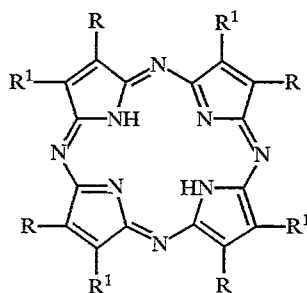


П. А. Стужин

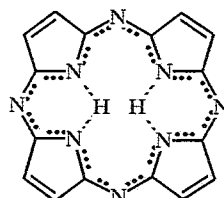
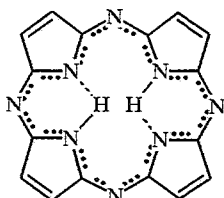
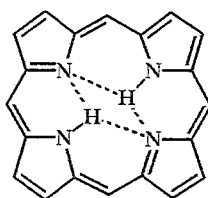
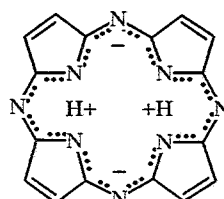
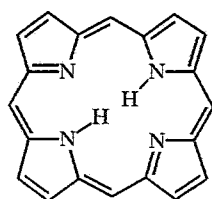
ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЗАМЕЩЕННОГО ПОРФИРАЗИНА МЕТОДОМ ПМР И СТРОЕНИЕ ПОРФИРАЗИНОВЫХ ЛИГАНДОВ

Впервые получены спектры ПМР в пиридине- D_5 и CF_3COOD незамещенного порфиразина (тетраазапорфина), а также его Zn -комплекса. Наблюдаемое сильное дезэкранирование пиррольных атомов водорода изученных соединений по сравнению с собственно порфиринами свидетельствует о существовании сильных внутримолекулярных водородных связей с соседними пиррольными атомами азота. Для незамещенного порфиразина предложена несимметричная мостиковая структура реакционного центра с существенно ионизованными связями $N-H$. Высказано предположение, что симметричная мостиковая структура, близкая к полностью ионизованной, может существовать только при наличии в пиррольных кольцах порфиразинового макроцикла таких сильных электроноакцепторных заместителей, как галогены.

Незамещенный порфиразин — H_2Pz (Ia), известный также как тетраазапорфин — H_2TAP , впервые получен Линстедом и Вэлли еще в 1952 г. [1]. Однако до сих пор он остается наименее изученным по сравнению со структурно родственными ему порфином H_2P и фталоцианином H_2Pc (тетрабензопорфиразином). Немногочисленные работы по H_2Pz посвящены исследованию его координационной активности [2—5], состояния и устойчивости в кислых средах [6—8], определению констант кислотной ионизации [9], анализу электронных спектров люминесценции и ИК спектров [10]. Молекула соединения Ia являлась объектом ряда квантово-химических исследований, в которых были рассчитаны параметры электронных спектров поглощения [11—14] и спектров ПМР [15]. Однако до сих пор спектры ПМР незамещенного H_2Pz или его комплексов не были



a $R = R^1 = H$; б $R = R^1 = Et$;
в $R = H, R^1 = t-Bu$; г $R = H, R^1 = Br$



получены экспериментально. Данные для замещенных производных $H_2PzR_4R_4^1$ (Iб—г) [16—19] показали наличие существенного слабopольного сдвига сигнала внутрициклических протонов группировок NH (H_{NH}) по сравнению с собственно порфиринами и с расчетной величиной для H_2Pz [15]. Необычно большим оказалось также различие в положении сигнала протонов H_{NH} для октаэтилпорфиразина Iб ($\delta_{NH} = -2,21$ м. д.) [16] и тетра-(*трет*-бутил)порфиразина Iв ($\delta_{NH} = -2,45$ м. д.) [17, 18], а также для тетрабромпроизводного Iг ($\delta_{NH} = +1,43$ м. д.) [19]. Для выяснения природы такого сильного влияния заместителей на химический сдвиг протонов H_{NH} в порфиразинах в данной работе были впервые исследованы спектры ПМР незамещенного порфиразина Ia и его Zn-комплекса ZnPz (II).

Спектр ПМР соединения Ia в $Py-D_5$ (рис. 1, а) содержит два синглета. Резонанс протонов при β -углеродных атомах четырех пиррольных колец наблюдается в слабом поле ($\delta_{CH} = 9,24$ м. д.), а сигнал внутрициклических протонов H_{NH} , сильно экранированных π -электронным кольцевым током макроцикла, находится в области сильного поля ($2H$, $\delta_{NH} = -0,97$ м. д.). В спектре ПМР Zn-комплекса II в $Py-D_5$ (рис. 1, в) имеется только один синглет β -протонов ($\delta_{CH} = 9,40$ м. д.). В отличие от спектров в $Py-D_5$, в CF_3COOD для обоих соединений наблюдается только один уширенный сигнал, принадлежащий β -протонам ($\delta_{CH} = 9,45$ для ZnPz II и $\delta_{CH} = 9,29$ м. д. для H_2Pz Ia (рис. 1, б).

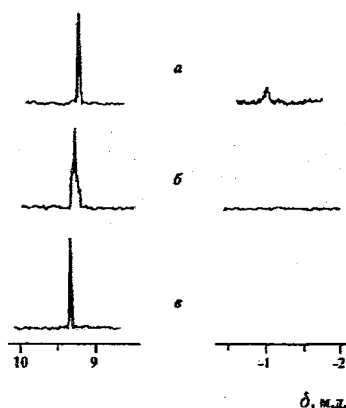


Рис. 1. Спектры ПМР соединений Ia (а, б) и II (в) в $Py-D_5$ (а, в) и в CF_3COOD (б)

Данные спектров ПМР позволяют выявить некоторые особенности строения макроциклического лиганда. Они могут быть особенно полезными для решения вопроса о характере связей N—H в реакционном центре и о локализации внутрициклических атомов водорода. В то время как для порфина H_2P была установлена структура А с локализованными связями N—H («связанная» структура) [20], для H_2Pz предложена структура Б с полностью ионизированными связями N—H [9]. Первая содержит две пары неэквивалентных пиррольных колец, а во второй все пиррольные кольца эквивалентны, но также имеются β -протоны двух типов. Следовательно, в обоих случаях должны наблюдаться два сигнала β -протонов. Однако вследствие таутомерии с участием внутрициклических группировок NH для H_2P наблюдался только один сигнал указанных протонов ($\delta_{CH} = 9,53$ м. д.) [21]. Он раздваивается только при низких температурах (около $-20^\circ C$). Для H_2Pz Ia не удалось наблюдать расщепления синглета β -протонов при понижении температуры до $-35^\circ C$ (замерзание пиридина ограничивает возможность измерений при более низкой температуре). В случае H_2Pz (*t*-Bu)₄ Iв в CS_2 сигналы β -H коалесцировали при $-69^\circ C$ [17]. Более низкая

температура коалесценции для порфиразинов свидетельствует скорее в пользу делокализованной структуры, такой, как ионизированная форма Б, в которой процесс обмена протонов должен проходить с большей скоростью, чем в случае формы А с локализованными связями N—H. Для делокализованной структуры Б роль внутреннего 16-членного контура π -сопряжения возрастает и, как следствие, связи $C\beta = C\beta$ становятся более изолированными, чем в локализованной структуре А. Наблюдаемый сильнополюсный сдвиг сигнала β -протонов в H_2Pz Ia по сравнению с H_2P подтверждает большую изоляцию β -углеродных атомов от основного контура сопряжения.

Более надежное свидетельство ионного характера связей NH в порфиразинах дает анализ химических сдвигов протонов H_{NH} (см. табл.). Сигнал последних в H_2Pz Ia сильно сдвинут в слабое поле (почти на 3 м. д.) по сравнению с H_2P ($\delta_{NH} = -3,94$ м. д. [21]). Поскольку тетраазазамещение в порфиринах увеличивает ароматичность макроцикла [15, 23] и в то же время уменьшает размеры центральной координационной полости [24, 25], можно было бы ожидать смещение в сильное поле резонанса протонов H_{NH} . Оценки, основанные на расчете π -электронных кольцевых токов, предсказывают сильнополюсный сдвиг на 0,8 м. д. как следствие мезо-замещения четырех метиновых мостиков ($=CH-$) в H_2P на четыре аза-мостика ($=N-$) в H_2Pz [15]. Следовательно, наблюдаемый противоположный слабополюсный сдвиг на 3 м. д. может быть связан только с изменениями в состоянии самих связей N—H. Сильная их поляризация и соответствующее увеличение положительного заряда на внутрициклических атомах водорода в H_2Pz , уменьшая экранирование π -электронным кольцевым током протонов H_{NH} , должны проявляться как слабополюсный сдвиг резонанса последних. Расчет химического сдвига протонов H_{NH} , выполненный в работе [15], был основан на локализованной структуре А. Для H_2P , где действительно присутствует подобная структура, было достигнуто очень хорошее согласие с экспериментом (расчетная величина $\delta_{NH} = -3,82$ м. д., экспериментальная $-3,94$ м. д. [21]). Но для H_2Pz расчетное значение, полученное для структуры типа А ($\delta_{NH} = -4,62$ м. д.), резко отличается от экспериментального, определенного в настоящей работе ($\delta_{NH} = -0,97$ м. д.). Поэтому для достижения более корректных результатов следует использовать модель, учитывающую сильный ионный характер связей N—H в порфиразинах.

Даже для собственно порфиринов вместо структуры типа А была предложена структура В, учитывающая наличие слабых внутримолекулярных связей Н [26, 27]. Хотя в структуре В внутрициклические атомы водорода и не отклоняются от линии, соединяющей противоположные атомы азота пиррольного типа, каждый из них образует две эквивалентных связи Н с двумя соседними атомами азота. Рентгеноструктурные данные для порфиразиновых лигандов до сих пор отсутствуют, но анализ структурно родственного фталоцианина (тетрабензопорфирина), выпол-

Химические сдвиги NH протонов (δ_{NH} , м. д.) для порфиринов и порфиразинов

Соединение	δ_{NH} , м. д.	Лит.
Порфин, H_2P	-3,94	[21]
Октаэтилпорфин, H_2PEt_8	-3,4	[22]
Порфиразин, H_2Pz	-0,97	Данная работа
Октаэтилпорфиразин, H_2PzEt_8	-2,21	[18]
Тетра(<i>t</i> -бутил)порфиразин, $H_2Pz(t-Bu)_4$	-2,45	[16, 17]
Тетрабромпорфиразин, H_2PzBr_4	+1,43	[19]

ненный Флейшером [28], показал, что атомы водорода расположены вблизи линии, соединяющей противоположные мезо-атомы азота. Квантово-химические расчеты Беркович-Йеллина и Эллиса [14] также свидетельствуют в пользу мостиковой структуры как для H_2Pc , так и для H_2Pz .

Более сильный ионный характер связей $N-H$ в порфиразинах подтверждается данными по их кислотной ионизации. Так, константа кислотной ионизации для H_2Pz оказалась на десять порядков выше, чем для H_2P (значения pK_a в ДМСО 12,36 [9] и 22,35 [29] соответственно). Однако полностью ионизированная структура Б, предложенная на основании этих данных для H_2Pz [9], кажется слишком идеализированной. Она не может объяснить сильного влияния заместителей на химический сдвиг протонов H_{NH} . Для ряда порфиразинов лучше использовать одну из моделей с сильным внутримолекулярным H -связыванием, в которой имеется или несимметричная связь $H-N^{\delta-}-H^{\delta+}...N^{\delta-}$ (структура Г), или симметричная трехцентровая связь $N^{\delta-}...H^{2\delta+}...N^{\delta-}$ (структура Д). В рамках этих моделей легко объяснимо существование корреляции между константами кислотности и химическим сдвигом протонов H_{NH} для порфиринов и порфиразинов (рис. 2). Азазамещение в мезо-положениях уменьшает размеры центральной координационной полости порфиринового макроцикла [25], улучшая условия внутримолекулярного H -связывания. Это, наряду с усилением поляризации связей $N-H$ вследствие большей электроотрицательности мезо-атомов азота по сравнению с метиновыми мезо-атомами, приводит к трансформации структуры В с ковалентными связями $N-H$ и слабым H -связыванием в структуру Г с существенно поляризованными связями $N-H$ и сильным H -связыванием. Такое изменение строения реакционного центра отражается в спектрах ПМР как слабый сдвиг сигнала протонов H_{NH} .

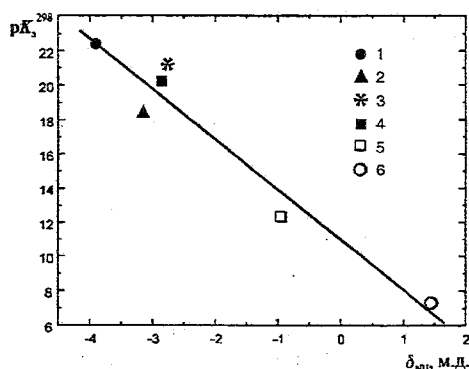


Рис. 2. Корреляция между химическими сдвигами протонов H_{NH} (δ_{NH}) и константами кислотной ионизации (pK_a^{298}) в ДМСО для порфиринов: H_2P (1), тетрабензопорфина (2), тетрафенилпорфина (3) и тетра(*n*-хлорфенил)порфина (4), а также порфиразинов: H_2Pz Ia (5) и H_2PzBr_4 Ig (6). Значения δ_{NH} для порфиринов заимствованы из работы [21], а величины pK_a^{298} из работ [23, с. 51], [29] и [30] для H_2PzBr_4 .

В собственно порфиринах наблюдается лишь небольшое влияние заместителей в пиррольных кольцах на положение резонансного сигнала протонов H_{NH} (см. таблицу). В отличие от локализованной структуры В в порфиринах, для делокализованных структур Г и Д в порфиразинах поляризация связей $N-H$ и, как следствие, положение сигнала протонов H_{NH} может изменяться в более широких пределах в зависимости от заместителей в β -положениях пиррольных колец порфиразинового макроцикла. В присутствии электронодонорных заместителей, таких, как алкильные группы, связи $N-H$ имеют менее ионный характер и для этил- и *трет*-бутилзамещенных порфиразинов Ib, в сигнал δ_{NH} смещается в сильное

поле на 1,24...1,48 м. д. по сравнению с H_2Pz Ia. Напротив, для H_2PzBg_4 Ig вследствие электроноакцепторного эффекта атомов брома кислотность связей N—H сильно возрастает (pK_a 7,26 в ДМСО [30]), что приводит к слабopольному сдвигу δ_{NH} на 2,4 м. д. Большой дезэкранирующий эффект в этом случае может быть объяснен сильно делокализованной структурой Д, которая близка к полностью ионизированной структуре Б. В этой связи интересно отметить, что скорость комплексообразования H_2PzBg_4 Ig с солями металлов сравнима со скоростями ионных реакций [30]. Для алкильных производных наблюдаются гораздо меньшие скорости указанного процесса [31], так как в этом случае разрыв более ковалентных связей N—H в структуре Г происходит в процессе активации реакции. Поскольку ионизация связей N—H в лигандах порфиринового типа является важным фактором, определяющим их активность при образовании комплексов [2], то существует хорошая корреляция между химическими сдвигами протонов H_{NH} (δ_{NH}) и константами скорости k_v^{298} реакций этих лигандов с $Zn(OAc)_2$ в пиридине [2, 30—32] (см. рис. 3).

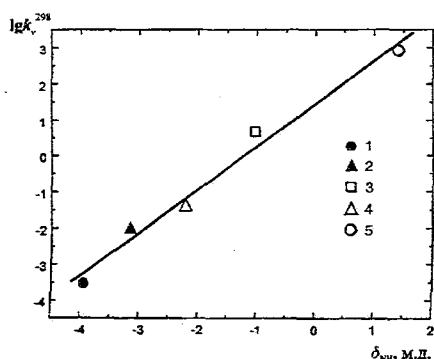


Рис. 3. Корреляция между химическими сдвигами протонов H_{NH} (δ_{NH}) и скоростями комплексообразования с $Zn(OAc)_2$ в пиридине ($\lg k_v^{298}$) для порфиринов H_2P (1) и тетрабензопорфина (2), а также порфиразинов: H_2Pz Ia (3), H_2PzEt_8 Ib (4) и H_2PzBg_4 Ig (5). Значения δ_{NH} для порфиринов заимствованы из работы [21]; величины $\lg k_v^{298}$ для порфиринов — из работ [23, с. 67] и [32], а для порфиразинов — из работ [2, 30, 31]

Дополнительное подтверждение существования структуры Г для H_2Pz Ia и H_2PzEt_8 Ib было получено недавно методом рентгенофотоелектронной спектроскопии [33, 34]. Три пика, соответствующие энергии связи N1s электронов мезо-атомов азота и двух типов внутрициклических атомов азота, которые наблюдались в случае H_2Pz (399,05, 400,27 и 398,30 эВ [34]) и H_2PzEt_8 (398,75, 399,95 и 398,10 эВ [33]), согласуются с несимметричной структурой Г, но не с симметричными структурами Д или Б, для которых можно было ожидать только двух пиков равной интенсивности. Разница в энергиях связи N1s электронов двух типов внутрициклических атомов азота в структуре Г в порфиразинах (1,85 эВ для H_2PzEt_8) значительно меньше, чем для структуры В в порфиринах (2,10 эВ для H_2PzEt_8).

Исчезновение сигнала протонов H_{NH} в спектре ПМР H_2Pz Ia в CF_3COOD (рис. 1, б) может быть объяснено дейтерообменом. Этот процесс наблюдался также для порфиринов [21], а в случае H_2Pz он облегчается повышенной кислотностью связей N—H. Взаимодействие H_2P с кислотами приводит к двукратному протонированию в центре порфиринового кольца с образованием более симметричного дикатиона H_4P^{2+} и сигнал β -протонов становится уже. В отличие от порфиринов, H_2Pz Ia образует в кислотах менее симметричный монокатион H_2PzH^+ (D_2PzD^+), в котором

протонирован один из внешних мезо-атомов азота [8]. Быстрое обменное взаимодействие со средой с участием всех четырех мезо-атомов азота не позволяет разрешить ожидаемый мультиплет β -протонов и приводит лишь к уширению сигнала.

Сигнал восьми эквивалентных β -протонов, наблюдаемый для $ZnPz$ II в $Pu-D_5$ в виде узкого синглета, также уширяется в CF_3COOD вследствие образования монокатиона $ZnPzD^+$ [35]. Резонансный сигнал β -протонов в $ZnPz$ смещен в слабое поле по сравнению с не содержащим атома металла H_2Pz . Это предполагает усиление π -электронного кольцевого тока и сопряжения этиленовых двойных связей с основным хромофором в результате комплексобразования.

Автор выражает благодарность Немецкой службе академических обменов (*Deutscher Akademischer Austauschdienst*) за финансовую поддержку.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР соединений Ia и II измерены на спектрометре Tesla BM-467A (60 МГц), внутренний стандарт ТМС. Поскольку H_2Pz Ia и его комплексы очень плохо растворимы в несольватирующих растворителях, спектры ПМР были получены в пиридине- D_5 ($Pu-D_5$) и CF_3COOD , в которых, за счет их выраженных сольватирующих свойств, растворимость оказалась достаточной ($\sim 10^{-3}$ М). Соединения Ia и II синтезированы по методу Линстеда и Вэлли [1]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Linstead R. P., Whalley M. // J. Chem. Soc. — 1952. — N 12. — P. 4839.
2. Березин Б. Д., Хелевина О. Г., Стужин П. А. // Ж. физ. химии. — 1985. — Т. 59. — С. 2181.
3. Стужин П. А., Хелевина О. Г., Березин Б. Д. // Ж. физ. химии. — 1987. — Т. 61. — С. 82.
4. Стужин П. А., Хелевина О. Г., Метелькова С. С., Березин Б. Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. — 1986. — Т. 29, № 5. — С. 19.
5. Хелевина О. Г., Стужин П. А., Березин Б. Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. — 1989. — Т. 32, № 12. — С. 44.
6. Березин Б. Д., Стужин П. А., Хелевина О. Г. // ХГС. — 1984. — № 7. — С. 932.
7. Хелевина О. Г., Стужин П. А., Свинова С. В., Березин Б. Д. // Ж. физ. химии. — 1985. — Т. 59. — С. 1409.
8. Березин Б. Д., Стужин П. А., Хелевина О. Г. // ХГС. — 1986. — № 12. — С. 1677.
9. Шейнин В. Б., Березин Б. Д., Хелевина О. Г., Стужин П. А., Телегин Ф. Ю. // ЖОрХ. — 1985. — Т. 21. — С. 1571.
10. Dvornikov S. S., Knyuksho V. N., Kuz'mitsky V. A., Shul'ga A. M., Solovyov K. N. // J. Lumin. — 1981. — Vol. 23. — P. 373.
11. Weiss C., Kobayashi H., Gouterman M. // J. Mol. Spectrosc. — 1965. — Vol. 16. — P. 415.
12. Schaffer A. M., Gouterman M. // Theor. chim. acta. — 1972. — Vol. 25. — P. 62.
13. Мамаев В. М., Глориозов И. П., Бойко Л. Г. // Ж. структур. химии. — 1979. — Т. 20. — С. 332.
14. Berkovitch-Yellin Z., Ellis D. E. // J. Amer. Chem. Soc. — 1981. — Vol. 103. — P. 6066.
15. Vysotsky Yu. B., Kuz'mitsky V. A., Solovyov K. N. // Theor. chim. acta. — 1981. — Vol. 59. — P. 467.
16. Fitzgerald J., Taylor W., Owen H. // Synthesis. — 1991. — N 9. — P. 686.
17. Гришин Ю. К., Субботин О. А., Устынюк Ю. А., Копраненков В. Н., Гончарова Л. С., Лукьянец Е. А. // Ж. структур. химии. — 1979. — Т. 20. — С. 352.
18. Копраненков В. Н., Аскеров Д. Б., Шульга А. М., Лукьянец Е. А. // ХГС. — 1988. — № 9. — С. 1261.
19. Хелевина О. Г., Чижова Н. В., Березин Б. Д. // ХГС. — 1992. — № 5. — С. 619.
20. Wehrle B., Limbach H.-H., Köcher M., Ermer O., Vogel E. // Angew. Chem. — 1987. — Bd 99. — S. 914.
21. Егорова Г. Д., Соловьев К. Н., Шульга А. М. // Теор. и эксперим. химия. — 1975. — Т. 11. — С. 77.
22. Березин Б. Д., Ениколопан Н. С. // Порфирины: Строение, свойства, синтез. — М.: Наука, 1985. — С. 37.

23. Березин Б. Д., Ениколопан Н. С. Металлопорфирины. — М.: Наука, 1988. — 158 с.
24. Fitzgerald J. P., Haggerty B. S., Rheingold A. L., May L., Brever G. A. // *Inorg. Chem.* — 1992. — Vol. 31. — P. 2006.
25. Ghosh A., Gassman P. G., Almlöf J. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1994. — Vol. 116. — P. 1932.
26. Gladkov L. L., Gradyushko A. T., Shul'ga A. M., Solovyov K. N., Starukhin A. S. // *J. Mol. Spectrosc.* — 1978. — Vol. 47. — P. 463.
27. Kuz'mitsky V. A., Solovyov K. N. // *J. Mol. Spectrosc.* — 1980. — Vol. 65. — P. 219.
28. Fleischer E. B. // *Accounts Chem. Res.* — 1970. — Vol. 3. — P. 105.
29. Шейнин В. Б., Андрианов В. Г., Березин Б. Д., Королева Т. А. // *ЖОрХ.* — 1985. — Т. 21. — С. 1564.
30. Хелевина О. Г., Чижова Н. В., Березин Б. Д. // *Координац. химия.* — 1991. — Т. 17. — С. 400.
31. Хелевина О. Г., Березин Б. Д., Петров О. А., Глазунов А. В. // *Координац. химия.* — 1990. — Т. 16. — С. 1047.
32. Караваева Е. В., Потапова Т. И., Березин Б. Д. // *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* — 1978. — Т. 21. — С. 1099.
33. Ghosh A., Fitzgerald J., Gassman P. G., Almlöf J. // *Inorg. Chem.* — 1994. — Vol. 33. — P. 6057.
34. Zhu Z., Bu X., Liu Y., Gassman P. G. // *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong.* — 1996. — Vol. 8. — P. 113.
35. Стужин П. А., Хелевина О. Г., Рябова М. Н., Березин Б. Д. // *Журн. прикл. спектроскопии.* — 1990. — Т. 52. — С. 94.

Ивановская государственная
химико-технологическая академия,
Иваново 153460

Поступило в редакцию 20.01.97
После переработки 05.07.97