

Стабильность Mg(II) комплексов азапорфиринов и порфиразинов

О. Г. Хелевина,[@] М. В. Ишуткина, А. С. Малясова

Посвящается академику Ирине Петровне Белецкой по случаю её юбилея

Ивановский государственный химико-технологический университет, 15300 Иваново, Россия
E-mail: helevina@yandex.ru

Исследованы состояние и устойчивость комплексов магния с азапорфиринами и порфиразинами различного строения в протонодонорных средах на основе уксусной кислоты. Определены кинетические параметры реакций диссоциации комплексов, и высказаны соображения о возможных схемах механизмов реакций. Установлен ряд кинетической устойчивости изученных комплексов и их фотохимической устойчивости. Показано, что увеличение электронодонорных свойств макроцикла уменьшает устойчивость комплекса, и наоборот, уменьшение электронной плотности в макроцикле существенно повышает фотостабильность. Установлено, что наличие объемных заместителей дестабилизирует молекулу к термической деструкции. Атомы фтора в макроцикле увеличивают термическую устойчивость соединения.

Ключевые слова: Комплекс, стабильность, диссоциация, фотодеструкция, кинетика.

Stability of Magnesium(II) Azaporphyrins and Porphyrazines

Olga G. Khelevina,[@] Mariya V. Ishutkina, and Alyona S. Malyasova

Dedicated to Academician Irina P. Beletskaya on the occasion of her Anniversary

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia
[@]Corresponding author E-mail: helevina@yandex.ru

The state and stability Mg(II) azaporphyrins and porphyrazines were investigated in proton-donor media on the basis of acetic acid. The kinetic parameters of dissociation were determined. Schemes of the reaction mechanism were proposed. The row of photostability of Mg complexes is established. It was shown that the increasing of macrocycle electron-donor properties decreases the stability of the complex, and the decreasing of electronic density increases photostability. It was shown that the bulky substituents decrease the thermostability of molecule; the fluorine atoms in macrocycle increase thermostability of the compounds.

Keywords: Complex, stability, dissociation, photodestruction, kinetics.

Введение

Металлопорфирины – важнейший класс соединений, обладающий многими практически ценными свойствами. Исследованию порфиринов и их металлокомплексов посвящено большое количество монографий и статей.^[1-5] Интересными работами являются работы по изучению образования и диссоциативного

распада хлорофилла и его аналогов, термодинамики растворения порфиринов, экстракоординации основных растворителей металлокомплексами порфиринов, по синтезу и исследованию порфирин-каликс[4]аренов, которые могут использоваться в качестве молекулярных рецепторов, а также работы по исследованию процессов окисления стерически напряженных и «перекрытых» порфиринов органическими пероксидами.^[6-16] Их

аналоги, металлопорфиразины, находят применение в качестве пигментов, разнообразных красящих агентов, катализаторов различных окислительно-восстановительных процессов, фотосенсибилизаторов,^[17] полупроводниковых материалов и т.д. В связи с этим изучение их устойчивости в различных условиях и установление факторов их стабилизации позволяет определить возможность их практического использования.

Целью нашей работы явилось изучение кинетической устойчивости комплексов магния ряда порфиразинов и азапорфиринов в протондонорной среде, их фотохимической и термоокислительной устойчивости.

Результаты и обсуждение

1. Исследование кинетической устойчивости комплексов в протондонорной среде

Химическая стабилизация металлокомплексов азапорфиринов зависит от природы иона металла, строения лиганда, характера протондонорной среды и состояния комплекса в данной протондонорной среде. В комплексах магний образует $3s3p^33d^2$ гибридные координационные связи с атомами азота координационного центра, в результате чего достигается стабилизация комплексов.^[18] Группировка MgN_4 плоская. Литературные данные^[19] свидетельствуют о том, что хлорофилл, например, является весьма устойчивым комплексом с достаточно высокой ковалентностью координационных химических связей Mg-N. Mg комплексы азапорфиринов и порфиразинов являются основаниями, имеющими электронодонорные центры (*мезо*-атомы азота), которые могут участвовать в кислотно-основном взаимодействии в протондонорной среде с образованием различных кислотных форм в зависимости от кислотности среды. Стабильность комплексов будет зависеть от их формы, нейтральной или кислотной, существующей в данной среде.

Для характеристики стабильности комплексов в растворах часто используется их кинетическая устойчивость. Кинетическая устойчивость измеряется истинной (при одинаковой кислотности раствора – эффективной) константой скорости диссоциации комплекса в протондонорной среде с образованием лиганда.^[20]

Процесс диссоциации комплексов порфиразинов может быть сольволитическим под действием растворителя, ацидопротолитическим под действием молекул кислот или более сложным – сольвопротолитическим процессом под действием сольватированного протона.^[18]

Нами изучено влияние строения лиганда на состояние и устойчивость комплексов магния ряда азапорфиринов и порфиразинов: тетраазапорфина (MgTAP), тетра(тетраметилен)тетраазапорфирина (MgTTMTAP), (5,7-дифенил-1,4-дiazеино)трибензопорфиразина (MgDzB₃Pz), триазатетрабензопорфина (MgTATBP), моноазатетрабензопорфина (MgMATBP), а также комплексов магния бензоаннелированных трифторметилфенилпорфиразинов: 2,3,7,8,12,13-

гекса(*мета*-трифторметилфенил)бензопорфиразина (MgAAAB), 2,3,12,13-тетра(*мета*-трифторметилфенил)-добензопорфиразина (MgABAB), 2,3,7,8-тетра(*мета*-трифторметилфенил)добензопорфиразина (MgAABB), 2,3-ди(*мета*-трифторметилфенил)трибензопорфиразина (MgABBB) и, для сравнения, окта(*мета*-трифторметилфенил)порфиразина (MgAAAA) в протондонорных средах на основе уксусной кислоты.

Исследование диссоциации комплексов MgTAP, MgTTMTAP и MgTATBP проводили при температурах 30, 40, 50 и 60 °C в среде бензол – уксусная кислота с добавлением этанола в количестве 4 %. Сильные минеральные кислоты, например, концентрированная серная кислота, вызывают мгновенную диссоциацию соединений. Реакция диссоциации комплексов протекает с выделением свободных лигандов в непротонированной форме:



На Рисунке 1 в качестве примера показано изменение электронного спектра поглощения MgTAP в ходе диссоциации.

Уксусную кислоту брали в большом избытке по отношению к комплексу, т.е. реакцию проводили в условиях псевдопервого порядка. Первый порядок по изученным комплексам подтверждается прямолинейным характером зависимостей $\lg(C^0_{MgAP}/C_{MgAP}) = f(\tau)$ (C^0 и C – начальная и текущая концентрации комплекса MgAP, τ – время реакции (Рисунок 2).

Таким образом, реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка:

$$-dC_{MgAP}/d\tau = k_{эф} \cdot C_{MgAP} \quad (2)$$

Здесь $k_{эф}$ – эффективная константа скорости диссоциации комплекса.

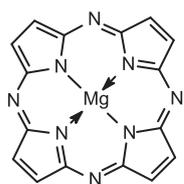
Нами установлено, что эффективные константы скорости диссоциации зависят от концентрации уксусной кислоты. Для определения порядка реакции по уксусной кислоте были построены логарифмические зависимости $k_{эф}$ от концентрации уксусной кислоты. В системе бензол – уксусная кислота – этанол при концентрации этанола не более 4 % устанавливается равновесие (3):^[19]



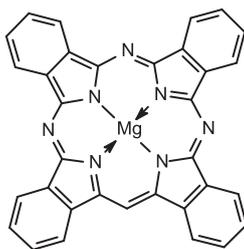
Концентрация CH_3COOH пропорциональна квадрату концентрации $C_2H_5OH^+$. Линейный характер зависимостей $\ln k_{эф}$ от $\ln C_{CH_3COOH}$ дает основание предположить, что диссоциация MgTAP, MgTTMTAP и MgTATBP проходит под действием $C_2H_5OH_2^+$, т.е. является сольвопротолитической диссоциацией.^[19,20] Эти зависимости имеют тангенс угла наклона ~ 1 (Рисунок 3), т.е. реакция имеет второй порядок по сольватированному протону и протекает в соответствии с тримолекулярным механизмом, разработанным ранее в работе.^[20]

Кинетическое уравнение диссоциации этих комплексов имеет вид:

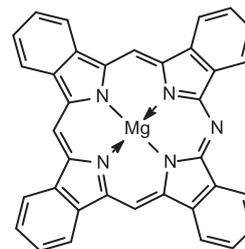
$$-dC_{MgAP}/d\tau = k_v \cdot C_{MgAP} \cdot C_{C_2H_5OH_2^+}^2 \quad (4)$$



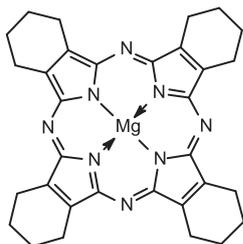
MgTAP



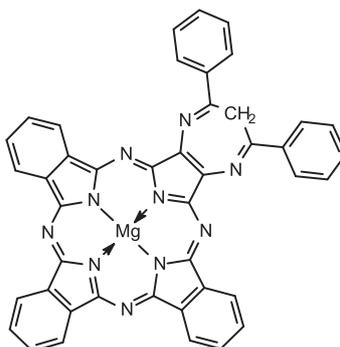
MgTATB



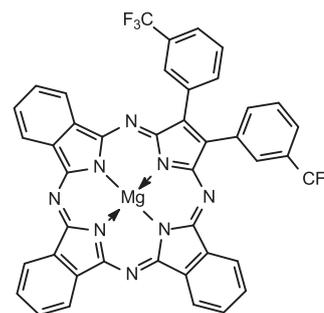
MgMATB



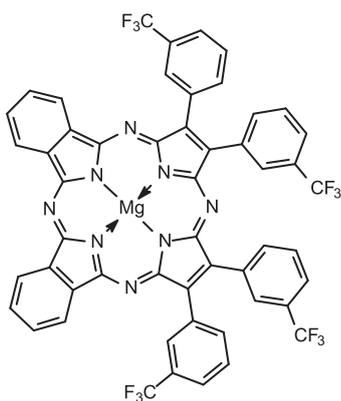
MgTTMTAP



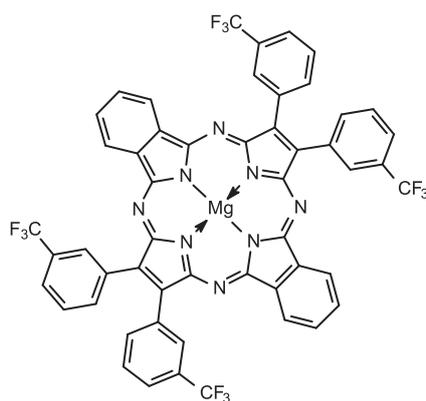
MgDzB₃Pz



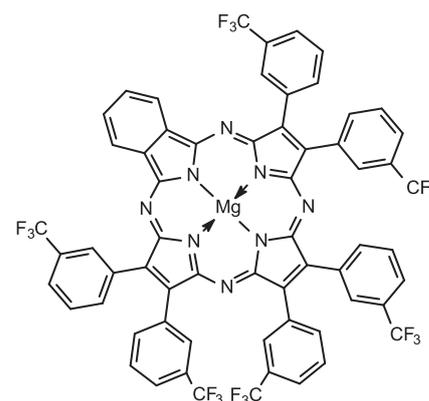
MgABBB



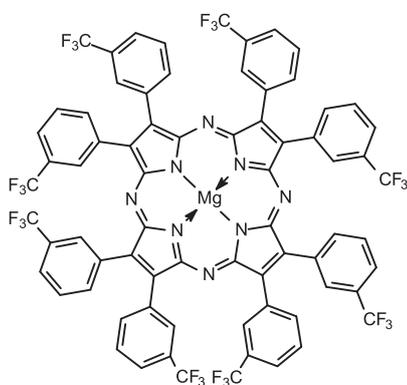
MgAABB



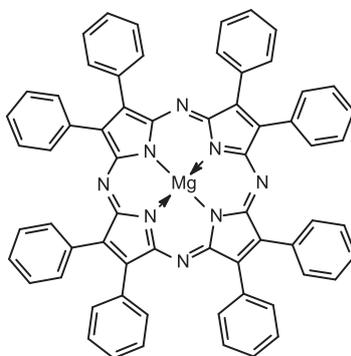
MgABAB



MgAAAB



MgAAAA



MgTAP(C₆H₅)₈

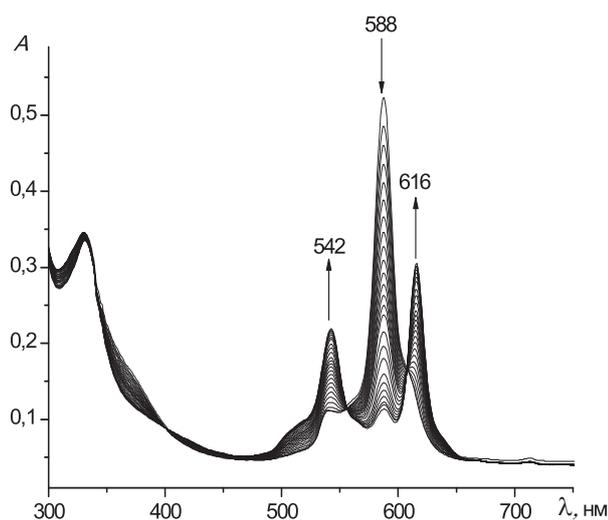


Рисунок 1. Изменение ЭСП MgTAP в ходе диссоциации в среде бензол – уксусная кислота – этанол ($C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3.50$ моль/л; 323 К).

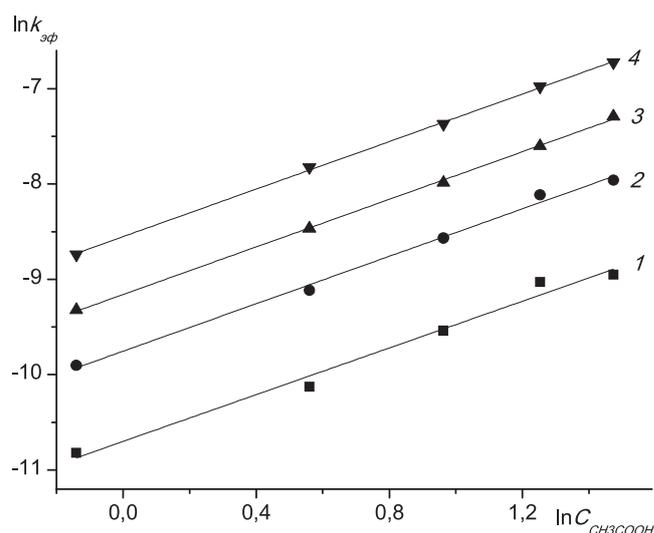


Рисунок 3. Зависимость $\ln k_{\text{эф}}$ от $\ln C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ для диссоциации MgTAP при температурах: 1-298 К, 2-303 К, 3-313 К, 4-323 К.

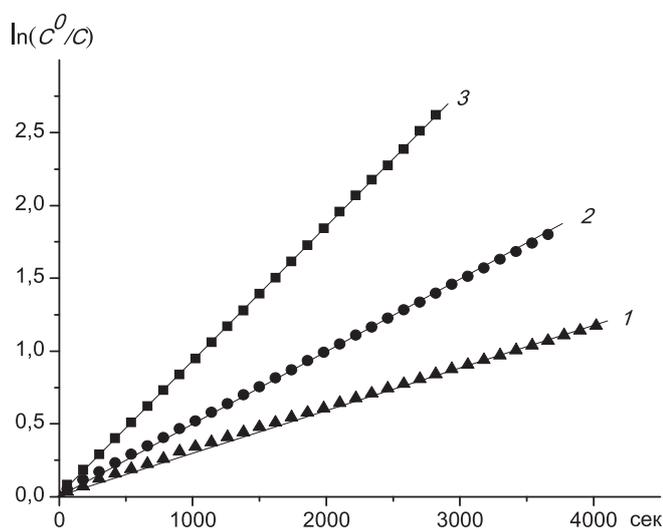


Рисунок 2. Зависимость $\ln C^0/C$ от времени диссоциации комплекса MgTAP в среде бензол – уксусная кислота – этанол ($C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3.50$ моль/л; 1 – 303 К, 2 – 313 К, 3 – 323 К).

Сравнение экспериментальных данных (Таблицы 1, 2) показывает, что более стабильным комплексом в изученной среде оказался Mg-триазатетрабензопорфин. По-видимому, тетрабензозамещение стабилизирует комплекс, поскольку в этом случае возрастает жесткость и ароматичность макроцикла.^[20]

Mg-тетраазапорфин оказался несколько устойчивее Mg-тетра(тетраметилен)тетраазапорфина.

Устойчивость Mg-тетра(тетраметилен)тетраазапорфина была также исследована в среде бензол – уксусная кислота без добавления этанола. В бензоле уксусная кислота существует в недиссоциированной форме. Mg-комплекс в этой среде находится в монопротонированной форме. Диссоциация комплекса протекает с выделением лиганда в непротонированной форме.

Реакцию проводили тоже в условиях псевдопервого порядка, и кинетическое уравнение имеет вид (2). В неполярном апротонном растворителе диссоциация комплекса проходит под действием молекул уксусной кислоты, т.е. является ацидопротолитической диссоциа-

Таблица 1. Кинетические параметры диссоциации Mg-комплексов тетраазапорфина, тетра(тетраметилен)тетраазапорфина и триазатетрабензопорфина в среде бензол-уксусная кислота-этанол ($C_{\text{MgPz}}^0 = 10^{-6}$ моль/л).

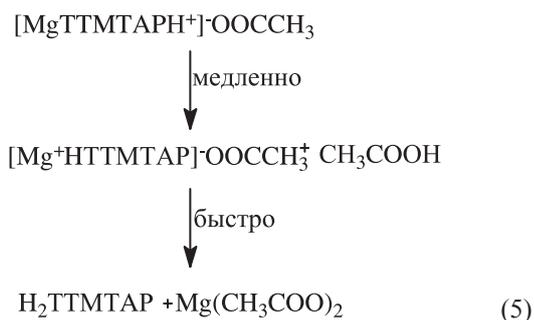
Соединение	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, моль/л	$k_{\text{эф}}^{298} \cdot 10^3$, с ⁻¹	E , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)
MgTAP		0.02±0.01	47±4	-185±6
MgTAP(C ₄ H ₈) ₄	0.87	0.11±0.02	21±6	-260±10
MgTATBzP		0.015±0.01	39±6	-254±7

Таблица 2. Кинетические параметры диссоциации Mg-комплексов тетра(тетраметилен)тетраазапорфина и 5,7-дифенил-1,4-дiazepinotribenzoporphyrina в среде бензол-уксусная кислота ($C_{\text{MgPz}}^0 = 10^{-6}$ моль/л).

Соединение	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, моль/л	$a_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, м. д.	$k_{\text{эф}}^{298} \cdot 10^3$, с ⁻¹	E , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)
MgTAP(C ₄ H ₈) ₄	0.87	0.46	0.22±0.02	50±4	-156±6
MgDzB ₃ Pz			0.16±0.02	33±2	-215±10

цией.^[18,19] Оказалось, что эффективные константы скорости диссоциации MgTTMTAP не зависят от концентрации уксусной кислоты. Такой факт обнаружен нами впервые.

Схему ацидопротолитической диссоциации можно представить следующим образом. На первой быстрой стадии уксусная кислота протонирует *мезо*-атом азота. Далее на второй медленной стадии происходит внутримолекулярный перенос протона с *мезо*-атома азота на внутрициклический атом азота группировки MgN₄ и разрыв одной связи Mg-N. Повторная атака молекулы CH₃COOH быстро приводит к разрыву второй связи Mg-N и образованию лиганда. Анионы CH₃COO⁻ координируются на Mg.



Mg(II) (5,7-Дифенил-1,4-дiazепино)трибензопорфиразин в среде бензол-уксусная кислота находится в протонированной форме по *мезо*-атому азота.^[21] Диссоциация комплекса в этой среде тоже является ацидопротолитической и протекает с выделением лиганда в непротонированной форме (Рисунок 4).

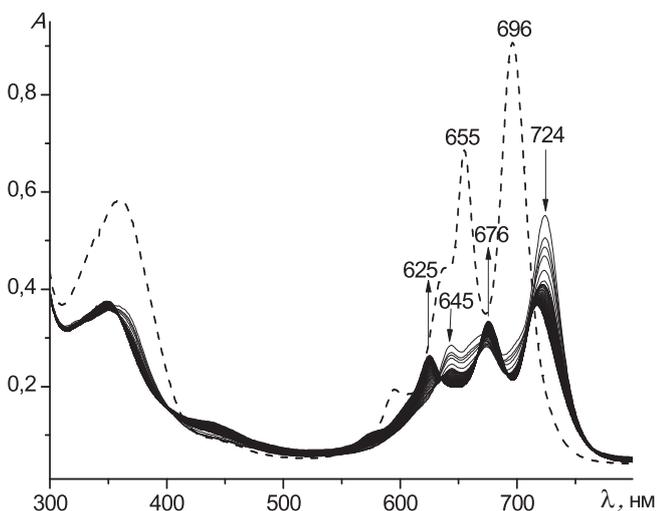


Рисунок 4. Изменение ЭСП MgDzB₃Pz в диссоциации в среде бензол – уксусная кислота ($C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3.50$ моль/л; 323 K); (пунктирная линия) – ЭСП MgDzB₃Pz в непротонированной форме.

Для определения порядка реакции по уксусной кислоте были построены логарифмические зависимости $k_{\text{эф}}$ от активности уксусной кислоты. Значения активностей уксусной кислоты в мольных долях были рассчитаны из данных работы.^[22] Прямолинейные

зависимости $\ln k_{\text{эф}}$ от $\ln a_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ имеют тангенс угла наклона ~ 2 (Рисунок 5).

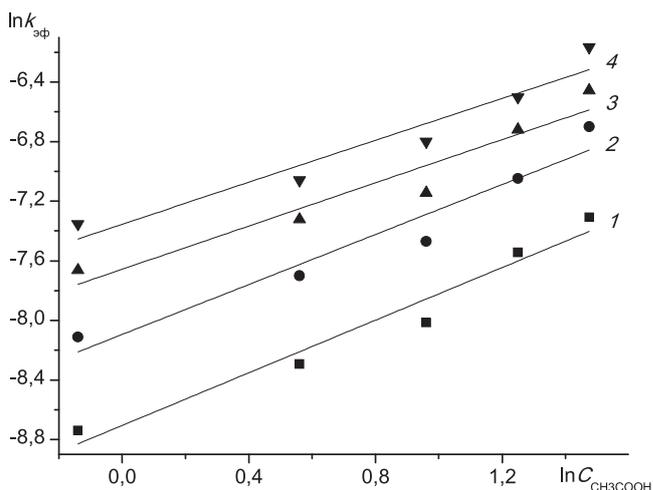
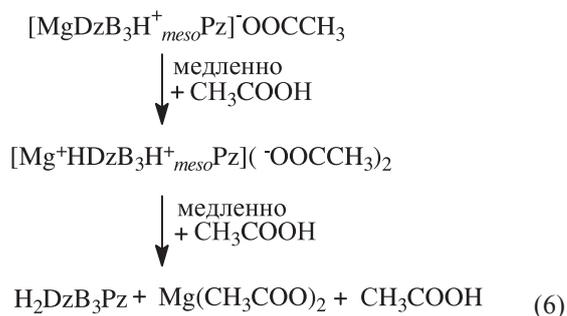


Рисунок 5. Зависимость $\ln k_{\text{эф}}$ от $\ln a_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ для диссоциации MgDzB₃Pz при температурах: 1-298 K, 2-303 K, 3- 313K, 4-323 K

Таким образом, в случае диссоциации MgDzB₃Pz в реакции участвуют две молекулы уксусной кислоты.

В случае MgDzB₃Pz, по нашему мнению, реализуется схема:



Внутримолекулярный перенос протона в случае MgDzB₃Pz не происходит.

Mg моноазатетрабензопорфин в среде бензол – уксусная кислота устойчив и находится в протонированной форме по *мезо*-атому азота. На Рисунке 6 представлены спектральные изменения, наблюдающиеся при добавлении к раствору MgMATBP в бензоле уксусной кислоты в интервале $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.75 \cdot 10^{-6} \div 7.43 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При этом происходит уменьшение интенсивности полос поглощения при $\lambda = 647$ и 631 нм, и наблюдается рост полос при $\lambda = 665$ и 689 нм. Такое направление и значение сдвига *Q*-полосы типично для протонирования *мезо*-атома азота порфиразинового макроцикла.^[23] Образующаяся кислотная форма сохраняется в 100 % CH₃COOH.

Для определения количества молекул CH₃COOH, участвующих в кислотно-основном взаимодействии, была построена зависимость $\lg I_i = f(\lg C_{\text{CH}_3\text{COOH}})$ (Рисунок 7).

Тангенс угла наклона этой прямолинейной зависимости оказался равным 1, что и соответствует одному донорному центру в молекуле MgMATBP. Величина *pK* кислотной формы, определенная методом

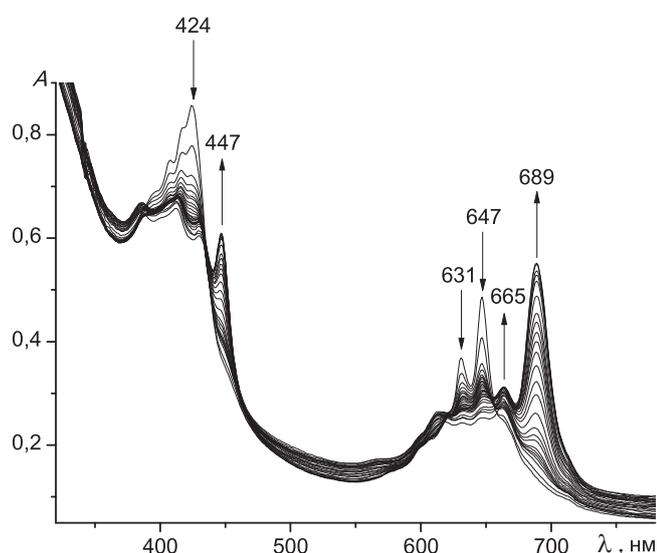


Рисунок 6. Изменение ЭСП MgMATBP в реакции кислотно-основного взаимодействия в среде бензол – уксусная кислота.

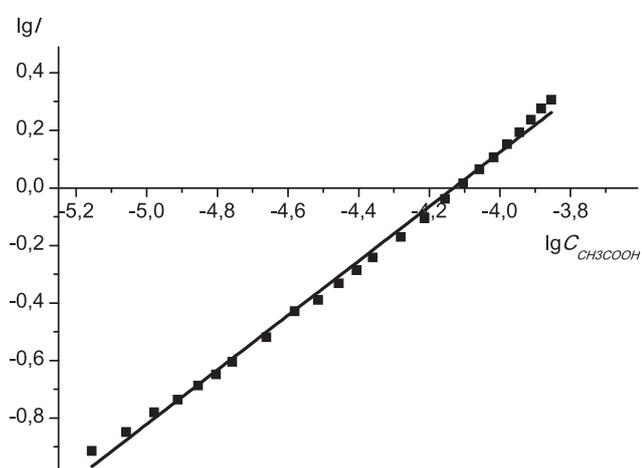


Рисунок 7. Зависимость $\lg I = f(\lg C_{\text{CH}_3\text{COOH}})$ для кислотно-основного взаимодействия MgMATBP в среде в среде бензол – уксусная кислота.

спектрофотометрического титрования, равна $+4.14 \pm 0.01$. Значительная основность MgMATBP вызвана тем, что *мезо*-моноазамещение вызывает искажение плоскостной структуры макроцикла,^[24,25] при этом

уменьшается степень участия электронной пары *мезо*-атома азота в *n,π* - сопряжении с макроциклом, и основность макроцикла возрастает. MgMATBP оказался стабильным не только в 100% - ной уксусной, но и в трифторуксусной кислоте. Мы полагаем, что бензозамещение в макроцикле стабилизирует комплекс. В работе^[26] исследована устойчивость Mg-трифенилмоноазатетрабензопорфина в среде бензол-уксусная кислота. Как оказалось, комплекс был неустойчив в этой среде и подвергался диссоциации при $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.12 - 8.37$ моль/л. Вероятно, наличие трех фенильных радикалов на периферии молекулы вызывает ее сильное искажение и дестабилизирует комплекс.

Таким образом, в условиях диссоциации Mg комплексов наиболее устойчивым в среде бензол-уксусная кислота оказался Mg моноазатетрабензопорфин. Константы скорости диссоциации остальных комплексов соизмеримы.

Для исследования кинетической устойчивости комплексов бензоаннелированных трифторметилфенил-порфиразинов в качестве протондонорной среды была также выбрана смесь уксусной кислоты и бензола (Таблица 3). Исследование диссоциации комплексов проводили при температурах 30, 40, 50 и 60 °С. Комплексы магния порфиразинов в изученных интервалах концентраций уксусной кислоты находились в непротонированной форме.

Реакция диссоциации комплексов в среде бензол-уксусная кислота протекает с выделением свободных лигандов в непротонированной форме в соответствии с уравнением (1). Реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка (2).

Эффективные константы скорости диссоциации комплексов незначительно зависят от концентрации уксусной кислоты. Для определения порядка реакции по уксусной кислоте были построены логарифмические зависимости $k_{\text{эф}}$ от активности уксусной кислоты. В качестве примера на Рисунке 8 такие зависимости показаны для соединения MgAABV. Эти зависимости имеют линейный характер.

В случае комплекса MgAAAA зависимость $\ln k_{\text{эф}}$ от $\ln a_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ имеет тангенс угла наклона ~ 1 , а для других комплексов: MgAAAB, MgABAB, MgAABV и MgABBB ~ 2 .

Таким образом, выражение для $k_{\text{эф}}$ в случае диссоциации MgAAAA имеет вид:

Таблица 3. Кинетические параметры диссоциации Mg-комплексов трифторметилфенилпорфиразинов в среде бензол-уксусная кислота ($C_{\text{MgPz}}^0 = 10^{-6}$ моль/л).

Соединение	$C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, моль/л	$a_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ м.д.	$k_{\text{эф}}^{298} \cdot 10^3$, с ⁻¹	E , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)
MgAAAA			$0.53 \pm 0.03^*$	35 ± 5	-204 ± 12
MgAAAB	1.75	0.55	$0.32 \pm 0.02^*$	42 ± 2	-179 ± 3
MgABAB			$0.31 \pm 0.01^*$	26 ± 4	-233 ± 10
MgAABV			$0.081 \pm 0.04^*$	44 ± 6	-184 ± 7
MgABBB	0.437	0.34	$0.17 \pm 0.03^*$	23 ± 4	-245 ± 8

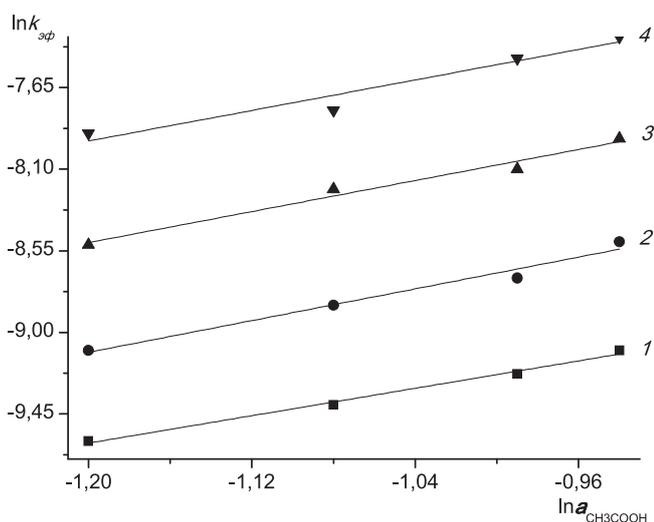


Рисунок 8. Зависимость $\ln k_{эф}$ от $\ln a_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ для диссоциации комплекса MgAABB 1-298 К, 2-313 К, 3-323 К, 4-333К.

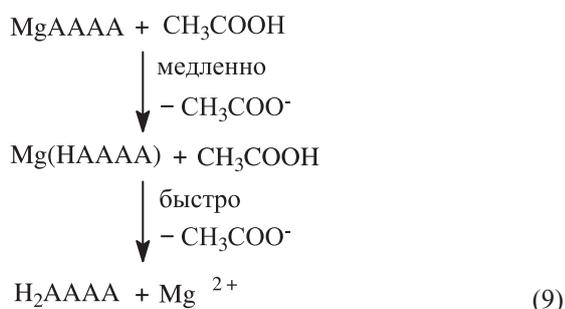
$$k_{эф} = k_v \cdot a_{\text{CH}_3\text{COOH}} \quad (7),$$

а для других комплексов

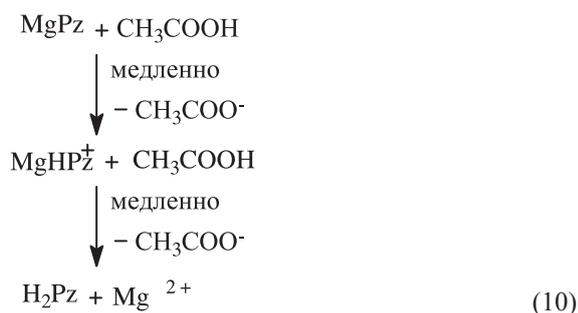
$$k_{эф} = k_v \cdot a_{\text{CH}_3\text{COOH}}^2 \quad (8)$$

Схемы процессов ацидопротолитической диссоциации можно представить следующим образом.

В случае диссоциации MgAAAA в лимитирующей стадии реакции участвует только одна молекула уксусной кислоты, т. е. для дестабилизации комплекса достаточно разорвать одну связь Mg – N.



В случае других комплексов можно предполагать, что реакция диссоциации протекает в соответствии с тримолекулярным механизмом, что ранее было установлено для стабильных металлофталоцианинов:^[20]



Комплексы по уменьшению реакционной способности в реакции диссоциации можно расположить в следующий ряд:



Экспериментальные данные показывают (Таблица 4), что эффективные константы скорости диссоциации комплекса MgAAAB несколько выше, чем комплекса MgAAAA. Эффективные константы скорости диссоциации MgABAB близки к константам скоростей диссоциации MgAAAB. Самые высокие эффективные константы скорости диссоциации имеет комплекс MgABBB.

В комплексах MgAAAB, MgAABB, MgABBB^[17,27] асимметричность замещения в молекуле приводит к ее внутренней поляризации в целом, и, в частности, связей Mg-N, что вызывает уменьшение устойчивости комплекса. Поэтому *цис*-изомер MgAABB обладает меньшей устойчивостью, чем *транс*-изомер MgABAB. Ранее была изучена диссоциация комплекса магния незамещенного октафенилтетраазпорфирина.^[28] Как показало наше исследование, введение сильных электроноакцепторных трифторметильных групп в фенильные кольца порфиразина ускоряет реакцию вследствие уменьшения электронной плотности на координирующих атомах азота и, соответственно, ослабления связей Mg-N.

В работе^[18] рассматривается макроциклический эффект как средство управления реакционной способностью тетрапиррольных макроциклических соединений. Макроциклический эффект (МЦЭ) порфиринов, азапорфиринов, порфиразинов и их металлокомплексов – это явление атомно-электронного экранирования реакционных центров H_2N_4 и MN_4 . Макроциклический эффект влияет на реакционную способность соединений посредством π -электронной и структурной компонент. Структурная составляющая МЦЭ характеризуется степенью атомно-электронного экранирования реакционных центров молекулы и ее действие усиливается с ростом ароматичности. Электронная составляющая определяется взаимным расположением граничных орбиталей макроцикла и степенью эффективности передачи электронного влияния периферических заместителей на реакционные центры молекул. По-видимому, кинетическая устойчивость рассматриваемых нами Mg комплексов, в основном, обусловлена структурной составляющей МЦЭ, тогда как влияние периферических заместителей нивелируется.

2. Фотохимическая устойчивость порфиразинов

В целях практического использования азапорфиринов и порфиразинов важным является изучение их фотохимической устойчивости.

Ранее в работе^[29] была изучена фотохимическая устойчивость ряда порфиразинов: тетраазапорфина, тетра(тетраметилен)тетраазапорфирина, октафенил-тетраазапорфирина, тетрабромтетраазапорфирина и окта(*n*-бромфенил)тетраазапорфирина к излучению с

длиной волны 220-400 нм в среде уксусной кислоты, бензола и хлорбензола. Было показано, что тетраазазамещение стабилизирует тетрапиррольный макроцикл порфина ~ в 5 раз. Введение электроноакцепторных атомов брома в молекулы тетраазапорфина и октафенилтетраазапорфина увеличивает их редокс-потенциал и стабилизирует макроцикл к окислительной фотодеструкции, а введение алкильных фрагментов, наоборот, способствует процессу фотоокисления. Хлорбензол обладая сенсibiliзирующим действием на реакцию фотоокисления, ускорял ее в 6 раз.

Нами исследована устойчивость Mg-комплексов тетраазапорфина, тетра(тетраметилен)тетраазапорфина, октафенилтетраазапорфина, окта-(*m*-трифторметилфенил)порфирина и триазатетра-бензопорфина к действию УФ-излучения в бензоле при 20° С. Под воздействием УФ-излучения в электронном спектре поглощения Mg-комплексов тетраазапорфина, тетра(тетраметилен)тетраазапорфина и октафенил-тетраазапорфина в бензоле в батохромной области появляется новая полоса, положение которой определяется строением порфирина (для MgTAP при $\lambda = 612$ нм, MgTAP(C₄H₈)₄ при $\lambda = 622$ нм, MgTAP(C₆H₅)₈ при $\lambda = 686$ нм). На Рисунке 9 показаны изменения ЭСП вышеуказанных соединений под действием УФ-излучения.

В случае Mg-триазатетрабензопорфина новая полоса имеет размытый характер. Эти полосы поглощения в батохромной области спектра соответствуют полосам поглощения протонированных форм порфиразинов.^[23]

Образование протонированных форм в нашем случае доказано следующим образом: при добавлении пиридина в кювету с раствором комплекса после облучения полоса поглощения протонированной формы исчезает, и восстанавливается полоса поглощения исходного комплекса.

Фотохимическое протонирование Mg-комплексов можно объяснить следующим образом. Mg-комплексы азапорфиринов и порфиразинов, как и хлорофилл, обладают способностью прочно координировать воду (H₂O→MgTAP). Молекула воды, координированная ионом магния, уже находится на первой стадии окисления. В (H₂O→MgTAP) электронная пара атома кислорода смещена к орбитали иона Mg²⁺, т.е. частично «окислена».^[30] В случае хлорофилла, согласно автору^[31] непосредственным окислителем воды является триплетный или синглетный хлорофилл, или его катион-радикальные формы. Образование катион-радикалов вследствие потери π -электрона сопряженной системой макроциклического соединения при облучении является важнейшим свойством макроциклических соединений.

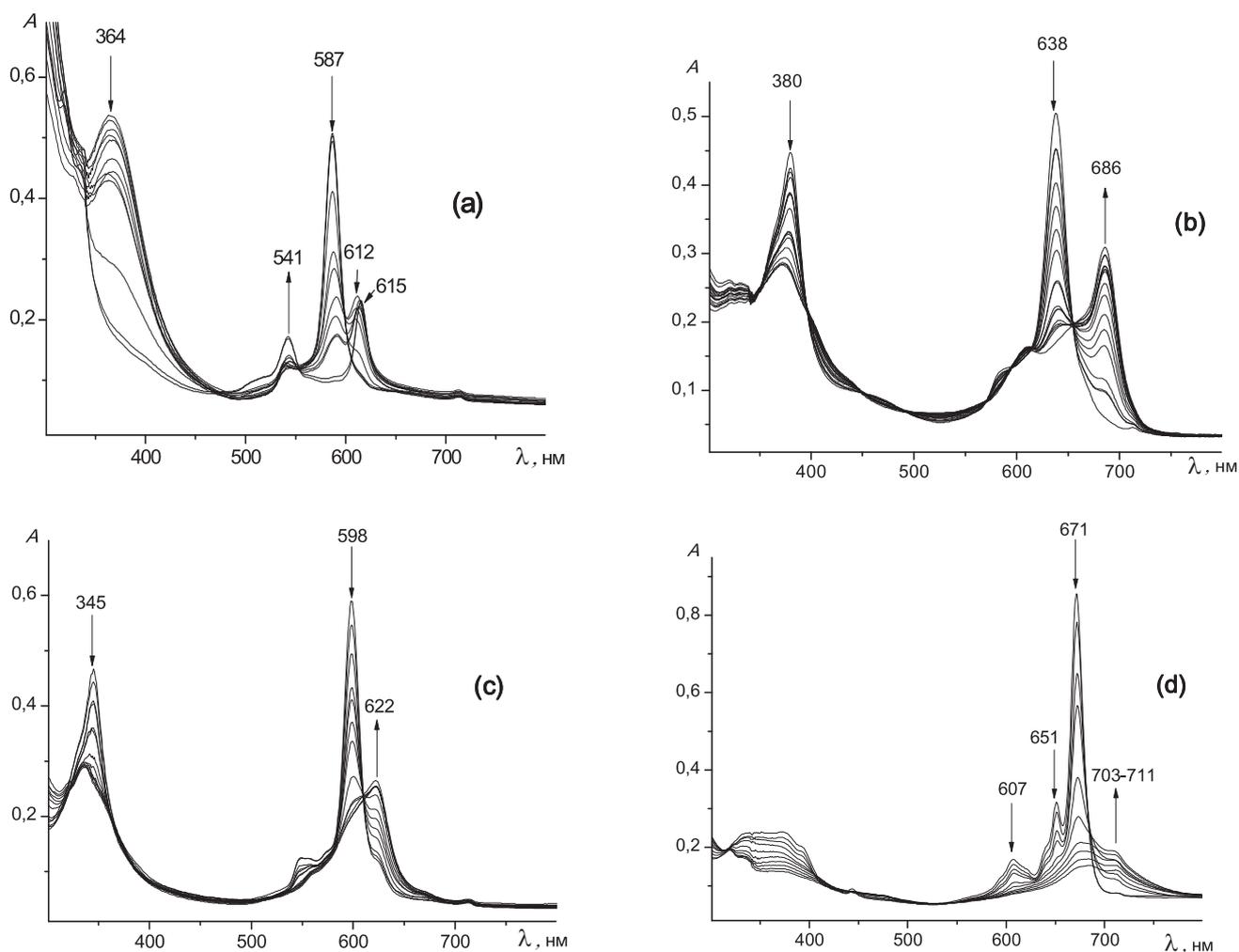


Рисунок 9. Изменение ЭСП Mg комплексов в бензоле под действием УФ-излучения: а) – MgTAP; б) - MgTAP(C₆H₅)₈; в) MgTAP(C₄H₈)₄; д) – MgTATBP.

^[20] Их фотохимическая генерация осуществляется в присутствии мягких окислителей (O_2). Можно полагать, что эти процессы протекают и в случае Mg-комплексов азапорфиринов и порфиразинов. В качестве основания, которое отрывает протоны от молекул воды и благоприятствует ее дальнейшему окислению, выступают молекулы азапорфиринов и порфиразинов, вследствие наличия электронодонорных центров - мезо-атомов азота. Таким образом происходит протонирование макроциклов. При облучении светом растворов Mg-комплексов в бензоле в атмосфере аргона образование протонированных форм не происходит, поскольку отсутствуют катион-радикальные формы соединений.^[32]

С течением времени происходит снижение интенсивности полос поглощения протонированных Mg-комплексов и деструкция комплексов до бесцветных продуктов. Наблюдается увеличение оптической плотности раствора в области 200-300 нм, что обусловлено накоплением продуктов деструкции.

При УФ-облучении Mg(II) окта(м-трифторметилфенил)порфиразина полоса поглощения протонированной формы спектрально не проявляется. Деструкции подвергался непротонированный комплекс.

Реакция фотодеструкции комплексов имеет первый порядок по комплексу (Рисунок 10), и выражение для скорости реакции имеет вид:

$$-dC_{MgAP}/dt = k_{эф}^* \cdot C_{MgAP} \quad (11)$$

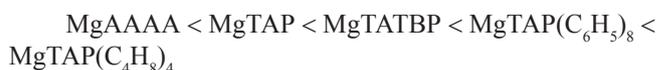
Нами определены константы скорости фотодеструкции комплексов при 20°C (Таблица S1).

Из литературных данных известно, что фотохимическая деструкция тетрапиррольных макроциклов в растворе связана с их окислением.^[33]

В литературе предлагаются возможные пути фотохимической деструкции металлокомплексов тетрапиррольных макроциклических соединений.^[20] Так, авторы полагают, что потеря π -электрона сопряженной системой макроциклического соединения при облучении приводит к образованию его катион-радикальной формы. Способность к образованию катион-радикалов является важнейшим свойством макроциклических соединений.^[20] Катион-радикал далее быстро подвергается расщеплению до бесцветных продуктов.^[20] Согласно другой схеме фотоокислительной

деструкции макроциклов,^[20] первоначально образуется перекисное циклическое соединение, которое затем приводит к расщеплению макрокольца. Тем не менее, авторы полагают, что первоначально все же образуется катион-радикал.

Необходимо отметить, что механизм реакций очень сложный и в зависимости от строения порфиразина может быть различным. По возрастанию констант скорости фотодеструкции Mg-комплексы можно расположить в следующий ряд:



Таким образом, увеличение электронодонорности макроцикла уменьшает устойчивость комплекса, и наоборот, уменьшение электронной плотности в макроцикле существенно повышает фотостабильность, что согласуется с данными работы.^[29]

Интересным оказался факт, что после разрушения протонированных форм MgTAP и MgTAP(C₄H₈)₄ спектрально обнаружены свободные лиганды, которые со временем подвергаются деструкции.

3. Термическая устойчивость Mg-азапорфиринов

Учитывая возможность практического использования Mg-азапорфиринов, в том числе и при повышенных температурах в присутствии кислорода воздуха, представлялось целесообразным исследовать их устойчивость к термоокислительной деструкции (Таблица 4).

Нами исследована устойчивость Mg-комплексов тетраазапорфина, тетра(тетраметил)-тетраазапорфина, октафенилтетраазапорфина, окта(м-трифторметилфенил)порфиразина и триазатетрабензопорфина термogravиметрическим методом. Дериwатограммы соединений приведены на Рисунке 11 и Рисунке S1.

На первом этапе при нагревании до 170-200 °C на кривых ТГ зафиксирована незначительная убыль массы исследуемых образцов. Мы полагаем, что регистрируемые изменения не связаны с процессами деструкции азапорфиринового макроцикла, а обусловлены либо удалением молекул растворителя, либо

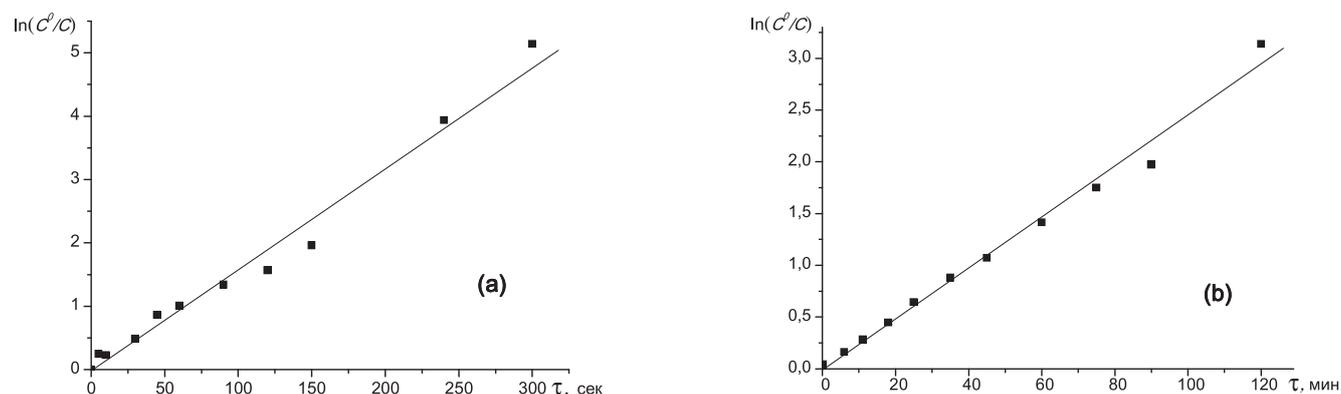
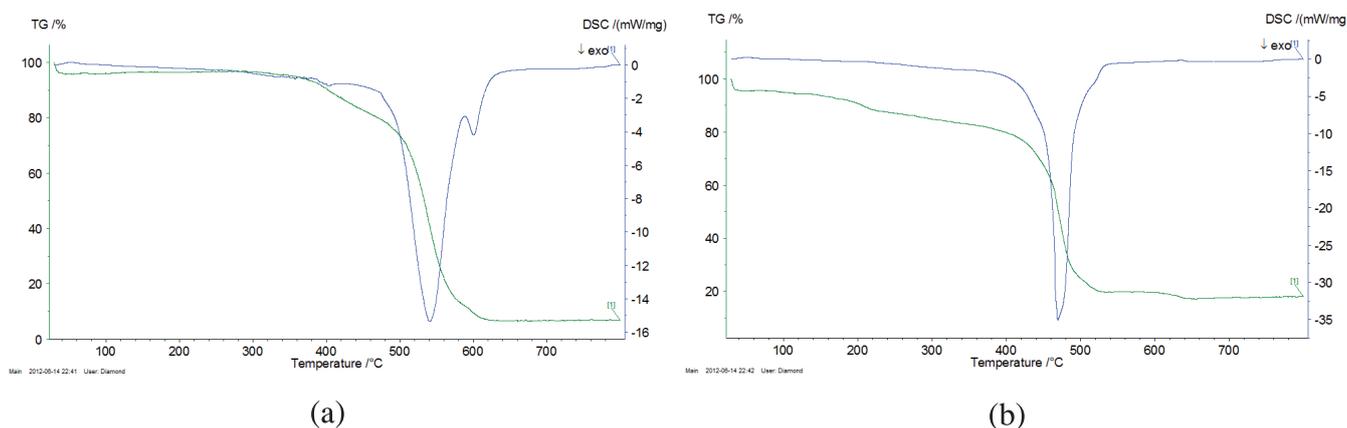


Рисунок 10. Зависимость $\lg(C^0/C)=f(\tau)$ для реакции фотодеструкции MgTAP (a) и MgAAAA (b).

Таблица 4. Параметры термоокислительной деструкции Mg-азпорфиринов.

Комплекс	t_n убыли массы, °C	t_{max} убыли массы, °C	t_k убыли массы, °C	t_{max} экзо-эффекта, °C	Экзо-эффект, кДж/г	Убыль массы, %
MgTAP	221.8	484.5	581.1	512.8	-7.5	85.00
MgTAP(C ₄ H ₈) ₄	165.0	423.2	550.3	529.4	-1.5 и -7.2	75.55
MgTAP(C ₆ H ₅) ₈	170.0	452.6	488.1	469.3	-13.8	76.25
MgAAAA	384.1	529.4	567.8	540.8	-10.9	90.00
MgTATBP	206.0	436.1	485.1	469.9	-12.2	81.61

Рисунок 11. Дериватогаммы MgAAAA (a) и MgTAP(C₆H₅)₈ (b).

экстралигандов. При дальнейшем нагревании, как видно из Рисунка 11, процесс разложения комплексов носит различный характер, о чем свидетельствуют несколько максимумов на кривой ДСК. При нагревании от 170 до 600 °C наблюдается снижение массы образцов.

Наименее устойчивыми к термоокислительной деструкции оказались MgTAP(C₄H₈)₄ и MgTAP(C₆H₅)₈ (Таблица 4). Как показано в работе,^[34] наличие объемных заместителей уменьшает жесткость молекулы и дестабилизирует молекулу к термической деструкции. Наиболее стабильным комплексом оказался MgAAAA, по-видимому, вследствие наличия атомов фтора, увеличивающих устойчивость к термическому разложению соединения. Наибольший тепловой эффект обнаружен для MgTAP(C₆H₅)₈. В случае MgTAP(C₄H₈)₄ тепловой эффект (-1.5 кДж/г), как мы предполагаем на основе убыли массы, обусловлен процессом дегидрирования тетраметиленовых звеньев с образованием Mg-фталоцианина.^[35]

Экспериментальная часть

Ледяную уксусную кислоту марки «х.ч.» подвергали многократному вымораживанию и кипячению с уксусным ангидридом, затем проводили фракционную перегонку ($t_{кип.} = 118$ °C).

Бензол кипятили с обратным холодильником над оксидом фосфора (V) и перегоняли ($t_{кип.} = 80.6$ °C). Этанол кипятили над металлическим Na и проводили фракционную перегонку ($t_{кип.} = 74.8$ °C). MgTAP был получен по методу,^[36] MgTAP(C₆H₅)₈ получали по методу Линстеда,^[37] MgTTMTAP был получен по методу,^[35] MgDzB₃Pz был получен согласно методике,^[21] MgMATBP был получен по методу,^[38] TATBP получен по методу.

^[38] Бензоанелированные трифторметилфенилпорфиразины получали по методу.^[39] Основные характеристики Mg-комплексов представлены в таблицах Приложения (Таблицы S2 и S3)

Исследование диссоциации Mg-комплексов в протонодонорной среде.

Кинетические опыты проводили в термостатируемой камере спектрофотометра Shimadzu UV – 1800 при различных температурах и концентрациях уксусной кислоты. Эффективную константу скорости реакции рассчитывали по изменению оптической плотности растворов на длинах волн, соответствующих максимумам полос поглощения комплексов (MgTAP $\lambda = 587$ нм, MgTTMTAP $\lambda = 600$ нм, MgDzB₃Pz $\lambda = 645$ нм-протонированная форма), MgTATBP $\lambda = 675$ нм, MgAAAA $\lambda = 631$ нм, MgAAAB $\lambda = 666$ нм, MgABAB $\lambda = 596$ нм, для MgAABB $\lambda = 654$ нм, для MgABBB $\lambda = 626$ нм) в соответствии с уравнением:

$$k_{эф} = 2.303 / \tau [\lg (A_0 - A_\infty) / A_t - A_\infty], \quad (12)$$

где A_0 , A_t и A_∞ – начальная, текущая и конечная оптические плотности растворов.

Исследование кислотно-основного взаимодействия MgMATBP

Для исследования кислотно-основного взаимодействия MgMATBP готовили растворы порфиразина с постоянной концентрацией в средах с различной кислотностью и регистрировали электронные спектры поглощения на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 при температуре 298 К. Отношение концентраций кислотно-основных форм, находящихся в равновесии ($I_i = C_i / C_{i-1}$), определяли на длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения кислотной формы.

Концентрационную константу устойчивости сопряженной кислоты рассчитывали по уравнению:

$$pK_i = \lg I_i - n \lg C_{\text{кислота}} \quad (13)$$

$I_i = C/C_{i-1}$ – отношение концентраций i -той и $(i-1)$ -ой кислотных форм, находящихся в равновесии (индикаторное отношение); n – число донорных центров порфиразина, принимающих участие в кислотно-основном взаимодействии на данной стадии. Величина $\text{tga} = 1$, когда во взаимодействии участвует один донорный центр и одна молекула кислоты.

Исследование фотохимической устойчивости Mg-комплексов

Исследование фотохимической устойчивости Mg-комплексов проводили в бензоле при температуре 293 К с помощью прибора ОУФБ-04. В данной модели излучателя используется лампа ДКБ-9, генерирующая электромагнитные колебания в диапазоне 205-315 нм. Мощность лампы составляет 9 Вт. Концентрации азапорфиринов в начале и в ходе облучения определяли с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-1800. Кювету из кварцевого стекла ставили на фиксированном расстоянии – 7 см от источника излучения. Расстояние подбирали опытным путем таким образом, чтобы кювета не нагревалась.

Эффективную константу скорости фотодеструкции комплексов ($k_{\text{эф}}$) рассчитывали по уравнению первого порядка.

Исследование термоокислительной деструкции Mg(II) комплексов

Исследования проводили на приборе синхронного термоанализа STA449 F3, NETZSCH-Gerätebau GmbH (NGB), Германия. Прибор представляет собой комплексную установку, позволяющую фиксировать кривые: изменение температуры (Т), изменение массы образца (ТГ) под действием температуры во времени, выделяющееся или поглощающееся энергию (ДСК). Образцы металлокомплексов массой 1-10 мг помещали в тигель из Al_2O_3 и нагревали со скоростью 5 град/мин¹ в смеси из аргона (30 мл/мин¹) и кислорода (6 мл/мин¹).

Выводы

На основании проведенных исследований определены кинетические параметры реакций диссоциации Mg-комплексов азапорфиринов и порфиразинов и предложен химизм реакций диссоциации комплексов в зависимости от характера среды и строения лиганда.

Показано, что введение электроноакцепторных трифторметилфенильных групп в макроцикл порфиразина ускоряет реакцию диссоциации.

Асимметричное замещение в макроцикле порфиразина уменьшает устойчивость комплексов в протонодонорной среде.

Увеличение электронодонорности макроцикла уменьшает фотохимическую устойчивость комплекса, и наоборот, уменьшение электронной плотности в макроцикле существенно повышает фотостабильность.

Определены параметры окислительной деструкции Mg-комплексов при повышенных температурах. Наличие объемных заместителей уменьшает устойчивость молекулы к термической деструкции. Атомы фтора в

макроцикле увеличивают устойчивость к термическому разложению соединения.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК – 4171.2012.3. Авторы также благодарят проф. Стужина П.А. (Ивановский государственный химико-технологический университет) за полезные советы при обсуждении раздела по фотохимической устойчивости Mg-комплексов.

Список литературы

References

1. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. *The Porphyrin Handbook*. Amsterdam: Academic Press. **1999-2003**, Vols. 1-20.
2. Smith K.M. Porphyrins, Corrins and Phthalocyanines. In: *Comprehensive Organic Chemistry* (Barton D.H.R., Ollis W.D., Eds.), russ. transl., Moscow: Khimiya. **1985**, Vol. 8, 388-429.
3. *Porfiriny: Struktura, Svoystva, Sintez [Porphyrins: Structure, Properties, Synthesis]* (Enikolopyan N.S., Ed.). Moscow: Nauka. **1985**, 350 p. (in Russ.).
4. Jackson A.H. *The Porphyrins: Structure and Synthesis* (Dolphin V.I., Ed.) Part A. N.Y.: Acad. Press. **1978**, 365-388.
5. Kobayashi N. Synthesis and Spectroscopic Properties of Phthalocyanine Analogues. In: *Phthalocyanines: Properties and Applications* (Leznoff C.C., Lever A.B.P., Eds.) Vol. 2. N.-Y.: VCH publishers, Inc. **1993**, 97-162.
6. Berezin B.D., Koifman O.I. *Uspekhi Khimi* **1973**, 42, 2007-2036. (in Russ.).
7. Koifman O.I., Ageeva T.A., Nikolaeva O.I. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2004**, 47 (5), 91-101. (in Russ.).
8. Koifman O.I., Ageeva T.A. *Russ. Chem. J.* **2004**, 83, 140.
9. Mamardashvili G.M., Shinkar I.A., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. *Russ. J. Coord. Chem.* **2007**, 33, 787-791.
10. Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. *Russ. J. Org. Chem.* **2005**, 41, 787-806.
11. Berezin B.D., Koifman O.I., Zelov V.V., Nikitina G.E. *Russ. J. Phys. Chem.* **1978**, 52, 2214-2217.
12. Berezin B.D., Koifman O.I., Zelov V.V., Nikitina G.E. *Russ. J. Phys. Chem.* **1978**, 52, 1782-1784.
13. Koifman O.I., Koroleva T.A., Berezin B.D. *Russ. J. Coord. Chem.* **1977**, 3, 1811-1815.
14. Nikolaeva O.I., Kurek S.S., Ageeva T.A., Koifman O.I. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2004**, 47, 146-149. (in Russ.).
15. Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Koifman O.I. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2003**, 48, 137.
16. Zaitseva S.V., Zdanovich S.A., Koifman O.I. *Russ. J. Gen. Chem.* **2005**, 75, 847-853.
17. *Phthalocyanines: Properties and Applications* (Leznoff C.C., Lever A.B.P. Eds.), New York, VCH Publ. Inc. **1989-1996**, Vols. 1-4.
18. Berezin B.D. *Makrotsiklicheskiy Effect i Strukturnaya Khimiya Porfirinov [Macrocyclic Effect and Structural Chemistry of Porphyrins]*. Moscow: Krasand. **2010**, 424 p. (in Russ.).
19. Berezin B.D., Lomova T.N. *Reaktsii Dissotsiatsii Kompleksnykh Soedineniy [Dissociation Reactions of Complex Compounds]*. Moscow: Nauka. **2007**, 278 p. (in Russ.).
20. Berezin B.D. *Koordinatsionnaya Khimiya Porfirinov i Ftalotsianonov [Coordination Chemistry of Porphyrins and Phthalocyanines]*. Moscow: Nauka. **1978**, 280 p. (in Russ.).

21. Donzello M.P., Ercolani C., Mannina L., Viola E., Bubnova A., Khelevina O.G., Stuzhin P.A. *Austr. Chem.* **2008**, *61*, 262-272.
22. Lark B.S., Banipal T.S., Singh S., Palta R.C. *J. Chem. Eng. Data* **1984**, *29*, 277-280.
23. Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Berezin B.D. In: *Azaporphyrins: Acid-base properties. Phthalocyanines. Properties and Applications* (Leznoff C.C., Lever A.B.P., Eds.) New York: VCH Publ., **1996**, *4*, 19-74.
24. Stuzhin P.A. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2003**, *7*, 813-832.
25. Das J.M., Chaudhuri B. *Acta Cryst.* **1972**, *B 28*, 579-585.
26. Berezin D.B., Shuhto O.V. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2003**, *46* (8), 34-39. (in Russ.).
27. Senge M.O. In: *The Porphyrin Handbook* (Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R., Eds.). Acad. Press: New York, **2000**, Vol. *1*, 239-347.
28. Berezin B.D., Khelevina O.G., Batov D.A. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **1981**, *24* (10), 1222-1226. (in Russ.).
29. Khelevina O.G., Chizhova N.V., Berezin B.D. *Russ. J. Phys. Chem.* **1993**, *67*, 1877-1879.
30. Berezin B.D., Enikolopyan N.S. *Metalloporfiriny [Metalloporphyrins]* Moscow: Nauka. **1988**, 159 p. (in Russ.).
31. Kuturyn V.M. *Khlorofill [Chlorophyll]*. Minsk: Nauka i Tekhnika. **1974**, 85. (in Russ.).
32. Kuznetsova N.A., Makarov D.A., Yuzhakova O.A., Solovieva L.I., Kaliya O.L. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 968-974.
33. Terenin A.N. *Fotonika Molekul Krasitelei [Photonics of Dye Molecules]*. Leningrad: Nauka. **1967**, 615 p. (in Russ.).
34. Berezin B.D., Mis'ko E.N., Antina E.V., Berezin M.B. *Russ. J. Gen. Chem.* **2006**, *76*, 506-512.
35. Ficken G.E., Linstead R.P. *J. Chem. Soc.* **1952**, 4846-4854.
36. Linstead R.P., Whalley M. *J. Chem. Soc.* **1952**, 4839-4846.
37. Cook A.N., Linstead R.P. *J. Chem. Soc.* **1937**, 929-933.
38. Kachura T.F., Mashenkov V.A., Solov'ev K.N., Shkirman S.F. *Vesty AN BSSR, Khim.* **1969**, N. 1, 65-72. (in Russ.).
39. Vagin S.I., Hanack M. *Chem. Eur. J.* **2002**, 2859-2865.

Received 20.02.2013

Accepted 26.02.2013