

Масс–спектрометрическое изучение сублимации этиопорфиринов–II кобальта, никеля, меди и цинка, $MN_4C_{32}H_{36}$

А. Е. Погонин,^a А. В. Краснов,^a Ю. А. Жабанов,^a А. А. Перов,^b В. Д. Румянцева,^b А. А. Ищенко,^b Г. В. Гиричев^{a@}

Посвящается академику Аслану Юсуповичу Цивадзе в связи с его 70–летним юбилеем

^aНаучно-исследовательский институт макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, 153000 Иваново, Россия

^bМосковский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, 119571 Москва, Россия

@E-mail: girichev@isuct.ru

Изучены масс-спектры ионизации электронами этиопорфиринов-II кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка(II) (MEP-II). Проанализированы пути фрагментации молекулы при диссоциативной ионизации. Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара в рамках второго закона термодинамики определены энтальпии сублимации $\Delta H_{\text{суб}}^{\circ}(T)$ (кДж/моль): CoEP-II: 191 ± 4 , NiEP-II: 189 ± 4 , CuEP-II: 188 ± 4 , ZnEP-II: 191 ± 4 .

Ключевые слова: Порфирин, этиопорфиринат-II, кобальт, никель, медь, цинк, масс-спектрометрия, энтальпия сублимации.

Mass–Spectrometric Study of Cobalt, Nickel, Copper and Zinc Etioporphyrin–II Sublimation, $MN_4C_{32}H_{36}$

A. E. Pogonin,^a A. V. Krasnov,^a Yu. A. Zhabanov,^a A. A. Perov,^b V. D. Rumyantseva, A. A. Ischenko,^b and G. V. Girichev^{a@}

Dedicated to Academician Aslan Yu. Tsvadze on the occasion of his 70th Anniversary

^aResearch Institute of Macroheterocyclic Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia

^bM.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, 119571 Moscow, Russia

@Corresponding author E-mail: girichev@isuct.ru

The interest in porphyrin metal complexes is connected with the fact that metalloporphyrins have application as medicinal substances, analytical reagents, semiconductors and models for biological processes studies. There is a possibility to employ the metal etioporphyrins in the capacity of gas sensors. The metalloporphyrin complexes possess a high thermal stability and are not destructed at sublimation. However, the information about thermodynamics of cobalt, nickel, copper, zinc etioporphyrins-II vaporization is not available. This work is devoted to study of the vapor composition and to determination of the sublimation enthalpy of these complexes.

The Knudsen effusion method with mass spectrometric vapor monitoring was applied. Magnetic mass spectrometer MI 1201 modified for thermodynamic studies was used. The resolution of the instrument allowed the determination of the mass numbers for ions with an accuracy of ± 2 amu at a range of 2–800 amu and an accelerating voltage of 5 kV.

The samples were evaporated from an effusion cell made of molybdenum, for which the ratio between the area of

evaporation and the area of the effusion aperture was ~ 1000 . The cell was heated in a resistance furnace, and the temperature was measured using a tungsten-rhenium thermocouple WRe-5/20. Saturated vapors of the CoEP-II, NiEP-II, CuEP-II, ZnEP-II were studied in the temperature ranges of 465-528, 455-520, 460-528 and 475-536 K, respectively. The energy of ionizing electrons was 40 eV.

The every mass spectrum consists of two groups of peaks corresponding to single and double charged parent ion and ions formed by consecutive removal of CH_3 , C_2H_5 , C_2H_7 groups by an electron impact. The most intensive peaks in mass-spectrums belonged to singly charged parent ions. The dissociative ionization of porphyrin cycle can not be observed. Metal etioporphyrins-II in the gas phase are stable at least up to 510-520 K.

The temperature dependences $\ln(IT)=f(1000/T)$ of ion currents for the $[\text{MEP-II}]^+$ are well approximated by straight line. It is typical for the vaporization process proceeding in small temperature range without aggregate state changes. The equilibrium states in these systems were established quickly. Hysteresis phenomena is not observed. The volatilities of MEP-II ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) are comparable values. Experimental data treated by the second law of thermodynamics yielded the following sublimation enthalpies (kJ/mol): CoEP-II: 191 ± 4 , NiEP-II: 189 ± 4 , CuEP-II: 188 ± 4 , ZnEP-II: 191 ± 4 . It was concluded that the influence of the metal nature on the character of fragmentation and vaporization processes of MEP-II is negligible.

Keywords: Porphyrin, etioporphyrin-II, complexes, cobalt, nickel, copper, zinc, mass spectrometric study, molar enthalpy of sublimation.

Введение

Металлокомплексы порфиринов являются объектами интенсивных исследований на протяжении нескольких десятков лет. Интерес к этим соединениям обусловлен тем, что к ним относятся биологически активные системы (например, хлорофилл и гемоглобин); также, они являются перспективными соединениями в фотодинамической терапии, для производства базовых пленочных материалов фотовольтаических приборов,^[1,2] изделий микроэлектроники.^[3,4] Особую актуальность для обеспечения надлежащего состояния окружающей среды приобрела возможность использования металлокомплексов порфиринов в качестве чувствительных материалов химических сенсоров при создании нового поколения газовых датчиков адсорбционно-резистивного типа с улучшенными метрологическими характеристиками.^[5] Принцип действия таких полупроводниковых химических сенсоров основан на обратимом изменении электрофизических характеристик при взаимодействии с детектируемым газом.^[6] Влияние центрального атома металла на газочувствительные свойства материала на основе металлокомплексов порфиринов изучено на примере соединений этиопорфиринов кобальта, никеля, меди, цинка, палладия и платины.^[5,7-9] При этом отмечается зависимость показателей химического сенсора не только от индивидуальных характеристик исходных молекул, но и от структуры напыленных слоев, полученных в ходе термической сублимации.^[5] В связи с этим особенно актуальными являются исследования процессов парообразования этих соединений, а также изучение состава газовой фазы.

Масс-спектрометрия макроциклических тетрапиррольных комплексов металлов посвящено большое количество работ.^[10-15] Авторами^[16] особое внимание уделено термодинамике сублимации тетрафенилпорфиринов некоторых металлов. В ходе исследований были установлены следующие закономерности: в случае тетрагональной кристаллической

решетки энтальпия сублимации комплексов увеличивается с увеличением межъядерного расстояния M-N, тогда как для триклинных кристаллов обнаружена обратная зависимость.^[16] Отмечаемая в литературе высокая термическая и химическая стабильность соединений данного класса повышает конкурентоспособность металлокомплексов порфиринов перед другими возможными материалами химических сенсоров.

Целью настоящего исследования являлось изучение процессов парообразования и масс-спектров комплексов этиопорфиринов-II кобальта, никеля, меди и цинка (Рисунок 1), газочувствительные особенности которых достаточно хорошо известны.^[7,9] Структура энергетически наиболее выгодного конформера данных соединений представлена на Рисунке 1.

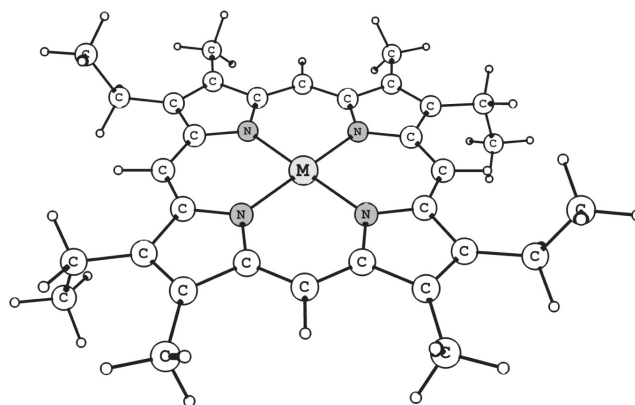


Рисунок 1. Строение молекулы MEP-II ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$).

Экспериментальная часть

Синтез Zn^{II} и Co^{II} этиопорфирина-II (ЭП) проводили в среде кипящей уксусной кислоты при взаимодействии свободного основания порфирина с соответствующими ацетатами металлов в течение 1.5 - 2 часов. В случае кобальтового комплекса использовали кипячение под

инертным газом для предотвращения окисления металла до Co^{III} . По окончании реакции раствор металлокомплекса в уксусной кислоте выливали в дистиллированную воду, и вещество извлекали в делительной воронке хлороформом. Экстракт несколько раз промывали водой, сушили над сульфатом натрия и упаривали. Цинковый комплекс ЭП перекристаллизовывали из хлороформа с метанолом, а кобальтовый комплекс - из хлороформа с уксусной кислотой по известной методике.^[17]

Для синтеза медных и никелевых комплексов ЭП использовали метод Адлера.^[18] Этот метод предусматривает кипячение свободного основания порфирина в диметилформамиде с хлоридами соответствующих металлов в течение 0.5 - 1.5 часа.

Контроль за протеканием реакции проводили спектрофотометрически. По окончании реакции раствор выливали в 10 % раствор NaCl , выпавший осадок металлокомплекса порфирина отфильтровывали, промывали водой, сушили и перекристаллизовывали из смеси «хлороформ – метанол».

Сублимация этиопорфиринов-II кобальта, никеля, меди, цинка изучена в рамках эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава газовой фазы. Масс-спектры получены на серийном масс-спектрометре МИ-1201, переоборудованном для термодинамических исследований,^[19] при энергии ионизирующих электронов 40 эВ. При изучении насыщенных паров рассматриваемых соединений использовалась эффузионная ячейка из молибдена с отношением «площадь испарения / площадь эффузионного отверстия», равным около 1000. Температура ячейки измерялась с помощью вольфрам-рениевой термодомы ВР-5/20, прокалиброванной по температуре плавления олова и воспроизводящей эту величину с точностью не хуже 3 °С.

Результаты и обсуждения

В Таблице 1 представлены масс-спектры паров изученных соединений. Во всех случаях в масс-спектрах рассматриваемых комплексов не было зарегистрировано ионов с массой, превышающей массу молекулярного иона $[\text{MEP-II}]^+$, что свидетельствует об отсутствии димерных форм и тяжелых летучих примесей.

Как следует из общего вида масс-спектра, молекулы MEP-II под действием электронного удара подвергаются диссоциативной ионизации. В масс-спектрах всех четырех соединений при энергии ионизирующих электронов 40 эВ присутствует две группы пиков, соответствующих однозарядным и двухзарядным ионам, в каждой из которых самым интенсивным является молекулярный ион. Остальные интенсивные пики в масс-спектрах образуются в результате последовательного отрыва углеводородных заместителей пиррольных колец. Процесс, вероятно, протекает не только по пути отрыва CH_3 -групп от групп C_2H_5 , отмеченному в работе^[10] как наиболее вероятному для порфириновых комплексов, но и с отрывом самих этильных групп от макрогетероцикла, а также с отрывом метильных заместителей и этиленовых фрагментов. Для молекулярных ионов и ионов, образованных отрывом одной метильной группы, наблюдается полное согласие

теоретически рассчитанных изотопных распределений с соответствующими экспериментальными результатами. На Рисунке 2 в качестве примера показано рассчитанное и полученное экспериментально изотопное распределение для молекулярного иона и иона, образованного при диссоциативной ионизации с отрывом метильной группы, в масс-спектре комплекса никеля.

Таблица 1. Масс-спектр насыщенных паров этиопорфиринов-II металлов (Co, Ni, Cu, Zn).

М	Co	Ni	Cu	Zn
$T_{\text{экс}}, \text{K}$	526	518	526	524
Ионы	Интенсивность в масс-спектре, %			
$[\text{MEP}]^+$	100.0	100.0	100.0	100.0
$[\text{MEP} - \text{CH}_3]^+$	23.2	29.7	26.2	26.3
$[\text{MEP} - 2\text{CH}_3]^+$ $[\text{MEP} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$ $[\text{MEP} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$	13.0	14.6	15.4	13.5
$[\text{MEP} - 3\text{CH}_3]^+$ $[\text{MEP} - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH}_3]^+$ $[\text{MEP} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{CH}_3]^+$	5.2	8.1	7.1	6.4
$[\text{MEP} - 4\text{CH}_3]^+$ $[\text{MEP} - \text{C}_2\text{H}_5 - 2\text{CH}_3]^+$ $[\text{MEP} - \text{C}_2\text{H}_4 - 2\text{CH}_3]^+$ $[\text{MEP} - 2\text{C}_2\text{H}_5]^+$ $[\text{MEP} - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_4]^+$ $[\text{MEP} - 2\text{C}_2\text{H}_4]^+$	3.9	2.9	3.0	2.8
$[\text{MEP} - 5\text{CH}_3]^+$ $[\text{MEP} - \text{C}_2\text{H}_5 - 3\text{CH}_3]^+$ $[\text{MEP} - \text{C}_2\text{H}_4 - 3\text{CH}_3]^+$ $[\text{MEP} - 2\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH}_3]^+$ $[\text{MEP} - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{CH}_3]^+$ $[\text{MEP} - 2\text{C}_2\text{H}_4 - \text{CH}_3]^+$	1.0	1.0	1.0	0.8
$[\text{MEP}]^{2+}$	6.2	5.9	5.7	5.9
$[\text{MEP} - \text{CH}_3]^{2+}$	1.2	0.9	1.0	1.0
$[\text{MEP} - 2\text{CH}_3]^{2+}$ $[\text{MEP} - \text{C}_2\text{H}_5]^{2+}$ $[\text{MEP} - \text{C}_2\text{H}_4]^{2+}$	0.9	1.0	0.8	0.9

Третья по интенсивности серия пиков, представленная на Рисунке 3, соответствует теоретическому суммарному изотопному распределению трех ионов, один из которых образован при отрыве группы C_2H_4 , второй с отрывом группы C_2H_5 , и, наконец, третий - при отрыве двух метильных групп. При этом вклады ионов распределяются как 0.65, 0.30 и 0.05, соответственно.

Относительная интенсивность пиков, соответствующих более легким ионам, появляющимся в результате диссоциативной ионизации, находится на уровне нескольких процентов. Отметим, что такую же величину имеет и двухзарядный молекулярный ион (см. Таблицу 1).

Особенности масс-спектра, представленные на Рисунках 2 и 3 для этиопорфиринов-II никеля, свойственны и для комплексов кобальта, меди и цинка. При этом природа атома металла практически не влияет на тип фрагментации макрогетероцикла при ионизации электронами. Порфириновый цикл отличается устойчивостью и при данной энергии ионизирующих электронов практически не подвергается диссоциативной ионизации.

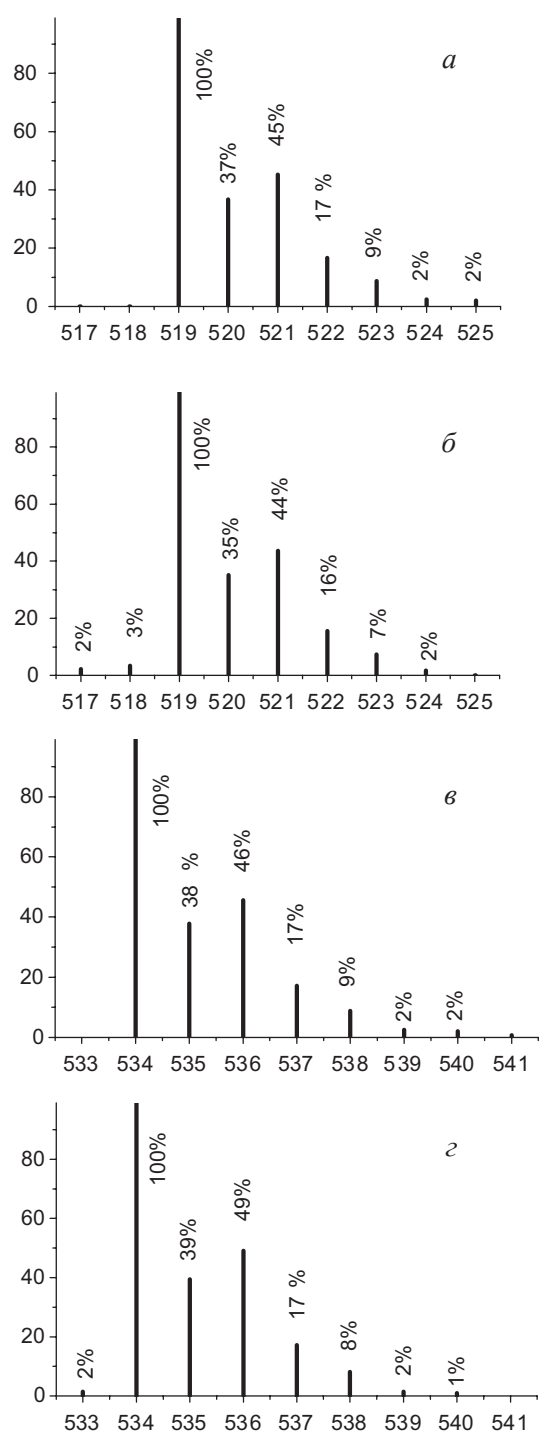


Рисунок 2. Изотопные распределения: а – иона $[\text{NiEP} - \text{CH}_3]^+$ (теоретическое); б - иона $[\text{NiEP} - \text{CH}_3]^+$ (экспериментальное); в – иона $[\text{NiEP}]^+$ (теоретическое); г - иона $[\text{NiEP}]^+$ (экспериментальное).

Для молекулярных ионов в масс-спектрах каждого из изученных металлокомплексов, были построены зависимости $\ln(I \cdot T) = f(1000/T)$ (где I – ток молекулярных ионов, T – температура), представленные на Рисунке 4. Точки на данных графиках отвечают состояниям, близким к равновесным, поскольку гистерезисного явления при увеличении/уменьшении температуры не наблюдалось. Экспериментальные функции хорошо аппроксимируются прямыми, что свидетельствует о термической устойчивости изученных комплексов,

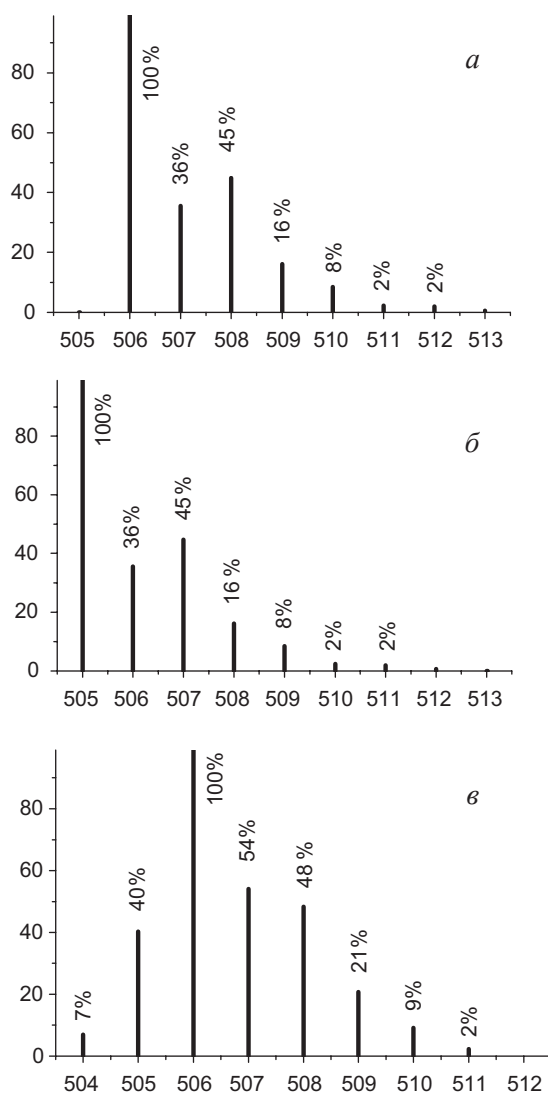


Рисунок 3. Изотопные распределения в масс-спектре этиопорфирина-II никеля(II) - теоретические: а – для иона $[\text{NiEP} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$; б – для иона $[\text{NiEP} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$, и экспериментально измеренное изотопное распределение в, которое может быть получено наложением изотопных распределений ионов $[\text{NiEP} - \text{C}_2\text{H}_4]^+$, $[\text{NiEP} - \text{C}_2\text{H}_5]^+$ и $[\text{NiEP} - 2\text{CH}_3]^+$.

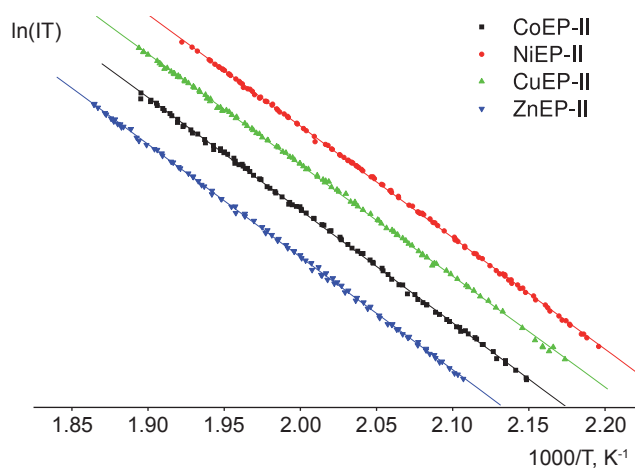


Рисунок 4. Температурные зависимости токов молекулярных ионов в масс-спектрах этиопорфиринов-II кобальта, никеля, меди и цинка.

Таблица 2. Условия и результаты изучения сублимации этиопорфиринов Co, Ni, Cu и Zn в рамках эффузионного метода Кнудсена.

	CoEP-II	NiEP-II	CuEP-II	ZnEP-II
$T_{\min} - T_{\max}$, ^a К	465 - 528	455 - 520	460 - 528	475 - 536
$\operatorname{tg}\alpha$ ^b	-22.9638	-22.7599	-22.6615	-22.9821
r ^b	-0.9998	-0.9999	-0.9998	-0.9998
Число точек ^г	100	123	112	94
$\Delta H_{\text{субл}}$, кДж/моль	190.9(2) ^а	189.2(1)	188.4(1)	191.1(1)

^a – нижняя и верхняя границы изученного диапазона температур;

^b – тангенс угла наклона аппроксимирующей функции $\ln(I \cdot T) = A + \operatorname{tg}\alpha (1000/T)$;

^в – коэффициент корреляции, определяющийся по формуле:

$$r = \frac{\overline{xy} - \bar{x} \cdot \bar{y}}{\sigma(x)\sigma(y)}; \quad \sigma(x) = \sqrt{D(x)}; D(x) = \frac{\sum x_i^2}{n} - \bar{x}^2; \bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}; \quad \sigma(y) = \sqrt{D(y)}; D(y) = \frac{\sum y_i^2}{n} - \bar{y}^2; \bar{y} = \frac{\sum y_i}{n}; \quad \overline{xy} = \frac{\sum (x_i \cdot y_i)}{n}$$

где σ – среднеквадратическое отклонение, D – дисперсия.

^г – количество измерений интенсивности молекулярного иона;

^а – в скобках дана величина $3\sigma_{\text{мнк}}$.

а также об отсутствии заметного изменения теплоемкости конденсированной и газовой фаз в данном диапазоне температур. Это согласуется с данными по тетрафенилпорфиринам тех же металлов, которые, по данным работы,^[16] начинают разлагаться при температурах выше 633 К.

Определение энтальпий сублимации проводилось в рамках II закона термодинамики на основе уравнения Клаузиуса-Клапейрона методом линейной регрессии. Поскольку измерения проводились в нешироком интервале температур, было принято, что энтальпия не зависит от температуры. Условия эксперимента и результаты изучения сублимации этиопорфиринов Co, Ni, Cu и Zn в рамках эффузионного метода Кнудсена приведены в Таблице 2.

Найденные величины энтальпии сублимации, так же как и летучесть, для всех четырех комплексов оказались очень близкими. Вероятно, межмолекулярное взаимодействие в кристаллах изученных соединений, влияющее на летучесть и процесс сублимации, слабо зависит от природы атома металла, а определяется, в основном, взаимодействием между порфириновым кольцом и периферийными заместителями, обеспечивая сходную упаковку молекул в кристалле. Сведения о полиморфизме исследуемых соединений в литературе отсутствуют.

В Таблице 3 представлены данные по энтальпиям сублимации ряда комплексов кобальта,

Таблица 3. Энтальпия сублимации (кДж/моль) некоторых металлопорфиринов.

М	МОЕР ^а [12]	МТРП ^б		МЕР-II данная работа ^с
		[20]	[16]	
Co	126±11	–	–	191±4
Ni	158±3	109±12	152±4	189±4
Cu	94±10	138±12	160±5	188±4
Zn	–	109±12	208±4	191±4

^аМОЕР – откатаэтилпорфинато-металл;

^бМТРП – тетрафенилпорфинато-металл;

^спогрешность включает утроенное стандартное отклонение и систематическую погрешность в измерении температуры.

никеля, меди и цинка. Интересно отметить, что для октаэтилпорфиринов,^[12] и терафенилпорфиринов^[16,20] тех же металлов энтальпия сублимации в ряду Co-Ni-Cu значительно меняется. Однако большой разброс рекомендуемых авторами величин не позволяет сделать уверенных выводов о тенденции в энергетике этого процесса, а различие в энтальпиях сублимации, выходящее далеко за пределы указанных погрешностей, заставляет с осторожностью относиться этим данным.

Заключение

В настоящем исследовании в рамках эффузионного метода Кнудсена с масс-спектральным контролем состава газовой фазы определены величины энтальпии сублимации этиопорфиринов-II кобальта, никеля, меди, цинка. На основании полученных данных можно заключить, что энергетика парообразования рассмотренных соединений не зависят от природы центрального атома металла. Подтверждено, что порфириновое кольцо – прочная структура, которая практически не подвергается распаду при действии электронного удара. Изученные металлокомплексы оказались термически устойчивыми соединениями, по крайней мере, вплоть до 510-520 К.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-00884а).

Список литературы

References

1. Mao H., Deng H., Shen Y., Lu Z., Xu H. *J. Photochem. Photobiol. A.* **1998**, *114*, 209-212.
2. Rochford J., Chu D., Hagfeldt A., Gallipini E.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4655-4658.
3. Kang B.K., Aratani N., Lim J.K., Kim D., Osuka A., Yoo K.-H. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *412*, 303-306.
4. Evershed R.P., Wolff G.A., Shaw G.J., Ellington G. *Org. Mass Spectrom.* **2005**, *20*, 445-453.
5. Goldshtrakh M.A., Zavialov S.A., Rumyantseva V.D., Ischenko A.A. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2006**, *49*(8), 17-21 (in Russ.).

6. Myasnikov I.A., Kupriyanov L.Yu., Zavalov S.A. *Poluprovodnikovye sensory v fiziko-khimicheskikh issledovaniyakh* [Semiconductor Sensors in Physico-Chemical Studies]. Moscow: Nauka, **1991**. 327 p. (in Russ.).
7. Goldshtrakh M.A., Kononov N.N., Dorofeev S.G., Ischenko A.A. *Zh. Analit. Khim.* **2009**, *64*, 1276-1280 (in Russ.).
8. Bakhtin A.V., Tarasov Yu.I., Goldshtrakh M.A., Dorofeev S.G., Kononov N.N., Ischenko A.A. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2010**, *53*(12), 55-60 (in Russ.).
9. Goldshtrakh M.A., Dorofeev S.G., Ischenko A.A., Kiselyov Yu.M., Kononov N.N. *Zh. Fiz. Khim.* **2009**, *83*, 1960-1965 (in Russ.).
10. Jackson A.H., Kenner G.W., Smith K.M., Aplin R.J., Budzikiewicz H., Djerassi C. *Tetrahedron* **1965**, *21*, 2913-2924.
11. Adler A.D., Green J.H., Mautne M. *Org. Mass Spectrom.* **1970**, *3*, 955-962.
12. Lutokhina D.S., Veryasov G.S., Bakhtin A.V., Kiselyov Yu.M. *Vestnik MITHT* **2010**, *5*(3), 75-76 (in Russ.).
13. Perov A.A., Lutokhina D.S., Bakhtin A.V., Kiselyov Yu.M. *Vestnik MITHT* **2010**, *5*(2), 89-90 (in Russ.).
14. Girichev G.V., Giricheva N.I., Golubchikov O.A., Mimenkov Yu.V., Semeikin A.S., Shlykov S.A. *J. Mol. Struct.* **2010**, *978*, 163-169.
15. Girichev G.V., Giricheva N.I., Koifman O.I., Mimenkov Yu.V., Pogonin A.E., Semeikin A.S., Shlykov S.A. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7550-7558.
16. Perlovich G.L., Golubchikov O.A., Klueva M.E. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 699-706.
17. Buchler J.W. In: *The Porphyrins. Vol. 1. Structure and Synthesis. Part A.* (Dolphin D., Ed.), Academic Press: N.Y., San Francisco, London, **1978**, pp. 390-474.
18. Adler A.D., Longo F.R., Kampas F., Kim J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2443-2445.
19. Pelipets O.V. Dis. Cand. Chem. Sci., Ivanovo, **2000**. 145 p. (in Russ.).
20. Edwards L., Dolphin D.H., Gouterman M., Adler A.D. *J. Mol. Spectrosc.* **1971**, *38*, 16-32.

Received 27.11.2012

Accepted 05.12.2012