то время точке зрения, что комплексы порфиринов в очень "крепкой" серной кислоте, давая раствор грязно-коричневого цвета, не подвергаются необратимой деструкции с разрушением макроцикла. На самом деле, мы выделили некоторые неизменные МР из их сернокислых растворов, а другую часть комплексов переосадили количественно в виде соответствующего дважды протонированного порфирина H_4P^{2+} без деструкции макроцикла. Переосажденные металлопорфирины имели однотипные электронные спектры поглощения (ЭСП) в серной кислоте и в органических растворителях. Тогда же была открыта качественная реакция на координированное состояние растворенного порфирина — отсутствие интенсивного зеленого окрашивания вблизи осадка при растворении МР, указывающего, что в раствор переходит уже подвергшееся диссоциации по центральному атому металла соединение. Таким образом, коричневый раствор с очень специфичным ЭСП образует либо металлопорфирин, либо двукратно протонированный порфирин — оба в новой неизвестной форме. Новая форма некоординированного 5,10,15,20-тетрафенил-21Н,23Н-порфина (H_2TRP) была также обнаружена в работе [14], где предполагалось, что в серной кислоте высоких концентраций двукратно протонированный порфирин H_4TRP^{2+} подвергается дальнейшему протонированию. Однако изучить какие-либо другие свойства данной формы МР или H_4P^{2+} не удалось до сих пор из-за агрессивных свойств концентрированной серной кислоты.

В настоящей работе новая форма металлопорфиринов впервые изучена прямым методом спектроскопии 1H ЯМР и квантово-химическим методом. Определено количество и наиболее вероятное место локализации протонов, изучены спектры поглощения, устойчивость и условия образования новой формы МР в среде кислот различной силы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексы H_2TRP с *p*-металлами подгрупп Al и Si и *d*-металлами первого—третьего переходных рядов от Ti до Zn, от Zr до Ag, исключая Tc, и от Hf до Au (см. формулу) получали по реакции между порфирином и солью металла или, в случае Ru, Re, Os, Ir и Pt, калиевой солью соответствующей кислоты в среде органического растворителя по методикам [15—22].



R – функциональный заместитель *p*-Br, *o*-NH₂, *p*-F, *p*-OMe, *p*-адамонтаноиламино-группа;
 R₁ – β-Br, β-Alk;
 X – Cl⁻, Br⁻, AcO⁻, HSO₄⁻, SCN⁻, AcacO⁻, OH⁻, O²⁻, OPh⁻, N³⁻;
 n = 2–5

В случае Mn получены также комплексы, замещенные по β-положениям и фенильным остаткам, комплексы с различными аксиальными лигандами и комплекс с молекулярным порфирином (так называемый SAT комплекс) — соответственно (Cl)MnT(R)_mPP(R₁)_p, (X)MnTRP и MnCl₃·H₂MPOMP (комплекс 5-фенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметил-21Н,23Н-порфина). В случае Pd изучены комплексы 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-21Н,23Н-порфина с одной, двумя и четырьмя фенильными группами в *мезо*-положениях — PdOEP, PdMPOEP, Pd^{5,15}DPOEP, PdTROEP. Они синтезированы по методике [23] и предоставлены А.С. Семейкиным (Ивановский государственный химико-технологический университет).

Для синтеза комплексов Al, Tl, Si, Sn, Pb, Ti, металлов от Mn до Zn, Pd, Ag, Pt (комплекс Pt^{IV}) и Au использовали низкокипящие растворители ДМФА, Py, ДМФА—Py, AcOH, AcOH—Py, CHCl₃—ТГФ, CHCl₃—AcOH, для синтеза комплексов Ga, In, Ge, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh,

Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt (комплекс Pt^{II}) — высококипящие растворители фенол, бензонитрил, хиолин. Методики синтеза в Ру и феноле приведены ниже. Комплекс (N)Mn^VTRP синтезирован окислением (Cl)Mn^{III}TRP по методике, использованной в работах [24, 25] для получения нитридных комплексов металлфталоцианинов и марганецтетраазапорфиринов.

(5,10,15,20-Тетрафенил-21Н,23Н-порфинато)(хлоро)алюминий(III), (Cl)AlTRP получали по реакции H₂TRP с AlCl₃ в мольном соотношении 1:60 в среде Ру (10 мл на 1 г AlCl₃) при температуре кипения смеси в течение 6 ч. После охлаждения реакционной смеси комплекс осаждали добавлением 100 мл H₂O и 30 мл AcOH, отфильтровывали, промывали теплой H₂O, растворяли в минимальном количестве CHCl₃ и вносили на колонку с Al₂O₃ II степени активности по Брокману для хроматографии с использованием CHCl₃. Комплекс (Cl)AlTRP образует зону красного цвета. Сухой комплекс выделяли после повторной хроматографии вакуумной отгонкой CHCl₃, выход 61 %. ЭСП в хлороформе [λ_{\max} , нм (lgε)]: 592 (3,56), 549 (4,2), 510 плечо, 466 (3,45), 418 (4,58); ЭСП в AcOH (λ_{\max} , нм (lgε)): 596 (3,89), 558 (4,23), 515 (3,53), 420 (5,46); ИК спектр в KBr, ν , см⁻¹: 304 ν (Al—N), 360 ν (Al—O), 459 ν (Al—N), 703, 752 γ (C—H)_{Ph}, 798 γ (C—H)_{Pyrrrol}, 993, 1007 δ (C—H)_{Pyrrrol}, 1067, 1152, 1174 δ (C—H)_{Ph}, 1348 ν (C—N), 1438 ν (C=N), 1487, 1576, 1596 ν (C=C)_{Ph}, 3050, 3083 ν (C—H)_{Ph}. Данные элементного анализа: найдено, % Al 3,93, Cl 5,61. Для C₄₄H₂₈N₄AlCl вычислено, % Al 4,00, Cl 5,25.

Бис(ацетато)(5,10,15,20-тетрафенил-21Н,23Н-порфинато)цирконий(IV), (AcO)₂ZrTRP. H₂TRP и ZrOCl₂ в мольном соотношении 1:5 кипятили в феноле при 454 К в течение 40 ч. По окончании реакционную смесь экстрагировали в хлороформ. Раствор продуктов в CHCl₃ многократно промывали теплой водой для удаления фенола, концентрировали, частично отгоняя растворитель, и хроматографировали на колонке с Al₂O₃ (II степень активности по Брокману) с использованием хлороформа. Наблюдали две зоны: подвижную зону H₂TRP и адсорбирующуюся в верхней части колонки зону продукта. Последняя при замене элюэнта на смесь CHCl₃:C₂H₅OH в объемном соотношении 2:1 разделялась на слабовыраженную подвижную зону и неподвижную зону целевого продукта, смываемую лишь смесью этанол — 5 % AcOH. Вещество последней зоны экстрагировали в хлороформ, раствор в хлороформе отмывали водой от кислоты и упаривали. Выход (AcO)₂ZrTRP 25 %. ЭСП в хлороформе [λ_{\max} , нм (lgε)]: 539 (4,17), 500 (пл), 417 (5,23). ИК спектр в KBr, ν , см⁻¹: 426 (Zr—N), 660, 725 (Zr—O), 702 (γ C=C)_{Ph}, 753 (γ C—H)_{Ph}, 805 (γ C—H)_{Pyrrrol}, 993, 1002 (C₃—C₄, ν C—N, δ C—H)_{Pyrrrol}, 1072, 1177 (δ C—H)_{Ph}, 1336 (ν C—N), 1400 (ν_s COO), 1441 (ν C=N), 1487, 1540 (скелетные колебания пиррольного кольца), 1556, 1598 (ν C=C)_{Ph}, 1633 (ν_{as} COO), 3054, 3059 (ν C—H)_{Ph}, 2850, 2922 (ν C—H)_{Pyrrrol}. ¹H ЯМР в CDCl₃, δ , м.д., J, Гц: 8,81 (т, 8H, C₄H₂N, J = 3), 8,00 (т, 4H, o-C_{Ph}, J = 3), 8,37 (т, 4H, o-C_{Ph}, J = 3), 7,75 (м, 8H, m-C_{Ph}, 4H, n-C_{Ph}), -0,86 (д, J = 6), 1,73 (д, J = 4) (6H, CH₃COO). Данные элементного анализа: найдено, % C 69,5, H 4,0, N 6,1. Для C₄₈H₃₄N₄O₄Zr вычислено, % C 70,1, H 4,17, N 6,8.

(5,10,15,20-Тетрафенил-21Н,23Н-порфинато)серебро(II), AgTRP. ¹H ЯМР в CF₃COOH, δ , м.д.; J, Гц: молекулярная форма (AgTRP) 7,84 (с, 8H, C₄H₂N), 7,66 (м, 8H, o-C_{Ph}), 7,23 (м, 4H, n-C_{Ph}), 7,15 (м, 8H, m-C_{Ph}); H⁺ — ассоциированная форма (AgTRP...H⁺) 8,67 (с, 8H, C₄H₂N), 8,14 (д, 8H, o-C_{Ph}, J = 7,3), 7,55 (м, 4H, n-C_{Ph}), 7,48 (м, 8H, m-C_{Ph}), 4,25 (м, 1H, H⁺_{мезо}), 4,46 (м, 1H, H⁺_б). ¹H ЯМР в CDCl₃, δ , м.д.: 7,77 (с, 8H, C₄H₂N), 7,65 (с, 8H, o-C_{Ph}), 7,1 (м, 8H, m-C_{Ph}); 6,55 (м, 4H, n-C_{Ph}).

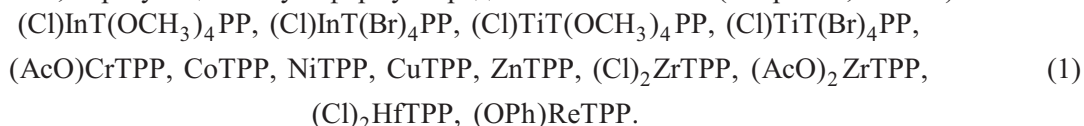
5,10,15,20-Тетрафенил-21Н,23Н-порфин, H₂TRP. ¹H ЯМР в CF₃COOH, δ , м.д., J, Гц: 8,85 (с, 8H, C₄H₂N), 8,6 (д, 8H, o-C_{Ph}, J = 6,1), 8,05 (м, 8H, m-C_{Ph}, 4H, n-C_{Ph}), -1,98 (с, 4H, NH). ¹H ЯМР в CDCl₃, δ , м.д.; J, Гц: 8,77 (с, 8H, C₄H₂N), 8,33 (д, 8H, o-C_{Ph}, J = 6,1), 7,78 (м, 8H, m-C_{Ph}, 4H, n-C_{Ph}), -2,76 (с, 2H, NH).

ЭСП регистрировали на спектрофотометрах Agilent 8453 UV-Vis, Specord M-400; ИК спектры — на спектрометре VERTEX 80v; ¹H ЯМР спектры — на спектрометре AVANCE III-500 (Bruker, Германия, внутренний стандарт — TMC); элементный анализ выполняли на приборе CHNS-O Analyzer Flash EA 1112 Series.

Компьютерное моделирование процесса ступенчатого образования водородных связей между МР и протоном проведено на примере (Cl)InTPP, AgTPP и H_4TPP^{2+} . Квантово-химическим методом PM3 и ZINDO [26—29] оптимизированы структуры молекул комплексов, дикатиона H_4TPP^{2+} и H^+ -ассоциатов $H_4TPP^{2+} \dots nH^+$, $AgTPP \dots nH^+$, $(Cl)InTPP \dots nH^+$ ($n = 1—3$), получены их геометрические и энергетические параметры. В качестве активной формы протона брали изолированный H^+ , H_3O^+ и нейтральную молекулу H_2SO_4 . Условием окончания счета являлся заданный градиент — 0,04 кДж/(моль·Å). В качестве начального приближения для углов и связей макроцикла были взяты параметры усредненной структуры металлопорфиринов [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Формы существования металлопорфиринов в сильных кислотах. Изученные с использованием электронной спектроскопии поглощения МР были разделены на три группы. Первую представляют неустойчивые по координационному центру в среде сильных кислот МР (рис. 1, ряд 1). Ко второй группе отнесены МР, существующие в кислом растворе в молекулярном состоянии (см. рис. 1, табл. 1). В третью группу попадают устойчивые по координационному центру комплексы, образующие новую форму в среде сильных кислот (см. рис. 1, табл. 2).



Новая форма МР в среде сильных кислот имеет уникальный двухполосный видимый спектр (см. рис. 1, линия 3) с максимумами вблизи 540 и 700 нм. Положение первой полосы (700 нм) слабо зависит от природы металла и заметно изменяется при функциональном замещении (см. табл. 2). Вторая из упомянутых полос в большинстве случаев смещается в сторону коротких волн по сравнению с соответствующим спектром в $CHCl_3$. При изменении концентрации сильной кислоты полосы вблизи 700 нм претерпевают незначительный сдвиг. Так, в спектре (AcO)TiTPP видимые полосы расположены при 700, 545, 452 и 692, 545, 445 нм соответственно в 100 %-й и 14,50 М H_2SO_4 . Природу двух интенсивных широких полос в ЭСП H^+ -ассоциатов, составляющих "видимый" спектр всех без исключения металлопорфиринов в этой форме (см. табл. 2), можно трактовать, отталкиваясь от данных, опубликованных для π -катион-радикалов МР, т.е. случая полного удаления одного электрона из макроцикла металлопорфирина [30]. Для случая частичного переноса электронов подобных данных нет. ZINDO расчет молекул, катионов и анионов ZnPc и ZnTPP с использованием 16-орбитальной модели и данные магнитного кругового дихроизма в цитированной работе показывают, что высокосимметричный ZnTPP демонстрирует орбитально вырожденное основное состояние — две граничные орбитали ВЗМО вырождены. Вырождение снимается при восстановлении макрокольца в $ZnTPP^-$, что приводит к катастрофическим изменениям ЭСП — появлению полос поглощения с λ_{max} 538 и 910 нм $\pi^* \rightarrow \pi^*$ переходов в пределах вакантных МО и батохромному смещению двух Q полос в ЭСП исходного ZnTPP (605 и 560 нм) на 145 и 168 нм. При удалении же одного электрона на примере перехода от ZnPc к $ZnPc^+$ наблюдали аналогичное снятие вырождения и проявление в ЭСП новых полос $\pi \rightarrow \pi$ перехода внутри заполненных оболочек наряду

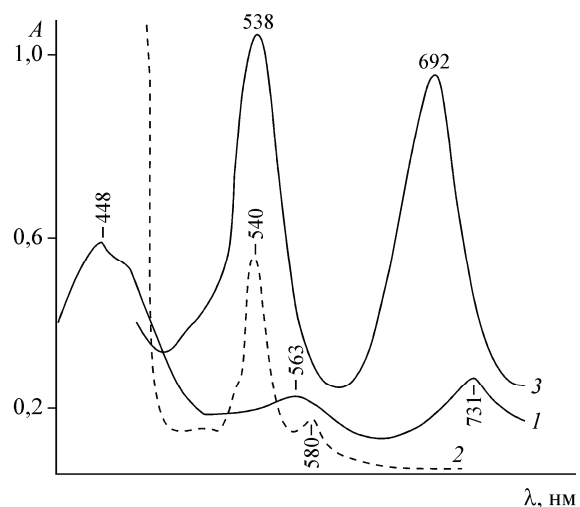


Рис. 1. УФ-видимые спектры поглощения (Cl)InT(4-NO₂)₄PP (1), (Cl)₂SnTPP (2) и (Cl)InTPP (3) в концентрированной H₂SO₄. Спектр 1 соответствует новой форме дикатиона H₄T(4-NO₂)₄PP²⁺

Т а б л и ц а 1

MP, образующие молекулярные растворы в среде сильных кислот, максимумы λ_{\max} и относительная интенсивность полос поглощения в их видимых спектрах в концентрированной серной кислоте. В скобках приведены λ_{\max} в хлороформе

| MP | λ_{\max}^I , нм | λ_{\max}^{II} , нм | λ_{\max}^{III} , нм |
|---|-------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| (Cl)AlTPP ^a | 650 пл, 620 | 516(558) | 460 пл, 450 |
| (Cl) ₂ GeTPP | 625, 589 | 547(554) | Не изучена |
| (Cl) ₂ SnTPP | 580 | 540(561) | 450 |
| O=VTPP | — | 540, 490 пл (544, 508) | Не изучена |
| (AcO)MnT(2-NH ₂)PP | — | 556(582) | 474 |
| (Cl)MnTAAPP ^b | — | 558(585) | 480 |
| (SCN)MnTAAPP | 630 | 565(585,5) | 480 |
| (Cl)MnOEP ^B | 682, 590 | 546(559) | 451 |
| (AcO)MnOEP ^B | 682, 590 | 546(559) | 451 |
| (SCN)MnOEP ^B | — | (561) | — |
| (HSO ₄)MnTAAPP ^Г | — | (591) | — |
| (Cl)MnButP I ^{Г,Д} | — | (572, толуол) | — |
| (Cl)MnButP IV ^{Г,Д} | 605 | 530(546) | 436 |
| (Cl) ₃ NbTPP ^{е,ж} | — | 535(549, AcOH) | 409 пл |
| O=Mo(OH)TPP | 653 | 610(584) | 481 |
| (Cl)RhTPP | 625 широкая полоса | (533) | 450, 416 |
| PdTPP | 600 | 550(521) | 400 |
| (Cl) ₃ TaTPP ^{ж,з} | 605 | 545, 520(560, 524, AcOH) | Не изучена |
| O=W(OH)TPP | 655 | 607(585) | 475 |
| (Cl)ReTPP | — | — | — |
| O=Re(OH)TPP ^Б | — | — | — |
| (Cl)IrTPP ^И | — | — | — |
| (Cl)AuTPP ^з | 665 пл | 520(522) | Не изучена |
| PtTPP | 600 широкая полоса | 540 пл (541, 511) | 400 широкая полоса |

^a В случае (Cl)AlTPP $C_{H_2SO_4} < 17,5$ моль/л.

^b TAAPP — дианион 5,10,15,20-тетра(*о*-адамнтаноиламино)фенил21Н,23Н-порфина.

^B Медленно диссоциирует по координационному центру.

^Г Растворяется с диссоциацией.

^Д ButP I и ButP IV — дианионы 2,7,12,17-тетраметил-3,8,13,18-тетра(*н*-бутил)порфирна и 3,7,12,18-тетраметил-2,8,13,17-тетра(*н*-бутил)порфирна; для последнего приведен спектр в AcOH — 6,5 моль/л H₂SO₄.

^е В растворе находится [NbTPP³⁺].3HSO₄⁻.

^ж Комплексы переосаждаются из сернокислого раствора.

^з В 100%-й H₂SO₄.

^И Диссоциирует по двум связям Ir—N до SAT комплекса с молекулярным H₂TPP.

со смещенными батохромо Q полосами при 958 и 925 нм, полосой второго $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода при 300—450 нм и полосами B_1 , B_2 и $n \rightarrow \pi^*$. Частичное перераспределение электронной плотности между макроциклом и протоном в H⁺-ассоциате MP, вероятно, приводит к аналогичным изменениям в ЭСП. С учетом приведенных выше данных из работы [30] можно полагать, что две "видимые" полосы вблизи 700 и 540 нм в спектре MP...H⁺_{solv} есть не что иное, как батохромо смещенная Q полоса и поглощение, отвечающее $\pi \rightarrow \pi$ переходу.

Т а б л и ц а 2

MP, образующие H⁺-ассоциат в среде сильных кислот, максимумы (λ_{\max} , lgε) в их видимых спектрах в концентрированной серной кислоте. C_{H₂SO₄}, моль/л: H₄TPP²⁺ > 17,5; (Cl)InTPP 16,09 и 12,02; (Cl)AlTPP > 17,5; (OH)AlTPP > 16,5; OsTPP 18.22. В скобках приведены λ_{\max} в хлороформе

| MP | λ_{\max}^I , нм, lgε | λ_{\max}^{II} , нм, lgε | λ_{\max}^{III} , нм, lgε |
|---|------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| H ₄ TPP ²⁺ | 700 | 550 | 448,2 |
| (Cl)AlTPP | 695 | 600 (592) | 459 |
| (OH)AlTPP | 695 | 600 (596) | 459 |
| (AcO)GaTPP | 716 | 541 (547, 587) | Не изучена |
| (Cl)InTPP | 682, 4,81 680, 4,65 | 535, 4,87 (559) 536, 4,73 | 447, 5,19 446, 5,12 |
| (AcO)TiTPP | 700 | 545 (565) | 455 |
| (OH) ₂ SiTPP | 698 | 540 (557,5) | Не изучена |
| (AcO) ₂ PbTPP | 660 | 520 (584) | 440, 470 |
| O=TiTPP | 694 | 540 (550) | Не изучена |
| (Cl)MnTPP | 697 | 540 (582) | 448 |
| (AcO)MnTPP | 697 | 540 (584) | 448 |
| (HSO ₄)MnTPP | 697 | 540 (581) | 448 |
| (Cl)MnT(4-Br) ₄ PP | 732 | 557 (600, 641) | 446, 456 |
| (Cl)MnTPP(β-Br) | 715 | 555 (584, 620) | 460 |
| (Cl)MnTPP(β-Br) ₄ | 742 | 578 (585, 622) | 476 |
| (N)Mn ^V TPP | 695 | 540 (534,5) | 449 |
| MnCl ₃ H ₂ MPOMP (SAT комплекс) | 694 | 542 (514, 5, 550) | Не изучена |
| (Cl)FeTPP | 691 | 540 (540) | 450 |
| PdTPP | 691 | 538 (552) | 437 |
| PdTPOEP | 710 | 562 (544, 580) | Не изучена |
| PdOEP ^a | 720—725 | Не изучена (545) | » |
| PdMPOEP ^b | 715 | 548 (550) | » |
| AgTPP | 694 | 541 (541) | » |
| OsTPP | ≈730 | ≈525 (551,5) | » |
| (Cl) ₂ PfTPP | 694 | 539 (548) | 455, 420 |

^a В смесях AcOH — 0,9÷1,4 моль/л H₂SO₄.

^b В смесях AcOH — 2,8÷4,5 моль/л H₂SO₄.

О высокой устойчивости MP в форме ассоциатов MP...H⁺_{solv} можно судить по следующим фактам. Образующие новую форму комплексы (N)MnTPP, MnCl₃·H₂MPOMP, PdTPOEP и PdTPP осаждаются в неизменном виде при выливании растворов в кислоте на лед. Остальные MP при осаждении переходят в соответствующий порфирин. Мы связываем это с повышением температуры раствора при контакте концентрированной кислоты с водой. Именно во избежание этого эффекта осаждение комплекса проводится выливанием на лед.

Приведенные выше данные, во-первых, указывают на устойчивость макроцикла в растворенных в серной кислоте комплексах, независимо от того, образует MP молекулярный раствор или новую протонированную форму. Во-вторых, в обоих случаях в растворе находится координированный порфирин. Этот вывод подтвержден экспериментально с использованием упомянутой в начале статьи индикаторной реакции. Поскольку при образовании новой формы протонирование MP нереально из-за отсутствия центров протонирования, подобных аза-мостикам в MPc, можно предположить образование водородной связи между MP и протонами H₂SO₄ по

месту локализации дробных отрицательных зарядов в электроноизбыточном порфириновом лиганде. Такая форма могла бы называться H^+ -ассоциатом металлопорфирина $MP \dots H_{\text{solv}}^+$.

Это предположение находит экспериментальное подтверждение. По данным табл. 2 для образования металлопорфирином H^+ -ассоциата $MP \dots H_{\text{solv}}^+$ необходимо выполнение нескольких условий: 1) координационный центр устойчив в данной кислой среде; 2) комплекс не содержит электронно-акцепторных заместителей; 3) в состав комплекса входит $\sigma\pi$ -электронно-донорный аксиальный лиганд или же центральный атом металла имеет на d -орбиталях не менее шести электронов. Таким образом, общим требованием является, кроме устойчивости координационного центра, возможность реализации электронно-избыточного состояния ароматического макроцикла.

Экспериментальное обоснование строения H^+ -ассоциированной формы MP . Для определения природы H^+ -ассоциата и количества частиц H_{solv}^+ в нем, места локализации и энергетики устойчивой водородной связи проведены исследования по спектрофотометрическому титрованию (Cl)InTPP серной кислотой, обнаружению сигнала дополнительного протона в спектре 1H ЯМР на примере AgTPP и квантово-химической оптимизации структуры молекул MP и H^+ -ассоциатов $MP \dots H_{\text{solv}}^+$. При спектрофотометрическом титровании (Cl)InTPP водной H_2SO_4 для получения кривой титрования необходимо определить оптическую плотность растворов с изменяющейся концентрацией H_2SO_4 и постоянной известной концентрацией MP . Последнее обычно достигается за счет использования одного и того же раствора MP при приготовлении серии растворов добавлением в одинаковый объем раствора MP адекватных количеств раствора титранта и растворителя, что недостижимо в случае титрования в серной кислоте из-за разогрева смеси при смешивании кислоты с водой. Поэтому поступали следующим образом. Вначале определяли по известным концентрации MP и оптической плотности на рабочей длине волны (447, 535 или 682 нм) молярные коэффициенты погашения при каждой концентрации H_2SO_4 , варьируемой в интервале 12,02—17,60 моль/л (рис. 2). Затем задавали постоянное значение концентрации MP и рассчитывали оптические плотности, необходимые для построения зависимости $\lg \frac{A_p - A_0}{A_\infty - A_p} - H_0$ (рис. 3), в которой A_0 , A_p , A_∞ — оптические плотности на рабочей дли-

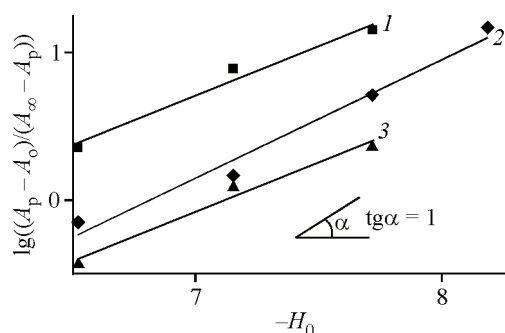
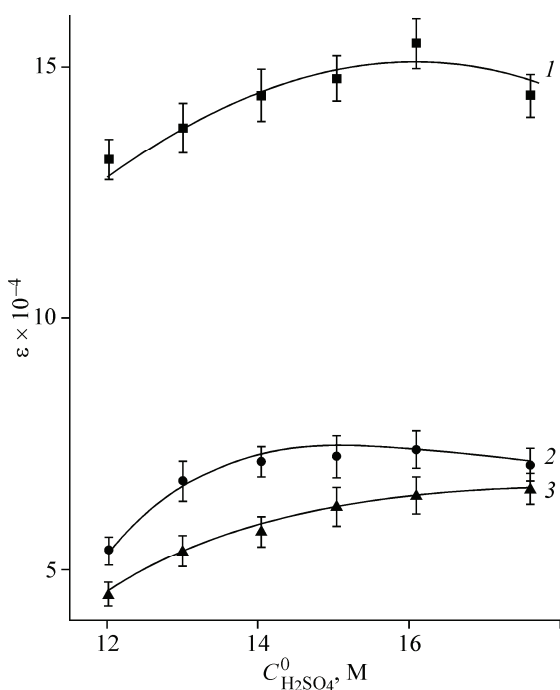


Рис. 2 (слева). Зависимость молярного коэффициента погашения (ϵ) (Cl)InTPP в концентрированной серной кислоте от ее концентрации ($C_{H_2SO_4}^0$, М) на рабочих длинах волн, λ_{max} , нм: 447 (1), 535 (2), 682 (3)

Рис. 3 (справа). Зависимость $\lg \frac{A_p - A_0}{A_\infty - A_p}$ от функции кислотности H_2SO_4 ($-H_0$) реакции образования H^+ -ассоциированной формы (Cl)InTPP в серной кислоте

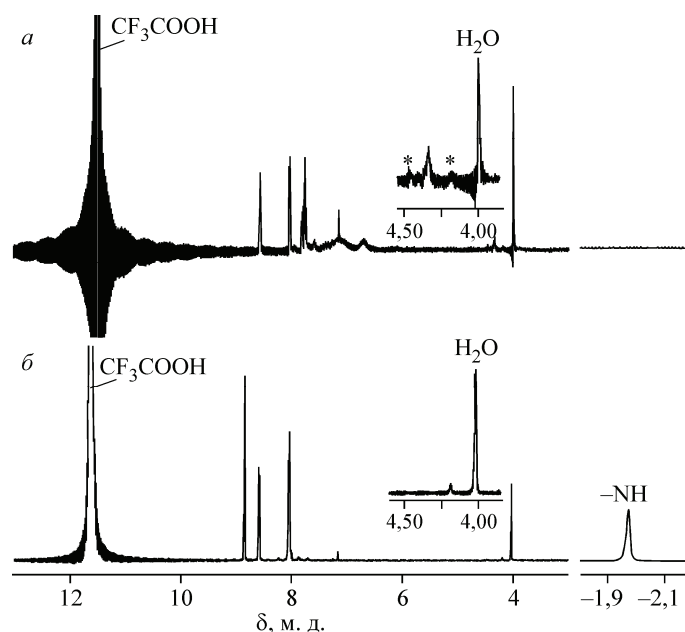


Рис. 4. Спектры ^1H ЯМР в CF_3COOH : AgTPP (а) и H_2TPP (б)

не волны растворов $(\text{Cl})\text{InTPP}$, равновесной смеси при определенной концентрации H_2SO_4 и H^+ -ассоциата. Математическая обработка зависимости по методу НК дает угол наклона прямой, близкий к единице ($\text{tg}\alpha = 0,67, 0,66$ и $0,81$ для рабочих длин волн 447, 535 и 682), что соответствует одному протону, участвующему в реакции, и константу равновесия $K = 10^7 \text{ M}^{-1}$. Из-за низкой растворимости молекулярной формы $(\text{Cl})\text{InTPP}$ изученный интервал концентраций H_2SO_4 не захватывает исследуемое равновесие между молекулами $(\text{Cl})\text{InTPP}$ и их H^+ -ассоциатами в крайнем левом положении. Поэтому значение константы K следует рассматривать как ориентировочное.

Будучи ограниченными экспериментальной возможностью получения качественных ^1H ЯМР спектров H^+ -ассоциированной формы в среде сильной кислоты, мы остановились на спектрах AgTPP и H_2TPP в CF_3COOH (99,8 % основного вещества) (см. экспериментальную часть). По данным ЭСП соединения образуют в растворе соответственно H^+ -ассоциат и дикатион $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$. Невозможным оказалось снятие спектров в D_2SO_4 из-за слабой растворимости комплекса, примеси H_2SO_4 и неустойчивости МР, в частности $(\text{Cl})\text{InTPP}$, в 100%-й серной кислоте. В спектре AgTPP обнаружены два дополнительных по сравнению со спектром $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ в CF_3COOH сигнала при 4,20 и 4,46 м.д. и не обнаружен сигнал NH -протонов, присутствующий в спектре $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ в CF_3COOH δ при $-1,98$ м.д. (рис. 4). Два дополнительных сигнала отнесены с учетом следующих ниже данных квантово-химических расчетов к двум дополнительным протонам в H^+ -ассоциате, предположительно в *мезо*- и *β*-положениях макроцикла, которые по-разному дезэкранированы кольцевым током. Подтверждением реакции между CF_3COOH и AgTPP может служить присутствие широких резонансных сигналов в области проявления *мета*- и *пара*-протонов фенильных колец макроцикла (6,5—7,8 м.д.), свидетельствующее о наличии протонного обмена с участием протона, ассоциированного с молекулой металлопорфирина. Присоединение двух протонов к AgTPP в отличие от одного в случае $(\text{Cl})\text{InTPP}$ в концентрированной серной кислоте связано, вероятно, с ростом кислотности среды.

Квантово-химическое моделирование процесса образования H^+ -ассоциированной формы МР. Анализ расчетных данных (табл. 3) показал, что лучший прогноз структуры H^+ -ассоциированных форм дает использование в модельной системе изолированного протона H^+ . Критерием, определяющим возможность ступенчатого присоединения протона, выбрана энергия присоединения одного протона, равная или превышающая по величине энергию протонирова-

ния молекулы аммиака (207 ккал/моль) [31, 32]. В результате расчета установлено, что образование Н-ассоциата $H_4TPP^{2+} \dots H^+$ с локализацией одного протона на мезо-атоме углерода макроцикла имеет довольно низкую вероятность (энергия протонирования $E_{\text{прот}} = -86,93$ ккал/моль,

Т а б л и ц а 3

Энергии протонирования ($E_{\text{прот}}$) и некоторые межъядерные расстояния по результатам квантово-химического расчета методом РМЗ и ZINDO молекул H_2TPP , $AgTPP$ и $(Cl)InTPP$ и их протонированных форм

| Комплекс | $-E'_{\text{прот}}$, ккал/моль | Длина связи, Å | | | | |
|--|---------------------------------|----------------|-------|------------------------|---|-----------------|
| | | M—Ct | M—X | N_1-N_3 N_2-N_4 | $C_{\text{мезо}}-H^+$ $C_{\beta}-H^+$ $N-H^+$ | $P_{N_4}^{***}$ |
| H_2TPP | | | | 4,130 4,220 | | 11,813 |
| H_3TPP^+ | 219,63 | | | 4,156 4,237 | 0,992 | 11,880 |
| H_4TPP^{2+} | 152,07 | | | 4,306 4,311 | 0,990 | 12,252 |
| $H_4TPP^{2+} \dots H^+_{\text{мезо}}$ | 86,93 | | | 4,520 4,527 | 1,127 | 12,895 |
| $AgTPP$ | | 0,187 | | 4,287 4,286 | | 12,221 |
| $AgTPP \dots H^+_{\text{мезо}}$ | 320,22 | 0,008 | | 4,264 4,264 | 1,109 | 12,061 |
| $AgTPP \dots 2H^+_{\text{мезо}}$ (цис) | 195,03 | 1,057 | | 4,933 3,812 | 1,114 1,112 | 12,577 |
| $AgTPP \dots 2H^+_{\text{мезо}}$ (транс) | 237,80 | 0,031 | | 4,249 4,249 | 1,111 1,110 | 12,019 |
| $AgTPP \dots H^+_{\text{мезо}} H_{\beta}^{+**}$ | 286,08 | 0,091 | | 4,277 4,291 | 1,109 1,099 | 12,140 |
| $(Cl)InTPP$ | | 0,337 | 2,528 | 4,113 4,126 | | 11,652 |
| $(Cl)InTPP \dots H^+_{\text{мезо}}$ | 208,22 | 0,426 | 2,462 | 4,120 4,123 | 1,128 | 11,657 |
| $(Cl)InTPP \dots H_{\beta}^+$ | 208,80 | 0,384 | 2,441 | 4,107 4,130 | 1,111 | 11,650 |
| $(Cl)InTPP \dots H_{\alpha}^+$ | 199,57 | 0,549 | 2,449 | 4,098 4,023 | 1,130 | 11,522 |
| $(Cl)InTPP \dots H^+_{\text{мезо}} H_{\beta}^{+*}$ | 141,71 | 0,461 | 2,404 | 4,116 4,091 | 1,129 1,112 | 11,607 |
| $(Cl)InTPP \dots H^+_{\text{мезо}} H_{\beta}^{+**}$ | 140,00 | 0,475 | 2,462 | 4,099 4,129 | 1,130 1,113 | 11,657 |
| $(Cl)InTPP \dots H^+_{\text{мезо}} H_{\alpha}^{+**}$ | 129,45 | 0,574 | 2,464 | 4,116 4,037 | 1,130 1,128 | 11,667 |

* Протонирование по $C_{\text{мезо}}$, C_{β} соседнего пиррольного остатка.

** Протонирование по $C_{\text{мезо}}$, C_{β} пиррольного остатка, не связанного с "протонированным".

*** Периметр координационной плоскости N_4 .

длина связи $l_{C_{\text{мезо}} \dots H^+} = 1,127 \text{ \AA}$). Ситуация изменяется в случае сольватированного протона. Как указывалось выше (см. табл. 2), $H_4TPP^{2+} \dots H_{\text{solv}}^+$ является единственной формой порфирина в водной H_2SO_4 с концентрацией выше 17,5 моль/л.

В случае (Cl)InTPP и AgTPP энергетически выгодно образование моно- и дипротонированных форм. Для (Cl)InTPP ассоциат с одним протоном представлен тремя изомерами: (Cl)InTPP... $H_{\text{мезо}}^+$, (Cl)InTPP... H_{β}^+ и (Cl)InTPP... H_{α}^+ с $E_{\text{прот}} -208,45, -208,80$ и $-199,57$ ккал/моль и $l_{C \dots H}^+$ 1,128, 1,111 и 1,130 \AA соответственно. Присоединение второго протона сопровождается образованием трех изомеров с локализацией протонов по $C_{\text{мезо}}$, C_{β} соседнего пиррольного остатка, по $C_{\text{мезо}}$, C_{β} пиррольного остатка, не связанного с "протонированным" $C_{\text{мезо}}$ ($E_{\text{прот}} = -140,02$ и $-141,71$ ккал/моль соответственно, $l_{C_{\text{мезо}} \dots H}^+ = 1,129$, $l_{C_{\beta} \dots H}^+ = 1,115 \text{ \AA}$ и $l_{C_{\text{мезо}} \dots H}^+ = 1,129$, $l_{C_{\beta} \dots H}^+ = 1,112 \text{ \AA}$), и по $C_{\text{мезо}}$, C_{α} несоседнего пиррольного остатка ($E_{\text{прот}} = -129,45$ ккал/моль, $l_{C_{\text{мезо}} \dots H}^+ = 1,129$, $l_{C_{\alpha} \dots H}^+ = 1,128 \text{ \AA}$).

Однократное "протонирование" AgTPP идет с большей вероятностью по мезо-положению макроцикла с образованием $AgTPP \dots H_{\text{мезо}}^+$ ($E_{\text{прот}} = -320,22$ ккал/моль, $l_{C_{\text{мезо}} \dots H}^+ = 1,10 \text{ \AA}$). Ассоциированная форма с двумя H^+ представлена тремя изомерами: с водородной связью по двум $C_{\text{мезо}}$ в *транс*- и *цис*-положениях ($E_{\text{прот}} = -237,80$ и $-195,0380$ ккал/моль, $l_{C_{\text{мезо}} \dots H}^+ = 1,102, 1,102 \text{ \AA}$ и $l_{C_{\text{мезо}} \dots H}^+ = 1,111, 1,111 \text{ \AA}$) и по $C_{\text{мезо}}$ и "несоседнему" C_{β} ($E_{\text{прот}} = -286,08$ ккал/моль, $l_{C_{\text{мезо}} \dots H}^+ = 1,10 \text{ \AA}$, $l_{C_{\beta} \dots H}^+ = 1,102 \text{ \AA}$).

Образование H^+ -ассоциата с тремя водородными связями обоими изучаемыми комплексами характеризуется существенно меньшей энергией взаимодействия (для (Cl)InTPP с локализацией протонов по мезо- и двум β -атомам углерода $E_{\text{прот}} = -50,77$ ккал/моль). Структура такой молекулы очень напряжена и деформирована (рис. 5). Исходя из этого, можно констатировать

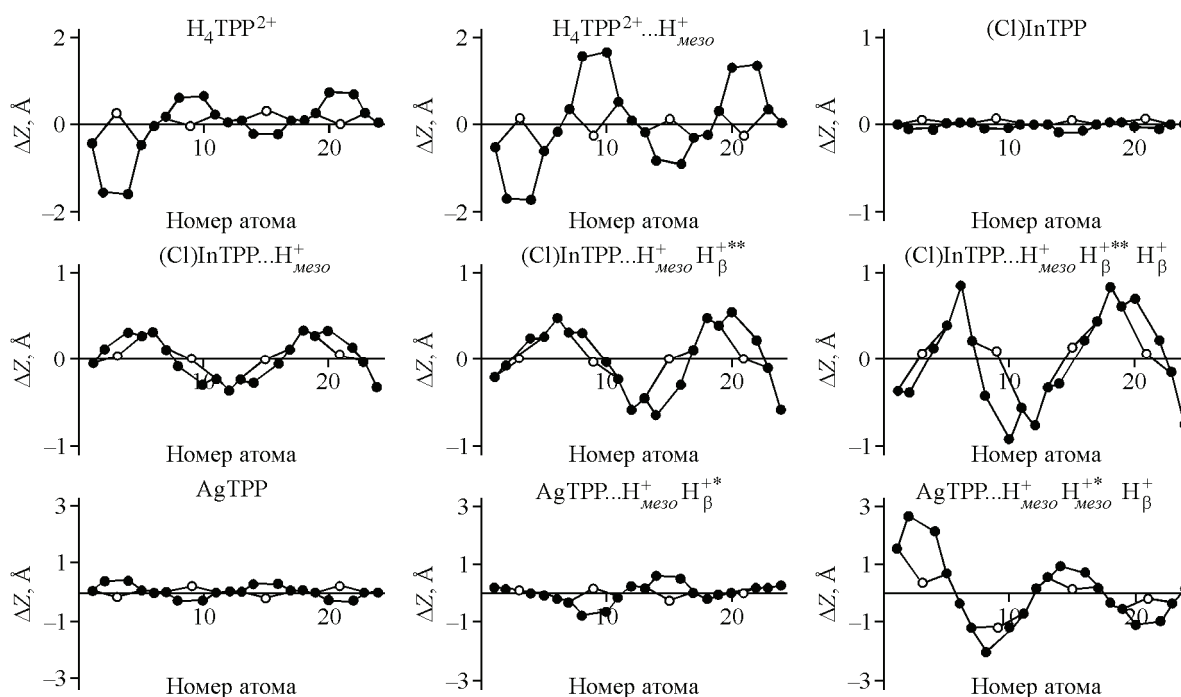


Рис. 5. Отклонения атомов от средней плоскости молекулы для H_4TPP^{2+} , (Cl)InTPP, AgTPP и их H^+ -ассоциированных форм.

N \circ , C \bullet , при $C_{\text{мезо}}$ и C_{β} "несоседнего" пиррольного фрагмента *; при $C_{\text{мезо}}$ и C_{β} "соседнего" пиррольного фрагмента **

отсутствие в модельной системе комплекс — протон взаимодействия как по третьей, так и по четвертой ступени.

ВЫВОДЫ

Таким образом, стабильные МР образуют в среде сильных кислот либо очень разбавленные молекулярные растворы, либо более концентрированные растворы, в которых реально существуют весьма устойчивые ион-молекулярные ассоциаты МР с протонами растворителя. В водной концентрированной H_2SO_4 в H^+ -ассоциате один протон связан водородной связью с ароматическим мезо-атомом углерода $\text{C}_{\text{мезо}}$, в среде с максимальной кислотностью (100%-я CF_3COOH) в образовании ассоциата принимают участие два H^+ и атомы углерода в мезо- и β -положениях. Последнее четко проявляется в наличии двух неразрешенных мультиплетов в соответствующем спектре ^1H ЯМР.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 8 "Направленный синтез неорганических веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе", Российского фонда фундаментальных исследований, № 12-03-00967, ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009—2012 годы", Госконтракт № 02.740.11.0106 (2012 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stuzhin P.A. // J. Porphyrins Phthalocyanines. – 2003. – 7, N 12. – P. 813.
2. Березин Б.Д., Андрианов В.Г. // Изв. вузов. Сер. Химия и технол. – 1977. – 20, № 6. – С. 807.
3. Андрианов В.Г., Малкова О.В., Березин Б.Д. В кн. Успехи химии порфиринов / О.А. Голубчиков. – СПб: Изд-во НИИ Химии СПбГУ, 2001. – 3. – С. 107.
4. Jimenez H.R., Jolve M., Faus J. // J. Chem. Soc., Dalton Trans.: Inorg. Chem. (1972—1999). – 1999, N 8. – P. 1945.
5. Stuzhin P.A., Gaberkorn A.A., Molodkina O.V., Pimkov I. // Abstr. of 2nd Internat. Conf. on Porphyrins and Phthalocyanines ICPP-2. – Kyoto, 2002. – P-78. – P. 326.
6. Суслова Е.Е., Ломова Т.Н. // Координац. химия. – 2006. – 32, N 3. – С. 163 [Suslova E.E., Lomova T.N. // Rus. J. Coordinat. Chem. – 2006. – 32, N 3. – P. 155].
7. Ломова Т.Н., Соколова Т.Н. В кн. Успехи химии порфиринов / О.А. Голубчиков. – СПб: Изд-во НИИ Химии СПбГУ, 1999. – 2. – С. 167.
8. Соколова Т.Н., Суслова Е.Е., Ломова Т.Н., Зайцева С.В., Зданович С.А. // Журн. неорган. химии. – 2002. – 47, № 9. – С. 1460 [Sokolova T.N., Suslova E.E., Lomova T.N., Zaitseva S.V., Zdanovich S.A. // Rus. J. Inorgan. Chem. – 2002. – 47, N 9. – P. 1333].
9. Schweiger K., Hückstädt H., Homborg H. // Z. Naturforsch. – 1999. – B54. – S. 963.
10. Tsai C.-H., Tung J.-Y., Chen J.-H., Liao F.-L., Wang S.-L., Wang S.-S., Hwang L.-P., Chen C.-B. // Polyhedron. – 2000. – 19. – P. 633.
11. Jaguinod L., Khoyri R.G., Smith K.M. // Chem. Commun. – 1998. – P. 1261.
12. Крук Н.Н., Старухин А.С., Мамардашвили Н.Ж., Шейнин В.Б., Иванова Ю.Б. // Журн. приклад. химии. – 2007. – 74, N 6. – С. 750 [Kruk N.N., Staruchin A.S., Mamardashvili N.Zh., Sheinin V.B., Ivanova Yu.B. // J. Appl. Spectroscopy. – 2007. – 74, N 6. – P. 831].
13. Ломова Т.Н., Можжухина Е.Г., Шорманова Л.П., Березин Б.Д. // Журн. общ. химии. – 1989. – 59. – С. 2317.
14. Морозов В.В. Синтез и физико-химическое исследование сульфопроизводных тетрафенилпорфина. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иваново: ИХТИ, 1983.
15. Ломова Т.Н. В кн. Успехи химии порфиринов / О.А. Голубчиков. – СПб: Изд-во НИИ Химии СПбГУ, 2001. – 3. – С. 233.
16. Ломова Т.Н., Березин Б.Д. // Координац. химия. – 1993. – 19. – С. 171.
17. Ломова Т.Н., Можжухина Е.Г., Березин Б.Д. // Журн. неорган. химии. – 1993. – 38, № 9. – С. 1552.
18. Ломова Т.Н., Можжухина Е.Г. // Журн. неорган. химии. – 1997. – 42, № 10. – С. 1691.
19. Ломова Т.Н., Тюляева Е.Ю., Можжухина Е.Г. // Координац. химия. – 2003. – 29, № 8. – С. 605 [Lomova T.N., Tyulyaeva E.Yu., Mozzhukhina E.G. // Russ. J. Coord. Chem. – 2003. – 29, N 8. – P. 564].
20. Ломова Т.Н., Можжухина Е.Г. // Журн. неорган. химии. – 2012. – 57, № 2. – С. 239. [Lomova T.N., Mozzhukhina E.G. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2012. – 57, N 2. – P. 197.]

21. Ломова Т.Н., Тюляева Е.Ю., Андрианова Л.Г. // Журн. неорган. химии. – 2001. – **46**, № 3. – С. 432 [Lomova T.N., Tyulyaeva E.Yu., Andrianova L.G. // Russ. J. Inorg. Chem. – 2001. – **46**, N 3. – P. 371].
22. Ломова Т.Н., Тюляева Е.Ю. // Координац. химия. – 2001. – **27**, № 6. – С. 465 [Lomova T.N., Tyulyaeva E.Yu. // Russ. J. Coord. Chem. – 2001. – **27**, N 6. – P. 433].
23. Семейкин А.С. Тез. докл. XXIX науч. сессии Рос. семинара по химии порфиринов и их аналогов. – Иваново, 2006.
24. Buchler J.W., Dreher C. // Z. Naturforsch. – 1982. – **39b**. – S. 222.
25. Стужин П.А., Репина Н.В., Ключева М.Е., Федотова Е.В. // Журн. физ. химии. – 2004. – **78**, № 6. – С. 1002 [Stuzhin P.A., Fedotova E.V., Repina N.V., Klyueva M.E. // Rus. J. Phys. Chem. A. – 2004. – **78**, N 6. – P. 864].
26. Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. – 1989. – **10**. – P. 209.
27. Fletcher R. Methods of Optimization. – New York: John Wiley & Sons, 1980.
28. Stewart J.J.P. // J. Computer — Aided Molecular Desing. – 1990. – **4**. – P. 1.
29. Anderson W.P., Edwards W.D., Zerner M.C. // Inorg. Chem. – 1986. – **25** (16). – P. 2728.
30. Mack J., Stillman M.J. // J. Porphyrins Phthalocyanines. – 2001. – **5**, N 1. – P. 67.
31. Белл Р. Протон в химии. – М.: Мир, 1977. [Bell R.P. The proton in chemistry. – L.: Chapman and Hall, 1973].
32. Dewar J.S., Dieter K.M. // J. Amer. Chem. Soc. – 1986. – **108**. – P. 8075.