

УДК 547.979.733 + 547.233 + 541.124 + 541.121:536.7

ВЛАДИМИР ПЕТРОВИЧ АНДРЕЕВ

доктор химических наук, профессор кафедры молекулярной биологии, биологической и органической химии эколого-биологического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)

andreev@psu.karelia.ru

ПАВЕЛ СЕРГЕЕВИЧ СОБОЛЕВ

кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры молекулярной биологии, биологической и органической химии эколого-биологического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)

terneie@pochta.ru

НАТАЛЬЯ ШАМИЛЬЕВНА ЛЕБЕДЕВА

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории 1–7: физической химии растворов макроциклических соединений, Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН (Иваново, Российская Федерация)

nat.lebede2011@yandex.ru

КООРДИНАЦИЯ ZN-ТФП СО СЛАБЫМИ ОСНОВАНИЯМИ / НУКЛЕОФИЛАМИ. МЕТОД «ПРИБЛИЖЕНИЙ»

Предложено в рамках электронной спектроскопии методом «приближений» оценивать константы устойчивости комплексов (К) Zn-ТФП с *n*-донорными лигандами, являющимися слабыми основаниями Льюиса (спирты, эфиры, альдегиды, кетоны) или плохо растворимыми в малополярных растворителях (4-нитроанилин). Значения К и термодинамические параметры, рассчитанные обычным способом (А) и методом «приближений» (Б), являются очень близкими для аминов, пиридинов и гетероароматических N-оксидов ($K \sim 12\text{--}105000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$). Со спиртами и эфирами К ($0,56\text{--}11,7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$) обнаруживают тем бóльшие отличия, чем ниже их значения (рассчитанные методом (Б) имеют более высокие значения, а для эфиров отличаются в 1,5–2,5 раза). С этими лигандами величины ΔH^0 и ΔS^0 , рассчитанные методом (А), являются более низкими (у эфиров различия в ΔH^0 доходят до 4, а ΔS^0 – даже до 20 единиц, как в случае этоксиэтана), чем при использовании метода «приближений». Для спиртов между значениями К, рассчитанными двумя методами, выполняется соотношение $\lg K(\text{Б}) = 1,12 \cdot \lg K(\text{А}) - 0,0597$, между ΔH^0 и ΔS^0 : $\Delta H^0(\text{Б}) = 0,747 \cdot \Delta H^0(\text{А}) - 2,10$; $\Delta S^0(\text{Б}) = 0,775 \cdot \Delta S^0(\text{А}) - 0,856$. Обсуждаются преимущества предложенной нами новой шкалы нуклеофильности по сравнению со шкалой Гутмана и причины несовпадения кинетических и термодинамических констант, определяемых методами спектроскопии (электронная, ЯМР) и калориметрии.

Ключевые слова: координация, металлопорфирины, нуклеофильность, электронная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс

Ранее [1], [2], [3], [4], [5], [6] мы описывали координационное взаимодействие металлопорфиринов (МП) с различными классами *n*-донорных лигандов в хлороформе, используя кинетические и термодинамические характеристики процесса, полученные методом электронной спектроскопии (ЭСП). В основе расчетов при этом лежало вычисление коэффициента экстинкции комплекса (ε) при постепенном добавлении к МП лиганда до тех пор, пока положение максимума полосы поглощения не становилось постоянным. Однако, чем более слабым основанием / нуклеофилом является лиганд, тем большее его количество требуется для полного перевода МП в комплекс, а значит, тем в большей степени будут изменяться такие свойства раствора, как дипольный момент, диэлектрическая постоянная,

а в некоторых случаях – состав и даже строение комплексов. Так, при добавлении к цинк (II)-тетрафенилпорфирину (Zn-ТФП) лиганда в некоторый момент может стать существенной координация МП с его второй молекулой (образование билигандного комплекса). Если же этот лиганд является кислотой Бренстеда – Лоури (как спирты), то по мере увеличения ее концентрации должна возрастать роль специфических взаимодействий, в частности с участием атомов азота МП.

При исследовании комплексообразования Zn-ТФП даже с предельными спиртами для полного перевода МП в комплекс требуется очень большой избыток лиганда ($30000 \div 150000$), и это может повлиять на достоверность определения значений ε и $\Delta \lambda_{\text{max}}$ комплекса. Поэтому нами

были рассчитаны кинетические и термодинамические параметры комплексообразования Zn-ТФП с такими слабыми основаниями/нуклеофилами, как спирты, эфиры, альдегиды и кетоны, компьютерным подбором коэффициентов экстинкции комплексов, удовлетворяющих изменениям электронных спектров при гораздо более низком избытке лиганда: от $1 \div 700$ до $1 \div 7000$ (для трет-бутилового спирта до $1 \div 12000$). Этот способ расчета мы назвали методом «приближений».

После математических преобразований выражения

$$K = \frac{[\text{Zn-ТФП} \cdot L]}{[\text{Zn-ТФП}] \cdot [L]} \quad (1)$$

(при условии $C_L \gg C_{\text{Zn-ТФП}}$, принимая, что $[L] \sim C_L$) мы получили равенство:

$$K = \frac{(D_{\lambda k} - \varepsilon_{n\lambda k} \cdot C_n \cdot 1) \cdot (\varepsilon_{n\lambda n} - \varepsilon_{k\lambda n})}{(\varepsilon_{k\lambda k} - \varepsilon_{n\lambda k}) \cdot (D_{\lambda n} - \varepsilon_{k\lambda n} \cdot C_k \cdot 1) \cdot [L]} \quad (2)$$

и выразили равновесную молярную концентрацию лиганда

$$[L] = \frac{(D_{\lambda k} - \varepsilon_{n\lambda k} \cdot C_n \cdot 1) \cdot (\varepsilon_{n\lambda n} - \varepsilon_{k\lambda k})}{(\varepsilon_{k\lambda k} - \varepsilon_{n\lambda k}) \cdot (D_{\lambda n} - \varepsilon_{k\lambda n} \cdot C_k \cdot 1) \cdot K} \quad (3)$$

где K – константа устойчивости комплекса, C_n и C_k – равновесные молярные концентрации Zn-ТФП и комплекса; $D_{\lambda n}$ и $D_{\lambda k}$ – оптическая плотность в максимуме поглощения Zn-ТФП и комплекса; $\varepsilon_{n(\lambda n)}$ – коэффициент экстинкции Zn-ТФП в максимуме поглощения Zn-ТФП; $\varepsilon_{n(\lambda k)}$ – коэффициент экстинкции Zn-ТФП в максимуме поглощения комплекса; $\varepsilon_{k(\lambda n)}$ – коэффициент экстинкции комплекса в максимуме поглощения Zn-ТФП; $\varepsilon_{k(\lambda k)}$ – коэффициент экстинкции комплекса в максимуме поглощения комплекса; l – толщина оптического слоя.

В этом уравнении содержатся три неизвестных параметра: K , $\varepsilon_{k(\lambda \text{ Zn-ТФП max})}$ и $\varepsilon_{k(\lambda k \text{ max})}$. Дальнейший расчет констант устойчивости проводили по методу минимизации в среде Excel с использованием надстройки «Поиск решения».

Суть данного метода заключается в том, что для каждой опытной пробы с экспериментально определенными значениями оптической плотности и заданной концентрацией лиганда компьютер рассчитывает значения K , $\varepsilon_{k(\lambda \text{ Zn-ТФП max})}$ и $\varepsilon_{k(\lambda k \text{ max})}$ таким образом, чтобы сумма рассчитанных равновесных молярных концентраций лиганда в опытных образцах показывала наименьшее отличие от экспериментальных. Для того чтобы воспользоваться данным методом расчета констант устойчивости, необходимы эмпирические концентрации лиганда, исходная молярная концентрация Zn-ТФП, величина $\varepsilon_{\text{Zn-ТФП}(\lambda k \text{ max})}$ и значения D в двух максимумах поглощения. После ввода перечисленных данных

на рабочий лист Excel задавали произвольные значения K , $\varepsilon_{k(\lambda \text{ Zn-ТФП max})}$ и $\varepsilon_{k(\lambda k \text{ max})}$, например, равными 1. Далее с использованием функции «Поиск решения» осуществляли минимизацию по суммарному отлнчию экспериментальных и рассчитанных концентраций лиганда ($\sum \Delta C_i = (C_{i(\text{эксп})} - C_{i(\text{расч})})^2$). Кроме того, такой способ расчета констант устойчивости требует введения ряда ограничений, которые необходимо учитывать, исходя из экспериментальных данных, а именно:

1. $K \geq 0,1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$;

2. Из всех ранее полученных нами спектральных характеристик Zn-ТФП и его n , v -комплексов следует, что $\varepsilon_{\text{Zn-ТФП}(\lambda k \text{ max})} \leq \varepsilon_{k(\lambda \text{ Zn-ТФП max})}$;

3. $\varepsilon_{k(\lambda k \text{ max})} \geq 20000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (самое низкое значение коэффициента экстинкции полученного нами n , v -комплекса).

Приведенные в табл. 1 значения констант устойчивости комплексов, рассчитанных нами обычным способом (А) [6] и методом «приближений» (Б), являются очень близкими для таких классов лигандов, как первичные, вторичные и третичные амины, пиридины и гетероароматические N-оксиды (сильные электронодонорные лиганды). Эти классы соединений образуют довольно прочные комплексы с Zn-ТФП ($K \sim 292\text{--}105000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$). Поэтому вычисление их коэффициентов экстинкции не требует создания высоких концентраций лигандов.

Несмотря на более слабую нуклеофильность ($K \sim 12\text{--}180 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$) некоторых гетероароматических N-оксидов (например, N-оксида 4-нитропиридин), анилинов и непредельных третичных аминов (например, триаллиламин), константы устойчивости их комплексов с Zn-ТФП совпадают друг с другом в пределах погрешности расчетов. С другой стороны, для комплексов Zn-ТФП со спиртами, простыми и сложными эфирами, являющимися еще более слабыми электронодонорными лигандами, константы устойчивости комплексов ($0,56\text{--}11,7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$), рассчитанные двумя методами, обнаруживают тем большие отличия, чем ниже их значения. При этом почти во всех случаях значения K , рассчитанные методом (Б), имеют более высокие значения, а для простых и сложных эфиров (самые слабые нуклеофилы в табл. 1) отличаются в 1,5–2,5 раза. Для спиртов между значениями K , рассчитанными двумя методами, выполняется следующее соотношение $\lg K_{(Б)} = 1,12 \cdot \lg K_{(А)} - 0,0597$ ($n=7, r=0,90$). Подтверждением этого является и тот факт, что использование полученных нами методом (А) констант устойчивости комплексов Zn-ТФП с N-оксидами пиридинов ($n=5$) в чистом и содержащем 3 % этанола хлороформе дает на графиках $\lg K - pK_a(\sigma)$ близкие к параллельным прямые.

Методом (Б) нами вычислены K при нескольких температурах, что позволило определить термодинамические характеристики процесса

Таблица 1

Значения констант устойчивости (K) комплексов Zn-ТФП с p -донорными лигандами при 25 °С и термодинамических параметров процессов комплексообразования, рассчитанные обычным методом (А) и методом «приближений» (Б)*

№	Лиганд	K , л · моль ⁻¹ (А)	K , л · моль ⁻¹ (Б)	$-\Delta H^0$, кДж · моль ⁻¹ (А)	$-\Delta H^0$, кДж · моль ⁻¹ (Б)	ΔS^0 , Дж · моль ⁻¹ К ⁻¹ (А)	ΔS^0 , Дж · моль ⁻¹ К ⁻¹ (Б)
1	DAVCO	105000 ± 1700	105000 ± 3900	14,85 ± 0,65	14,72 ± 0,74	46,3 ± 1,5	48,0 ± 3,0
2	н-бутиламин	15210 ± 300	15830 ± 620	11,85 ± 0,51	12,89 ± 0,51	40,0 ± 1,7	36,5 ± 3,0
3	4-метилпиридин	6480 ± 240	6820 ± 230	14,36 ± 0,59	13,91 ± 0,24	25,0 ± 1,6	27,0 ± 1,0
4	3-метилпиридин	4660 ± 240	4740 ± 110	15,6 ± 0,6	14,61 ± 0,11	18,1 ± 0,1	21,4 ± 0,7
5	N-оксид 4-метокси- пиридина	2470 ± 63	2840 ± 150	13,94 ± 0,26	13,42 ± 0,59	19,0 ± 0,8	21,0 ± 1,6
6	ди-н-пропиламин	1360 ± 24	1390 ± 40	18,13 ± 0,28	18,04 ± 0,48	-1,52 ± 0,65	-1,2 ± 1,0
7	N-оксид 3-метилпи- ридина	1030 ± 11	1140 ± 40	13,82 ± 0,31	13,30 ± 0,51	11,4 ± 0,7	14,0 ± 1,0
8	N-оксид 2-метил- 4-хлор хинолина	292 ± 4	318 ± 25	12,02 ± 0,32	13,90 ± 0,39	7,2 ± 0,6	10,5 ± 1,1
9	метилдиоктиламин	170 ± 3	174 ± 3	17,16 ± 0,61	16,70 ± 0,56	-14,7 ± 1,3	-12,9 ± 0,9
10	N-оксид 4-нитропи- ридина	134 ± 3	140 ± 6	13,74 ± 0,15	13,60 ± 0,41	-5,7 ± 0,4	-4,8 ± 1,2
11	4-броманилин	109 ± 3	122 ± 10	15,62 ± 0,15	16,34 ± 0,11	-13,2 ± 0,3	-17,3 ± 1,0
12	3-хлоранилин	72 ± 2	72 ± 1	14,59 ± 0,11	15,17 ± 0,19	-13,4 ± 0,3	-15,2 ± 0,8
13	3-нитроанилин	49 ± 1	52 ± 2	14,87 ± 0,19	14,82 ± 1,49	-17,3 ± 0,6	-16,8 ± 4,5
14	ди-циклогексила- мин	48,5 ± 0,6	47,1 ± 0,5	16,95 ± 0,81	14,55 ± 1,04	-24,6 ± 1,3	-17,0 ± 3,0
15	N-пропаргиланилин	40,5 ± 1,5	36,1 ± 3,1	14,52 ± 0,29	14,20 ± 0,61	-17,6 ± 0,9	-16,4 ± 1,1
16	2,5-дихлоранилин	29,8 ± 0,9	30,2 ± 2	14,40 ± 0,41	14,62 ± 0,22	-20,2 ± 1,3	-20,8 ± 0,8
17	2,6-дихлоранилин	3,35 ± 0,12	3,71 ± 0,11	15,5 ± 0,3	14,78 ± 0,19	-40,4 ± 1,3	-39,1 ± 0,7
18	N, N-диметиланилин	20,4 ± 0,8	25,0 ± 1,1	14,78 ± 0,48	15,02 ± 0,51	-24,5 ± 1,3	-23,5 ± 1,5
19	триаллиламин	14,1 ± 0,2	13,5 ± 0,5	15,33 ± 0,45	14,27 ± 0,27	-29,5 ± 1,9	-6,0 ± 0,6
20	три-н-бутиламин	12,0 ± 0,2	11,0 ± 0,9	19,65 ± 0,57	20,40 ± 1,12	-45,1 ± 2,2	-47,6 ± 2,4
21	4-нитроанилин*	–	12,4 ± 0,3	–	–	–	–
22	диэтиланилин*	–	2,5 ± 0,2	–	–	–	–
23	метанол	7,3 ± 0,2	7,8 ± 0,5	15,14 ± 0,24	13,84 ± 0,71	-35,0 ± 1,4	-30,0 ± 2,1
24	этанол	10,1 ± 0,3	11,9 ± 0,3	13,54 ± 0,26	11,36 ± 0,91	-26,7 ± 1,2	-18,0 ± 1,9
25	н-пропанол	9,1 ± 0,2	11,7 ± 0,2	13,63 ± 0,27	12,57 ± 0,95	-27,6 ± 1,4	-21,8 ± 0,9
26	н-бутанол	10,2 ± 0,2	11,3 ± 0,1	11,79 ± 0,24	11,11 ± 0,41	-20,5 ± 1,0	-19 ± 1,1
27	н-гептанол	9,5 ± 0,2	11,2 ± 0,2	9,14 ± 0,22	9,25 ± 0,53	-11,9 ± 0,8	-11,0 ± 0,9
28	н-октанол	9,9 ± 0,3	10,7 ± 0,1	10,31 ± 0,24	9,18 ± 0,71	-15,5 ± 0,9	-10,8 ± 1,4
29	н-нонанол	9,7 ± 0,2	10,9 ± 0,2	9,51 ± 0,34	9,42 ± 0,21	-13,0 ± 2,0	-11,8 ± 0,3
30	диэтиловый эфир	1,26 ± 0,08	3,1 ± 0,2	15,72 ± 0,39	11,74 ± 0,25	-50,4 ± 3,1	-30,3 ± 1,5
31	метилацетат	0,98 ± 0,07	0,62 ± 0,02	11,16 ± 0,42	7,83 ± 2,11	-38,5 ± 2,9	-30 ± 7
32	γ-бутиролактон	0,56 ± 0,02	0,94 ± 0,02	14,00 ± 0,18	11,19 ± 0,71	-52,2 ± 1,5	-38,0 ± 2,7

Примечание: * – методом (А) не удалось определить значения K , для 4-нитроанилина зависимость K от температуры практически отсутствует.

координации при меньшем, чем при использовании способа (А), изменении (в течение эксперимента) природы раствора. Как видно из табл. 1, они, как и значения констант устойчивости, могут существенно различаться в случае очень слабых оснований / нуклеофилов (спирты, простые и сложные эфиры), причем во всех случаях величины ΔH^0 и ΔS^0 , рассчитанные методом (А), являются более низкими (у эфиров различия в ΔH^0 доходят до 4, а ΔS^0 – даже до 20 единиц, как в случае этоксиэтана), чем при использовании метода «приближений». Как отмечалось выше, это обусловлено особенностями в определении $\varepsilon_{\kappa} (\lambda_{\text{Zn-ТФПmax}})$ и $\varepsilon_{\kappa} (\lambda_{\text{Kmax}})$, вызванными изменением свойств растворителя (среды) из-за создания $30\,000 \div 200\,000$ кратных избытков лигандов, требуемых для полной закомплексованности Zn-ТФП. Однако для спиртов между ΔH^0 и ΔS^0 , рассчитанными методами (А) и (Б), все-таки соблюдаются линейные зависимости ($\Delta H^0_{(Б)} = 0,747 \cdot \Delta H^0_{(А)} - 2,10$, $r 0,96$; $\Delta S^0_{(Б)} = 0,775 \cdot \Delta S^0_{(А)} - 0,856$, $r 0,95$).

Очень часто органические соединения (например, изониазид и 4-нитроанилин в хлороформе) имеют растворимость, недостаточную для того, чтобы полностью перевести Zn-ТФП в комплекс и определить значения ε последнего. Однако, воспользовавшись методом «приближений», нам удалось рассчитать значения констант устойчивости для некоторых комплексов Zn-ТФП с подобными лигандами (см. табл. 1); для 4-нитроанилина K равно $12,3 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$. Для проверки надежности полученного значения мы внесли его в уравнение $\lg K = 0,31 pK_a + 0,82$ ($n 12$, $r 0,97$) [5], и оказалось, что коэффициент корреляции даже несколько улучшился ($\lg K = 0,32 pK_a + 0,78$ ($n 13$, $r 0,98$)).

Таким образом, метод «приближений» позволяет получать все необходимые количественные характеристики процессов комплексообразования, не прибегая к использованию чрезвычайно больших концентраций лиганда.

Мы решили проверить, насколько полученные нами значения констант устойчивости молекулярных комплексов Zn-ТФП соответствуют значениям нуклеофильности и электронодонорной способности лигандов / оснований / нуклеофилов / субстратов, определяемых параметрами предложенных ранее в литературе уравнений.

Уравнением Литвиненко коррелируются параметры n , введенные Холлом [7] для третичных аминов. Этот факт свидетельствует о том, что величины n не могут считаться простой характеристикой нуклеофильности реакционного центра, поскольку в них содержится также стерическая составляющая [10; 294]. В 1977 году А. В. Пальм отметил, что «следует признать в общем несостоятельной саму процедуру обработки данных в соответствии с уравнениями типа Бренстеда, Свена – Скотта или Эдвардса.

В качестве корректной процедуры можно рассматривать корреляции в соответствии с уравнениями, учитывающими эффекты заместителей, данные для неизменной пары центров нуклеофильности и электрофильности при варьировании заместителей у этих центров, если таковые имеются. Лишь после такого выделения эффектов заместителей могут быть получены величины (соответствующие $\lg k^0$), пригодные для отыскания параметров, характеризующих нуклеофильность и электрофильность реакционных центров» [10].

К сожалению, до настоящего момента так и не была предложена корректная процедура оценки таких параметров. Поэтому созданная нами шкала [1], основанная на параметрах, характеризующих образование аксиальных комплексов Zn-ТФП с p -донорными лигандами, по видимому, является полезной и перспективной для количественного сравнения нуклеофильности органических соединений.

Традиционно используемая шкала Гутмана (для оценки электронодонорной способности) 180 растворителей [13] характеризует их основность по Льюису или способность акцептировать атом водорода при образовании водородной связи. С одной стороны, донорные числа (DN) Гутмана численно равны $-\Delta H$ образования комплексов этих молекул с кислотой Льюиса SbCl_5 состава 1:1 в 1,2-дихлорэтаноле. С другой стороны, критерием [9] электронодонорной способности органических оснований могут быть термодинамические характеристики процесса их координации металлопорфиринами, например, синтетическим симметрично замещенным Zn-ТФП (гораздо более слабой кислотой Льюиса, чем SbCl_5), периферийные C_6H_5 -заместители которого не оказывают стерических препятствий координации оснований на центральном ионе металла порфирина и специфически не сольватируются электронодонорными молекулами. Поэтому сравнение параметров DN (табл. 2) с K , $\Delta \lambda_{\text{max}}$, ΔH^0 и ΔS^0 (см. табл. 1) для координации Zn-ТФП с теми же лигандами является крайне интересным и целесообразным.

Основность и нуклеофильность основных классов органических соединений в апротонных растворителях типа хлороформа и 1,2-дихлорэтана в первом приближении можно представить в виде следующей последовательности:

фенолы < альдегиды, кетоны, простые и сложные эфиры < анилины < N-оксиды пиридино < пиридины < предельные амины.

Представленные в табл. 2 величины DN позволяют заключить, что существенные отличия в их значениях наблюдаются в случае сильно различающихся по строению веществ, тогда как для соединений одного и того же класса они довольно близки. В целом изменения значений DN находятся в соответствии с рядом основности /

Значения чисел (DN) Гутмана [13] для основных классов п-донорных лигандов

Класс	п-донор	DN
Сложные эфиры	метилацетат	16,3
	γ -бутирлактон	18,0
Простые эфиры	диэтиловый эфир	19,2
	1,4-диоксан	14,8
Спирты	метанол	19 (30)
	этанол	32
	пропанол-2	36
	бутанол-1	29
	2-метилпропанол-2	38
	3-метилбутанол-1	32
	н-октанол	32
Анилины	анилин	35
	2-хлоранилин	31
	N-метиланилин	33
	N-этиланилин	33
	N, N-диметиланилин	27
	N, N-диэтиланилин	33
N-оксиды пиридинов	N-оксид пиридина	32
	N-оксид 4-метилпиридина	36
	N-оксид 4-метокси-пиридина	41
Пиридины	пиридин	33,1
	4-метилпиридин	34
Первичные амины	метиламин	39
	этиламин	40
	н-пропиламин	38
	изо-пропиламин	57,5
	н-бутиламин	42
	трет-бутиламин	57,5
	этилендиамин	55
Вторичные амины	диметиламин	51
	диэтиламин	50
	ди-н-пропиламин	40
	пиперидин	40
Третичные амины	триметиламин	64
	триэтиламин	61
	три-н-бутиламин	50
	диметилбензиламин	21
	аммиак	59 (42)
Хинолины	хинолин	32

нуклеофильности, приведенным выше, и нашей шкалой нуклеофильности / основности, однако есть и противоречия. Например, у диэтилового эфира (DN 19,2) параметр Гутмана выше, чем у диоксана (DN 14,8). Полученные же нами значения констант устойчивости K изменяются в обратной последовательности и составляют

соответственно 1,23 и 46 л·моль⁻¹. У н-октанола (DN 32; K = 11,7 л·моль⁻¹) значение DN меньше, чем у 2-метилпропанола-2 (DN 38; K = 6,1 л·моль⁻¹), но согласно стерическим факторам и полученным нами данным эффект должен быть обратным; у N, N-диэтиланилина (DN 33; K = 2,5 л·моль⁻¹) – выше, чем у N, N-диметиланилина (DN 27; K = 20,4 л·моль⁻¹), мы же в первом случае из-за низкой нуклеофильности лиганда методом (А) не смогли определить константу устойчивости, а у пиперидина (DN 40; K = 49 700 л·моль⁻¹) – меньше, чем у трет-бутиламина (DN 57,5; K = 3510 л·моль⁻¹) и даже три-н-бутиламина (DN 50; K = 12,0 л·моль⁻¹). В большинстве случаев (за исключением N-оксидов пиридинов: $\lg K = 0,0534 \cdot DN + 1,205$, r 0,9999; $DN = 7,48 \cdot \Delta\lambda_{\text{II}} - 67,35$, r 0,9995; n 3) между DN и $\lg K$ ($\Delta\lambda$) линейные корреляции даже внутри одного класса соединений отсутствуют.

Таким образом, шкала Гутмана не позволяет получить ясного представления о взаимосвязи между донорной способностью оснований / нуклеофилов и их способностью к образованию молекулярных комплексов, а также вывести корреляционные уравнения, позволяющие количественно предсказывать реакционную способность соединений. В основе этой неудачи, на наш взгляд, лежат следующие причины:

1. Чрезвычайное разнообразие используемых растворителей (при малом количестве однотипных объектов) приводит к тому, что образующиеся молекулярные комплексы со $SbCl_5$ сложно классифицировать и корректный количественный учет электронных, стерических и других факторов на ΔH^0 процесса координации становится трудноосуществимым.

2. Пентахлорид сурьмы является очень сильным акцептором электронов, в результате чего контроль за сохранением его чистоты в процессе эксперимента сопряжен с огромными трудностями. Этой же причиной обусловлено существенное нивелирование влияния величины электронной плотности на реакционном центре донора на энтальпию процесса образования молекулярного комплекса. Так, значения DN для анилинов, приведенных в табл. 2, изменяются от 27 до 36, а аммиака и предельных аминов – от 39 до 61 единицы, то есть в достаточно узком диапазоне; для некоторых же соединений они определены очень грубо (DN для аммиака 59 (42), метанола 19 (30)).

Наличие же линейных корреляций в случае гетероароматических N-оксидов (n = 3) при использовании чисел Гутмана можно объяснить высокими (супер-) нуклеофильностью атома кислорода вследствие его пространственной доступности, а также эффективностью статической и динамической поляризации молекулы.

Таблица 3
Данные ЯМР ($\Delta\delta$) и электронной
($\Delta\lambda_{II}$ и $\lg K$) спектроскопии
для координации Cd-ТФП и Zn-ТФП
с пиридинами

	Пиридины	Cd-ТФП [11]		Zn-ТФП [12]	Zn-ТФП [4] ЭСП	
		¹⁵ N ЯМР $\Delta\delta$, м.д.	¹¹¹ Cd ЯМР $\Delta\delta$, м.д.	¹⁵ N ЯМР $\Delta\delta$, м.д.	ЭСП $\Delta\lambda_{II}$ нм	$\lg K$
1	4-CN	-0,13	9,31	-1,12	13,2	2,90
2	4-COMe	-0,19	6,84	-0,51	14,4	3,33
3	H	0	0	0	15	3,55
4	3-Me	-	-	0,16	15,8	3,67
5	4-Me	0,15	-0,35	0,23	16,1	3,81
6	4-NH ₂	0,26	-7,86	0,74	17,5	4,24

В предложенной нами шкале нуклеофильности (значения K изменяются от 0,6 до 105 000 л·моль⁻¹) мы учли перечисленные недостатки: в качестве акцептора используется слабая кислота Льюиса – Zn-ТФП и исследуются только молекулярные комплексы π , ν -типа состава 1:1, причем корреляционные уравнения выведены для достаточно больших групп нуклеофилов, относящихся к одному и тому же классу органических соединений. Мы попытались на основании этих уравнений найти сходные черты и различия в кинетическом и термодинамическом поведении различных классов азот- и кислородсодержащих доноров в качестве нуклеофилов / лигандов / субстратов, и нам удалось обнаружить неизвестные ранее закономерности [1], [2], [3], [4], [5], [6].

Предложенный нами новый подход к оценке нуклеофильности молекул на основе данных, характеризующих устойчивость их комплексов с МП, несомненно имеет массу достоинств. Однако значения констант устойчивости, полученные методами электронной и флуоресцентной спектроскопии, близки между собой, но сильно отличаются от тех, которые оценены с помощью ЯМР-спектроскопии и особенно калориметрии [8].

Прежде всего оказалось, что данные метода ЯМР не согласуются с другими спектроскопическими результатами. В работах [11], [12] представлены результаты ¹⁵N- и ¹¹¹Cd ЯМР-спектроскопии в хлороформе для молекулярных комплексов Zn-ТФП и Cd-ТФП с 3-, 4-замещенными пиридинами.

Их сопоставление с нашими данными, выполненными методом ЭСП [3], выявило, что между изменениями химических сдвигов ($\Delta\delta$) в ЯМР-спектроскопии, смещениями положений максимумов полос поглощения ($\Delta\lambda$) и $\lg K$ в ЭСП выполняются следующие линейные корреляции:

$$\text{для Cd-ТФП (n = 5) } \lg K = 2,43 \cdot \Delta\delta^{15N} + 3,52 \text{ r } 0,91$$

$$\Delta\lambda_{II} = 1,03 \cdot \Delta\delta^{15N} + 12,15 \text{ r } 0,99$$

$$\lg K = 0,07 \cdot \Delta\delta^{111Cd} + 3,68 \text{ r } 0,97$$

$$\Delta\lambda_{II} = 0,234 \cdot \Delta\delta^{111Cd} + 15,61 \text{ r } 0,97$$

$$\text{для Zn-ТФП (n = 6) } \lg K = 0,688 \cdot \Delta\delta^{15N} + 3,64 \text{ r } 0,99$$

$$\Delta\lambda_{II} = 2,25 \cdot \Delta\delta^{15N} + 15,52 \text{ r } 0,98$$

Следовательно, величины $\Delta\delta$ (в комплексах Zn-ТФП они более чувствительны, чем Cd-ТФП, к изменениям электронной плотности на атоме донора) в ядерном магнитном резонансе, как и $\Delta\lambda$ в электронной спектроскопии, можно использовать для оценки основности / нуклеофильности лигандов, способных к образованию молекулярных комплексов π , ν -типа и состава 1:1. Таким образом, изменения $\Delta\delta$ пространственно доступных атомов донора и акцептора, принимающих непосредственное участие в образовании новой связи, правильно характеризуют электронные эффекты заместителей, влияющие на устойчивость молекулярных комплексов. Другое дело, что методы расчета констант устойчивости комплексов на основании изменений химических сдвигов атомов, стерически затрудненных или удаленных от донорно-акцепторной связи, обычно используемые в литературе, требуют корректировки, учитывающей и другие эффекты (например, стерические, гидрофобные и т. д.). Не исключены случаи, когда расчеты констант устойчивости на основании изменений химических сдвигов невозможны (например, при независимости $\Delta\delta$ удаленных от донорно-акцепторных центров атомов от природы заместителя) или же приводят к неверным результатам (в случае изменения $\Delta\delta$ по мере увеличения концентрации лиганда за счет конкурентного образования других комплексов).

Например, в ряду гетероароматических N-оксидов подобные ошибки возможны при изучении координации с N-оксидами 4-(4-диметиламиностирил) – и 2,6-диметил-4-нитропиридинов: в первом случае за счет образования π , ν -комплекса с участием диметиламиногруппы, а во втором – π , π -комплексов между порфириновой системой и молекулами лиганда. Действительно, согласно данным работы [8], константа устойчивости комплекса Zn-ТФП с N-оксидом 2,6-диметил-4-нитропиридина, определенная методом ЯМР, равна 5622, в то время как в электронных спектрах МП не происходит видимых изменений даже при очень большом избытке лиганда. Последний факт свидетельствует о чрезвычайно слабой донорно-акцепторной связи Zn – O и согласуется с низкими электронной плотностью и пространственной доступностью атома кислорода в указанном соединении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры снимали на приборе СФ 2000-02. Константы устойчивости Zn-ТФП с пиридинами в хлороформе методом (А) определяли, как описано в работе [6].

Термодинамические константы процесса комплексообразования рассчитывали графиче-

ским методом с учетом формулы (первое приближение Улиха):

$$\ln K_T = -\Delta H_{298}^0 / RT + \Delta S_{298}^0 / R,$$

предполагая, что в исследуемом узком интервале температур (273–313 К) значения ΔH и ΔS остаются постоянными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев В. П., Нижник Я. П., Лебедева Н. Ш. Новая шкала основности/ нуклеофильности, основывающаяся на параметрах, характеризующих образование аксиальных (n, v-типа) комплексов Zn-ТФП с лигандами (основаниями/ нуклеофилами) // Журнал органической химии. 2008. Т. 44. № 6. С. 914–922.
2. Андреев В. П., Вапиров В. В., Нижник Я. П., Тунина С. Г., Соболев П. С. Комплексообразование цинк (II)-тетрафенилпорфина и реакции нуклеофильного замещения с участием пиридинов и N-оксидов пиридинов // Журнал органической химии. 2010. Т. 46. Вып. 10. С. 1556–1563.
3. Андреев В. П., Соболев П. С. Количественные корреляции, связывающие взаимодействие Zn(II)-тетрафенилпорфина и пероксидазы хрена с аминами // Биоорганическая химия. 2012. Т. 38. № 2. С. 242–250.
4. Андреев В. П., Соболев П. С., Ларкина Е. А., Ткачевская Е. П. Комплексообразование металлопорфиринов и реакции нуклеофильного замещения с участием пиридинов // Химия гетероциклических соединений. 2012. № 3. С. 529–537.
5. Андреев В. П., Соболев П. С., Зайцев Д. О. Количественные корреляции, связывающие процессы координации Zn-ТФП и реакции нуклеофильного замещения с участием анилинов // Журнал органической химии. 2012. Т. 48. Вып. 6. С. 776–783.
6. Андреев В. П., Соболев П. С., Зайцев Д. О., Ремизова Л. А., Тунина С. Г. Координация Zn-ТФП с первичными аминами и со спиртами в хлороформе // Журнал органической химии. 2012. Т. 82. Вып. 6. С. 1023–1033.
7. Богатков С. В., Попов А. Ф., Литвиненко Л. М. Использование стерических констант Тафта для характеристики нуклеофильности аминов // Реакционная способность органических соединений. 1969. Т. 6. Вып. 4 (22). С. 1011–1022.
8. Губарев Ю. А., Лебедева Н. Ш., Голубев С. Н., Андреев В. П., Кумеев Р. С., Вьюгин А. И., Альпер Г. А. Определение устойчивости молекулярных комплексов мезо-тетрафенилпорфина цинка с пиридином и его N-оксидами различными методами // Макрогетероциклы. 2013. Т. 6. № 1. С. 106–110.
9. Лебедева Н. Ш., Павлычева Н. А., Вьюгин А. И. Параметр основности слабых органических оснований, разработанный на основе термодинамических характеристик взаимодействия оснований с цинк(II)тетрафенилпорфином // Журнал органической химии. 2004. Т. 40. Вып. 11. С. 1523–1571.
10. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 360 с.
11. Dominguez D. D., King M. M. A. NMR study of metal-ligand interaction in doubly labeled ^{113}Cd meso-tetraphenylporphyrin ($^{15}\text{N}_4$) // J. Magn. Res. 1978. Vol. 32. № 1. P. 161–165.
12. Gust D., Neal D. N. ^{15}N Nuclear magnetic resonance studies of ligand binding to Zinc tetraphenylporphyrin // J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1978. № 16. P. 681–682.
13. Marcus Y. The Effectivity of Solvents as Electron Pair Donors // J. Sol. Chem. 1984. Vol. 13. № 9. P. 599–604.

Andreev V. P., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)

Sobolev P. S., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)

Lebedeva N. Sh., G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences (Ivanovo, Russian Federation)

COORDINATION OF ZN-TPHP WITH WEAK BASES / NUCLEOPHILES. METHOD OF “APPROXIMATION ALGORITHM”

The stability constants of complexes (K) Zn-TPhP with n-donor ligands, which are weak Lewis bases (alcohols, ethers, aldehyds and ketons), or low-soluble in low-polar solvents (4-nitroaniline) are examined implying “approximation algorithm” in electronic spectroscopy. K-values and thermodynamic parameters, calculated by either standard (A) method, or “approximation algorithm” (B) are very close for amines, pyridines and heteroaromatic N-oxides ($K \sim 12\text{--}105000 \text{ l}\cdot\text{mole}^{-1}$). With alcohols and ethers, K-values ($0,56\text{--}11,7 \text{ l}\cdot\text{mole}^{-1}$) display more differences the lower their values are (calculated by the (B) method have more high values, and for the ethers differ by 1,5–2,5 times). With these ligands, ΔH^0 и ΔS^0 values, calculated with (A) method, are lower, than with “approximation algorithm” (for ethers the difference in ΔH^0 reaches 4, and in ΔS^0 even 20 points, as for ethoxyethane). For the alcohols, K-values calculated with both methods demonstrate correlation $\lg K(B) = 1,12\text{--}\lg K(A) - 0,0597$, between ΔH^0 and ΔS^0 : $\Delta H^0(B) = 0,747 \cdot \Delta H^0(A) - 2,10$; $\Delta S^0(B) = 0,775 \cdot \Delta S^0(A) - 0,856$. The authors discuss advantages of the introduced new scale of nucleophilicity as compared with the Gutman scale, and origins of incongruity of kinetic and thermodynamic constants defined by spectroscopy methods (electronic and NMR) and calorimetry.

Key words: coordination, metalloporphyrins, nucleophilicity, electronic spectroscopy, nuclear magnetic resonance

REFERENCES

1. Andreev V. P., Nizhnik Ya. P., Lebedeva N. Sh. New Basicity/Nucleophilicity Scale on the Basis of Parameters of Formation of Axial n, v-Complexes Derived from Tetraphenylporphyrinatozinc (II) and Base/Nucleophile as Ligand // Russian journal of organic chemistry. 2008. Vol. 44. № 6. P. 906–915.
2. Andreev V. P., Vapirov V. V., Nizhnik Ya. P., Tunina S. G., Sobolev P. S. Complex Formation of Tetraphenylporphyrinatozinc (II) and Nucleophilic Substitution Reactions with Pyridines and Pyridine N-Oxides // Russian Journal of Organic Chemistry. 2010. Vol. 46. № 10. P. 1563–1570.

3. Andreev V. P., Sobolev P. S. Quantitative Correlations relating the Interaction of Zn (II) -Tetraphenylporphine and Horseradish Peroxidase with Amines // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2012. Vol. 38. № 2. P. 211–218.
4. Andreev V. P., Sobolev P. S., Larkina E. A., Tkachevskaya E. P. Complex formation of Zinc-containing metalloporphyrins and nucleophilic substitution reactions involving pyridines // Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2012. Vol. 48. № 3. P. 497–504.
5. Andreev V. P., Sobolev P. S., Zaytsev D. O. Quantitative Relations Holding in Coordination of (Tetraphenylporphyrinato) zinc (II) and Nucleophilic Substitution with Anilines // Russian Journal of Organic Chemistry. 2012. Vol. 48. № 6. P. 772–779.
6. Andreev V. P., Sobolev P. S., Zaytsev D. O., Remizova L. A., Tunina S. G. Tetraphenylporphine zinc (II) Coordination with Primary Amines and Alcohols in Chloroform // Russian Journal of General Chemistry. 2012. Vol. 82. № 6. P. 1157–1166.
7. Bogatkov S. V., Popov A. F., Litvinenko L. M. The use of Taft's steric constants to characterize nucleophilicity of amines [Ispol'zovanie stericheskikh konstant Tafta dlya kharakteristiki nukleofil'nosti aminov]. *Reaktivnaya sposobnost' organicheskikh soedineniy* [Reactive capacity of organic compounds]. 1969. Vol. 6. № 4. P. 1011–1022.
8. Gubarev Y. A., Lebedeva N. Sh., Golubev S. N., Andreev V. P., Kumeev R. S., V'yugin A. I., Al'per G. A. Determination of Stability of Molecular Complexes of Zinc (II) meso-Tetraphenylporphyrin with Heterocyclic N-Oxide and Pyridine by Different Methods // Macroheterocycles. 2013. Vol. 6. № 1. P. 106–110.
9. Lebedeva N. Sh., Pavlycheva N. A., V'yugin A. I. Basicity Parameter of Weak Organic Bases, Derived from Thermodynamic Parameters of Their Reactions with (Tetraphenylporphyrinato) zinc (II) // Russian Journal of Organic Chemistry. 2004. Vol. 40. № 12. P. 1727–1736.
10. Pal'm V. A. *Osnovy kolichestvennoy teorii organicheskikh reaktsiy* [Basics of quantitative theory of organic reactions]. Leningrad, Khimiya Publ., 1977. 360 p.
11. Dominguez D. D., King M. M. A. NMR study of metal-ligand interaction in doubly labeled ¹¹¹Cd meso-tetraphenylporphyrin (¹⁵N₄) // J. Magn. Res. 1978. Vol. 32. № 1. P. 161–165.
12. Gust D., Neal D. N. ¹⁵N Nuclear magnetic resonance studies of ligand binding to Zinc tetraphenylporphyrin // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1978. № 16. P. 681–682.
13. Marcus Y. The Effectivity of Solvents as Electron Pair Donors. // J. Sol. Chem. 1984. Vol. 13. № 9. P. 599–604.

Поступила в редакцию 01.11.2013