

**СПЕЦИФИКА КИСЛОТНО – ОСНОВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ОКТА(4-ТРЕТ-БУТИЛФЕНИЛ)ТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНА
С ОРГАНИЧЕСКИМИ ПРОТОНОАКЦЕПТОРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ В БЕНЗОЛЕ**

О.А. Петров, М.В. Шиловская, Т.В. Любимова, А.С. Семейкин

Олег Александрович Петров*, Александр Станиславович Семейкин

Кафедра органической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E- mail: poa@isuct.ru*, semeikin@isuct.ru

Мария Вадимовна Шиловская

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E- mail: otselotka.mari@mail.ru

Татьяна Владимировна Любимова

Лаборатория новых материалов на основе макрогетероциклических соединений, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E- mail: lyubimova@isuct.ru

Изучена реакция кислотно-основного взаимодействия окта(4-трет-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина с пиридином, 2-метилпиридином, морфолином, пиперидином, н-бутиламином, трет-бутиламином, диэтиламином, триэтиламином и диметилсульфоксидом в бензоле. Показано, что исследуемый порфиразин образует кинетически устойчивые комплексы с переносом протонов с пиридином, 2-метилпиридином, морфолином и диметилсульфоксидом. В системе бензол – основание реализуется кислотно –основное равновесие между молекулярной формой окта(4-трет-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина и его комплексом с переносом протонов. Обнаружено, что взаимодействие замещенного тетрапиразинопорфиразина с морфолином в бензоле является кинетически контролируемым процессом, протекающим с низкими скоростями реакции и высокими значениями энергии активации процесса, не свойственными большинству относительно простых жидкофазных кислотно – основных систем. Экспериментально установлено кинетическое уравнение процесса, и с учетом спектральных изменений, сопровождающих реакцию, предложена схема двухстадийного переноса протонов NH-групп окта(4-трет-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина к морфолину в бензоле. Показано возможное строение комплексов с переносом протонов окта(4-трет-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина с органическими основаниями. В этих комплексах внутрициклические атомы водорода, связанные с молекулами оснований, располагаются над и под плоскостью молекулы, а перенос протонов от кислоты к основанию ограничивается либо образованием H-комплекса, либо ион-ионного ассоциата, представляющего собой H-связанную ионную пару. В зависимости от протонноакцепторной способности основания кислотно-основное равновесие может смещаться в сторону более или менее полярной структуры. Обнаружено, что в системе бензол – н-бутиламин (трет-бутиламин, диэтиламин, триэтиламин, пиперидин) кислотно – основное взаимодействие с участием окта(4-трет-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина протекает предельно быстро, со скоростями, не позволяющими измерить их обычными спектрофотометрическими методами. Образующиеся при этом комплексы с переносом протонов являются чрезвычайно лабильными вследствие протекания конкурентной реакции за протон, приводящей к образованию дианионной формы окта(4-трет-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина,

которая вследствие отсутствия компенсации избыточного заряда в макроцикле подвергается самопроизвольному распаду с образованием низкомолекулярных бесцветных продуктов реакции.

Ключевые слова: окта(4-*т*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразин, органическое основание, кислотно – основное взаимодействие, кинетика, комплексы с переносом протонов

**SPECIFIC NATURE OF ACID-BASE INTERACTION
OF OCTA(4-*TERT*-BUTYLPHENYL)TETRAPYRAZINOPORPHYRAZINE
WITH ORGANIC PROTON-ACCEPTOR MOLECULES IN BENZENE**

O.A. Petrov, M.V. Shilovskaya, T.V. Lyubimova, A.S. Semeykin

Oleg A. Petrov*, Aleksandr S. Semeykin

Department of Organic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E- mail: poa@isuct.ru*, semeikin@isuct.ru

Mariya V. Shilovskaya

Department of Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E- mail: otselotka.mari@mail.ru

Tatiana V. Lyubimova

Laboratory of New Materials on the Basis of Macrocyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E- mail: lyubimova@isuct.ru

*The reaction of acid-base interaction of octa(4-*tert*-butylphenyl)tetrapyrazinophosphorazine with pyridine, 2-methylpyridine, morpholine, piperidine, *n*-butylamine, *tert*-butylamine, diethylamine, triethylamine and dimethylsulfoxide in benzene was investigated. It is shown that the researched porphyrazine forms kinetically stable proton transfer complexes with pyridine, 2-methylpyridine, morpholine and dimethylsulfoxide. In benzene-base system an acid-base equilibrium between the molecular form of octa(4-*tert*-butylphenyl)tetrapyrazinoporphyrazine and its proton transfer complex was established. The interaction of substituted tetrapyrazinoporphyrazine with morpholine in benzene was revealed to be a kinetically controllable process which occurs with low reaction rate and high values of activation energy. Such values are not inherent to most of relatively simple liquid-phase acid-base systems. The kinetic equation of the process was found, and, based on the spectral changes accompanying the reaction, a scheme of two-stage process of proton transfer of NH-groups of octa(4-*tert*-butylphenyl)tetrapyrazinoporphyrazine to morpholine in benzene was proposed. A possible structure of proton transfer complex of octa(4-*tert*-butylphenyl)tetrapyrazinoporphyrazine with organic bases is shown. In these complexes the inner hydrogen atoms of the cycle, bonded with base molecules, lie under and above the plane of the molecule, and the proton transfer from acid to base is limited either by the H-complex or the ion-ion associates constituting an H-bonded ion pair. Depending on the proton accepting tendency of the base, the acid-base equilibrium can shift towards or away from the more or less polarized structure. It was revealed that in benzene - *n*-butylamine (tri-butylamine, diethylamine, triethylamine, piperidine) system the acid-base interaction involving octa(4-*tert*-butylphenyl)tetrapyrazinoporphyrazine occurs incredibly fast, with rates not measurable by standard spectrophotography methods. The forming proton transfer complexes are highly labile due to concurrent proton reaction occurring, leading to the formation of dianion form of octa(4-*tert*-butylphenyl)tetrapyrazinoporphyrazine. This form undergoes spontaneous dissolution into low-molecular colorless products due to the lack of compensation of excess charge in the macrocycle.*

Key words: octa(4-*tert*-butylphenyl)tetrapyrzazinoporphyrazine, organic base, acid-base interaction, kinetics, proton transfer complexes

Для цитирования:

Петров О.А., Шиловская М.В., Любимова Т.В., Семейкин А.С. Специфика кислотно – основного взаимодействия окта(4-*tert*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина с органическими протоноакцепторными молекулами в бензоле. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 3. С. 33–40

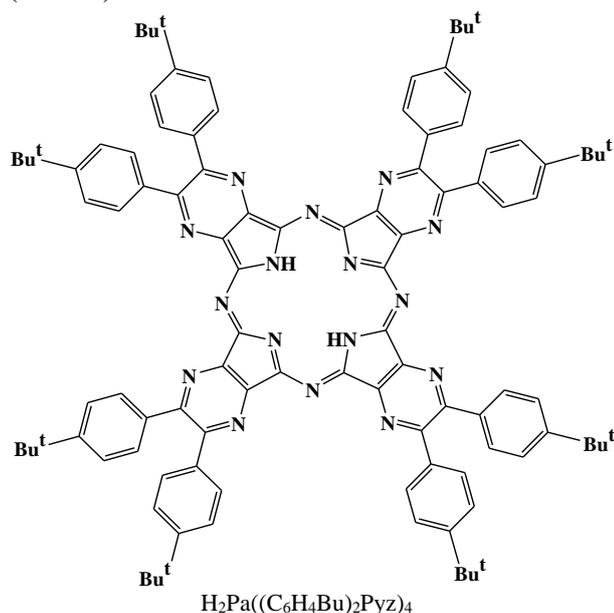
For citation:

Petrov O.A., Shilovskaya M.V., Lyubimova T.V., Semeikin A.S. Specific nature of acid-base interaction of octa(4-*tert*-butylphenyl)tetrapyrzazinoporphyrazine with organic proton-acceptor molecules in benzene. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 3. P. 33–40

ВВЕДЕНИЕ

Порфиразины с аннелированными шестичленными гетероциклами (H_2PA) относятся к числу соединений, которые являются перспективными для использования в нелинейной оптике, в качестве каталитических и сенсорных материалов, гасителей флуоресценции и фотосенсибилизаторов синглетного кислорода [1]. Расширить спектр их практического применения возможно не только при разработке новых эффективных методов синтеза H_2PA , но и благодаря всестороннему изучению физико-химических свойств. К их числу относятся кислотно-основные взаимодействия с участием H_2PA , кинетические данные о которых до сих пор отсутствуют.

В связи с этим в данной работе изучено взаимодействие окта(4-*tert*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина ($H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4$) с пиридином (Py), 2-метилпиридином (MePy), морфолином (Mor), пиперидином (Pip), *n*-бутиламином ($BuNH_2$), *tert*-бутиламином (Bu^tNH_2), диэтиламином (Et_2NH), триэтиламином (Et_3N) и диметилсульфоксидом (DMSO) в бензоле.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окта(4-*tert*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразин синтезирован по методике [2]. Бензол и основания (ACROS) использовали без дополнительной очистки. Для проведения кинетических измерений в термостатируемую кювету спектрофотометра SHIMADZU-UV-1800 помещали свежеприготовленный раствор $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4$ с постоянной концентрацией в бензоле и добавляли переменные количества оснований. Скорость кислотно-основного взаимодействия определяли по уменьшению оптической плотности наиболее интенсивной полосы при длине волны $\lambda = 674$ нм. Минимальное значение оптической плотности в конце реакции свидетельствовало об отсутствии в реагирующей системе молекулярной формы $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4$ и указывало на образование продукта реакции. Различие в максимумах полос поглощения $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4$ и соединения, образующегося при взаимодействии с основанием (B), позволило определить текущую концентрацию $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4$ по формуле (1):

$$C = C^0(A_\tau - A_\infty)/(A_0 - A_\infty), \quad (1)$$

где A_0 , A_τ , A_∞ – оптические плотности растворов в начальный момент времени, в момент времени τ и после завершения реакции (τ_∞). C^0 и C – начальная и текущая концентрации $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4$. Все измерения проводили в условиях реакции псевдопервого порядка, поэтому наблюдаемую (экспериментальную) константу скорости кислотно-основного взаимодействия $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4$ с морфолином рассчитывали по формуле (2):

$$k_n = (1/\tau) \lg(C^0/C) \quad (2)$$

Точность кинетических параметров оценивалась с помощью обычных методов статистики при доверительном интервале 95%. Использование метода Стьюдента позволило определить относительные ошибки в значениях k_n и E_a , которые составили не более 4 и 10% соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С помощью метода электронной абсорбционной спектроскопии установлено, что в среде инертного бензола электронный спектр поглощения (ЭСП) $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4$ содержит в видимой области расщепленную Q-полосу с $\lambda_I = 674$ и $\lambda_{II} = 646$ нм (D_{2h} – симметрия π -хромофора молекулы). При переходе к слабоосновному пиридину (2-метилпиридину, диметилсульфоксиду) в ЭСП $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4$ регистрируется нерасщепленная Q-полоса с $\lambda = 665$ нм, характерная для D_{4h} – симметрии порфиразинового макроцикла (рис. 1).

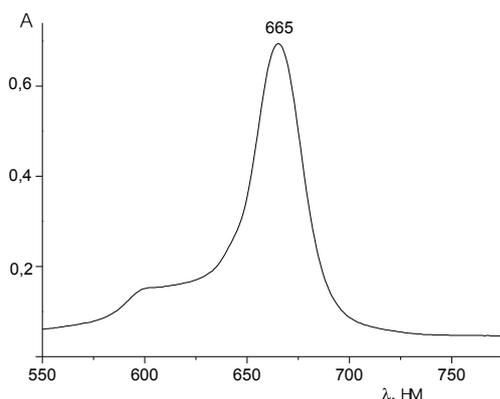


Рис. 1. Электронный спектр поглощения $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4$ в пиридине при 298 К
 Fig. 1. Electronic absorption spectrum of $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4$ in pyridine at 298 K

Повышение симметрии молекулы D_{2h} до D_{4h} указывает на то, что $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4$ в присутствии Py, MePy и DMSO, как и в присутствии солей металлов [3-9], проявляет свойства двухосновной NH-кислоты и образует устойчивые во времени комплексы с переносом протонов – $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4 \cdot 2B$. На это указывает характер ЭСП $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4$, который не претерпевает изменений в течение ~ 53 ч при $T = 348$ К (рис. 1). Образование $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4 \cdot 2B$ в среде 100%-ных Py, MePy и DMSO происходит предельно быстро, со скоростями, не позволяющими измерить их обычными кинетическими методами. В системе бензол – Py (MePy, DMSO) комплексы $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4 \cdot 2B$ находятся в кислотно-основном равновесии с молекулярной формой окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина.

Качественно другая картина наблюдается при взаимодействии $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4$ с морфолином в бензоле. При $C^{\circ}_{Mor} = 0,06-0,56$ моль/л в ЭСП с течением времени регистрируется уменьшение интенсивности Q_x и Q_y – составляющих Q-полосы с $\lambda_I = 674$ и $\lambda_{II} = 646$ нм и одновременный рост интенсивности полосы поглощения с $\lambda = 659$ нм (рис. 2).

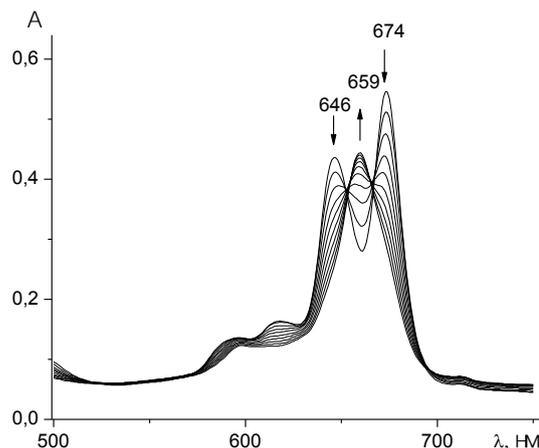


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4$ в присутствии морфолина в течение 25 мин при 323 К и $C_{Mor} = 0,14$ моль/л в бензоле
 Fig. 2. The change in the electronic absorption spectrum of $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4$ in presence of morpholine within 25 min at 323 K and $C_{Mor} = 0.14$ mol/l in benzene

Образующийся в системе морфолин-бензол комплекс с переносом протонов – $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4 \cdot 2B$, подобно комплексам окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина с пиридином, 2-метилпиридином и диметилсульфоксидом, не подвергается распаду с течением времени.

Кинетические исследования показали, что реакция $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4$ с Mor в бензоле имеет первый порядок по NH-кислоте (рис. 3) и близкий к единице (в пределах экспериментальной ошибки опыта) – по морфолину (рис. 4).

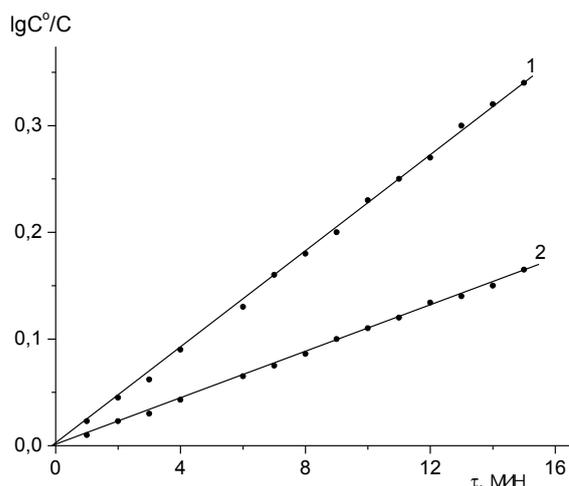


Рис. 3. Зависимости $\lg(C^{\circ}/C)$ от времени реакции $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4$ с морфолином при $T = 303$ К (1,2) и $C^{\circ}_{Mor} = 0,56$ (1) и 0,28 моль/л (2) в бензоле
 Fig. 3. The dependences of $\lg(C^{\circ}/C)$ on reaction time of $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pz)_4$ with morpholine at $T = 303$ К (1,2) and $C^{\circ}_{Mor} = 0.56$ (1) and 0.28 mol/l (2) in benzene

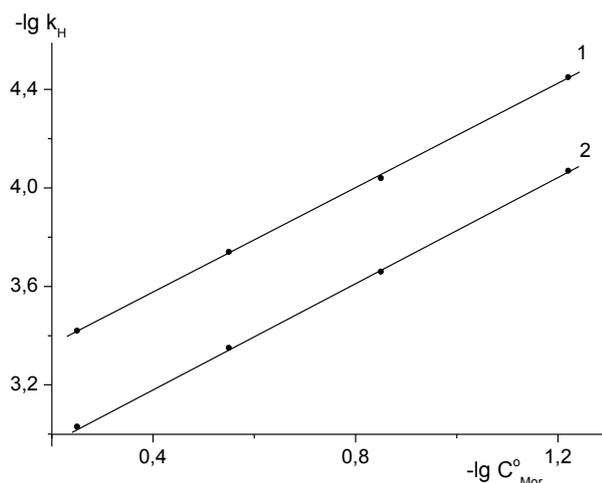


Рис. 4. Зависимости $\lg k_n$ от $\lg C^0_{Mor}$ для реакции $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4$ с морфолином в бензоле при $T = 303$ (1) и 323 К (2)

Fig. 4. The dependences of $\lg k_n$ on $\lg C^0_{Mor}$ for $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4$ with morpholine in benzene reaction at $T = 303$ (1) and 323 К (2)

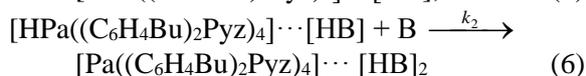
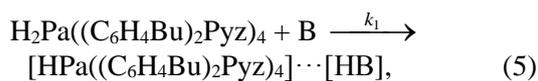
Из этого следует, что

$$k_n = k C_{Mor}, \quad (3)$$

$$-dC_{H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4}/dt = k_n C_{H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4} C_{Mor}, \quad (4)$$

где k_n и k – наблюдаемая и истинная константы скорости кислотно – основного взаимодействия соответственно.

Полученные данные указывают на бимолекулярный характер лимитирующей стадии процесса, а повышение симметрии π -хромофора молекулы от D_{2h} до D_{4h} (рис. 2) свидетельствует о том, что перенос протонов от кислоты к основанию осуществляется в две стадии в соответствии со следующей схемой:



Молекула морфилина вступает во взаимодействие с одним из двух внутрициклических протонов NH-групп $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4$ и осуществляет его вывод из плоскости макроцикла. При этом электронный спектр поглощения образующегося промежуточного комплекса – $[HPa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4] \cdots [HB]$ должен иметь вид ЭСП $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4$ по числу полос, но расщепление Q-полосы должно уменьшаться за счет гипсохромного смещения ее длинноволновой компоненты Q_x [10]. Однако подобные спектральные изменения в условиях значительного избытка морфилина в ходе реакции не наблюдаются (рис. 2). Этот факт дает основание полагать, что образование спектрально не регистрируемого комплекса –

$[HPa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4] \cdots [HB]$ происходит медленнее, чем образование $[Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4] \cdots [HB]_2$, т. е. $k_1 < k_2$. Поскольку скорость кислотно-основного взаимодействия определялась по уменьшению оптической плотности раствора наиболее интенсивной полосы поглощения Q_x ($\lambda_1 = 674$ нм), то $k_1 = k_n$. Образующийся на стадии (6) комплекс $[Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4] \cdots [HB]_2$ следует рассматривать как H-ассоциат (а), в котором делокализованные протоны NH-групп, связанные с двумя внутрициклическими атомами азота и протоноакцепторным центром морфилина посредством водородных связей, располагаются над и под плоскостью макроцикла [11-16]. При этом не исключается возможность реализации кислотно-основного равновесия (рис. 5) с ион-ионным ассоциатом, представляющим собой H-связанную ионную пару (б). Перенос протонов от $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4$ к морфолину в среде малополярного бензола, приводящий к образованию разделенных растворителем ионных пар с последующей их диссоциацией, представляется маловероятным [17].

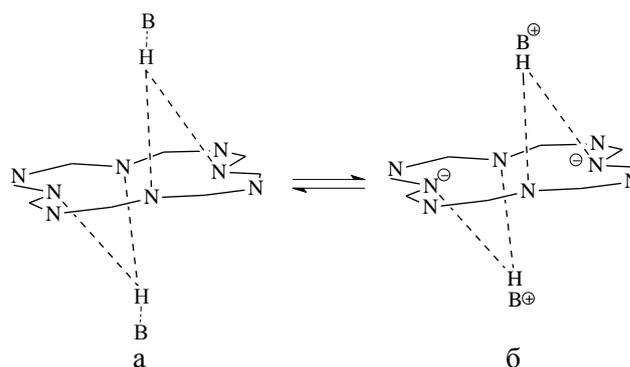


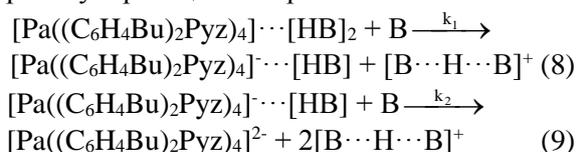
Рис. 5. Строение комплекса $[Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4] \cdots [HB]_2$ с морфолином; а – H-ассоциат, б – ион-ионный ассоциат
Fig. 5. The structure of $[Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4] \cdots [HB]_2$ with morpholine complex; а – H-associate, б – ion-ion associate

Результаты эксперимента (таблица) показывают, что кинетически контролируемое кислотно-основное взаимодействие $H_2Pa((C_6H_4Bu)_2Pyz)_4$ с морфолином в бензоле характеризуется необычно низкими значениями констант скорости и достаточно высокими значениями E_a процесса, не свойственными для подавляющего большинства относительно простых жидкофазных кислотно-основных систем [17, 18]. Это связано с ключевой ролью геометрической составляющей порфиразинового макроцикла. Достаточно высокая конформационная жесткость ароматической π -системы внутреннего 16-членного контура (C_8H_8) и ее расширение за счет четырех пиразиновых колец, а также наличие

в них объемных *трет*-бутилфенильных заместителей способствует экранированию атомами и π -электронами внутрициклических протонов NH-групп. Это противодействует благоприятному контакту реакционных центров взаимодействующих молекул и вносит основной вклад в кинетику кислотно-основного взаимодействия, несмотря на выраженную кислотность NH-связей $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4$ ($\text{pK}_{1a} = 5,82$ [19]). При $\text{C}^{\circ}_{\text{Mop}} > 0,56$ моль/л в бензоле реакция между $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4$ и морфолином проходит практически мгновенно. Этот факт не является неожиданным, если принять во внимание, что увеличение среды способствует более быстрому образованию комплекса с переносом протонов – $[\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4] \cdots [\text{HB}]_2$, согласно (5, 6), увеличивая благодаря этому его концентрацию, а значит и скорость реакции [20].

Дальнейшие исследования показали, что комплексы окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина, образованные с участием более сильных протоноакцепторных молекул – *n*-бутиламина ($\text{pK}_a^{298} = 10,65$ [21]), *трет*-бутиламина ($\text{pK}_a^{298} = 10,68$ [21]), диэтиламина ($\text{pK}_a^{298} = 10,84$ [21]), триэтиламина ($\text{pK}_a^{298} = 10,75$ [21]) и пиперидина ($\text{pK}_a^{298} = 11,23$ [21]) обладают необычно низкой кинетической устойчивостью. При $\text{C}^{\circ}_{\text{BuNH}_2} > 1,25 \cdot 10^{-3}$, $\text{C}^{\circ}_{\text{Bu}^t\text{NH}_2} > 1,23 \cdot 10^{-3}$, $\text{C}^{\circ}_{\text{Et}_2\text{NH}} > 1,31 \cdot 10^{-3}$, $\text{C}^{\circ}_{\text{Et}_3\text{N}} > 1,45 \cdot 10^{-3}$ и $\text{C}^{\circ}_{\text{Pip}} > 1,27 \cdot 10^{-3}$ моль/л в бензоле реакция переноса протонов от кислоты к основанию проходит со скоростями, не позволяющими измерить их обычными спектрофотометрическими методами. При этом в ЭСП $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4$ регистрируются продукты деструкции комплексов с переносом протонов (рис. 6), а процесс сопровождается изменением ярко-зеленой окраски раствора до бесцветной.

Представляется вполне вероятным, что с увеличением pK_a азотсодержащих оснований [21] в ряду $\text{Py} \rightarrow \text{MePy} \rightarrow \text{BuNH}_2 \approx \text{Bu}^t\text{NH}_2 \approx \text{Et}_2\text{NH} \approx \text{Et}_3\text{N} \rightarrow \text{Pip}$ кислотно-основное равновесие (рис.5) смещается в сторону образования H-связанной ионной пары (б), которая в отличие от H-ассоциата (а) в условиях высокой основности среды вступает в конкурентную реакцию за протон:



На стадиях (8) и (9) молекулы основания вступают во взаимодействие с выведенными из

плоскости макроцикла атомами водорода комплекса с переносом протонов с образованием дианионной формы окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина. Она относится к группе симметрии D_{4h} и спектрально не отличается от комплекса $[\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4] \cdots [\text{HB}]_2$.

Таблица

Кинетические параметры кислотно-основного взаимодействия $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4$ с морфолином в бензоле, $\text{C}^{\circ}_{\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4} = 1,14 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Table. Kinetic parameters of acid-base interaction of $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4$ with morpholine in benzene, $\text{C}^{\circ}_{\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4} = 1,14 \cdot 10^{-5}$ mol/l

$\text{C}^{\circ}_{\text{Mop}}$, моль/л	T, K	$k_n \cdot 10^4$, c^{-1}	$k \cdot 10^4$, л/(моль·с)	E_a , кДж/моль
0,06	298	0,27	5,40	36
	303	0,35	6,85	
	313	0,54	10,70	
	323	0,85	17,00	
0,14	298	0,70	5,60	35
	303	0,90	7,05	
	313	1,40	10,90	
	323	2,15	17,10	
0,28	298	1,40	5,40	37
	303	1,80	6,90	
	313	2,80	10,75	
	323	4,45	16,90	
0,56	298	3,00	5,50	36
	303	3,80	7,00	
	313	5,90	10,85	
	323	9,25	17,05	

Примечание: Значения k_n рассчитаны по уравнению Аррениуса

Note: The k_n values are calculated using the Arrhenius equation

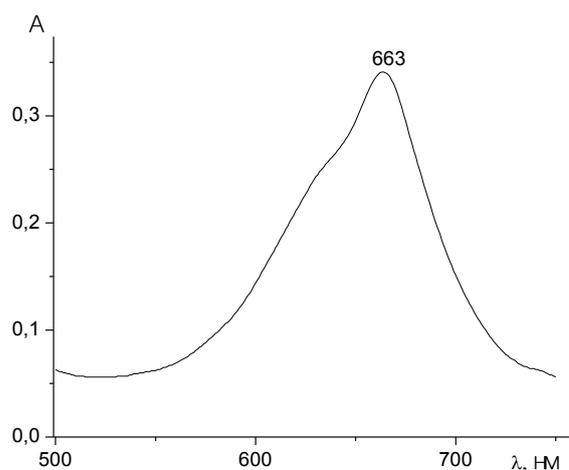


Рис. 6. Электронный спектр поглощения $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4$ в диэтиламина при 298 K

Fig. 6. Electronic absorption spectrum of $\text{H}_2\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Pyz})_4$ in diethylamine at 298 K

Из-за отсутствия компенсации избыточного отрицательного заряда в макроцикле дианионная форма окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина подвергается самопроизвольному распаду с образованием низкомолекулярных продуктов реакции. При этом уменьшение концентрации $[\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Puz})_4] \cdots [\text{HB}]_2$ происходит без спектральной регистрации в реагирующей системе промежуточной спектральной формы – $[\text{Pa}((\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_2\text{Puz})_4] \cdots [\text{HB}]$. Этот факт дает основание полагать, что $k_1 < k_2$.

ВЫВОДЫ

Установлено, что окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразин вступает в кислотно-основное взаимодействие с пиридином, 2-метилпиридином и диметилсульфоксидом с образованием кинетически устойчивых комплексов с переносом протонов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Novakova V., Donzello P.A., Ercolani C., Zimcik P., Stuzhin P.A.** Tetrapyrazinoporphyrazines and their metal derivatives. Part II: Electronic structure, electrochemical, spectral, photophysical, and other application related properties. *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 361. N 4. P. 1-73. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.01.05.
2. **Иванова Ю.Б., Дмитриева О.А., Хрушкова Ю.В., Любимова Т.В., Семейкин А.С., Мамардашвили Н.Ж.** Синтез, кислотно-основные, абсорбционные и флуоресцентные свойства производных фталоцианинов. *ЖОХ.* 2020. Т. 90. № 5. С. 760-766. DOI: 10.31857/S0044460X20050157.
3. **Осипова Г.В., Петров О.А.** Каталитическое влияние азотсодержащего основания на комплексообразование окта(*m*-трифторметилфенил)порфиразина и гекса(*m*-трифторметилфенил)бензопорфиразина с ацетатом цинка в бензоле. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 6. С. 4-11. DOI: 10.6060/ivkkt.20206306.6186.
4. **Осипова Г.В., Петров О.А.** Каталитическое влияние пиридина на комплексообразующую способность окта(*m*-трифторметилфенил)порфиразина и гекса(*m*-трифторметилфенил)бензопорфиразина с ацетатом цинка в бензоле. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 31-36. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.7501.
5. **Петров О.А., Садовская И.Н.** Каталитическое действие азотсодержащих оснований на кинетику образования комплекса цинка с гекса(*m*-трифторметилфенил)бензопорфиразином. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 3. С. 36-41. DOI: 10.6060/tcct.2017603.5543.
6. **Петров О.А.** Кинетические особенности образования комплекса цинка с гекса(*m*-трифторметилфенил)бензопорфиразином в системе азотсодержащее основание-бензол. *ЖФХ.* 2018. Т. 92. № 9. С. 1390-1395. DOI: 10.1134/S0044453718090200.
7. **Петров О.А., Осипова Г.В., Харламова П.С.** Влияние азотсодержащего основания на кинетику образования комплекса цинка с окта(*m*-трифторметилфенил)порфиразином в бензоле. *ЖФХ.* 2019. Т. 93. № 6. С. 840-844. DOI: 10.1134/S0044453719060244.

Показано, что реакция между окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразином и морфолином в бензоле относится к числу кинетически контролируемых процессов, характеризующихся необычно низкими значениями констант скорости и высокими значениями E_a процесса. Предложена схема переноса протонов от кислоты к основанию.

Обнаружено, что в сильноосновных средах кислотно-основное взаимодействие с участием окта(4-*трет*-бутилфенил)тетрапиразинопорфиразина протекает предельно быстро и приводит к образованию лабильных во времени комплексов с переносом протонов.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (шифр FZZW-2020-0008).

The work was performed within the framework of the state assignment for the implementation of scientific research (code FZZW-2020-0008).

REFERENCES

1. **Novakova V., Donzello P.A., Ercolani C., Zimcik P., Stuzhin P.A.** Tetrapyrazinoporphyrazines and their metal derivatives. Part II: Electronic structure, electrochemical, spectral, photophysical, and other application related properties. *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 361. N 4. P. 1-73. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.01.05.
2. **Ivanova Y.B., Dmitrieva O.A., Khrushkova Y.B., Lyubimova T.V., Semeikin A.S., Mamardashvili N.Z.** Synthesis and acid-base, absorption and fluorescence properties of phthalocyanine derivatives. *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. V. 90. N 5. P. 817-822. DOI: 10.31857/S0044460X20050157.
3. **Osipova G.V., Petrov O.A.** Catalytic influence of nitrogen-containing base on complexation of octa(*m*-trifluoromethylphenyl)porphyrazine and hexa(*m*-trifluoromethylphenyl)benzoporphyrazine with zinc acetate in benzene. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [ChemChemTech].* 2020. V. 63. N 6. P. 4-11 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206306.6186.
4. **Osipova G.V., Petrov O.A.** Catalytic influence of pyridine on complex forming ability of octa(*m*-trifluoromethylphenyl)porphyrazine and hexa(*m*-trifluoromethylphenyl)benzoporphyrazine with zinc acetate in benzene. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [ChemChemTech].* 2018. V. 61. N 7. P. 31-36 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.7501.
5. **Petrov O.A., Sadovskaya I.N.** Catalytic action of nitrogen containing bases on kinetics of zinc and hexa(*m*-trifluoromethylphenyl)benzoporphyrazine complexformation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [ChemChemTech].* 2017. V. 60. N 3. P. 36-41 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017603.5543.
6. **Petrov O.A.** Kinetic features of the formation of zinc complex with hexa(*m*-trifluoromethylphenyl)benzoporphyrazine in a nitrogen containing base-benzene system. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 92. N 9. P. 1664-1669. DOI: 10.1134/S0044453718090200.

8. **Петров О.А.** Влияние кислотно-основного взаимодействия на комплексообразующую способность β -замещенных порфиразинов с солями магния в протонноакцепторных средах. *ЖОХ*. 2019. Т. 89. № 11. С. 1738-1746. DOI: 10.1134/S0044460X19110155.
9. **Stuzhin P.A., Ivanova S.S., Koifman O.I., Petrov O.A., Nazarova A.** On the synthesis and properties of the Mg (II) complex of perfluorinated octaphenylporphyrazine. *Inorg. Chem. Comm.* 2014. V. 49. P. 72-75. DOI: 10.1016/j.inoche.2014.09.002.
10. **Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Berezin B.D.** Phthalocyanines: Properties and Applications. Ed. by C.C. Lesnoff, A.B.P. Lever. N.Y.: VCH Publ. Inc. 1996. V. 4. P. 19-47.
11. **Kokareva E.A., Petrov O.A., Khelevina O.G.** Coordination Properties of Octaethyl- and Octapenyltetrapyrzazinoporphyrazines in Proton-Acceptor Media. *Macrocyclics*. 2009. V. 2. N 2. P. 157-163. DOI: 10.6060/mhc2009.2.157.
12. **Петров О.А., Аганичева К.А., Гамов Г.А., Киселев А.Н.** Кинетические особенности деструкции тетра(1,2,5-селенодиазоло)порфираза в протонноакцепторных средах. *ЖФХ*. 2020. Т. 94. № 9. С. 1379-1384. DOI: 10.31857/S0044453720090228.
13. **Петров О.А., Кузмина Е.Л., Хелевина О.Г., Майзлиш В.Е.** Кинетика переноса протонов от октафенилзамещенных тетраазапорфиринов к органическим основаниям в бензоле. *ЖФХ*. 2011. Т. 85. № 9. С. 1696-1701. DOI: 10.1134/S0036024411090238.
14. **Петров О.А., Кузмина Е.Л.** Кинетика переноса протонов от гекса(м-трифторметилфенил)бензотетраазапорфина к азотсодержащим основаниям в бензоле. *ЖФХ*. 2012. Т. 86. № 12. С. 1958-1963. DOI: 10.1134/S0036024412120217.
15. **Осипова Г.В., Петров О.А., Ефимова С.В.** Кинетическая устойчивость замещенных тетрапиразинопорфиразинов в системе азотсодержащее основание-диметилсульфоксид. *ЖОХ*. 2013. Т. 83. № 3. С. 510-515. DOI: 10.1134/S1070363213030262.
16. **Петров О.А., Киселев А.Н., Телецкий З.А., Беляева А.О.** Кинетическая устойчивость тетра(1,2,5-селенодиазоло)порфираза в системе азотсодержащее основание-диметилсульфоксид. *ЖОХ*. 2019. Т. 89. № 3. С. 400-404. DOI: 10.1134/S0044460X19030101.
17. Молекулярные взаимодействия. Под ред. Г. Ратайчака, У. Орвилла-Томаса. Т. 2. М.: Мир. 1984. 598 с.
18. **Zundel G.** Hydrogen bonds with large proton polarizability and proton transfer processes in electrochemistry and biology. Ed. by I. Prigogin, S.F. Rise. N.Y.; London: Wiley and Sons. Inc. 2000. 217 p.
19. **Stuzhin P.A.** Theoretical AV-1 study of acidity of porphyrins, azaporphyrins and porphyrazines. *J. Porph. Phthal.* 2003. V. 7. N 11-12. P. 813-832. DOI: 10.1142/S1088424603001014
20. **Райхардт К.** Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир. 1991. 764 с.
21. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Ed. by W.M. Haynes. N.Y.: Taylor and Francis. 2013. 2668 p.
7. **Petrov O.A., Osipova G.V., Kharlamova P.S.** Effect of a nitrogen containing base of the kinetics of formation of the zinc octa(m-trifluoromethylphenyl)porphyrazine complex in benzene. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2019. V. 93. N 6. P. 1049-1053. DOI: 10.1134/S00444537190.
8. **Petrov O.A.** Effect of acid-base interaction on complexing ability of β -substituted porphyrazines with magnesium salts in proton-acceptor media. *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. V. 89. N 11. P. 1820-1830. DOI: 10.1134/S0044460X19110155.
9. **Stuzhin P.A., Ivanova S.S., Koifman O.I., Petrov O.A., Nazarova A.** On the synthesis and properties of the Mg (II) complex of perfluorinated octaphenylporphyrazine. *Inorg. Chem. Comm.* 2014. V. 49. P. 72-75. DOI: 10.1016/j.inoche.2014.09.002.
10. **Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Berezin B.D.** Phthalocyanines: Properties and Applications. Ed. by C.C. Lesnoff, A.B.P. Lever. N.Y.: VCH Publ. Inc. 1996. V. 4. P. 19-47.
11. **Kokareva E.A., Petrov O.A., Khelevina O.G.** Coordination Properties of Octaethyl- and Octapenyltetrapyrzazinoporphyrazines in Proton-Acceptor Media. *Macrocyclics*. 2009. V. 2. N 2. P. 157-163. DOI: 10.6060/mhc2009.2.157.
12. **Petrov O.A., Aganicheva K.A., Gamov G.A., Kiselev A.N.** Kinetic Features of Tetra(1,2,5-Selenodiazol)porphyrazines Destruction in Proton-Acceptor Media. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. N 9. P. 1843-1847. DOI: 10.31857/S0044453720090228.
13. **Petrov O.A., Kuzmina E.L., Khelevina O.G., Maizlish V.E.** The kinetic of proton transfer from octaphenylsubstituted tetraazaporphyrazines to organic bases in benzene. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2011. V. 85. N 9. P. 1574-1579. DOI: 10.1134/S0036024411090238.
14. **Petrov O.A., Kuzmina E.L.** The kinetic of proton transfer from hexa(m-trifluoromethylphenyl)benzoporphyrazine to nitrogen containing bases in benzene. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2012. V. 86. N 12. P. 1821-1825. DOI: 10.1134/S0036024412120217.
15. **Osipova G.V., Petrov O.A., Efimova S.V.** The kinetic stability substituted tetrapyrzazinoporphyrazines in a system nitrogen base-dimethylsulfoxide. *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. V. 83. N 3. P. 470-475. DOI: 10.1134/S1070363213030262.
16. **Petrov O.A., Kiselev A.N., Teletskii Z.A., Belyaeva A.O.** The kinetic stability of tetra(1,2,5-selenodiazol)porphyrazine in the nitrogen containing base- dimethylsulfoxide system. *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. V. 89. N 3. P. 429-433. DOI: 10.1134/S1070363219030101.
17. Molecular Interactions. Ed. by H. Ratajczak, W. Orvil-Thomas. N. Y.: Moscow: Mir. 1982. 614 p.
18. **Zundel G.** Hydrogen bonds with large proton polarizability and proton transfer processes in electrochemistry and biology. Ed. by I. Prigogin, S.F. Rise. N.Y.; London: Wiley and Sons. Inc. 2000. 217 p.
19. **Stuzhin P.A.** Theoretical AV-1 study of acidity of porphyrins, azaporphyrins and porphyrazines. *J. Porph. Phthal.* 2003. V. 7. N 11-12. P. 813-832. DOI: 10.1142/S1088424603001014.
20. **Raihardt C.** Solvents and environmental effects in organic chemistry. M.: Mir. 1991. 764 p. (in Russian).
21. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Ed. by W.M. Haynes. N.Y.: Taylor and Francis. 2013. 2668 p.

Поступила в редакцию 08.10.2020

Принята к опубликованию 25.12.2020

Received 08.10.2020

Accepted 25.12.2020