

*На правах рукописи*

*Феев —*

**Репина Наталия Владимировна**

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЗАПОРФИРИНОВ НА ПРИМЕРЕ  
КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА**

**02.00.03. – Органическая химия**

**02.00.04. – Физическая химия**

**Автореферат  
Диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук**

**Иваново 2004**

Работа выполнена в Ивановском государственном университете и Институте химии растворов РАН.

**Научный руководитель –**

доктор химических наук, профессор **Клюев Михаил Васильевич**

**Научный консультант –**

доктор химических наук, профессор **Березин Борис Дмитриевич**

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук **Мамардашвили Нугзар Жораевич**

кандидат химических наук **Агеева Татьяна Арсеньевна**

**Ведущая организация –**

Ярославский государственный университет

Защита состоится «1» ноября 2004 года в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 212.063.01 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановском государственном химико-технологическом университете» по адресу:

153460, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государственного химико-технологического университета

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2004 года

**Учёный секретарь  
диссертационного совета**



**Хелевина О.Г.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

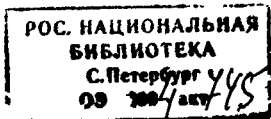
**Актуальность работы.** В настоящее время наметились реальные пути практического использования порфиринов и их металлокомплексов в качестве эффективных катализаторов, лекарственных препаратов, аналитических реагентов. Особый интерес вызывают комплексы порфиринов с марганцем. Марганец - важнейший биомикроэлемент. Он входит в состав ферментов, необходимых для формирования соединительной ткани и костей, роста организма, выполнения функций репродуктивной, центральной нервной и эндокринной систем, способствует получению энергии из пищи и использованию организмом витаминов, таких как  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_6$ ,  $E$ ,  $C$ . В порфириновых комплексах марганец может иметь несколько степеней окисления. Отвечающие им состояния атома металла должны своеобразно воздействовать на  $\pi$ -систему порфирина, проявляя различную склонность к экстраординации малых молекул и образованию смешаннолигандных комплексов. Близкими свойствами обладают и биологически важные комплексы железа. Марганец и железо в Периодической системе химических элементов находятся по соседству и имеют в известной степени сходное электронное строение. В связи с этим марганецпорфирины являются самыми близкими моделями железобиопорфиринов.

Ежегодно публикуются сотни работ по изучению тетрапиррольных макроциклов и их комплексов, большинство из которых посвящено собственно порфиринам и фталоцианинам. Мезо-азазамещённые порфирины, в частности порфиразины, родственны по структуре как порфиринам, так и фталоцианинам. Они менее всего изучены. Мезо-азазамещение, как и введение функциональных групп в макроцикл, служат перспективными методами структурной модификации порфиринов, посредством которых можно изменять свойства соединений не только количественно, но и качественно. Особое место среди заместителей занимают ионы биометаллов, в том числе марганца.

**Цель работы** состояла в изучении состояния в растворах, координационных и других физико-химических свойств марганецоктафенилтетразапорфиринов.

**Научная новизна.** Замещением экстралиганда в (ацетат)марганецоктафенилтетразапорфине  $(AcO)Mn^{III}OPAP$  другим лигандом ацидо-типа впервые получены роданидный, азидный, и гидросульфатный экстракомплексы марганец(III)октафенилтетразапорфина.

Изучены количественно реакции комплексообразования октафенилтетразапорфина и окта(бромфенил)тетразапорфина с солями марганца(II) в ДМФА и пиридине в зависимости от природы аниона, концентрации соли и температуры. Пролуктом реакции в ДМФА является марганец(III)октафенилтетразапорфирин. Обосновано предположение, что в пиридине в результате взаимодействия октафенилтетразапорфиринов с ацетатом марганца(II) образуются комплекс марганца(II) и катион-радикал



порфирина. На основе кинетических исследований обсужден механизм реакции комплексообразования октафенилтетразапорфиринов с солями марганца(II).

Исследована диссоциация комплексов марганца(III) и марганца(V) с октафенилтетразапорфином и окта(бромфенил)тетразапорфином в  $H_2SO_4$ . Обнаружено, необычное явление, когда скорость диссоциации не зависит от концентрации кислоты. Предложен новый стехиометрический механизм диссоциации комплексов октафенилтетразапорфиринов, согласно которому скорость суммарного процесса лимитируется стадией диссоциации ацидо-лиганда.

Впервые проведено систематическое исследование влияния мезо-азазамещения на кинетику и механизм реакции обмена аксиальными лигандами между комплексами марганца(III) и марганца(V). Показано, что во взаимодействии нитридомарганец(V)тетрафенилпорфина с марганец(III)-октафенилтетразапорфинами в толуоле, бензоле, хлороформе, дихлорметане, ТГФ проходит необратимо из-за более сильных  $\pi$ -акцепторных свойств аза-замещенного макроцикла. В то же время, нитридомарганец(V)октафенилтетразапорфин вступает в необратимую реакцию обмена аксиальными лигандами с хром(III)тетрафенилпорфином, что обусловлено более высоким эффективным положительным зарядом центрального атома хрома. Обсуждены вероятные механизмы межмолекулярного переноса нитридного атома азота.

Определены кинетические и термодинамические параметры реакции (ацетат)марганец(III)октафенилтетразапорфина с тетрагидрофураном, как экстралигандом, в толуоле.

**Практическая значимость.** Полученные в работе кинетические и термодинамические характеристики процессов комплексообразования, обмена и замещения аксиальных лигандов, а также данные по устойчивости марганецоктафенилтетразапорфиринов в растворах могут быть использованы как справочный материал. Хлоридный и нитридный комплексы марганца с окта(бромфенил)тетразапорфином представляют интерес как потенциальные катализаторы дисмутации супероксиданиона  $O_2^{\cdot-}$ . Заслуживает внимания дальнейшее изучение влияния строения порфиринов на каталитическую активность комплексов марганца.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены и обсуждены на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Молодая наука в классическом университете» (Иваново, 2002, 2003 г.г.), V школе – конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений (Звенигород, 2002); конференции «Научно-исследовательская деятельность в классическом университете» (Иваново, 2003); XXI Чугаевской конференции по координационной химии (Киев, 2003); IX Международной конференции по химии порфиринов и их аналогов (Суздаль, 2003); Всероссийской конференции

«Молодые женщины в науке» (Иваново, 2004); XXV Российском семинаре по химии порфиринов и их аналогов (Иваново, 2004); IX Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Плѣс, 2004); IV Международной конференции по порфиринам и фталоцианинам (New Orleans, USA, 2004).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 12 печатных работ, в том числе 4 статьи.

**Структура и объѐм диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы (161 наименование). Материалы работы изложены на 131 странице машинописного текста и содержит 28 таблиц, 20 рисунков и схем.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Обзор литературы** (глава I) состоит из шести разделов. Рассмотрены известные к настоящему времени данные о структуре марганецпорфиринов с центральным атомом в различных степенях окисления во взаимосвязи с физико-химическими свойствами соединений, из которых важнейшими и наиболее информативными являются электронные спектры поглощения (ЭСП). Обсуждены образование и диссоциация комплексов азапорфиринов. Проанализированы литературные данные по исследованию реакции переноса аксиальносвязанного атома азота от нитридных комплексов марганца(V) и хрома(V) с порфиринами к порфириновым комплексам марганца(II) и (III) и хрома(II) и (III). Рассмотрены работы, посвящённые изучению экстраординации и каталитических свойств металлопорфиринов.

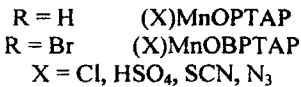
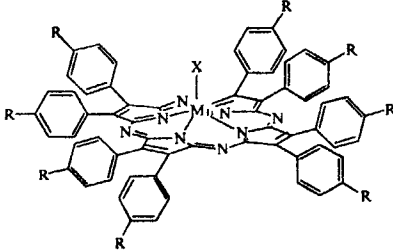
**Экспериментальная часть и полученные результаты** (глава II). Глава содержит описание методик синтеза, выделения и очистки комплексов марганца, а также очистки использованных в работе реактивов и растворителей. Приведены методики получения кинетических и термодинамических констант спектрофотометрическим и волюмометрическим методами. Представлены результаты исследования кинетики реакций межмолекулярного переноса нитридного атома азота при различных соотношениях концентраций исходных соединений, константы скорости реакций образования и диссоциации комплексов при варьировании концентраций солей и кислоты соответственно.

### **Обсуждение результатов** (глава III).

**III.1. Образование экстракомплексов марганец(III)октафенилтетразапорфина.** Приведены разработанные автором методики синтеза хлоридного, гидросульфатного, роданидного и азидного ацидо-комплексов замещением ацетатного экстралиганда в составе марганец(III)октафенилтетразапорфина. Для идентификации полученных соединений использованы ЭСП, ИК-спектры, элементный анализ.

**III.2. Комплексообразование октафенилтетразапорфина и окта(бромфенил)тетразапорфина с солями марганца(II) в органических**

растворителях. Исследована реакция комплексообразования октафенилтетразапорфина ( $H_2OПТАР$ ) и его октабромпроизводного ( $H_2OВРТАР$ ) с ацетатом и хлоридом марганца(II) в ДМФА и пиридине (реакция (1)).



**III.2.1. Комплексообразование в ДМФА.** Реакция  $H_2OПТАР$  и  $H_2OВРТАР$  с  $Mn(OAc)_2$  в ДМФА (1) проходит очень быстро при сливании растворов. При этом марганец(II) в составе координационного соединения мгновенно окисляется до марганца(III). Скорость взаимодействия с  $MnCl_2$  измерена спектрофотометрическим методом (табл. 1). На рис. 1. показаны ЭСП исходного  $H_2OВРТАР$  и продукта реакции. Наличие изобестических точек

при изменении спектров исследованной системы в зависимости от времени свидетельствует о присутствии лишь двух окрашенных соединений в каждый момент времени.

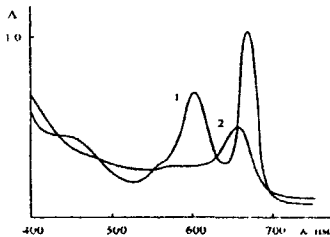


Рис. 1. ЭСП  $H_2OВРТАР$  (1) и  $(Cl)Mn^{III}OВРТАР$  (2) в ДМФА.

Реакция имеет первый порядок по азапорфиру (рис. 2). Измерения скорости комплексообразования при различных концентрациях  $MnCl_2$  в ДМФА показали, что величина эффективной константы скорости  $k_{эф}^{об}$  не зависит от концентрации соли при 20 – 200-кратном избытке ее по отношению к азапорфиру, т. е. порядок по соли равен нулю. Кинетическое уравнение имеет вид (2):

$$-dC_{H_2OПТАР} / dt = k_{эф}^{об} C_{H_2OПТАР} \quad (2).$$

**III.2.2. Комплексообразование в пиридине.** В пиридине изученные тетразапорфирины с  $MnCl_2$  не взаимодействуют. Спектральная картина комплексообразования с  $Mn(OAc)_2$  (рис. 3а) отличается от приведённой для реакции (1) в ДМФА. После завершения процесса в пиридине наблюдается спектр с двумя полосами, гипсохромно сдвинутыми относительно полос исходного макроциклического соединения, который не изменяется в течение длительного времени (несколько суток). Продукт реакции с двухполосным спектром существует только в пиридине (рис. 3б). При добав-

лении к раствору уксусной кислоты или при выделении продукта экстракцией хлороформом сразу же образуется марганец(III)октафенилтетразапорфирин. Анализ экспериментальных и литературных данных позволяет заключить, что в результате реакции октафенилтетразапорфрина с  $Mn(OAc)_2$  в пиридине образуется комплекс марганца(II) и соответствующий катион-радикал.

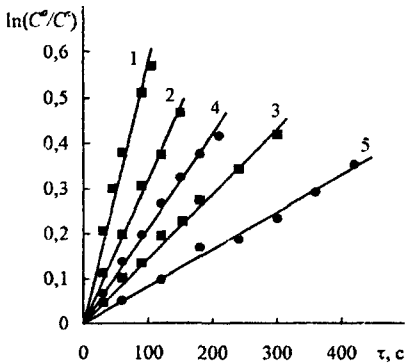
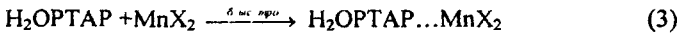


Рис. 2. Зависимость  $\ln(C^0/C^t)$  -  $\tau$  в процессе взаимодействия  $H_2OBTAP$  с  $Mn(OAc)_2$  в пиридине (1, 2, 4) и с  $MnCl_2$  в ДМФА (3, 5).  $C_{H_2OBTAP}^0$ , моль/л:  $1,56 \cdot 10^{-5}$  (1, 3, 4, 5),  $1,36 \cdot 10^{-5}$  (2).  $C_{Mn(OAc)_2}$ , моль/л:  $2,54 \cdot 10^{-4}$  (2),  $3,84 \cdot 10^{-4}$  (4),  $5,45 \cdot 10^{-4}$  (1).  $C_{MnCl_2}$ , моль/л:  $7,38 \cdot 10^{-4}$  (3),  $2,01 \cdot 10^{-3}$  (5). Т, К: 288 (5), 298 (2, 3, 4), 308 (1). Величина достоверности аппроксимации  $R^2 = 0,99$ .

Реакции  $H_2OBTAP$  и  $H_2OBTAP$  с  $Mn(OAc)_2$  в пиридине имеют первый порядок по тетразапорфину (рис. 2). Скорость реакции не зависит от концентрации соли при 20 – 200-кратном избытке ее по отношению к азапорфину. Кинетические параметры представлены в табл. 2.

Таким образом, взаимодействие октафенилтетразапорфиринов с  $MnCl_2$  в ДМФА и с  $Mn(OAc)_2$  пиридине протекает в соответствии с механизмом, имеющим мономолекулярную лимитирующую стадию. Предположительно, образованию ковалентного комплекса предшествует быстрая координация соли металла на мезо-атомах азота азапорфрина с образованием аминного комплекса (3). Из аминного комплекса на лимитирующей стадии (4) образуется металлоазапорфирин.



Значительно более высокие скорости реакции октафенилтетразапорфиринов с солями марганца (II) в ДМФА по сравнению с пиридином объясняются более высокой диэлектрической проницаемостью ДМФА, что благоприятствует ионизации внутрциклических NH-протонов. В рассмотренных случаях комплексообразующая способность ацетата марганца существенно превосходит таковую для хлорида. Ацетат-ионы, по-видимому, лучше сольватируются апротонными растворителями по сравнению с хло-

рид-ионами, что способствует более быстрому прохождению лимитирующей стадии реакции с  $Mn(OAc)_2$ .

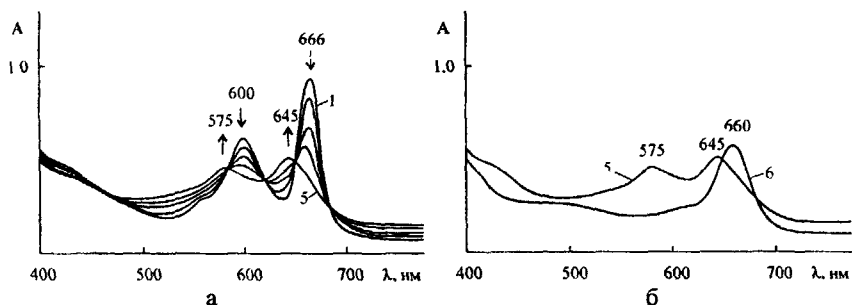


Рис. 3. а) Изменение ЭСП в процессе реакции  $H_2OVRTAP$  с  $Mn(OAc)_2$  в пиридине при 298 К  $C_{H_2OVRTAP} = 1,06 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{Mn(OAc)_2} = 7,46 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

б) ЭСП после завершения процесса взаимодействия  $H_2OVRTAP$  с  $Mn(OAc)_2$  в пиридине (5) и после добавления к реакционной смеси  $AcOH$  (6).

Таблица 1. Кинетические параметры взаимодействия октафенилтетразапорфиринов с хлоридом и ацетатом марганца(II) в ДМФА и пиридине

Азапорфирин	Растворитель	Т, К	$MnCl_2$			$Mn(OAc)_2$		
			$k_{sp}^{обр} \cdot 10^3$ , $c^{-1}$	$E_a$ , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/мольК	$k_{sp}^{обр} \cdot 10^3$ , $c^{-1}$	$E_a$ , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/мольК
$H_2OVRTAP$	ДМФА	298	$0,14 \pm 0,01$	$156 \pm 23$	$217 \pm 51$	Реакция протекает мгновенно		
		303	$0,44 \pm 0,04$					
		308	$1,09 \pm 0,04$					
	Py	288	Реакция не идет			$0,9 \pm 0,1$	$49 \pm 5$	$140 \pm 17$
		298						
308		$3,4 \pm 0,3$						
$H_2OVRTAP$	ДМФА	288	$0,9 \pm 0,07$	$54 \pm 4$	$123 \pm 13$	Реакция протекает мгновенно		
		293	$1,3 \pm 0,1$					
		298	$1,9 \pm 0,2$					
	Py	288	Реакция не идет			$1,4 \pm 0,1$	$57 \pm 3$	$109 \pm 10$
		298						
308		$6,5 \pm 0,4$						

Определяющее влияние устойчивости координационной сферы соли марганца(II) в переходном состоянии на скорость реакций комплексообразования октафенилтетразапорфиринов, протекающих согласно мономолекулярному механизму, подтверждается и малыми изменениями величин констант скорости при введении восьми атомов брома в фенильные кольца октафенилтетразапорфина (таблица 1).  $k_{sp}^{обр}$  для реакции  $H_2OVRTAP$  с



$Mn(OAc)_2$  при 298К лишь в 1,5 больше, чем в случае  $H_2OПТАР$ . Однако октабромзамещение в макроциклическом лиганде понижает энергию активации почти в 3 раза, вероятно, вследствие понижения стабилизации аминного комплекса (уравнение (3)) из-за уменьшения электронодонорности *мезо*-атомов азота  $H_2OВРТАР$  по сравнению с  $H_2OПТАР$ , а также облегчения ионизации атомов водорода в координационном центре  $H_2OВРТАР$  (-I эффект атомов брома). +С эффект атомов брома, вероятно, не проявляется, поскольку фенильные кольца отклонены от средней плоскости макроцикла.

**III.3. Кинетика и механизм диссоциации комплексов марганца(III) и марганца(V) с октафенилтетразапорфиринами в концентрированной серной кислоте.** Проанализировано состояние комплексов марганца(III) и нитридомарганца(V) в протонодонорных средах. С использованием спектрофотометрического метода определены кинетические параметры диссоциации  $(Cl)Mn^{III}OВРТАР$ ,  $(Cl)Mn^{III}OПТАР$  и  $(N)Mn^VOПТАР$  в 17,4-18,6 М  $H_2SO_4$ . В этом растворителе спектры перечисленных соединений представляют собой очень широкую несимметричную полосу с максимумом 611, 613 и 628 нм соответственно. При нагревании сернокислых растворов комплексов происходит уменьшение интенсивности полосы поглощения в видимой области с сохранением изобестических точек до её полного исчезновения (рис. 4), что свидетельствует о деструкции макроциклических соединений.

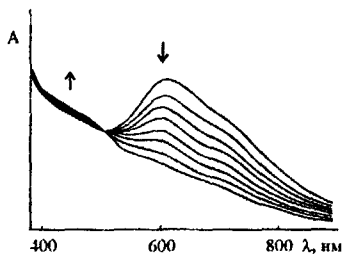


Рис. 4. Изменение ЭСП в процессе диссоциации  $(Cl)Mn^{III}OПТАР$  в 18,1М  $H_2SO_4$  при 318К.

Реакция диссоциации марганцекоктафенилтетразапорфиринов имеет первый порядок по азапорфирину. Впервые для металлоазапорфиринов обнаружено, что скорость реакции не зависит от концентрации серной кислоты. Кинетическое уравнение реакции диссоциации имеет вид:

$$-dC_{(Cl)Mn^{III}OПТАР} / dt = k_{дс}^{ак} \cdot C_{(Cl)Mn^{III}OПТАР} \quad (5)$$

Кинетические параметры реакции (5) представлены в таблице 2.

Полученные кинетические закономерности отличаются от известных для деструкции октафенилтетразапорфина.

Значения эффективных констант скорости для диссоциации  $(Cl)Mn^{III}OВРТАР$  несколько ниже, чем для  $(Cl)Mn^{III}OПТАР$ . Данный факт, вероятно, обусловлен тем, что атомы брома в фенильных кольцах октафенилтетразапорфина проявляют -I эффект. Действие +С эффекта брома на связь Mn-N затруднено из-за значительного поворота фенильных колец относительно плоскости макроцикла. Такие электронные эффекты должны

приводить к уменьшению прочности связи Mn-N в (Cl)MnOBPTAP по сравнению с (Cl)MnOPTAP. В то же время, вследствие эффекта взаимного влияния ацидо- и макроциклического лигандов следует ожидать упрочнения аксиальной связи Mn-Cl в комплексе (Cl)MnOBPTAP. На усиление связи между атомом марганца и хлорид-ионом в результате рассматриваемого октабром-замещения указывают изменения положения максимумов полос поглощения комплекса (Cl)MnOBPTAP по сравнению с (Cl)MnOPTAP: bathochromный сдвиг длинноволновой полосы с 665 до 668 нм и противоположный сдвиг полосы в ближней УФ-области с 413 до 411 нм.

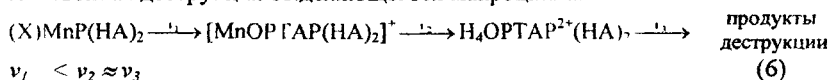
Таблица 2. Кинетические параметры реакции диссоциации комплексов марганца с октафенилтетразапорфиринами в 17,4-18,6 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Комплекс	T, К	$k_{\text{дф}} \cdot 10^4$ , моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> ·л <sup>-1</sup>	$E_a$ , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль·К
(Cl)Mn <sup>III</sup> OPTAP	288	1,14±0,1	70±2	83±6
	298	2,9±0,2		
	308	7,6±0,2		
(N)Mn <sup>V</sup> OPTAP	298	0,0014±0,0001*	124±3	32±9
	343	1,01±0,06		
	353	3,4±0,1		
	363	10,8±0,7		
(Cl)Mn <sup>III</sup> OBPTAP	298	1,4±0,1*	59±7	128±22
	308	3,1±0,2		
	318	5,9±0,4		
	328	12,6±0,9		

\*Определено экстраполяцией зависимости  $\lg k_{\text{дф}} - 1/T$

Очень существенны различия в кинетических параметрах диссоциации комплексов с хлоридным и нитридным ацидолигандами. Диссоциация (Cl)Mn<sup>III</sup>OPTAP проходит в 2000 раз быстрее и с более низкими эффективными значениями энергии активации по сравнению с (N)Mn<sup>V</sup>OPTAP.

Уменьшение скорости диссоциации при увеличении прочности связи марганец-аксиальный лиганд, по-видимому, свидетельствует о том, что диссоциация марганецоктафенилтетразапорфиринов становится возможной только после отщепления ацидолиганда (лимитирующая стадия), что открывает доступ протонодонору к связям Mn-N с двух сторон от плоскости макроцикла. Поскольку в ЭСП реакционных смесей при диссоциации комплексов не обнаруживаются полосы октафенилтетразапорфирина-лиганда, можно полагать, что вслед за разрывом связей Mn - N происходит мгновенная деструкция выделяющегося макроцикла:



III.4. Межмолекулярный перенос нитридного атома азота с участием марганецоктафенилтетразапорфиринов. III.4.1. Реакция марганец(V)-тетрафенилпорфина с марганец(III)октафенилтетразапорфиринами. Исследовано влияние *мезо*-азазамещения на реакцию переноса нитридного атома азота между металлопорфинами. При взаимодействии нитридо-марганецтетрафенилпорфина (N)Mn<sup>V</sup>TRP с (AcO)Mn<sup>III</sup>ОРТАР при 25°C в хлороформе происходит эволюция ЭСП системы (рис. 5), характер которой свидетельствует о протекании реакции (7).

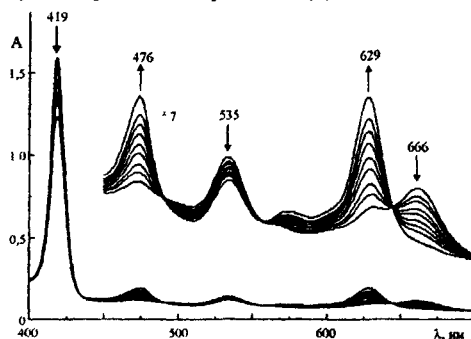
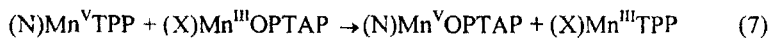


Рис. 5. Изменение ЭСП смеси (N)Mn<sup>V</sup>TRP ( $4,25 \times 10^{-6}$  моль/л) и (AcO)Mn<sup>III</sup>ОРТАР ( $1,28 \times 10^{-6}$  моль/л) в хлороформе при 298 К.



Экспериментально установлена необратимость процесса.

Скорость реакции описывается кинетическим уравнением второго порядка:

$$-dC_{(N)Mn^VTRP} / d\tau = -dC_{(X)Mn^{III}ОРТАР} / d\tau = k \cdot C_{(N)Mn^VTRP} \cdot C_{(X)Mn^{III}ОРТАР} \quad (8)$$

III.4.1.1. Влияние природы ацидолиганда. Кинетические параметры реакции (7) в системе (N)Mn<sup>V</sup>TRP/(X)Mn<sup>III</sup>ОРТАР для комплексов марганецоктафенилтетразапорфина с рядом ацидолигандов приведены в табл. 3.

Таблица 3. Кинетические параметры реакции (N)Mn<sup>V</sup>TRP с (X)Mn<sup>III</sup>ОРТАР в хлороформе

X	$k$ , моль <sup>-1</sup> л с <sup>-1</sup>			$E_a$ , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль·К
	288 К	298 К	308 К		
AcO	16±2	23±3	37±6	31±5	142±18
Cl	23±3	44±5	70±6	41±5	83±18
HSO <sub>4</sub>	116±10	232±24	506±33	54±5	25±18
SCN	268±28	499±52	646±46	32±12	93±41
N <sub>3</sub>	376±38	518±45	756±41	26±3	113±10

Скорость реакции (6) увеличивается в ряду:  $\text{AcO} < \text{Cl} < \text{HSO}_4 < \text{SCN} < \text{N}_3$ .

Добавление в систему  $(\text{N})\text{Mn}^{\text{V}}\text{TPP}/(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}\text{ОРТАР}$  в  $\text{CHCl}_3$  противоиона из хлорида тетраэтиламмония (ТЭАСл) приводит лишь к небольшому замедлению скорости реакции (рис. 6).

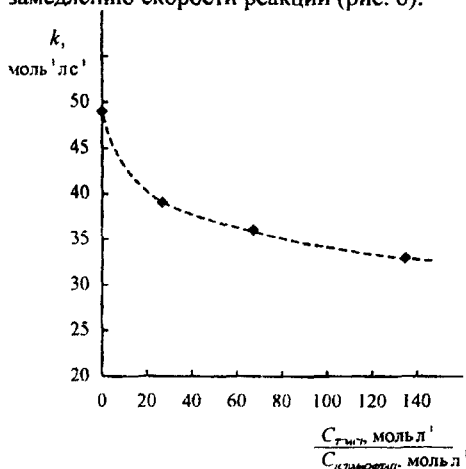


Рис. 6. Зависимость константы скорости реакции  $(\text{N})\text{Mn}^{\text{V}}\text{TPP}$  с  $(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}\text{ОРТАР}$  в хлороформе при  $25^\circ\text{C}$  от добавок ТЭАСл.

на скорость процесса дополнительной координации молекулы растворителя центральным атомом марганца в шестое координационное положение в комплексе октафенилтетразапорфина (см. раздел 4.1.3.). Это предположение подтверждается низкой скоростью реакции в ТГФ, обладающем высокой донорной способностью ( $\text{DN} = 20$ ), анализом ЭСП  $(\text{AcO})\text{Mn}^{\text{III}}\text{ОРТАР}$  в различных органических средах и результатами титрования толуольного раствора ацетатного комплекса марганца с октафенилтетразапорфином тетрагидрофураном.

Таблица 4. Кинетические параметры реакции  $(\text{N})\text{Mn}^{\text{V}}\text{TPP}$  с  $(\text{AcO})\text{Mn}^{\text{III}}\text{ОРТАР}$  в органических средах

Растворитель	$\epsilon$	$k$ , моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>			$E_a$ , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль·К
		288 К	298 К	308 К		
ТГФ	7,32		12±1	21±2	43,1±2,3	86,7±8
$\text{CHCl}_3$	4,7	16±2	23±3	37±6	31±5	142±18
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	2,38	35±3	45±5	72±8	27±4	130±15
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	8,9	271±29	509±50	859±44	42,7±3,8	57,2±12,6
$\text{C}_6\text{H}_6$	2,27	-	45±4	-	-	-

III.4.1.2. Влияние природы растворителя. Влияние растворителя на кинетику переноса атома азота между порфириновыми комплексами марганца изучено на примере взаимодействия нитридомарганец(V)тетрафенилпорфина с ацетатмарганец(III)октафенилтетразапорфином в ТГФ, хлороформе, дихлорметане, толуоле, бензоле (таблица 4). Значения  $k^{298}$  увеличиваются в ряду:  $\text{ТГФ} < \text{CHCl}_3 < \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \approx \text{C}_6\text{H}_6 < \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Отсутствие корреляции константы скорости реакции с диэлектрической проницаемостью растворителя свидетельствует о вероятном влиянии

**III.4.1.3. Взаимодействие (ацетат)марганецоктафенилтетразапорфина с тетрагидрофураном в толуоле.** При добавлении ТГФ к толуольному раствору (АсО)МпОРТАР в ЭСП комплекса происходит постепенное уменьшение интенсивности полосы 662 нм с течением времени и её гипсохромный сдвиг. В серии спектральных кривых можно выделить два семейства изобестических точек: в области 635 и 560 нм до протекания реакции  $\approx$  на 60% и затем при 600 нм. Конечный спектр раствора при концентрации ТГФ  $> 1$  моль/л соответствует спектру (АсО)МпОРТАР в чистом ТГФ (рис. 7а).

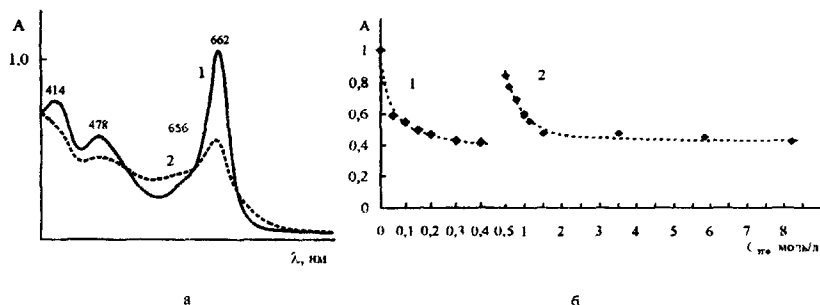


Рис. 7 а) Электронные спектры поглощения (АсО)МпОРТАР в толуоле (1) и ТГФ (2). Концентрация комплекса равна  $2,54 \cdot 10^{-5}$  моль/л; б) Зависимость оптической плотности раствора (АсО)МпОРТАР в толуоле от концентрации ТГФ на длине волны 667 нм: через 5 дней (1), через сутки после приготовления растворов (2).

Кинетические кривые реакции (АсО)МпОРТАР с ТГФ в толуоле имеют сложный характер (рис. 8а). Для начальной стадии наблюдается линейная корреляция  $\ln(C^0/C^t) - \tau$  (рис. 8б), свидетельствующая о первом порядке процесса по концентрации (АсО)МпОРТАР. При больших концентрациях ТГФ (9,3– 11,7 моль/л) на кинетической кривой возникает вторая восходящая ветвь (рис. 8а). Эффективные константы скорости первого порядка, определённые для начальной стадии реакции ( $k_{\text{эф}}$ ), приведены в таблице 5. При концентрациях ТГФ больше 3,5 моль/л зависимость логарифма  $k_{\text{эф}}$  от логарифма концентрации ТГФ является линейной, тангенс угла наклона прямой близок к 1, что свидетельствует о первом порядке реакции по ТГФ. Первая стадия реакции (АсО)МпОРТАР с ТГФ при концентрациях последнего 3,5 – 11,7 моль/л описывается кинетическим уравнением (9). Истинная константа скорости  $k_1$  при 298К, вычисленная по отрезку, отсекаемому на оси ординат зависимости  $\lg k_{\text{эф}}$  -  $\lg C_{\text{ТГФ}}^0$ , равна  $(3,0 \pm 0,3) 10^{-4} \text{ с}^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ л}$ .

$$-dC_{(\text{AcO})\text{MnOPRTAR}} / dt = k_1 C_{(\text{AcO})\text{MnOPRTAR}}^0 C_{\text{ТГФ}}^0 \quad (9)$$

Таблица 5. Эффективные константы скорости реакции (AcO)MnOPТАР с ТГФ в толуоле при 298 К (реакция 10)

$C_{ТГФ}$ , моль/л	1,17	3,51	5,85	8,2	9,37	10,54	11,7
$k_{\Phi}, \cdot 10^4, c^{-1}$	$6,6 \pm 0,4$	$7,8 \pm 0,9$	$11,5 \pm 1$	$17 \pm 5$	$15 \pm 2$	$20 \pm 3$	$19 \pm 1$

При добавках ТГФ до 0,8 моль/л реакция (AcO)MnOPТАР с ТГФ идёт очень медленно до состояния равновесия (рис. 7 б). Спектр комплекса изменяется при увеличении  $C_{ТГФ}^0$  немонотонно: интенсивность максимума поглощения понижается при изменении  $C_{ТГФ}^0$  от 0 до  $4 \cdot 10^{-2}$  моль/л, но при достижении  $C_{ТГФ}^0 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л резко возрастает, затем вновь закономерно уменьшается при дальнейшем увеличении  $C_{ТГФ}^0$ . Экспериментально определено, что в первом интервале концентраций ТГФ (0 -  $4 \cdot 10^{-2}$  моль/л) равновесие устанавливается в течение 5 суток,  $K_1 = (44,4 \pm 5,7)$  л моль<sup>-1</sup>. Во втором интервале концентраций ТГФ (0,05 - 8 моль/л) состояние равновесия достигается значительно быстрее - за 1 сутки,  $K_2 = (2,1 \pm 0,5)$  л моль<sup>-1</sup>.

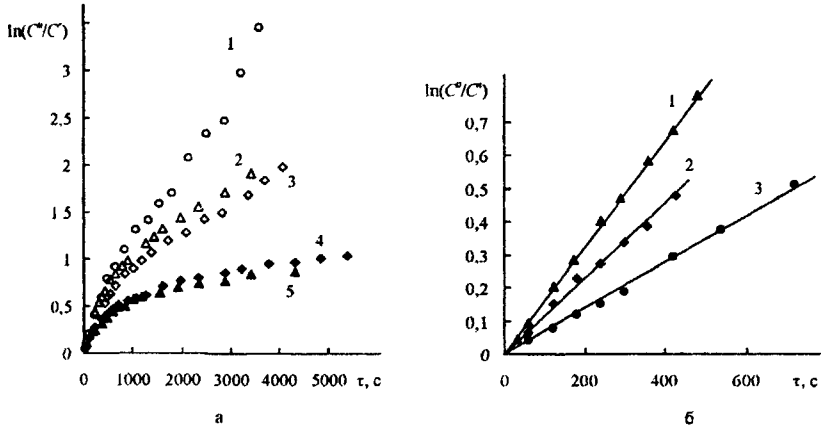
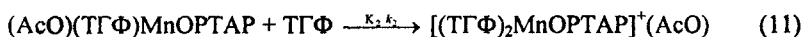
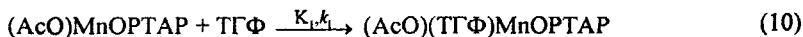


Рис. 8. а) Кинетические кривые взаимодействия (AcO)MnOPТАР с ТГФ при 298К.  $C_{ТГФ}^0$ , моль/л: 1 - 11,7; 2 - 10,54; 3 - 9,37; 4 - 5,85; 5 - 3,51; б) зависимость  $\ln(C^0/C^t)$  для начальной стадии взаимодействия (AcO)MnOPТАР с ТГФ г, д 298К.  $C_{ТГФ}^0$ , моль/л: 1 - 11,7; 2 - 5,85; 3 - 1,17.

Рассмотренные данные позволяют заключить, что при добавлении ТГФ к раствору (AcO)MnOPТАР в толуоле сначала происходит быстрое присоединение молекулы ТГФ в шестое координационное положение марганца (уравнение 10), что уменьшает выход центрального атома из плоскости координирующих атомов азота  $N_4$  и обуславливает гипсхромный сдвиг максимума поглощения в электронном спектре. При увеличении концентрации ТГФ его вторая молекула вытесняет ацетат-ион из внутренней ко-

ординационной сферы, и образуется катионный комплекс, в котором атом металла находится в плоскости  $N_4$  (уравнение 11).



Так как  $K_1 > K_2$ , в кинетическом исследовании при больших концентрациях ТГФ удастся выделить две стадии координации ТГФ марганец(III)октафенилтетразапорфином, определить скорость реакции для первой стадии и оценить ее для второй стадии. Эффективная константа скорости  $k_{\text{эф}}$  составляет  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  и  $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  при концентрациях ТГФ 10,5 и 11,7 моль/л соответственно.

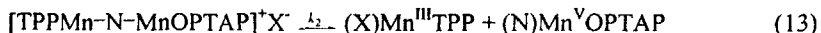
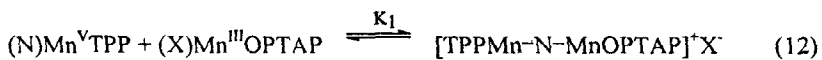
**III.4.1.4. Влияние функционального замещения.** Исследовано влияние октабром-замещения в фенильных кольцах марганец(III)октафенилтетразапорфина на кинетические закономерности реакции (7) (таблица 6).

Таблица 6. Кинетические параметры реакции (N)MnTPP с (Cl)MnOBVPTAR в хлороформе

$k$ , моль <sup>-1</sup> ·с·л <sup>-1</sup>			$E_a$ , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль·К
288 К	298 К	308 К		
151±14	233±24	438±37	40±9	74±30

Значения констант скорости реакции для бромзамещённого марганец(III)октафенилтетразапорфина в 5-6 раз выше по сравнению с незамещённым комплексом при практически одинаковых активационных характеристиках. Такое увеличение скорости процесса, вероятно, определяется -I-эффектом восьми атомов брома в фенильных кольцах макроциклического лиганда. Проявление данного эффекта приводит к понижению электронодонорности *мезо*-атомов азота в (Cl)MnOBVPTAR по сравнению с (Cl)MnOPRTAR, усилению связи Mn-Cl и увеличению электрофильных свойств центрального атома марганца(III) в бромпроизводном октафенилтетразапорфина по сравнению с незамещённым октафенилтетразапорфином.

Анализ кинетических закономерностей, обсужденных в разделах III.4.1.1 - III.4.1.4, показывает, что наиболее вероятный механизм реакции (7) включают в себя стадию образования  $\mu$ -нитридо-мостикового интермедиата в результате нуклеофильной атаки нитридным комплексом атома марганца(III) в составе (X)Mn<sup>III</sup>OPRTAR без предварительного образования катионного комплекса  $[Mn^{III}OPRTAR]^+$  (уравнения 12, 13), что отличает реакцию с участием октафенилтетразапорфина от аналогичных взаимодействий комплексов классических порфиринов. Зависимость скорости суммарного процесса от природы ацидо-лиганда X обусловлена тем, что в значении константы скорости  $k$  (уравнение 8) входит константа равновесия  $K_1$ .



Тетразапорфириновые комплексы  $(X)Mn^{III} OPTAP$  оказались гораздо более эффективными акцепторами нитридного атома азота, чем комплексы собственно порфиринов, например, октаэтилпорфина  $(X)Mn^{III} OEP$ . Ускорение реакции при участии  $(X)Mn^{III} OPTAP$  объясняется тем, что мезо-азазамещение в порфириновом макроцикле, приводя к усилению его  $\pi$ -акцепторных свойств, увеличивает электрофильность металла-комплексообразователя. Более сильные  $\pi$ -акцепторные свойства порфирина макроцикла по сравнению с порфириновым приводят к ослаблению нуклеофильных свойств атома азота в образующемся комплексе нитридомарганца(V), поэтому перенос атома азота в системе  $(N)Mn^V TPP/(X)Mn^{III} OPTAP$  оказывается необратимым, в отличие от случая комплексов собственно порфиринов.

**III.4.2. Реакция нитридомарганец(V)октафенилтетразапорфина с хром(Ш)тетрафенилпорфином.** Реакция (6) необратима, однако  $(N)Mn^V OPTAP$  способен вступать в реакцию обмена аксиальными лигандами с порфириновым комплексом хрома(III)  $(AcO)Cr^{III} TPP$  (реакция 14, таблица 7).

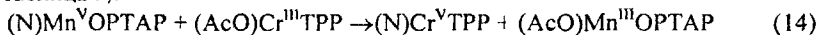


Таблица 7. Кинетические параметры взаимодействия  $(N)Mn^V OPTAP$  с  $(AcO)Cr^{III} TPP$  в хлороформе

$k$ , моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>			$E_a$ , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль·К
288 К	298 К	308 К		
70±5	143±11	289±19	52±1	35±2

Мезо-азазамещение в порфириновом макроцикле, приводя к усилению его  $\pi$ -акцепторных свойств, увеличивает положительный заряд на атоме металла-комплексообразователя, что препятствует протеканию реакции  $(N)Mn^V OPTAP$  с  $(X)Mn^{III} TPP$ . Положительный заряд на атоме хрома в комплексе  $(AcO)Cr^{III} TPP$  больше, чем у марганца в  $(N)Mn^V OPTAP$ , что облегчает нуклеофильную атаку металлокомплекса хрома атомом азота.

**III.5. Каталазная активность марганец(III)октафенилтетразапорфина в водно-органических растворителях.** Исследована каталазная активность ацетатмарганец(III)октафенилтетразапорфина. Скорость разложения пероксида водорода в системе  $(AcO)MnOPTAP-H_2O_2$ -ДМФА- $KOH-H_2O$  лишь немного выше, чем в присутствии сольваток комплексов марганца. По всей видимости, низкая каталитическая активность марганецоктафенилтетразапорфина связана с быстрой окислительной деструкцией макроциклического комплекса под действием пероксида водорода.



## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние *мезо*-азазамещения в порфириновых комплексах марганца на кинетику, термодинамику и механизмы реакций их образования, аксиальной координации и диссоциации.
2. Замещением экстралиганда в комплексе (AcO)MnOPTPAR другим лигандом ацидо-типа впервые получены роданидный, азидный и гидросульфатный комплексы марганец(III)октафенилтетразапорфина.
3. Изучена кинетика и обсуждён механизм комплексообразования  $H_2OPTPAR$  и его бромпроизводного с солями марганца(II) в пиридине и ДМФА. Обнаружено, что в пиридине образуются комплекс марганца(II) и соответствующий катион-радикал, в ДМФА – комплекс марганца(III). Показано, что введение восьми атомов брома в макроцикл октафенилтетразапорфина увеличивает скорость комплексообразования за счет  $-J$  эффекта атомов брома.
4. Установлено, что комплексообразующая способность ацетата марганца в реакции с октафенилтетразапорфинами существенно превосходит таковую для хлорида вследствие лучшей сольватации ацетат-ионов апротонными растворителями по сравнению с хлорид-ионами. Это способствует более быстрому прохождению лимитирующей стадии реакции с  $Mn(OAc)_2$ .
5. Обнаружено необычное для металлопорфиринов явление независимости скорости диссоциации комплексов марганца(III) и марганца(V) от концентрации серной кислоты. Предложен новый стехиометрический механизм реакции диссоциации комплексов октафенилтетразапорфиринов, согласно которому лимитирующей стадией является диссоциация ацидо-комплекса на неорганический анион  $X^n$  и катион марганецоктафенилтетразапорфина, вслед за которой проходят быстрые процессы диссоциации комплекса по связям Mn – N и деструкции макроцикла.
6. Исследовано влияние *мезо*-азазамещения на кинетику и механизм реакции обмена аксиальными лигандами между комплексами марганца(III) и марганца(V). Показано, что взаимодействие (N)Mn<sup>V</sup>TRP с марганец(III)октафенилтетразапорфинами протекает необратимо вследствие сильных  $\pi$ -акцепторных свойств тетразазамещённого макроцикла. Результаты исследования кинетики процесса в зависимости от природы аксиального лиганда в составе комплекса марганца(III), растворителя и функционального замещения в макроцикле свидетельствуют о том, что реакция обмена аксиальными лигандами в данном случае наиболее вероятно протекает по бимолекулярному механизму, который включает в себя стадию образования  $\mu$ -нитридомостикового интермедиата.
7. Получены кинетические и термодинамические параметры взаимодействия (ацетат)марганец(III)октафенилтетразапорфина с ТГФ в то-

- луоле. Обнаружено образование двух комплексов с к.ч. 6: [(ТГФ)(АсО)Mn<sup>III</sup>ОРТАР] и [(ТГФ)<sub>2</sub>Mn<sup>III</sup>ОРТАР]<sup>+</sup>(АсО)<sup>-</sup>.
8. Показано, что (АсО)MnОРТАР проявляет низкую каталитическую активность в реакции разложения пероксида водорода, подвергаясь быстрой окислительной деструкции.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Репина Н. В. Спектрофотометрическое исследование взаимодействия комплексов марганца(III) и марганца(V) с тетрафенилпорфином и октафенилтетразапорфином в хлороформе // Тез. фестиваля «Молодая наука в классическом университете», Иваново, 2002. С. 21.
2. Репина Н. В. Кинетическое исследование реакции обмена ацидолигандами между порфириновыми комплексами марганца // Тез. фестиваля «Молодая наука в классическом университете», Иваново, 2003. С. 44-45.
3. Репина Н. В., Ключева М. Е., Стужин П. А., Клюев М. В. Влияние растворителя на кинетику переноса атома азота от нитридного комплекса марганца(V) с тетрафенилпорфином к ацетатному комплексу марганца (III) с октафенилтетразапорфином // Тез. XXI Междунар. Чугаевской конф. по координационной химии. Киев, 2003. С. 348.
4. Репина Н. В., Ключева М. Е., Клюев М. В. Образование и устойчивость комплексов марганца с октафенилтетразапорфинами // В сб.: «Научно-исследовательская деятельность в классическом университете». Иваново, ИвГУ, 2003. С. 43-45
5. Репина Н. В. Кинетика переноса атома азота от нитридного комплекса марганца (V) с тетрафенилпорфином к роданидному комплексу марганца (III) с октафенилтетразапорфином. // Вестник молодых ученых ИвГУ 2003. Вып. 3 С. 8-10.
6. Репина Н. В., Ключева М. Е., Стужин П. А. Кинетика переноса атома азота от марганец(V)порфирина к марганец(III)тетразапорфину // Тез. V школы – конф. молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. С-Пб, 2002 С. 73-74.
7. Ключева М. Е., Репина Н. В., Березин Б. Д. Координационные свойства комплексов октафенилтетразапорфиринов с марганцем // Тез. IX Междунар. конф. по химии порфиринов и их аналогов. Иваново, 2003. С. 33-35
8. Стужин П. А., Репина Н. В., Ключева М. Е., Федотова Е. В. Закономерности переноса атома азота между комплексами марганца(V) и марганца(III) с порфиринами и тетразапорфинами // Журнал физической химии, 2004, Т. 78 № 6. С. 1002-1008.
9. Репина Н. В., Ключева М. Е., Стужин П. А., Клюев М. В. Свойства комплексов марганца с октафенилтетразапорфинами // Тез. Всероссийской конф. «Молодые женщины в науке. Иваново, 2004. С. 261-262
10. Репина Н. В., Ключева М. Е., Березин Б. Д. Спектрофотометрическое изучение взаимодействия (ацетат)марганец(III)октафенилтетразапорфина с тетраидофураном // Тез. IX Междунар. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Иваново, 2004. С. 333

11. Репина Н.В., Ключева М. Е., Березин Б.Д. Сравнительное исследование кинетики образования и диссоциации комплексов марганца с октафенилтетраза-порфином и его октабром-производным // Тезисы XXV научн. сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов. Иваново, 2004. С.65-66.
12. Klyueva M.E., Stuzhin P.A., Repina N.V., Klyuev M.V. Peculiarities of Inter-Metal Nitrogen Atom Transfer from Nitridomanganese(V) to Manganese(III) and Chromium(III) Tetrphenylporphyrin and Octaphenyltetraazaporphyrins // J. Porphyrins Phthalocyanines, 2004. V. 8. N. 6. P. 727.

**Репина Наталия Владимировна**

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЗАПОРФИРИНОВ НА ПРИМЕРЕ  
КОМПЛЕКСОВ МАРГАНЦА**

**Автореферат**

**Диссертации на соискание учёной степени  
Кандидата химических наук**

Подписано в печать 22.09.04.

Формат 60×84 1/16. Бумага писчая. Печать плоская.

Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 0,98. Тираж 100 экз.

Издательство «Ивановский государственный университет»  
153025, Иваново, ул. Ермака, 39

**№ 1 8 6 0 9**

РНБ Русский фонд

2005-4

12705