

Для цитирования:

Иванова Ю.Б., Пуховская С.Г., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И. Спектрофотометрическое исследование кислотно-основных свойств пространственно искаженных порфиринов в ацетонитриле. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 49-57.

For citation:

Ivanova Yu.B., Pukhovskaya S.G., Mamardashvili N.G., Koifman O.I. Spectrophotometric study of acid-base properties of spatial-distorted derivatives of porphyrins in acetonitrile. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 49-57.

УДК 535.37+539.19+543.42.062

Ю.Б. Иванова, С.Г. Пуховская, Н.Ж. Мамардашвили, О.И. Койфман

Иванова Юлия Борисовна (✉), Мамардашвили Нугзар Жораевич

Лаборатория «Координационная химия макроциклических соединений». Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: jjiv@yandex.ru (✉), ngm@isc-ras.ru

Пуховская Светлана Геннадьевна,

Кафедра неорганической химии. Ивановский Государственный химико-технологический университет Россия, 153460 г. Иваново, пр. Шереметевский, 7.

E-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru

Койфман Оскар Иосифович

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский Государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153460

Лаборатория «Новые материалы на основе макроциклических соединений», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: koifman@isuct.ru

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ
ПРОСТРАНСТВЕННО ИСКАЖЕННЫХ ПОРФИРИНОВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ**

Методом спектрофотометрического титрования исследованы кислотные свойства ряда пространственно искаженных порфиринов с донорными и акцепторными заместителями в системах 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен – ацетонитрил и HClO_4 – ацетонитрил при 298 К. Установлено, что при титровании соединений органическим основанием происходит депротонирование атомов азота пиррольных колец с образованием моно- и дважды депротонированных форм. Определены константы ступенчатой кислотной диссоциации изученных соединений в системе 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен – ацетонитрил при 298 К.

Ключевые слова: порфирин, кислотно-основные свойства, 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен, ацетонитрил

Yu.B. Ivanova, S.G. Pukhovskaya, N.G. Mamardashvili, O.I. Koifman

Yulia B. Ivanova (✉), Nugzar Zh. Mamardashvili

Laboratory of Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str. 1, Ivanovo, 153045, Russia
E-mail: jjiv@yandex.ru (✉), ngm@isc-ras.ru

Svetlana G. Puhovskaya

Department of Inorganic Chemistry of Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, 15300, Russia
E-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru;

Oscar I. Koifman

Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
Laboratory of New Materials Based on Macrocyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia
E-mail: koifman@isuct.ru

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF ACID-BASE PROPERTIES OF SPATIAL-DISTORTED DERIVATIVES OF PORPHYRINS IN ACETONITRILE

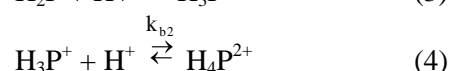
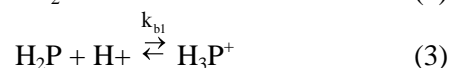
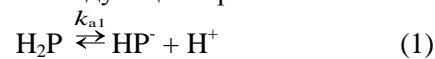
Spectrophotometric titration method was used to study the acidic properties of: 5,10,15,20-tetrakis(thienyl-2-yl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin (I), 5,10,15,20-tetrakis(4'-t-butylphenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin (II), 5,10,15,20-tetrakis(3,5-di-t-butylphenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin (III), 5,10,15,20-tetraphenyl-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin (IV), 5,15-bis(4'-methoxyphenyl)-10,20-bis(4-nitro-phenyl)-2,8,12,18-tetramethyl-3,7,13,17-tetraarylporphyrin (V), 5,15-bis(4'-methoxyphenyl)-10,20-diphenyl-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin (VI), 5,15-bis(4'-methoxyphenyl)-2,8,12,18-tetramethyl-3,7,10,13,17,20-hexaethylporphyrin (VII), 5,10,15,20-tetrakis(4'-methoxyphenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin (VIII) in the presence of a deprotonated agent, 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-ene, in acetonitrile. Under deprotonation two families of spectral curves in the absorption spectra, having its own system of isobestic points, are formed. Electron absorption spectrum of molecular form transforms gradually into the spectrum of the final form of dianion with titrant concentration increase. Determination of the coordinates of the inflection (and the corresponding concentration of DBU) on the titration curve allowed us to distinguish two areas in the electron absorption spectra of the reaction system, which are likely belong to the first and second steps of deprotonation, namely, to the formation of mono- and dianionic forms (HP^- and P^{2-}) of the compound. Spectral characteristics of the ionized forms and combined ionization constant for the first and second steps ($\lg K_{a1}$ and $\lg K_{a2}$) were revealed. At the first step in the order of decreasing acidic properties of the ligands the compounds form a series of: $III < V < VIII < VI < VII < II < IV < I$; at the second step in decreasing order of the acidic properties of the ligands the compounds form a series of: $III < V < VI < II < VIII < VII < IV < I$. The effect of structural and electronic properties of substituents on acid-base properties of porphyrins is analyzed. Thus, chemical modification of the macrocycle can lead to direct changes in acid-base properties of supramolecular macroheterocyclic ligands and can be a powerful tool to control the reactivity of compounds of the porphyrins class.

Key words: porphyrins, acid-base properties 1,8- diazabicyclo[5.4.0] undec-7- ene, acetonitrile

Порфирины и их координационные соединения являются ключевыми соединениями в биологических процессах, а также чрезвычайно перспективными в возможности использования их в разнообразных технологических процессах. Установлено, что большинство природных тетрапиррольных соединений имеют неплоское строение [1-6]. Искажение порфиринового цикла может играть значительную роль в фотосинтетических и окислительно-восстановительных процессах в биологических системах, и, кроме того, конформационные искажения порфиринового хромофора могут служить инструментом тонкой подстройки их физико-химических свойств. Для синтетических порфиринов наиболее известным и основным методом искажения порфиринового цикла является введение на его периферию заместителей в соседние *мезо*- и *β*-положения, причем степень искажения значительно меняется в зависимости от их числа и размеров. Использование таких тетрапиррольных соединений в качестве модельных систем способствует изучению влияния фактора деформации порфиринового макроцикла на реакционную способность соединений и более точному описанию многочисленных химических процессов, происходящих с их участием [7-10]. Свойства тетрапиррольных соединений связаны с состоянием этих соединений в исследуемой среде. Реакционная способность тетрапиррольных соединений по отношению к ионам металла, анионам, катионам и нейтральным молекулам зависит от их кислотно-основных свойств в исследуемой среде: в реакцию взаимодействия с субстратом могут вступать как молекулярные формы соединений, так и их ионизированные формы. Тетрапиррольные макроциклические соединения и их молекулярные фрагменты с высоким химическим родством находят свое применение в химии современных материалов. Использование порфириновых молекул, а также их протонированных и депротонированных форм в качестве фотохимических рецепторов с высокой степенью селективности вызывает несомненный интерес при создании молекулярных сенсоров на определенный вид субстрата. Несмотря на накопленный литературный материал, работы по кислотно-основным свойствам пространственно искаженных порфиринов представляются актуальными, что и явилось стимулом в выполнении настоящей работы.

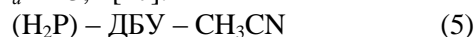
Порфирины можно рассматривать как типичные амфотерные соединения, обладающие одновременно основными (N-основания) и очень слабыми кислотными (NH-кислоты) свойствами. В зависимости от кислотности среды можно по-

лучить как одно-, так и двухзарядные ионы, находящиеся в равновесии друг с другом и с нейтральной формой [11]. В первом приближении (без участия растворителя и стабилизации образующихся частиц противоионами) процессы кислотно-основного взаимодействия порфиринов могут быть представлены следующими равновесиями:



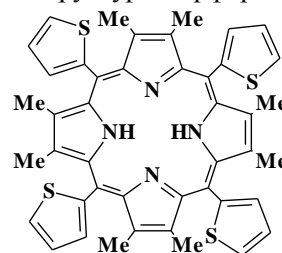
Существенно то, что порфирины химически устойчивы в основном состоянии, а также в катионной и анионной форме. Стабилизация ионных форм порфиринов в растворах обусловлена электронными, сольватационными и стерическими факторами [12]. В большинстве работ внимание сосредоточено на моно- и дипротонировании центральных атомов азота [13-24]. Вместе с тем не меньший интерес представляет способность NH-группы порфиринового макроцикла к депротонированию с образованием моно- и дианионов под действием сильных оснований [25, 26].

В настоящей работе изложены результаты спектрофотометрического исследования кислотно-основных свойств ниже представленных лигандов в ацетонитриле (АН) и в АН в присутствии сильного органического основания 1,8-дизабцикло[5,4,0]ундец-7-ен (ДБУ), константа ионизации сопряженной кислоты которого в ацетонитриле равна $pK_a = 13,2$ [27].

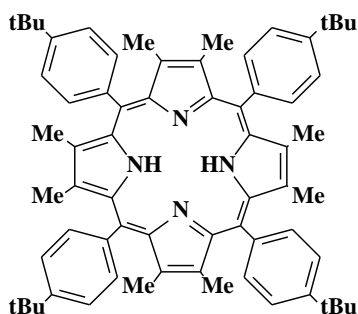


где (H₂P): H₂OM(C₄H₃S)₄Π, H₂(4-ТБУТ)ОМП, H₂(3,5-ТБУТ)ОМП, H₂ОМТФП, H₂[Т(4-МеОФ)]ОЭП, H₂[bis(4-МеОФNO₂)Me₄Et₄], H₂[bis(4-МеОФ)Et₃], H₂[(4-МеОФ)₂ТМГЭП].

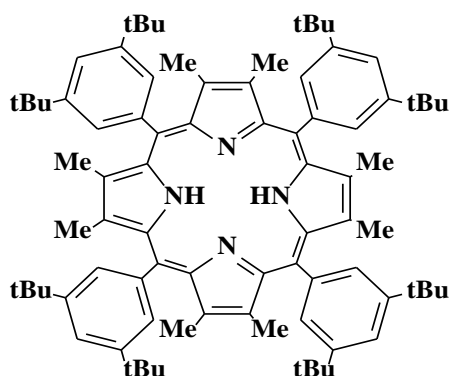
В качестве объектов исследования использовали следующие структуры порфириновых лигандов:



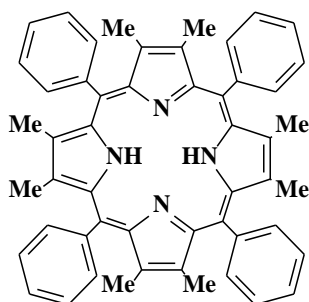
5,10,15,20-тетраakis(тиенил-2-ил)-
2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирин
(H₂OM(C₄H₃S)₄Π)



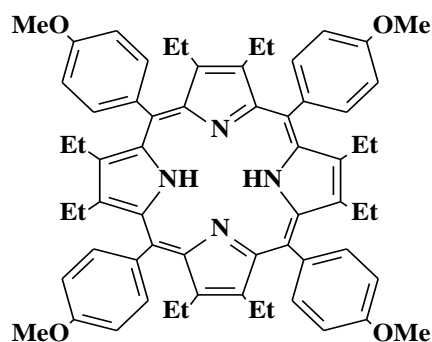
5,10,15,20-тетраakis(4'-третбутилфенил)-
2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирин
($H_2(4\text{-ТБуТ})\text{ОМП}$)



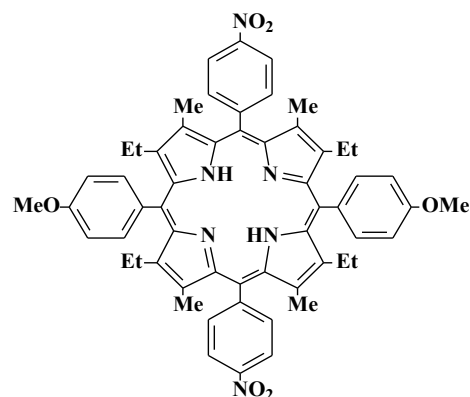
5,10,15,20-тетраakis-(3'5'-дитретбутилфенил)-
2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфирин
($H_2(3,5\text{-ТБуТ})\text{ОМП}$)



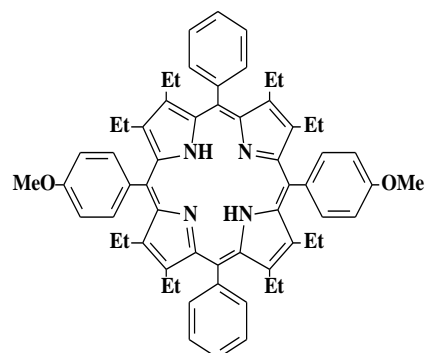
5,10,15,20-тетрафенил-2,3,7,8,12,13,17,18-
октаметилпорфирин ($H_2\text{ОМТФП}$)



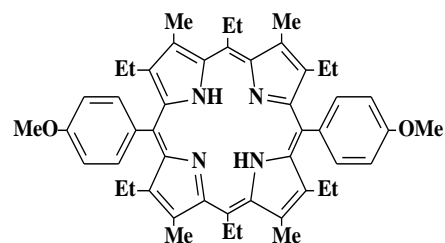
5,10,15,20-тетраakis(4'-метоксифенил)-
2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин
($H_2[T(4\text{-МеОФ})\text{ОЭП}]$)



5,15-бис(4'-метоксифенил)-10,20-бис(4''-нитро-
фенил)-2,8,12,18-тетраметил-3,7,13,17-тетра-
этилпорфирин ($H_2[\text{bis}(4\text{-МеОФНО}_2)\text{Ме}_4\text{Et}_4]$)



5,15-бис(4'-метоксифенил)-10,20-дифенил-
2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин
($H_2[\text{bis}(4\text{-МеОФ})\text{Et}_8]$)



5,15-бис(4'-метоксифенил)-2,8,12,18-тетраметил-
3,7,10,13,17,20-гексаэтилпорфина
($H_2[(4\text{-МеОФ})_2\text{ТМГЭП}]$)

Спектрофотометрические исследования кислотно-основных равновесий представленных лигандов проводились в системах (5), (6) при 298 К [28-32]. Растворители фирмы Sigma-Aldrich (spectroscopic grade) использовались без дополнительной очистки.

Спектрофотометрическим титрованием ацетонитрильных растворов соединений $H_2\text{OM}(C_4H_9S)_4\text{П}$, $H_2(4\text{-ТБуТ})\text{ОМП}$, $H_2(3,5\text{-ТБуТ})\text{ОМП}$, $H_2\text{ОМТФП}$, $H_2[T(4\text{-МеОФ})\text{ОЭП}]$, $H_2[\text{bis}(4\text{-МеОФНО}_2)\text{Ме}_4\text{Et}_4]$, $H_2[\text{bis}(4\text{-МеОФ})\text{Et}_8]$, $H_2[(4\text{-МеОФ})_2\text{ТМГЭП}]$ раствором ДБУ определены ступенчатые константы кислотности $\lg K_{a1}$ и $\lg K_{a2}$.

При депротонировании $H_2OM(C_4H_3S)_4P$, $H_2(4\text{-ТБут})ОМП$, $H_2(3,5\text{-ТБут})ОМП$, $H_2ОМТФП$, $H_2[T(4\text{-МеОФ})ОЭП]$, $H_2[bis(4\text{-МеОФ}NO_2)Me_4Et_4]$, $H_2[bis(4\text{-МеОФ})Et_8]$, $H_2[(4\text{-МеОФ})_2ТМГЭП]$ (система 5) в спектрах поглощения соединений наблюдалось образование двух семейств спектральных кривых, каждому из которых соответствовала своя изобестическая точка и ступень на

кривых титрования (характерный пример показан на рисунке, спектральные характеристики нейтральных и ионизированных форм приведены в табл. 1). С возрастанием концентрации титранта ($C_{ДБУ}$) в ацетонитрильных растворах всех лигандов электронный спектр поглощения молекулярной формы (H_2P) сначала плавно трансформировался в ЭСП

Таблица 1

Параметры ЭСП свободных оснований в ацетонитриле и продуктов титрования в системе ацетонитрил-ДБУ (1)*

Table 1. Parameters of the electron absorption spectra of free bases and titration products for porphyrins- acetonitrile system (1)*

Порфирин	Core λ (lg ϵ)	λ_1 (lg ϵ)	$C_{ДБУ}$, моль/л	lg ka_1	lg ka_2
$H_2ОМТФП$	449 (4,98)	636 (4,17)	0	-4,80	-3,95
НОМТФП	441 (lg ϵ 4,97)	638 (lg ϵ 4,18)	$0 - 3,68 \cdot 10^{-6}$		
ОМТФП ²⁻	439 (lg ϵ 4,93)	642 (lg ϵ 4,23)	$3,68 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-5}$		
$H_2OM(C_4H_3S)_4P$	454 (lg ϵ 5,27)	717 _{sh} (lg ϵ 4,25)	0	-4,30	-3,05
НОМ(C ₄ H ₃ S) ₄ П	453 (lg ϵ 5,33)	551 _{sh} (lg ϵ 4,40), 609 _{sh} (lg ϵ 4,33)	$0 - 1,17 \cdot 10^{-4}$		
ОМ(C ₄ H ₃ S) ₄ П ²⁻	452 (lg ϵ 5,33)	552 (4,62), 605 (4,61)	$1,17 \cdot 10^{-4} - 1, 1 \cdot 10^{-3}$		
$H_2(4\text{-ТБут})ОМП$	468 (5,96)	691 (5,16)	0	-5,30	-4,82
H(4-ТБут)ОМП	465 (5,59)	693 (5,79)	$0 - 1,4 \cdot 10^{-5}$		
(4-ТБут)ОМП ²⁻	444 (5,61)	544 (4,73)	$3 \cdot 10^{-5}$		
$H_2(3,5\text{-ТБут})ОМП$	467 (5,87)	691 (5,04)	0	-6,27	-5,90
H(3,5-ТБут)ОМП	465 (5,66)	689 (4,84)	$0 - 1,15 \cdot 10^{-6}$		
(3,5-ТБут)ОМП ²⁻	442 (5,65)	541 (4,52)	$1,15 \cdot 10^{-6} - 2,50 \cdot 10^{-6}$		
$H_2[T(4\text{-МеОФ})ОЭП]$	472 (4,44) 417 _{sh} (3,99)	708 (3,98)	0	-5,74	-4,77
H[T(4-МеОФ)ОЭП]	460 (4,32)	720 (3,49)	$0 - 7,06 \cdot 10^{-6}$		
[T(4-МеОФ)ОЭП] ²⁻	447 (4,39) 544 _{sh} (3,47) 594 _{sh} (3,41)	702 (3,21)	$7,06 \cdot 10^{-6} - 1,45 \cdot 10^{-4}$		
$H_2[bis(4\text{-МеОФ}NO_2)Me_4Et_4]$	385 _{sh} (4,84), 485 (5,54)	708 (4,82)	0	-5,44	-4,95
H[bis(4-МеОФNO ₂)Me ₄ Et ₄]	474 (5,39)	688 (4,62)	$6,60 \cdot 10^{-6} - 5,01 \cdot 10^{-5}$		
[bis(4-МеОФNO ₂)Me ₄ Et ₄] ²⁻	470 (5,19)	616 (4,48)	$0 - 5,01 \cdot 10^{-5}$		
$H_2[bis(4\text{-МеОФ})Et_8]$	471 (4,87)	642 (4,09), 728 (3,98)	0	-5,43	-4,88
H[bis(4-МеОФ)Et ₈]	466 (4,91)	615 (3,95)	$0 - 7,29 \cdot 10^{-6}$		
[bis(4-МеОФ)Et ₈] ²⁻	463 (5,01)	613 (4,26) 710 (3,93)	$7,29 \cdot 10^{-6} - 2,90 \cdot 10^{-5}$		
$H_2[(4\text{-МеОФ})_2ТМГЭП]$	471 (5,01)	704 (4,21)	0	-5,32	-4,57
H[(4-МеОФ) ₂ ТМГЭП]	468 (4,93)	700 (4,11)	$0 - 1,03 \cdot 10^{-5}$		
[(4-МеОФ) ₂ ТМГЭП] ²⁻	441 (4,87)	689 (3,99)	$1,03 \cdot 10^{-5} - 9,95 \cdot 10^{-5}$		

Примечание: * ϵ ((моль/л)⁻¹·см⁻¹) – молярный коэффициент поглощения (коэффициента экстинкции), погрешность в определении по результатам трех параллельных опытов составила 1-3%. Погрешность измерения констант во всех опытах не превышала 3-5%, расчетные уравнения (7, 8)

Note: * ϵ ((mol/l)⁻¹·cm⁻¹) – molar adsorption coefficient (extinction coefficient). The determination error was 1-3% on the results of 3 parallel experiments. The error of constants measurements is not exceed 3-5% for all experiments, equations for calculations are (7,8)

моно-депротонированной формы (HP^-), а затем в конечный спектр дважды депротонированной формы (P^{2-}). Наличие изобестических точек и характер изменения ЭСП свидетельствовали о том, что по мере депротонирования порфиринов происходило изменение концентраций двух поглощающих центров, т. е. соотношение между мономерами и димерами при депротонировании порфирина не нарушалось. С использованием данных по поглощению (ЭСП) и общей концентрации частиц порфирина (мономерных и димерных) были определены коэффициенты экстинкции для всех форм каждого из порфиринов, участвующих в равновесиях (1), (2) системы (5). Определение числа протонов, участвующих в кислотном равновесии, позволило установить характер депротонирования порфирина и вычислить (уравнения 7, 8) ступенчатые константы депротонирования (полученные данные суммированы в табл. 1).

$$\lg K_{a1} = \lg (\text{HP}^- / \text{H}_2\text{P}) + \lg C_{\text{ДБУ}} \quad (7)$$

$$\lg K_{a2} = \lg (\text{P}^{2-} / \text{HP}^-) + \lg C_{\text{ДБУ}} \quad (8)$$

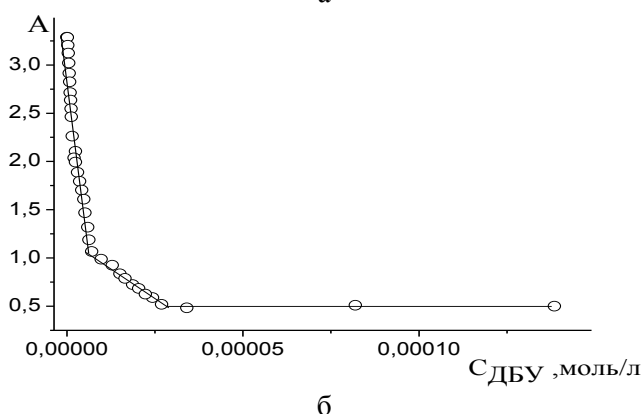
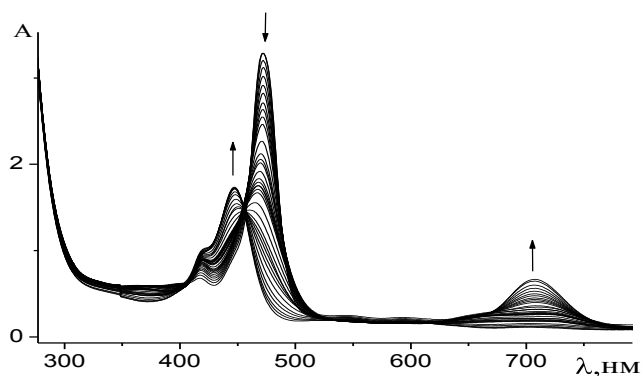


Рис. а – Изменение электронных спектров поглощения $\text{H}_2[\text{T}(4\text{-MeOF})\text{OЭП}]$ в системе (1), 298 К; б – кривая спектрофотометрического титрования ($\lambda=472$ нм) $\text{H}_2[\text{T}(4\text{-MeOF})\text{OЭП}]$ в системе (1), ($C_{\text{порф}} = 7,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в системе (1), ($C_{\text{ДБУ}} = 0-1,45 \cdot 10^{-4}$ моль/л), 298 К

Fig. a – Change in the electron spectra of absorption $\text{H}_2[\text{T}(4\text{-MeOF})\text{OЭП}]$ in the system (1) at 298 K; б – curve of spectrophotometric titration ($\lambda=472$ nm) of $\text{H}_2[\text{T}(4\text{-MeOF})\text{OЭП}]$ in the system (1), ($C_{\text{por}} = 7.5 \cdot 10^{-5}$ mole/l) in system (1), ($C_{\text{DBU}} = 0-1.45 \cdot 10^{-4}$ mole/l), 298 K

Исследованные лиганды имеют схожую структуру и отличаются различным набором заместителей в *мезо*- и *β*-положениях макроцикла. Важным показателем характера спектрофотометрического титрования является разность между константами депротонирования, которая отражает не только изменение симметрии и геометрических параметров молекулы, но и перераспределение заряда (активных реагирующих центров молекулы). Анализируя данные табл. 1, можно сделать вывод о неоднозначном влиянии заместителей на кислотные свойства изученных лигандов. Наибольшую константу кислотности имеет $\text{H}_2\text{OM}(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4\text{П}$ как по первой, так и по второй ступеням депротонирования (процессы 1 и 2). Если за реперную точку взять значения ступенчатых констант кислотности для $\text{H}_2\text{OMTФП}$, то, сравнивая константы депротонирования для $\text{H}_2\text{OM}(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4\text{П}$ и $\text{H}_2\text{OMTФП}$, можно сделать вывод, что $\text{H}_2\text{OM}(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4\text{П}$ обладает более сильными кислотными свойствами: депротонирование макроцикла по первой ступени происходит ~ в 3 раза легче, а по второй ступени почти в 8 раз, что согласуется с литературными данными. Увеличение кислотных свойств $\text{H}_2\text{OM}(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4\text{П}$ является следствием оттока электронной плотности от внутрициклических атомов азота в молекуле по σ -связям, что снижает электронную плотность на центральных атомах азота. Это определяется направленностью дипольного момента тиенильной группы в сторону гетероатома и большим потенциалом ионизации тиофеновых заместителей (8,9-9,2 Эв), превышающим потенциал ионизации фенильных фрагментов (6,39 Эв), что компенсирует в итоге влияние донорных метильных групп [33, 34]. Влияние тиенильных фрагментов проявляется и в основных свойствах при титровании ацетонитрильных растворов соединения $\text{H}_2\text{OM}(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_4\text{П}$ хлорной кислотой (система б). Это, по-видимому, определяется возможностью сопряжения вакантных d-орбиталей атомов серы с π -электронной системой макроцикла. Результаты работы [35] показали, что наличие тиенильных групп в *мезо*-положениях макромолекулы также приводит к росту интенсивности Q-полосы в ЭСП при уменьшении pH в системе (б) ~0,55 Ige (для сравнения $\text{H}_2(4\text{-ТБут})\text{ОМП}$ эта величина составляет менее ~0,04 Ige при практически одинаковом гипсохромном сдвиге в электронном спектре поглощения ~4 нм) (табл. 2).

Введение третбутильных и дитретбутильных заместителей в молекулу тетрафенилпорфина, приводящее к структурам $\text{H}_2(4\text{-ТБут})\text{ОМП}$ и $\text{H}_2(3,5\text{-ТБут})\text{ОМП}$ уменьшает кислотные свойства

молекул, нивелируя значения констант с ростом числа заместителей (разница между константами $\lg K_{a1}$ и $\lg K_{a2}$ на первой и второй ступенях депротонирования составила 0,85 у $H_2OMTФП$ и 0,48, 0,37 у $H_2(4-ТБут)ОМП$ и $H_2(3,5-ТБут)ОМП$ соответственно) [36, 37]. Результаты наших исследований [13-15, 35-39] позволили построить следующие ряды кислотности по первой и второй ступеням депротонирования.

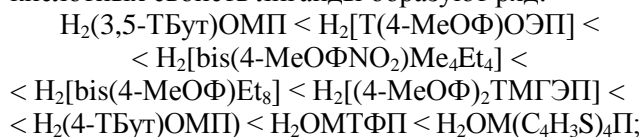
Таблица 2

Параметры ЭСП свободных оснований в ацетонитриле и продуктов их титрования в системе (2)

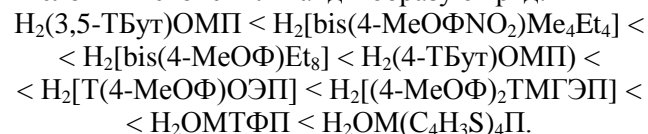
Table 2. Parameters of the electron absorption spectra of free bases in acetonitrile and their titration products for system (2)

Порфирин	Core λ (lg ϵ)	λ_1 (lg ϵ)	$C_{H_2O_4}$, моль/л
$H_2OM(C_4H_3S)_4П$	454 (5,27)	717 (4,25)	0
$H_3OM(C_4H_3S)_4П^+$	473 (5,30)	714 (4,47)	$1,9 \cdot 10^{-5}$ – $3,9 \cdot 10^{-5}$
$H_4OM(C_4H_3S)_4П^{2+}$	477 (5,53)	713 (4,80)	$3,9 \cdot 10^{-5}$
$H_2(4-ТБут)ОМП$	468 (5,96)	691 (5,16)	0
$(4-ТБут)ОМП^{2+}$	470 (6,01)	688 (5,20)	$2,8 \cdot 10^{-5}$

По первой ступени в порядке убывания кислотных свойств лиганды образуют ряд:



по второй ступени в порядке убывания кислотных свойств лиганды образуют ряд:



В ходе исследования определено, что процессы депротонирования всех представленных лигандов в системе (1) (298 К) осуществлялись в интервале концентраций 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена $\sim 10^{-6}$ – 10^{-3} моль/л. На основании полученных данных разработаны методы стабилизации и измерения концентрации получаемых субстратов, основанные на подборе условий проведения процессов депротонирования в конкретной системе и особенностях электроннооптических характеристик изучаемых объектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука. 1978. 280 с.
2. Голубчиков О.А. Успехи химии порфиринов. СПб.: Изд-во НИИ химии СПбГУ. 1997. 384 с.
3. Hambright P. Chemistry of water soluble porphyrins. Porphyrin handbook. New York.: Acad. Press. 2000. 129 p.

Влияние природы заместителей на кислотно-основные свойства порфиринов исследованы в работах [40-51]. Изучение реакций диссоциации депротонированных и протонированных форм природных порфиринов в ДМСО и ДМФА [41-49] показало не изоэнтропийность этих процессов для соединений различных структурных групп в различных растворителях, что обоснованно затрудняло оценку причины изменения прочности N-H связей под влиянием заместителя только по величинам констант основности (K_b). Исследования авторов [40] так называемого «буферного эффекта» мезо-фенильных заместителей порфиринового макроцикла показали, что этот эффект играет положительную роль в процессе делокализации избыточного, как положительного, так и отрицательного заряда, и приводит, в частности, к возрастанию как кислотных, так и основных свойств производных тетрафенилпорфина по сравнению с незамещенным порфином. Результаты наших исследований показали, что константы диссоциации депротонированных форм замещенных порфиринов находятся в хорошем согласии с классическими представлениями о природе заместителей, даже тех, которые введены не непосредственно в макроцикл, а через фенильный «буфер», что хорошо согласуется с литературными данными в этой области исследования. Таким образом, химическая модификация макроцикла может приводить к направленному изменению кислотно-основных свойств макрогетероциклических лигандов и изменение состава среды, наряду со структурными и электронными эффектами заместителей может служить мощным средством для управления реакционной способностью соединений класса порфиринов.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект №14-23-00204).

Спектрофотометрические исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

REFERENCES

1. Berezin B.D. Coordination compounds of porphyrines and phthalocyanine. M.: Nauka. 1978. 280 p. (in Russian).
2. Golubchikov O.A. Uspekhi khimii porfirinov. SPb.: Izd-vo NII himii SPbGU. 1997. 384 p. (in Russian).
3. Hambright P. Chemistry of water soluble porphyrins. Porphyrin handbook. New York.: Acad. Press. 2000. 129 p.

4. Преображенский Н.А., Евстигнеева Р.П. Химия биологически активных природных соединений. М.: Химия. 1976. 184 с.
5. Блюменфельд Л.А. Гемоглобин и обратимое присоединение кислорода. М.: Сов. Наука. 1957. 139 с.
6. Улахович Н.А. // Сорровский образовательный журнал. 1998. №8. С. 21-30.
7. Голубчиков О. А., Пуховская С. Г., Кувшинова Е.М. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 3. С. 268-284.
8. Kuvshinova E.M., Kuz'min D.L., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. // Russ. J. of Gen. Chem..2003. V. 73. P. 652-654.
9. Березин Д.Б., Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 12. С. 2205-2211.
10. Пуховская С. Г., Ефимович В.А., Голубчиков О.А. // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58. № 4. С. 467– 472.
11. Berezin B.D. Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. Wiley: New York. Toronto. 1981. 280 p.
12. Andrianov V.G., Malkova O.V. // Macroheterocycles. 2009.V. 2. N 2. P. 130-138.
13. Ivanova Yu.B., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Surby S.A. // Russ. J. Gener. Chem. 2013. V. 83. P. 1406-1411.
14. Ivanova Yu.B., Chizhova N.V., Pukhovskaya S.G., Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Gener. Chem. 2014. V. 84. P. 848.
15. Ivanova Yu.B., Chizhova N.V., Kruk M.M. // Russ. J. Gener. Chem. 2013. V.83. P.558-563.
16. Shelnutt J.A., Song X.-Z., Ma J.-G., Jia S.-L., Jentzen W., Medforth C.J. // Chem. Soc. Rev. 1998. V. 27. P. 31-41.
17. Gael V.I., Kuzmitsky V.A., Solovyov K.N. // J. Appl. Spectroscopy. 1999. V. 66. P. 559-562.
18. Gael V.I., Kuzmitsky V.A., Solovyov K.N. // J. Appl. Spectroscopy. 2000. V. 67. P. 696-702.
19. Milgrom L.R. The Colours of Life: Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds. Oxford: University Press. 1997. 249 p.
20. Chen D.-M., Liu X., He T.-J., Liu F.-C. // Chem. Phys. 2003. N 289. P. 397-407.
21. Rosa A., Ricciardi G., Baerends E.J., Romeo A., Scolaro L.M. // J. Phys. Chem. A 2003. V. 107. P. 11468-11482.
22. Rosa A., Ricciardi G., Baerends E.J. // J. Phys. Chem. A 2006. V. 110. P. 5180-5190.
23. Starikova A.A., Valiotti A.B., Pendin A.A. // Russ. J. of Gen. Chem. 2014. V. 84. N 1. P. 98-102.
24. Starikova A.A., Pendin A.A., Valiotti A.B. // Russ. J. of Gen. Chem. 2014. V. 84. N 3. P. 545-549.
25. Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Berezin B. D. // Coord. Chem. Reviews. 1996. V. 147. P. 41 – 86.
26. Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Ryabova M.N., Berezin B.D. // J. Appl. Spectroscopy. 1990. V. 52. N 1. P. 94 – 100.
27. Berezin B.D., Khelevina O.G., Stuzhin P.A. // Rus. J. Phys. Chem. A. 1985.V. 59. N 9. P. 1295-1299.
28. Kaljurand A., Kutt L., Soovali T., Rodima V., Maemets I., Leito I., Koppel A. // J. Org. Chem. 2005. V. 70. P. 1019-1028.
29. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические реактивы. М.: Химия. 1974. 407 с.
30. Gordon A.J., Ford R.A. The chemist's companion. New York, London, Sydney, Toronto. 1972. 541p.
31. Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Гупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: И. Л. 1958. 518с.
32. Травень В.Ф. Органическая химия. М.: Академкнига. 2004. 582 с.
4. Preobrazhenskiy N.A., Evstigneeva R.P. Chemistry of bio active natural compounds. M.: Khimiya. 1976.184 p. (in Russian).
5. Blyumenfeld L.A. Haemoglobin and reversible oxygen attachment. M.: Sov. Nauka. 1957. 139 p. (in Russian).
6. Ulakhovich N.A. // Sorovskiy obrazovatelnyiy zhurnal. 1998. N 8. P. 21-30 (in Russian).
7. Golubchikov O. A., Pukhovskaya S. G., Kuvshinova E.M. // Uspehi Khimii.2005. V. 74. N 3. P. 268-284 (in Russian).
8. Kuvshinova E.M., Kuz'min D.L., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2003. V. 73. P. 652-654.
9. Berezin D.B., Ivanova Yu.B., Sheynin V.B. // Zhurn. fiz. khimii. 2007. V. 81. N 12. P. 2205-2211 (in Russian).
10. Pukhovskaya S.G., Efimovich V.A., Golubchikov O.A. // Zhurn. Neorg. Khim. 2013. V. 58. N 4. P. 467– 472 (in Russian).
11. Berezin B.D. Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. Wiley.: New York. Toronto. 1981. 280 p.
12. Andrianov V.G., Malkova O.V. // Macroheterocycles. 2009.V. 2. N 2. P. 130-138.
13. Ivanova Yu.B., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Surby S.A. // Russ. J. Gener. Chem. 2013. V. 83. P. 1406-1411.
14. Ivanova Yu.B., Chizhova N.V., Pukhovskaya S.G., Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Gener. Chem. 2014. V. 84. P. 848.
15. Ivanova Yu.B., Chizhova N.V., Kruk M.M. // Russ. J. Gener. Chem. 2013. V.83. P.558-563.
16. Shelnutt J.A., Song X.-Z., Ma J.-G., Jia S.-L., Jentzen W., Medforth C.J. // Chem. Soc. Rev. 1998. V. 27. P. 31-41.
17. Gael V.I., Kuzmitsky V.A., Solovyov K.N. // J. Appl. Spectroscopy. 1999. V. 66. P. 559-562.
18. Gael V.I., Kuzmitsky V.A., Solovyov K.N. // J. Appl. Spectroscopy. 2000. V. 67. P. 696-702.
19. Milgrom L.R. The Colours of Life: Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds. Oxford.: University Press. 1997. 249 p.
20. Chen D.-M., Liu X., He T.-J., Liu F.-C. // Chem. Phys. 2003. N 289. P. 397-407.
21. Rosa A., Ricciardi G., Baerends E.J., Romeo A., Scolaro L.M. // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 11468-11482.
22. Rosa A., Ricciardi G., Baerends E.J. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 5180-5190.
23. Starikova A.A., Valiotti A.B., Pendin A.A. // Russ. J. of Gen. Chem. 2014. V. 84. N 1. P. 98-102.
24. Starikova A.A., Pendin A.A., Valiotti A.B. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. N 3. P. 545-549.
25. Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Berezin B. D. // Coord. Chem. Reviews. 1996. V. 147. P. 41 – 86.
26. Stuzhin P.A., Khelevina O.G., Ryabova M.N., Berezin B.D. // J. Appl. Spectroscopy. 1990. V. 52. N 1. P. 94 – 100.
27. Berezin B.D., Khelevina O.G., Stuzhin P.A. // Rus. J. Phys. Chem. A. 1985.V. 59. N 9. P. 1295-1299.
28. Kaljurand A., Kutt L., Soovali T., Rodima V., Maemets I., Leito I., Koppel A. // J. Org. Chem. 2005. V. 70. P. 1019-1028.
29. Karyakin Yu.V., Angelov I.I. Pure Chemical Reagents. M.: Khimiya. 1974. 407 p. (in Russian).
30. Gordon A.J., Ford R.A. The chemist's companion. New York, London, Sydney, Toronto. 1972. 541 p.
31. Vaysberg A., Proskauer E., Riddik Dzh., Gups E. Organic solvents. Physical properties and purification methods. M.: I. L. 1958. 518 p. (in Russian).
32. Traven V.F. Organic chemistry. M.: Akademkniga. 2004. 582 p. (in Russian).

33. Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н., Медведев В.А., Франкевич Е.Л. Энергия разрыва химических связей. Потенциал ионизации сродство к электрону. М.: АН СССР. 1962. 215 с.
34. Майоров, В.Д., Сысоева, С.Г., Темкин, О.Н., Кислина, И.С. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 9. С. 1577-1581.
35. Ivanova Yu.B., Mamardashvili N.Zh., Razgonyaev O.V., Semeikin A.S. // Russ. J. of Gen. Chem. 2015. V. 85. N. 4. P. 876-881.
36. Pukhovskaya S.G., Nam D.T., Vashurin A.S., Ivanova Yu.B. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. N 10. P. 1670-1676.
37. Дао Тхе Нам, Иванова Ю.Б., Пуховская С.Г., Сырбу С.А. // Жидкие кристаллы и их применение. 2015. Т. 15. № 1. С 34-40.
38. Ivanova Yu.B., Mamardashvili N.Zh., Glazunov A.V., Semeikin A.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. N 7. P. 1404-1410.
39. Иванова Ю.Б., Семейкин А.С., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 9. С.15-21.
40. Andrianov V.G., Malkova O.V. // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 2. P. 130-138.
41. Малкова О.В., Андрианов В.Г., Березин Б.Д. // Журн. физ. хим. 1995. Т. 69. С. 1588-1591.
42. Андрианов В.Г., Малкова О.В., Лойко В.Е., Березин Б.Д. // Журн. физ. хим. 1994. Т. 68. С. 366-367.
43. Малкова О.В., Базлова И.Ю., Андрианов В.Г., Семейкин Ф.С., Березин Б.Д. // Журн. физ. хим. 1997. Т. 71. С. 1432-1435.
44. Березин Б.Д., Семейкин А.С., Андрианов В.Г., Березин М.В. // Журн. орг. химии. 2000. Т. 70. С. 1541-1546.
45. Андрианов В.Г., Милюкова Н.П., Березин Б.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 1. С. 112-115.
46. Малкова О.В., Березин Б.Д., Андрианов В.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 1. С. 37-39.
47. Малкова О.В., Андрианов В.Г., Березин Б.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. Вып. 11. С. 36-39.
48. Малкова О.В., Андрианов В.Г., Березин Б.Д., Жилина Г.И. // Журн. орг. хим. 1988. Т. 24. С. 1546-1550.
49. Шущин С.А., Андрианов В.Г., Березин Б.Д. // Журн. физ. хим. 1990. Т. 64. С. 1243-1247.
50. Голубчиков О.А., Пуховская С.Г., Кувшинова Е.М. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 3. С. 263.
51. Kruk Mikalai M, Starukhin Alexander S., Maes Wouter // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 2. P. 69-75.
33. Vedeneev V.I., Gurvich L.V., Kondratiev V.N., Medvedev V.A., Frankevich E.L. Energy of chemical bonds break. Ionization potential and affinity to electron. M.: AN SSSR. 1962. 215 p. (in Russian).
34. Maiyorov V.D., Sysoeva S.G., Temkin O.N., Kislina I.S. // Izv. RAN. Ser. Khim. 1993. N 9. P. 1577-1581 (in Russian).
35. Ivanova Yu.B., Mamardashvili N.Zh., Razgonyaev O.V., Semeikin A.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. N. 4. P. 876-881.
36. Pukhovskaya S.G., Nam D.T., Vashurin A.S., Ivanova Yu.B. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. N 10. P. 1670-1676.
37. Dao The Nam, Ivanova Yu.B., Puhovskaya S.G., Syirbu S.A. // Zhidkie kristally i ikh primenenie. 2015. V. 15. N 1. P. 34-40 (in Russian).
38. Ivanova Yu.B., Mamardashvili N.Zh., Glazunov A.V., Semeikin A.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. N 7. P. 1404-1410.
39. Ivanova Yu.B., Semeikin A.S., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 9. P. 15-21 (in Russian).
40. Andrianov V.G., Malkova O.V. // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 2. P. 130-138.
41. Malkova O.V., Andrianov V.G., Berezin B.D. // Zhurn. Fizich. Khim. 1995. V. 69. P. 1588-1591 (in Russian).
42. Andrianov V.G., Malkova O.V., Loyko V.E., Berezin B.D. // Zhurn. Fizich. Khim. 1994. V. 68. P. 366-367 (in Russian).
43. Malkova O.V., Bazlova I.Yu., Andrianov V.G., Semeikin A.S., Berezin B.D. // Zhurn. Fizich. Khim. 1997. V. 71. P. 1432-1435 (in Russian).
44. Berezin D.B., Semeikin A.S., Andrianov V.G., Berezin M.B. // Zhurn. Org. Khim. 2000. V. 70. P. 1541-1546 (in Russian).
45. Andrianov V.G., Milyukova N.P. Berezin B.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1986. V. 29. N 1. P. 112-115 (in Russian).
46. Malkova O.V., Berezin B.D. Andrianov V.G. // Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1986. V. 29. N 1. P. 37-39 (in Russian).
47. Malkova O.V., Andrianov V.G., Berezin B.D. // Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1988. V. 31. N 11. P. 36-39 (in Russian).
48. Malkova O.V., Andrianov V.G., Berezin B.D., Zhilina G.I. // Zhurn. Org. Khim. 1988. V. 24. P. 1546-1550 (in Russian).
49. Shushin S.A., Andrianov V.G., Berezin B.D. // Zhurn. Fizich. Khim. 1990. V. 64. P. 1243-1247 (in Russian).
50. Golubchikov O.A., Pukhovskaya S.G., Kuvshinova E.M. // Uspehi Khimii. 2005. V. 74. N 3. P. 263 (in Russian).
51. Kruk Mikalai M, Starukhin Alexander S., Maes Wouter // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 2. P. 69-75.

Поступила в редакцию 25.02.2016
Принята к опубликованию 29.04.2016

Received 25.02.2016
Accepted 29.04.2016