

ВЛАДИМИР ПЕТРОВИЧ АНДРЕЕВ

доктор химических наук, профессор кафедры молекулярной биологии, биологической и органической химии эколого-биологического факультета, заведующий лабораторией биологически активных природных и синтетических органических соединений Института высоких биомедицинских технологий, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)  
*andreev@psu.karelia.ru*

ПАВЕЛ СЕРГЕЕВИЧ СОБОЛЕВ

кандидат химических наук, доцент кафедры молекулярной биологии, биологической и органической химии эколого-биологического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)  
*andreev@psu.karelia.ru*

## СРАВНЕНИЕ НУКЛЕОФИЛЬНОСТИ *n*-ДОНОРНЫХ ЛИГАНДОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С КИСЛОТАМИ БРЕНСТЕДА – ЛОУРИ И ЦИНК-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОМ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ\*

Сравнивается нуклеофильность *n*-донорных лигандов при взаимодействии с 4-фторфенолом (кислота Бренстеда – Лоури) и Zn-ТФП (кислота Льюиса). Между значениями констант устойчивости, определяемых спектроскопическими методами (электронная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс), в этих шкалах при отсутствии стерических факторов наблюдается линейная корреляция. Стерические факторы более существенны при координации с Zn-ТФП. Значения констант устойчивости комплексов Zn-ТФП с *n*-донорными лигандами, определяемые методом калориметрии, противоречат электронным и стерическим факторам. По-видимому, на настоящий момент наиболее удобной является шкала основности/нуклеофильности, использующая координацию Zn-ТФП с *n*-донорными лигандами в хлороформе. Данная модельная система позволяет достаточно быстро определять кинетические ( $K$ ,  $\Delta\lambda$ ) и термодинамические параметры ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  и  $\Delta G^\circ$ ) с помощью электронной спектроскопии, а также выделять молекулярные комплексы в кристаллическом состоянии для исследования методом рентгеноструктурного анализа.

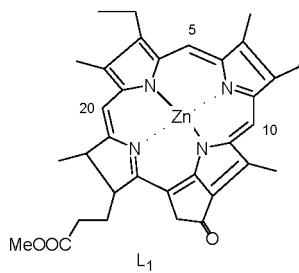
Ключевые слова: координация, цинк-тетрафенилпорфицин, нуклеофильность, основность, электронная спектроскопия, кислоты Бренстеда – Лоури, 4-фторфенол

Ранее нами была предложена новая шкала нуклеофильности *n*-донорных лигандов, основанная на константах устойчивости комплексов с Zn-ТФП в хлороформе при 25 °C [3]. Ввиду того, что к настоящему времени накоплены кинетические и термодинамические данные для комплексообразования со 190 лигандами [1], [2], [3], [4], [5], в настоящей статье мы решили проверить, насколько успешно они коррелируют с соответствующими величинами, полученными для координации с кислотами Бренстеда – Лоури на примере 4-фторфенола.

Предложенный нами новый подход к оценке нуклеофильности молекул на основе данных, характеризующих устойчивость их комплексов с металлопорфиринаами (МП), несомненно имеет массу достоинств. Однако значения констант устойчивости, полученные методами электронной (ЭСП) и флуоресцентной спектроскопии, близки между собой, но сильно отличаются от тех, ко-

торые оценены с помощью ЯМР-спектроскопии и, особенно, калориметрии [6], [7].

К сожалению, к настоящему времени известно очень мало работ [2], [8], [9], [12], [15], в которых бы константы устойчивости МП определяли методом ЯМР. В одной из них [15] изучено комплексообразование различных Zn-хлоринов с пиридином в бензole при 25 °C методами электронной и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Используя изменения химических сдвигов ( $\Delta\delta$ ) протонов в положениях 5, 10 и 20 при постепенном добавлении пиридина к Zn-хлорину



( $L_1$ ), были рассчитаны значения константы устойчивости: 26000, 23000 и 21000 моль<sup>-1</sup> соответственно. Тот факт, что эти числа довольно сильно отличаются друг от друга и, особенно, от полученного методом ЭСП ( $K = 29900$  моль<sup>-1</sup>), авторами не обсуждается.

В работах [1], [6], [7] константы устойчивости комплексов Zn-ТФП с N-оксидами пиридинов, рассчитанные с использованием <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии и калориметрии, совпадают друг с другом в пределах экспериментальной погрешности, но очень сильно отличаются от результатов, полученных с помощью электронной спектроскопии (табл. 1).

Нам показалось очень странным, что данные метода ядерного магнитного резонанса не согласуются с другими спектроскопическими результатами. Поэтому мы проанализировали доступные литературные данные.

В работах [8], [12] представлены изменения химических сдвигов ( $\Delta\delta$ ) <sup>15</sup>N и <sup>113</sup>Cd ЯМР-спектроскопии в хлороформе для молекулярных комплексов Zn-ТФП и Cd-ТФП с 3-4-замещенными пиридинами (табл. 2) и показано, что они пропор-

циональны  $pK_a$  лигандов (константы устойчивости комплексов авторы не рассчитывали).

Мы сравнили величины  $\Delta\delta$  со смещениями положения максимума полосы поглощения II ( $\Delta\lambda_{II}$ ) и  $\lg K_{Zn-TFP}$ , вычисленными нами методом ЭСП [5]. Оказалось, что между ними выполняются следующие линейные корреляции:

для Cd-ТФП ( $n = 5$ )

$$\lg K_{Zn-TFP} = 2,43 \Delta\delta^{15N} + 3,52 \text{ г } 0,91$$

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

$$\lg K_{Zn-TFP} = 0,07 \Delta\delta^{113Cd} + 3,68 \text{ г } 0,97$$

$$\Delta\lambda_{II} = 0,234 \Delta\delta^{113Cd} + 15,61 \text{ г } 0,97$$

для Zn-ТФП ( $n = 6$ )

$$\lg K_{Zn-TFP} = 0,688 \Delta\delta^{15N} + 3,64 \text{ г } 0,99$$

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

Следовательно, величины  $\Delta\delta$  (в спектрах <sup>15</sup>N ЯМР-комплексов Zn-ТФП они больше, чем в случае Cd-ТФП) в ядерном магнитном резонансе, как и  $\Delta\lambda$  в электронной спектроскопии, можно использовать для оценки основности/нуклеофильности лигандов, способных к образованию молекулярных комплексов n,y-типа состава 1:1.

Таблица 1

Константы устойчивости комплексов Zn-ТФП с N-оксидами пиридинов в хлороформе состава 1:1, определенные методами калориметрии, <sup>1</sup>H ЯМР и электронной спектроскопии

N-оксид	K, л·моль <sup>-1</sup>		
	<sup>1</sup> H ЯМР* [6], [7]. Комнатная температура	Калориметрия [6], [7]. 25 °C	Электронная спектроскопия [1]. 25 °C
3-метил-4-нитропиридина	7865	7861 ± 432	346 ± 17
4-метилпиридина	7412	8167 ± 449	1780 ± 160
2-метил-4-нитропиридина	5985	6606 ± 537	269 ± 20
4-(4-диметиламиностирил)пиридина	5632	5608 ± 308	2110 ± 120
2,6-диметил-4-нитропиридина	5622	6693 ± 280	Комплекс не образуется
4-нитропиридина	5381	5623 ± 401	165 ± 22
4-(4'-метоксистирил)пиридина	4035	4352 ± 213	1050 ± 20
пиридина	1074	–	1040 ± 50

Примечание. \* – погрешности в определении K методом ЯМР-спектроскопии составили 20–30 % [6], [7].

Таблица 2

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 [8]		Zn-ТФП [12]	Zn-ТФП [5]	
		<sup>15</sup> N ЯМР $\Delta\delta$ , м.д.	<sup>113</sup> Cd ЯМР $\Delta\delta$ , м.д.	<sup>15</sup> N ЯМР $\Delta\delta$ , м.д.	ЭСП $\Delta\lambda_{II}$ , нм	$\lg K_{Zn-TFP}$
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 <sub>2</sub>	0,26	-7,86	0,74	17,5	4,24

Таким образом, значения  $\Delta\delta$  атомов, принимающих непосредственное участие в образовании донорно-акцепторной связи, правильно характеризуют электронные эффекты заместителей, влияющие на устойчивость молекулярных комплексов. Однако расчеты констант устойчивости на основании изменений химических сдвигов могут приводить к неверным результатам, если координация МП идет с участием нескольких центров лиганда, как в случае N-оксидов 4-(4'-диметиламиностирил)- и 2,6-диметил-4-нитропиридинов: в первом случае с образованием двух  $n,\pi$ -комплексов за счет групп  $N\rightarrow O$  (связь  $Zn - O$ ) и  $NMe_2(Zn - N)$ , а во втором –  $n,\pi$ - (связь  $Zn - O$ ) и  $\pi,\pi$ -комплексов между порфириновой системой и пиридиновым кольцом лиганда. Действительно, согласно данным работы [5], константа устойчивости комплекса  $Zn\text{-TФП}$  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.

При использовании калориметрии отличие значений  $K$  от полученных методом ЭСП (см. табл. 1) может быть также связано с какими-то

ошибками в расчетах, поскольку эти значения противоречат электронным и стерическим факторам, действующим в молекулах лигандов.

Чтобы убедиться в этом, мы решили проверить, насколько совпадают значения констант устойчивости комплексов, образующихся за счет образования водородных связей между аминами и кислотами Бренстеда – Лоури при определении их различными методами.

В [11] показано, что значения констант устойчивости 13 комплексов  $n$ -донорных лигандов с 4-фторфенолом в  $CCl_4$  при  $25^\circ C$ , полученных методами калориметрии, ИК- и  $^{19}F$ -ЯМР спектроскопии, мало отличаются друг от друга (например, для 4-метилпиридина  $K$  изменяется в пределах 102–109, пиридина 74–76, хинолина 71–73). Некоторые из этих данных ( $^{19}F$ -ЯМР) и соответствующие значения для координации с  $Zn\text{-TФП}$ , полученные нами методом электронной спектроскопии, представлены в табл. 3.

Из данных табл. 3 и рис. 1 видно, что  $K_{Zn\text{-TФП}} \gg K_{внх}$  при координации с 3- и 4-замещенными пиридинами, пиридином и первичными аминами ( $\Delta\lambda_i > \Delta\delta$ ) для всех лигандов (за исключением амина № 14; даже в его насыщенном растворе  $\Delta\lambda_i = 0$ ), тогда как для других аминов при замене 4-фторфенола на  $Zn\text{-TФП}$  они могут как возрастать, так и уменьшаться (№ 5, 13, 14, 18). По-видимому, уменьшение, наблюдаемое для 2-бромпиридина, триэтил-, три-*n*-бутил- и триаллиламина,

Таблица 3

Изменения химического сдвига ( $\Delta\delta$ ) фтора в 4-фторфеноле и положения максимума первой полосы поглощения ( $\Delta\lambda_i$ ) в  $Zn\text{-TФП}$  при комплексообразовании с аминами

№	Лиганд	4-фторфенол [11]		$Zn\text{-TФП}$ [5]	
		$\Delta\delta$ , м.д.	$K_{внх}$	$\Delta\lambda_i$ , нм	$K_{Zn\text{-TФП}}$
1	4-диметиламинопиридин	3,37	650	21,5	22310
2	4-метилпиридин	2,70	107	18,7	6480
3	пиридин	2,49	76	18,2	3520
4	3-бромпиридин	1,99	18,1	16	967
5	2-бромпиридин	2,07	8,8	14	1,71
6	2- <i>n</i> -бутилпиридин	2,52	76	–	–
7	3,5-дихлорпиридин	1,62	5,6	–	–
8	4-метоксикиридин	2,77	139	–	–
9	хинолин	2,4	71	16,3	114
10	$N,N$ -диметиланилин	1,75	2,7	15	20,4
11	$N,N$ -диметилциклогексиламин	2,71	118	–	–
12	$N,N$ -диметил- <i>n</i> -пропиламин	2,54	95	–	–
13	триэтиламин	2,66	85	16,6	7,9
14	три- <i>n</i> -бутиламин	2,5	37	17,6	12
15	бензиламин	2,4	56	19,1	5400
16	циклогексиламин	2,29	44	–	–
17	$N,N$ -диметилбензиламин	2,33	38	16,3	908
18	триаллиламин	2,22	17	16,7	14,1
19	пропаргиламин	2,16	30	16,6	2590
20	4-диметиламиноцензальдегид	2,30	1,19	–	3,66

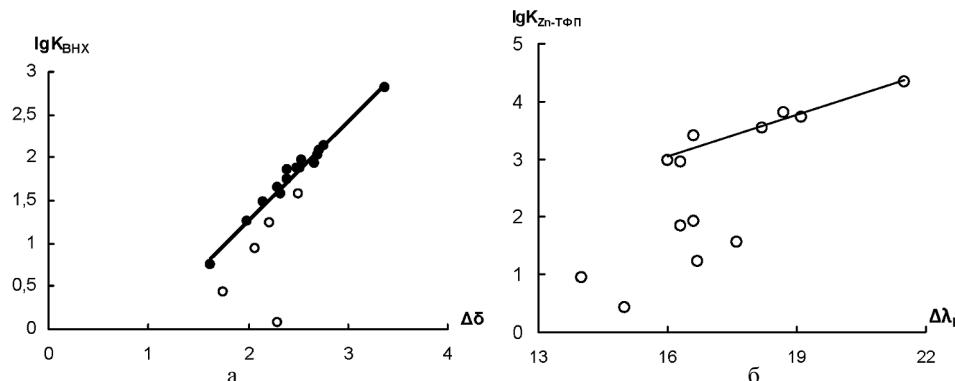
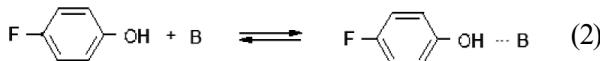
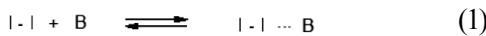


Рис. 1. Зависимость (а)  $\lg K_{\text{BНХ}}$  комплексов соединений № 1–20 с 4-фторфенолом в  $\text{CCl}_4$  от  $\Delta\delta$  ( $\Delta\delta = 1,15 \cdot \lg K_{\text{BНХ}} - 1,03$  г 0,99; верхняя прямая без учета соединений № 5, 10, 14, 18, 20) и (б)  $\lg K_{\text{Zn-ТФП}}$  комплексов соединений № 1–5, 9, 10, 13–15, 17–19 с Zn-ТФП от  $\Delta\lambda_i$  в  $\text{CHCl}_3$  (табл. 3)

обусловлено стерическими факторами, поскольку именно эти соединения с труднодоступным атомом азота должны быть наиболее чувствительны к изменению пространственного окружения акцепторного центра (атом водорода в группе OH 4-фторфенола более открыт для нуклеофильной атаки *n*-донора, чем цинк, находящийся в плоскости порфиринового кольца в МП).

По той же причине [5], [13] в случае корреляции  $pK_{\text{Bi}2}$  от  $pK_{\text{BНХ}}$  (уравнения



(1) и (2)) для координации с замещенными пиридинами точки для соединений, содержащих заместители в положении 2 (2-амино-, 2-метил, 2-фтор, 2-хлор-, 2-бромпиридины и 2,2'-бипиридин) пиридинового кольца, хорошо подчиняются линейному уравнению ( $pK_{\text{BНХ}} = 0,60 \cdot pK_{\text{Bi}2} + 0,56$ ; г 0,98 n 22) в отличие от зависимостей  $\lg K_{\text{Zn-ТФП}} - pK_{\text{Bi}2}$  и  $\lg K_{\text{Zn-ТФП}} - pK_{\text{B(BF}_3)}$ . По-видимому, и в этом случае атомы водорода и иода более доступны для образования донорно-акцепторной связи в комплексе, чем атом цинка, находящийся в плоскости порфиринового кольца.

Из рис. 1а видно, что координация 4-фторфенола со всеми аминами (n = 19; кроме № 20, самая нижняя точка) подчиняется двум близким линейным уравнениям (табл. 3). На нижней прямой находятся соединения № 5, 10, 14, 18. В случае 4-диметиламинобензальдегида (№ 20 находится далеко от других точек) протонирование, по-видимому, идет по атому кислорода альдегидной группы (а не атому азота группы  $\text{NMe}_2$ ; [5]). На рис. 1б точки для аминов ( $\Delta\lambda_i$  для 4-диметиламинобензальдегида не удалось определить) подчиняются еще более сложной зависимости из-за меньшей пространственной доступности атома

цинка: от прямой для верхних точек отклоняются не только соединения № 5, 10, 14, 18, но и хинолин и триэтиламин.

Именно высокая чувствительность молекулы Zn-ТФП к электронным, стерическим и другим эффектам натолкнула нас на мысль использовать это соединение в качестве эталона при исследовании молекулярных комплексов *n,y*-типа. Отметим (см. рис. 1), что диапазон изменений К и  $\Delta\lambda$  в случае нашей шкалы столь широк, что отклонение от линейных корреляций позволяет для каждого класса *n*-донорных лигандов обнаруживать ранее неизвестные явления [5]. Так, нами впервые обнаружено, что а) амины, содержащие *N*-октильную группу, обладают повышенной нуклеофильностью по отношению к порфириновым системам (координация с Zn-ТФП, раскрытие экзоцикла феофорбига *a*), б) поведение галогенанилинов при комплексообразовании, в реакциях нуклеофильного замещения, ферментативного окисления от других аналогов не подчиняется уравнению Гамметта, в) термодинамическое поведение пиридинов (изоравновесный процесс) и их *N*-оксидов и анилинов (изоэнталпийный процесс) при комплексообразовании с Zn-ТФП различно и т. д.

Отметим, что электронные факторы в молекулах лигандов аналогичным образом влияют на комплексообразование 4-фторфенола и Zn-ТФП. Так, например, [5], [13] для 11 пиридинов с заместителями в положениях 3 и 4 (X = 4-Me<sub>2</sub>N, 4-NH<sub>2</sub>, 4-Me, 3-Me, H, 4-MeC=O, 4-COOEt, 3-F, 3-Br, 3-Cl, 4-CN) выполняется (рис. 2) линейная корреляция  $\lg K_{\text{Zn-ТФП}}$  от  $\lg K_{\text{BНХ}}$ , но точки для 2-галогенипиридинов сильно отклоняются от прямой в силу различия пространственной доступности акцепторных центров комплексообразователей.

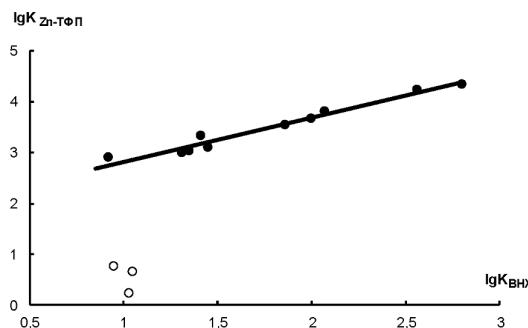


Рис. 2. Зависимость  $\lg K_{\text{Zn-ТФП}}$  в  $\text{CHCl}_3$  от  $\lg K_{\text{Bвнх}}$  в  $\text{CCl}_4$  для координации Zn-ТФП и 4-фторфенола с пиридинами ( $X = 4\text{-Me}_2\text{N}, 4\text{-NH}_2, 4\text{-Me}, 3\text{-Me}, \text{H}, 4\text{-MeC=O}, 4\text{-COOEt}, 3\text{-F}, 3\text{-Br}, 3\text{-Cl}, 4\text{-CN}$ ;  $\lg K_{\text{Zn-ТФП}} = 0,87 \cdot \lg K_{\text{Bвнх}} + 1,95$  при  $0,98$ )

В [10] показано, что шкалы  $pK_{\text{Bвнх}}$  и  $pK_{\text{Bв12}}$  дают несколько различную информацию о силе оснований. Авторы выбрали 62 соединения, для которых были известны значения  $\Delta H^0$ , покрывающие широкий ряд как для молекулы иода (45,9 КДж/моль от бензола до  $n\text{-Bu}_3\text{N}$ ), так и для 4-фторфенола (33,3 КДж/моль от тиофена до  $n\text{-Et}_3\text{N}$ ). Этот ряд содержит большое разнообразие центров координации ( $\pi, \text{O}, \text{CO}, \text{PO}, \text{SO}, \text{NO}, \text{N}_{\text{SP}}, \text{N}_{\text{SP}2}, \text{N}_{\text{SP}3}, \text{S}, \text{CS}, \text{PS}, \text{PSe}$ ). К сожалению, коэффициент корреляции в данном случае равен 0,569, то есть только 32 % значений линейно зависят друг от друга (рис. 3а).

На наш взгляд, это не должно вызывать удивления. В [14] указывается, что между  $pK_{\text{Bв12}}$  и  $pK_{\text{Bвнх}}$  для нескольких сотен сильно различающихся по своей природе органических оснований чрезвычайно сложно выявить какие-то общие корреляции (рис. 3б).

По-видимому, в первую очередь это обусловлено тем, что авторы математически пытаются сопоставить значения  $pK_{\text{Bв12}}$  и  $pK_{\text{Bвнх}}$  чрезвычайно разнообразных по структуре соединений, используя минимальный набор параметров. Однако атомы иода (в молекуле иода) и водорода (в

4-фторфеноле), за счет которых образуются молекулярные комплексы в этих двух шкалах, сильно отличаются по размерам, поляризуемости, электроотрицательности и другим физическим параметрам. В терминах шкалы Пирсона (ЖМКО) атом иода является мягким, а водород жестким центром, и прочность связей, образованных с их участием, должна сложным образом зависеть от жесткости/мягкости партнера.

По аналогии с предыдущими корреляциями мы попытались построить зависимости между термодинамическими значениями для взаимодействия пиридинов (галогенопроизводные не учитывались) с Zn-ТФП и 4-фторфенолом. Оказалось, что между  $\Delta H^0$  для этих процессов выполняется линейная зависимость ( $X = 4\text{-Me}_2\text{N}, 4\text{-NH}_2, 4\text{-Me}, 3\text{-Me}, \text{H}; \Delta H^0_{\text{Zn-ТФП}} = 1,89 \cdot \Delta H^0(4\text{-FC}_6\text{H}_5\text{OH}) - 72,6$ ;  $r = 0,992$  при  $5$ ). При этом в первом случае  $\Delta H^0$  меняется от -8,65 до -17,29 КДж/моль, а во втором всего лишь от -29,62 до -34,1 КДж/моль. Однако, если координация пиридинов с Zn-ТФП является изоравновесным процессом ( $\Delta H^0/\Delta S^0$  постоянная величина и  $\Delta S^0$  варьирует от 8,9 до 53,8 Дж/моль·град.), то с 4-фторфенолом  $\Delta S^0$  меняется в узком диапазоне значений (от 41,9 до 45,8 Дж/моль·град.), и в последнем случае трудно определить какую-либо зависимость этого параметра от структуры лиганда.

Таким образом, на основании представленных данных можно сделать вывод, что константы устойчивости, получаемые спектроскопическими методами (ЯМР, ЭСП) для координации  $n$ -донорных лигандов с 4-фторфенолом и Zn-ТФП, линейно коррелируют с физическими параметрами, связанными с электронными эффектами заместителей в молекулах. Однако стерические факторы сильнее сказываются при комплексообразовании с МП.

При использовании метода калориметрии в случае Zn-ТФП получаемые константы устойчи-

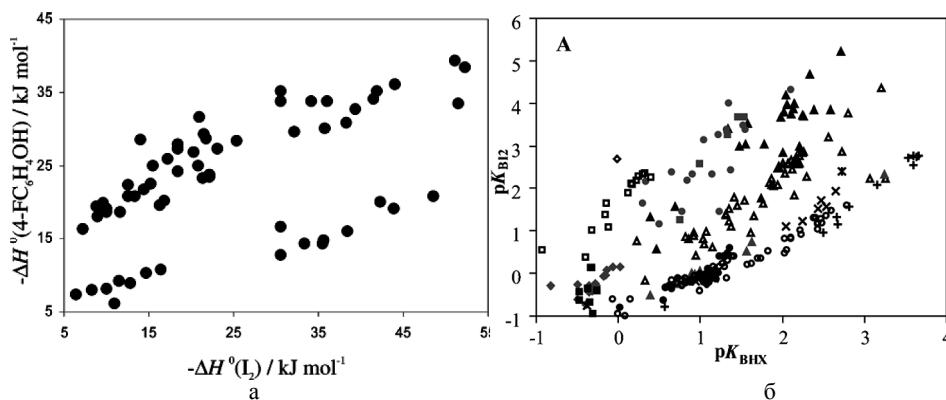


Рис. 3. Зависимость а) между  $-\Delta H^0(4\text{-FC}_6\text{H}_5\text{F})$  образования водородной связи 4-фторфенола и  $-\Delta H^0(\text{I}_2)$  образования «галогенной» связи  $\text{I}_2$  [10] и б) между  $pK_{\text{Bв12}}$  и  $pK_{\text{Bвнх}}$  с одними и теми же основаниями Льюиса [14]

вости являются иными и труднопрогнозируемыми. Причины этого на настоящий момент неясны.

На наш взгляд, шкала основности/нуклеофильности, основанная на координации Zn-ТФП с n-донорными лигандами, более удобна [1], [2], [3], [4], [5], чем связанная с образованием водородных связей с кислотами Бренстеда – Лоури (например, с 4-фторфенолом), так как в первом случае значения К и термодинамические параметры определяются быстрее, с большей точностью и изменяются в более широком диапазоне (например,  $K_{Zn\text{-ТФП}}$  3–22300 моль<sup>-1</sup> и  $K_{Bx}$  1–650

моль<sup>-1</sup>; см. табл. 3). Кроме того, использование Zn-ТФП позволяет обнаруживать новые типы взаимодействий, обусловленных наличием протяженной ароматической системы, а также выделять молекулярные комплексы в кристаллическом состоянии для исследования методом рентгеноструктурного анализа. С другой стороны, несомненная ценность шкалы, связанной с кислотами Бренстеда, заключается в большом количестве данных, полученных на настоящий момент для широкого круга лигандов, обладающих очень слабыми основными свойствами.

\* Статья написана в рамках Программы стратегического развития ПетрГУ на 2012–2016 гг.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев В. П., Нижник Я. П., Безручко Д. Г., Морозов А. К. Экстракоординация Zn-тетрафенилпорфина с N-оксидами ряда пиридина, хинолина и акридина // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 8. С. 1379–1387.
2. Андреев В. П., Нижник Я. П. Исследование комплексообразования N-оксидов пиридинов и хинолинов с трифтормицеллом бора методом протонного магнитного резонанса // Коорд. химия. 2007. Т. 33. № 9. С. 703–708.
3. 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) // ЖОрХ. 2008. Т. 44. № 6. С. 914–922.
4. 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 // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 10. С. 1556–1563.
5. Андреев В. П., Соболев П. С. Молекулярные комплексы металлопорфиринов как модельная система исследования донорно-акцепторных взаимодействий n,v-типа. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ, 2015. 355 с.
6. Губарев Ю. А., Лебедева Н. Ш., Андреев В. П. Молекулярные комплексы N-оксидов с цинк(II)тетрафенилпорфирином. Термодинамические и кинетические характеристики. Germany: LAP Academic Publishing GmbH & Co. KG., 2011. 178 с.
7. 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-тетрафенилпорфирина цинка с пиридином и его N-оксидами различными методами // Макрогетероциклы. 2013. Т. 6. № 1. С. 106–110.
8. Dominguez D. D., King A. M. M. NMR study of metal-ligand interaction in doubly labeled <sup>111</sup>Cd meso-tetraphenylporphyrin(<sup>15</sup>N) // J. Magn. Res. 1978. Vol. 32. № 1. P. 161–165.
9. Foster R., Twiselton D. R. Nuclear Magnetic Resonance Determination of Association Constants of Electron Donor-Acceptor Complexes: the Effect of Reference Standards and the Behaviour of Mixed Donors // Rec. trav. chim. 1970. Vol. 89. P. 1020–1024.
10. Graton J., Berthelot M., Besset F. and Laurence C. An Enthalpic Scale of Hydrogen-Bond Basicity. 3. Ammonia, Primary, Secondary, and Tertiary Amines // J. Org. Chem. 2005. Vol. 70. P. 7892–7901.
11. Gurka D., Taft R. W. Studies of hydrogen-bonded complex formation with p-fluorophenol. IV. The fluorine nuclear magnetic resonance method // JACS. 1969. Vol. 91. № 17. P. 4794–4801.
12. Gust D., Neal D. N.<sup>15</sup>N Nuclear magnetic resonance studies of ligand binding to Zinc tetraphenylporphyrin // J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1978. № 16. P. 681–682.
13. Laurence C., Gal J.-F. Lewis basicity and affinity scales. Data and measurement. Willey & Sons, Ltd, Chichester, UK., 2010. 460 p.
14. Laurence C., Graton J., Berthelot M., Ghomari M. J. El. The diiodine basicity scale: toward a general halogen-bond basicity scale // Chem. Eur. J. 2011. № 17. P. 10431–10444.
15. Tamaki H., Yagisawa S., Miyatake T. Synthetic tetrapyrroles complexing with Pyridine as a single axial ligand // Bioorg and Med. Chem. 1998. № 6. P. 2171–2178.

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

#### COMPARISON OF THE NUCLEOPHILICITY OF N-DONOR LIGANDS IN THE INTERACTION WITH ACIDS OF BRONSTED-LOWRY AND ZINC-TETRA-PHENYL-PORPHYRIN IN APROTIC SOLVENTS

Nucleophilicity of the n-donor ligands in the interaction with 4-fluorophenol (acid Bronsted-Lowry) and Zn-TPP (Lewis acid) are compared. There is a linear correlation between the values of the stability constants determined by spectroscopic methods (electronic spectroscopy, nuclear magnetic resonance) in these scales in the absence of steric factors. Steric factors are more significant in coordination with Zn-TPP. The values of stability constants of complexes of Zn-TPP with n-donor ligands determined by calorimetry

are contrary to the electronic and steric factors. Currently the scale of basicity/nucleophilicity of using the coordination of Zn-TPP with n-donor ligands in chloroform is apparently the most convenient one. This model system allows one to quickly determine the kinetic ( $K$ ,  $\Delta\lambda$ ) and thermodynamic parameters ( $\Delta H_0$ ,  $\Delta S_0$  and  $\Delta G_0$ ) by electronic spectroscopy, as well as to identify molecular complexes in the crystalline state by x-ray diffraction analysis.

**Key words:** coordination, zinc-tetraphenylporphyrin, nucleophilicity, basicity, electronic spectroscopy, acid Bronsted-Lowry, 4-fluorophenol

#### REFERENCES

1. Andreev V. P., Nizhnik Ya. P., Bezruchko D. G., Morozov A. K. Extra Coordination of Zn-Tetraphenylporphine with Pyridine, Quinoline, and Acridine N-Oxides // Russian journal of general chemistry. 2005. Vol. 75. Issue 8. P. 1309–1317.
2. Andreev V. P., Nizhnik Ya. P. Complexes of Pyridine and Quinoline N-Oxides with Boron Trifluoride: the  $^1\text{H}$  NMR Study // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2007. Vol. 33. № 9. P. 692–697.
3. 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.
4. 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.
5. Andreev V. P., Sobolev P. S. *Molekulyarnye kompleksy metalloporfirinov kak model'naya sistema issledovaniya donorno-aktseptornykh vzaimodeystviy n,v-tipa* [Molecular complexes of metaloporphyrins as model system of investigation of donor-acceptor interactions of n,v-type]. Petrozavodsk, 2015. 355 p.
6. Gubarev Yu. A., Lebedeva N. Sh., Andreev V. P. *Molekulyarnye kompleksy N-oksidov tsink(II)tetrafenilporfirinom. Termodinamicheskie i kineticheskie kharakteristiki* [Molecular complexes of N-oxides with zinc(II)tetraphenylporphine. Termodynamic and kinetic characteristics]. Germany: LAP Academic Publishing GmbH & Co. KG., 2011. 178 p.
7. Gubarev Yu. 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.
8. Dominguez D. D., King A. M. M. NMR study of metal-ligand interaction in doubly labeled  $^{111}\text{Cd}$  meso-tetraphenylporphyrin( $^{15}\text{N}_4$ ) // J. Magn. Res. 1978. Vol. 32. № 1. P. 161–165.
9. Foster R., Twisleton D. R. Nuclear Magnetic Resonance Determination of Association Constants of Electron Donor-Acceptor Complexes: the Effect of Reference Standards and the Behaviour of Mixed Donors // Rec. trav. chim. 1970. Vol. 89. P. 1020–1024.
10. Graton J., Berthelot M., Besseau F. and Laurence C. An Enthalpic Scale of Hydrogen-Bond Basicity. 3. Ammonia, Primary, Secondary, and Tertiary Amines // J. Org. Chem. 2005. Vol. 70. P. 7892–7901.
11. Gurka D., Taft R. W. Studies of hydrogen-bonded complex formation with p-fluorophenol. IV. The fluorine nuclear magnetic resonance method // JACS. 1969. Vol. 91. № 17. P. 4794–4801.
12. Gust D., Neal D. N.  $^{15}\text{N}$  Nuclear magnetic resonance studies of ligand binding to Zinc tetraphenylporphyrin // J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1978. № 16. P. 681–682.
13. Laurence C., Gal J.-F. Lewis basicity and affinity scales. Data and measurement. Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK., 2010. 460 p.
14. Laurence C., Graton J., Berthelot M., Ghomari M. J. El. The diiodine basicity scale: toward a general halogen-bond basicity scale // Chem. Eur. J. 2011. № 17. P. 10431–10444.
15. Tamaki H., Yagi S., Miyatake T. Synthetic tetrapyrroles complexing with Pyridine as a single axial ligand // Bioorg and Med. Chem. 1998. № 6. P. 2171–2178.

Поступила в редакцию 27.03.2015