

На правах рукописи

**Баланцева Елена Васильевна**



**СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ РЯДА d-МЕТАЛЛОВ  
С ТЕТРА(3,5-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНИЛ)ПОРФИНОМ  
В РАСТВОРАХ И ТВЕРДОЙ ФАЗЕ**

02.00.04 – физическая химия

02.00.01 – неорганическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Иваново – 2005

Работа выполнена в Институте химии растворов РАН.

Научные руководители:

доктор химических наук,  
профессор

Березин Михаил Борисович

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник

Антина Елена Владимировна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
профессор

Усольцева Надежда Васильевна

доктор химических наук,  
профессор

Улитин Михаил Валерьевич

Ведущая организация:

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Защита состоится 22 сентября 2005 г. в 10 ч. на заседании диссертационного совета Д. 002.106.01, Институт химии растворов РАН, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии растворов РАН.

Автореферат разослан 22 сентября 2005 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

*Ломова Т. Н.*

Ломова Т. Н.

2006-4  
26710

2246851

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Исследования в области химии порфиринов в последнее время не только не утратили актуальности, но и приобрели более высокую "категорию" ценности, связанную с глобальным расширением прикладного применения порфиринов и, особенно, их металлокомплексов. Все более широкое развитие получает направление химии синтетических порфиринов с "необычными" физико-химическими свойствами, придаваемыми им за счет особенностей молекулярного дизайна. Среди синтетических порфиринов одним из наиболее доступных остается тетрафенилпорфин ( $H_2TPP$ ) и его функциональные замещенные, металлокомплексы которых применяются как основные компоненты перспективных материалов, используемых в катализе, био- и химическом мониторинге, экстракции, качественном и количественном анализе, нелинейной оптике, в различных областях молекулярного дизайна и медицины. Благодаря особенностям молекулярной структуры и физико-химических свойств мезо-тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфиринаты d-металлов уже нашли применение в космической технике в качестве нанотрубных переключателей со сверхмалым энергопотреблением, доказана перспективность их применения в качестве аналитических агентов, в фотодинамической терапии рака и др. областях. В связи с этим задачи изучения физико-химических свойств широкого ряда тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфиринатов d-металлов в различных агрегатных состояниях и развития теоретических основ практического применения этих соединений представляются особенно актуальными.

**Цель работы** заключалась в установлении основных закономерностей влияния структурных факторов на хромофорные, сольватационные (в том числе молекулярную сенсорную селективность) и другие свойства мезо-тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфина ( $H_2P$ ) и его комплексов с ионами d-металлов (3-5 периодов) в растворах и твердой фазе.

**Научная новизна.** Методами спектрофотометрии, калориметрии растворения, спектропотенциометрии, термогравиметрии и компьютерного моделирования впервые изучены кислотно-основные свойства  $H_2P$ , получены данные по энгальпийным характеристикам процессов растворения, сольватации и спектральным свойствам  $H_2P$ ,  $M(II)P$  и  $(X)M(III)P$  ( $M=Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Ag^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ;  $X=Cl$ ,  $Ac$ ) в неполярных, ароматических, электроно- и протонодонорных органических растворителях. Определены состав и устойчивость кристаллосольватов порфирина-лиганда и его металлокомплексов с бензолом и пиридином, а также особенности термоокислительной деструкции в твердой фазе. Усовершенствованы методики синтеза ряда металлокомплексов тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфина. Показано, что вследствие +I-индукционных и стерических эффектов *трет*-бутильных заместителей наблюдается существенное изменение ряда свойств тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфина и его металлокомплексов в сравнении с незамещенными аналогами, в частности, значительное увеличение:

- экзотермичности процесса растворения  $H_2P$  и его металлокомплексов в органических растворителях различной природы, в том числе – циклогексане, что впервые позволило оценить сольватационные вклады  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий порфирина – ароматический растворитель;
- способности к образованию при выделении из растворов устойчивых кристаллосольватов, сформированных на основе молекулярных комплексов аксиального (с пиридином) или  $\pi$ - $\pi$ -типа (с бензолом);



- основности  $\geq N$  атомов реакционного центра молекулы  $H_2P$ .

Влияние электронного строения иона металла на фоне эффектов замещения проявляется в изменении степени координационной ненасыщенности иона металла в составе  $MP$ , понижении устойчивости  $MP$  к термоокислительной деструкции с увеличением ионного радиуса и заряда иона-комплексообразователя. При этом, впервые обнаружено наличие начальной стадии внутримолекулярного окисления в процессах деструкции  $(X)M(III)P$  в отличие от  $M(II)P$ , а также процессов ртутирования в растворах  $HgP$  в бензоле и хлороформе.

**Практическая значимость.** Изучены важнейшие физико-химические свойства  $H_2P$  и широкого ряда его металлокомплексов, которые представляют значительный интерес с точки зрения возможностей их практического применения в нанозлектронике, аналитической химии, медицине. Предложен экспресс-метод определения состава кристаллических образцов порфиринов и металлопорфиринов, выделяемых из растворов и их очистки от примесей органических растворителей.

Диссертационная работа выполнена в рамках приоритетных направлений фундаментальных исследований по химическим наукам и наукам о материалах РАН (разделы 3.1 и 3.2) в соответствии с планами НИР Института химии растворов РАН по теме "Физическая химия линейных хелатных и макроциклических соединений: полипирролы, порфирины, краун-эфир" (№ Госрегистрации 01.2.00 1 04060).

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены и обсуждены на XXIII, XXIV, XXV, XXVI научных сессиях Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов (Иваново, 2001, 2002, 2003, 2004); Международной студенческой конференции "Фундаментальные науки – специалисту нового века" (Иваново, 2002); V и VI Школе молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений (Звенигород, 2002; Санкт-Петербург, 2005); Научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Актуальные проблемы современного естествознания» (Иваново, 2003); XIII Российской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2003, 2004); IX Международной конференции по химии порфиринов и их аналогов (Суздаль, 2003); Юбилейной научной конференции «Герасимовские чтения» (Москва, 2003); VIII Всероссийской научно-технической конференции "Методы и средства измерений физических величин" (Нижегород, 2003); IX Международной научной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (Плес, 2004); Симпозиуме по термохимии и калориметрии (Н. Новгород, 2004); Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов 2004" (Москва, 2004); XII Симпозиуме по межмолекулярным взаимодействиям (Пущино, 2004); Международной конференции "Кинетика и механизм кристаллизации" (Иваново, 2004); XV Международной конференции по химической термодинамике в России (Москва, 2005); XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Кишинев, 2005); VIII научной школе-конференции по органической химии (Казань, 2005).

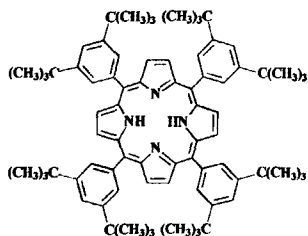
**Публикации.** Основные результаты диссертации опубликованы в 26 работах (2 статьи в рецензируемых журналах, 1 депонированная рукопись, тезисы 23 докладов).

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (277 наименований) и приложения. Материал диссертации изложен на 158 страницах машинописного текста и включает 27 таблиц и 43 рисунка.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение.** Обосновывается актуальность исследования, формулируются цель, основные задачи работы, отмечается ее научная новизна и практическая значимость.

**Литературный обзор** включает две главы. В главе I проанализированы имеющиеся данные о современных аспектах практического применения производных тетрафенилпорфина. Рассмотрены особенности молекулярного строения и хромофорные свойства лигандов и комплексов  $H_2TPP$  и его производных, их координационные свойства, термодинамика процессов растворения и сольватации в органических растворителях. Глава II посвящена анализу литературных данных о строении, классификации, физико-химических свойствах кристалло-сольватов порфиринов и металлопорфиринов.



Тетра(3,5-ди-*tert*-бутил-фенил)порфин ( $H_2P$ )

Экспериментальная часть (глава III) содержит описание методик синтеза, очистки и идентификации  $H_2P^1$ , его комплексов с ионами  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Ag^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  и органических растворителей. Излагаются особенности применения спектрального, калориметрического, спектропотенциометрического и термогравиметрического методов к

изучению свойств исследуемых соединений в растворах и твердой фазе.

**Обсуждение результатов** работы представлено в главе IV.

**IV.1. «Особенности электронных спектров поглощения мезо-тетра(3,5-ди-*tert*-бутилфенил)порфина и его металлокомплексов в растворах»** Рассмотрены особенности спектральных свойств  $H_2P$  и  $MP$  в циклогексане, бензоле, хлороформе и пиридине. Изученные  $MP$  по типу электронного спектра поглощения (ЭСП) делятся на три группы: спектр "гипсо-типа" ( $M=Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Ag^{2+}$ ); "нормального-типа" ( $M=Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ) и "гипер-типа" ( $M=Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). Показано, что наиболее сильно сольватационные эффекты проявляются у комплексов, образованных ионами металлов с конфигурацией  $d^{10}$ , что обусловлено их минимальным "возмущающим" ауксохромным воздействием на  $\pi$ -систему хромофора в сравнении с металлами, имеющими незаполненный  $3d$ -подуровень. Так, при переносе комплексов второй группы Периодической системы из электроно- и протондонорных растворителей в циклогексан в ЭСП наблюдается сильное гипсохромное смещение первой (длинноволновой) полосы ( $\lambda_{max}^1$ ) и переход спектра из "нормального" в "гипсо-тип" (табл.1). На основании данных по смещению  $\lambda_{max}^1$  проведена оценка сольватохромного эффекта. Показано, что общие закономерности изменения ЭСП сохраняются при переносе в хлороформ и бензол в отличие от пиридина. Проведен анализ спектрального критерия прочности ( $\Delta\lambda^1 = \lambda_{MP}^1 - \lambda_{H_2P}^1$ ), в соответствии с которым выведен ряд устойчивости исследованных комплексов  $M(II)P$ :  $HgP < CdP < ZnP < AgP < CuP < NiP \approx CoP < PdP$ . На основании сопоставления собственных и литературных данных сделан вывод о том, что введение в 3,5-положения фенильных фрагментов *tert*-бутильных заместителей приводит к небольшому гипсохромному смещению характеристических полос в ЭСП лиганда и  $MP$  по сравнению с незамещенными аналогами, но не изменяет общего характера

<sup>1</sup> Порфирин-лиганд любезно предоставлен проф. А.С. Семейкиным (ИГХТУ).

Таблица 1. Положение ( $\lambda$ , нм) и интенсивность ( $lg \epsilon$ ) полос в электронных спектрах поглощения тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфина и его комплексов с ионами d-металлов в органических растворителях

Соединение Растворитель	$\lambda, lg\epsilon$																	
	H <sub>2</sub> P	CoP	NiP	CuP	ZnP	PdP	AgP	CdP	HgP									
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	651	3.12																
	595	3.14	567	нл	618	3,37	570	нл	620	нл	601	3,45	583	нл	616	3,69	599	нл
	548	3.35	527	5,19	529	4,10	539	5,59	546	4,19	523	4,32	543	4,19	548	5,14	551	3,68
	514	3.55																
	415	4.51	412	6,13	418	4,54	416	6,25	421	4,67	418	4,52	427	4,52	419	6,31	428	4,60
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	633	3.97																
	586	4.06	576	нл	608	3,62	560	нл	581	3,90	597	3,87	557	нл	602	3,97	618	4,06
	545	4.14	523	4,17	522	4,39	533	4,42	545	4,41	520	4,50	536	4,30	562	4,06	573	4,09
	511	4.35																
	417	5.35	412	5,18	415	5,33	415	5,44	420	5,28	416	5,38	423	4,98	433	4,76	431	5,08
CHCl <sub>3</sub>	639	4.01																
	586	3.97	572	нл	610	3,59	558	нл	581	4,01	597	3,97	562	нл	603	4,04		
	547	4.16	523	4,62	524	4,38	535	4,30	545	4,43	520	4,69	538	4,51	562	4,11		
	513	4.37																
	416	5.46	411	5,72	416	5,40	415	5,28	419	5,43	412	5,27	422	5,07	432	5,19		
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	639	3,86																
	586	3,77	597	нл	608	3,70	570	нл	597	4,27	597	3,77	561	нл	605	4,10	622	4,04
	547	3,99	529	3,85	524	4,35	538	4,26	559	4,39	519	4,43	538	4,37	562	4,19	578	4,13
	513	4,23																
	417	5,31	411	5,06	417	5,36	419	5,31	427	5,34	416	5,20	425	5,22	431	5,37	437	4,97



$\lg K_{b2}$ ), что может быть обусловлено различиями структурных перестроек, происходящих при образовании моно- и дикаationной форм порфиринов.

**Таблица 2.** Термодинамические характеристики процессов (3, 4) для порфина,  $H_2TPP$  и  $H_2P$

Соединение	$\lg K_{b1}$	$\lg K_{b2}$	$\Delta \lg K_b$	$\Delta H_{1(g)}$	$\Delta H_{2(g)}$	$\Delta \Delta H_{(g)}$
				$\pm 1$ ккал/моль		
Порфин	$9.15 \pm 0.15^*$	$6.20 \pm 0.15^*$	2.95	-209	-127	-82
$H_2TPP$	$10.40 \pm 0.02^*$	$10.35 \pm 0.02^*$	0.05	-214	-142	-72
$H_2P$	$13.22 \pm 0.02$	$12.79 \pm 0.01$	0,43	-217	-143	-74

Примечание. \* - Литературные данные.  $\Delta \lg K_b = \lg K_{b1} - \lg K_{b2}$ ,  $\Delta \Delta H_{(g)} = \Delta H_{1(g)} - \Delta H_{2(g)}$

В растворе и газовой фазе энергетически более выгодным является образование монопротонированной формы  $H_3P^+$ , на что указывают положительные величины  $\Delta \lg K_b$  и отрицательные  $\Delta \Delta H_{(g)}$ .

**IV.3. Специфические молекулярные комплексы лиганда и тетра(3,5-ди-*т*-*т*-бутилфенил)порфиринатов с бензолом и пиридином.** На основании результатов термодинамического анализа образцов  $H_2P$  и  $MP$ , выделенных из насыщенных растворов в бензоле и пиридине, обсуждаются особенности влияния структурных факторов на способность порфиринов к образованию устойчивых кристаллосольватов.

**IV.3.1. Специфические молекулярные комплексы лиганда и тетра(3,5-ди-*т*-*т*-бутилфенил)порфиринатов с бензолом.** Установлено, что лиганд и большинство изученных металлкомплексов ( $ZnP$ ,  $CdP$ ,  $CoP$ ,  $NiP$ ,  $PdP$ ) образуют с бензолом молекулярные комплексы состава 1:1 (табл. 3), исключение составляют  $CuP$  и  $AgP$ , образующие с бензолом кристаллосольваты состава 1:2. Показано, что для  $MP$ , образованных ионами металлов одной подгруппы, устойчивость сольватов уменьшается симбатно росту ионного радиуса комплексообразователя:  $ZnP > CdP > HgP$ ;  $CuP > AgP$ ;  $NiP > PdP$ . Видимо, эффективность  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий (типа "плоскость-плоскость") уменьшается за счет стерических факторов, вызванных смещением иона металла из координационной полости порфиринового макроцикла при увеличении радиуса иона комплексообразователя. С привлечением литературных данных показано, что алкильное замещение приводит к изменению  $\pi$ -комплексообразующих свойств лиганда и металлопорфиринов по отношению к бензолу. Так, если в комплексах  $MTPP \cdot nC_6H_6$  металлопорфирины являются  $\pi$ -акцепторами, то в комплексах  $MP \cdot nC_6H_6$  порфиринаты выступают в качестве  $\pi$ -донора по отношению к  $\pi$ -системе бензола, что, вызвано увеличением электронной плотности в порфириновом макроцикле за счет +1 - индукционных эффектов восьми *т*-бутильных заместителей.

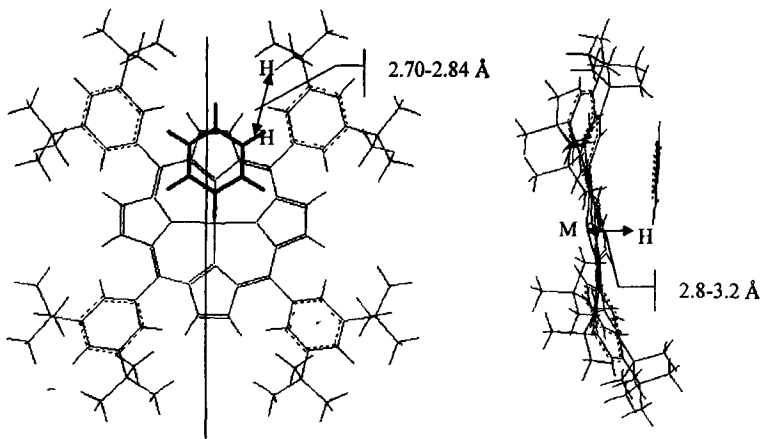
По результатам математического моделирования (в том числе в рамках алгоритма MOPS, модели MERA, метода MM3, расчетов *ab initio* UHF 6-31G) комплексов  $MP \cdot nC_6H_6$  ( $M = Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) показано, что они имеют сходное строение. параллельное расположение плоскости бензольного кольца над плоскостью  $MP$ , центр бензольного кольца смещен относительно центра порфирина и расположен над атомом азота, один атом водорода бензола ориентирован над атомом металла порфирина на расстоянии от 2.8 до 3.2 Å (рис. 2). Связывание бензола и  $MP$  в комплексах преимущественно осуществляется за счет перекрывания верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО)  $MP$  и нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО) бензола.



**Таблица 3. Физико-химические характеристики кристаллосольватов  $H_2P$ ,  $H_2TPP$  и их металлокомплексов с бензолом ( $T_n$  – температура начала разрушения кристаллосольвата,  $^{\circ}C$ ;  $\Delta_{var}H$  – энтальпия испарения бензола из кристаллосольвата,  $\pm 0.8-1.5$  кДж/моль)**

Система	Со- став	$T_n$	$\Delta_{var}H$	Система	Состав	$T_n$	$\Delta_{var}H$
$H_2P-C_6H_6$	1:1	53	28.5	$H_2TPP^+-C_6H_6$	π-π комплекс не образуется		
$CuP-C_6H_6$	1:2	48	27.4	$CuTPP^+-C_6H_6$			
	1:1	64	46.6				
$AgP-C_6H_6$	1:2	60	44.0	$AgP-C_6H_6$	-		
	1:1	85	19.1				
$CoP-C_6H_6$	1:1	148	151.3	$CoTPP^+-C_6H_6$	π-π комплекс не образуется		
$NiP-C_6H_6$	1:1	120	29.6	$NiTPP^+-C_6H_6$			
$ZnP-C_6H_6$	1:1	66	42.8	$ZnTPP^+-C_6H_6$	1:1	60	155.5
$CdP-C_6H_6$	1:1	152	14.7	$CdTPP^+-C_6H_6$	π-π комплекс не образуется		
$PdP-C_6H_6$	1:1	99	3.7	$PdTPP^+-C_6H_6$			
$HgP-C_6H_6$	π-π комплекс не образуется			$HgTPP^+-C_6H_6$	-		
$(Ac)MnP-C_6H_6$				$(Ac)MnTPP^+-C_6H_6$			
	1:1	130	65.5				

Примечание. \*- Литературные данные.

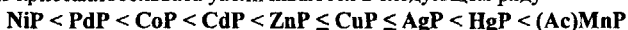


**Рис. 2. Структура комплексов  $MP$  с бензолом (по результатам моделирования в рамках алгоритма MOPS).**

Деструкция комплексов  $MP-C_6H_6$  ( $M=Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}$ ) может сопровождаться электронным переходом с ВЗМО на НСМО, поэтому комплексы, характеризующиеся большим значением разности энергий НСМО и ВЗМО, являются термодинамически более стабильными и имеют большие значения энтальпии испарения бензола из кристаллосольвата.

**IV.3.2. Специфические молекулярные комплексы лиганда и тетра(3,5-ди-трет-бутилфенил)порфиринов с пиридином** Результатами термогравиметрического экс-

перимента показано, что  $H_2P$  не образует кристаллосольвата с пиридином, а для изученных  $MP$  (за исключением  $(Ac)MnP$ ) характерно образование сольватов с пиридином состава 1:1 (табл. 4). Высокую комплексообразующую способность по отношению к пиридину проявляет  $(Ac)MnP$ . В кристаллосольвате  $(Ac)MnP \cdot 2C_5H_5N$  молекулы пиридина энергетически неравноценны, что, вероятно, обусловлено наличием ацидолиганда, осложняющего аксиальную координацию одного из молекулярных лигандов. Аналогичные свойства характерны и для  $(Ac)MnTPP$ . Энтальпии испарения ( $\Delta_{var}H$ ) пиридина из кристаллосольвата увеличиваются в следующем ряду:



Среди изученных  $M(II)P$  наиболее эффективное связывание аксиального лиганда в составе кристаллосольвата наблюдается для  $HgP$ , что обусловлено ослаблением координационных взаимодействий иона металла с порфирином за счет его смещения из координационной полости вследствие большого ионного радиуса ( $r$ ). Напротив,  $NiP$  образует наименее устойчивый кристаллосольват с пиридином ( $Ni^{2+}$  имеет минимальный  $r$ , в ряду изученных  $M^{2+}$ ). В остальных случаях четкой корреляции между величинами  $\Delta_{var}H$  ( $T_n$ ) и  $r$ , не наблюдается.

Таблица 4. Физико-химические характеристики кристаллосольватов  $H_2P$ ,  $H_2TPP$ ,  $MP$  и  $MTPP$  с пиридином

Соединение	$MP \cdot nPy$	$T_n$	$\Delta_{var}H$	Соединение	$MTPP \cdot nPy$	$T_n$	$\Delta_{var}H$
<b>(Ac)MnP</b>	1:2	122	63.5	<b>(Ac)MnTPP*</b>	1:2	135	73.2
	1:1	140	39.2		1:1	145	26.6
<b>CoP</b>	1:1	150	37.0	<b>CoTPP*</b>	1:1	90	50.3
<b>NiP</b>	1:1	115	21.2	<b>NiTPP*</b>	не образует		
<b>CuP</b>	1:1	160	50.4	<b>CuTPP*</b>	не образует		
<b>ZnP</b>	1:1	148	50.2	<b>ZnTPP*</b>	1:1	190	86.4
<b>CdP</b>	1:1	177	47.3	<b>CdTPP*</b>	1:1	162	68.2
<b>HgP</b>	1:1	184	59.3	<b>HgTPP</b>	-		
<b>AgP</b>	1:1	142	51.9	<b>AgTPP</b>	-		
<b>PdP</b>	1:1	130	33.4	<b>PdTPP</b>	-		
<b>H<sub>2</sub>P</b>	не образует			<b>H<sub>2</sub>TPP*</b>	1:1	-	13

Примечание.  $T_n$  – температура начала разрушения, °C;  $\Delta_{var}H$  – энтальпия испарения пиридина из кристаллосольвата, ( $\pm 0.8-1.5$ ) кДж/моль; \* – литературные данные

Наличие *трет*-бутильных заместителей в случае порфиринов  $Mn(III)$ ,  $Co(II)$ ,  $Cd(II)$  и  $Zn(II)$  не влияет на состав образуемых сольватов с пиридином, но изменяет их устойчивость. В отличие от  $NiTPP$  и  $CuTPP$ , их алкилированные аналоги  $NiP$  и  $CuP$  – образуют с пиридином кристаллосольваты состава 1:1. Это позволяет заключить, что введение *трет*-бутильных заместителей придает данным порфиринам свойства координационно ненасыщенных комплексов. По-видимому, проявление координационной ненасыщенности у ионов  $Ni^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  связано с увеличением остаточного положительного заряда на атомах металлов за счет ослабления их взаимодействий с макроциклом, а главными причинами, вызывающими изменения координационных свойств могут быть эффекты алкильного замещения: +I-индукционный эффект, ослабляющий обратное  $\pi$ -дативное взаимодействие ионов с макроциклом и стерический, способст-

вующий искажению плоскостной структуры и выходу металла из реакционной полосы.

Результаты математического моделирования аксиальных комплексов МР и МТРР ( $M=Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{3+}$ ), проведенного в рамках ограниченного метода Хартри-Фока [RHF/6-31G] не противоречат эксперименту. Так энергия взаимодействия М-Ру в аксиальных комплексах МР и МТРР повышается в следующем ряду атомов - комплексообразователей:  $Ni < Zn < Mn$ . Кроме того, показано, что в комплексах (Ac)MnТРР-2Ру и (Ac)MnР-2Ру наиболее энергетически выгодным является расположение молекул пиридина в плоскостях, перпендикулярных макроциклу порфирина, но повернутых на  $90^{\circ}$  относительно друг друга.

**IV.4. Термохимия процессов растворения и сольватации тетра(3,5-ди-трет-бутилфенил)порфина и его металлокомплексов в органических растворителях различной природы** Повышенная растворимость  $H_2P$  и МР в органических растворителях впервые позволила получить данные по энтальпиям растворения ( $\Delta_{sol}H^{\circ}$ ) порфирина и широкого ряда металлопорфиринов в циклогексане – неполярном неароматическом растворителе, сольватирующем исследуемые соединения только за счет универсальных взаимодействий, и на основании величин энтальпий переноса ( $\Delta_{tr}H^{\circ}$ ) из циклогексана в бензол оценить сольватационный вклад от взаимодействий  $\pi$ - $\pi$ -типа  $H_2P$  (МР) – ароматический растворитель, который для лиганда составил -37.8 кДж/моль (табл. 5).

Таблица 5. Энтальпийные характеристики растворения ( $\Delta_{sol}H^{\circ}$ ), переноса из циклогексана ( $\Delta_{tr}H^{\circ}$ ) и аксиальной координации ( $\Delta_{ac}H^{\circ}$ )  $H_2P$  и МР при 298.15 К (кДж/моль)

Соединение	$C_6H_{12}$			$C_6H_6$		$CHCl_3$		$C_6H_5N$	
	$\Delta_{sol}H^{\circ}$	$\Delta_{sol}H^{\circ}$	$\Delta_{tr}H^{\circ}$	$\Delta_{sol}H^{\circ}$	$\Delta_{tr}H^{\circ}$	$\Delta_{sol}H^{\circ}$	$\Delta_{tr}H^{\circ}$	$\Delta_{ac}H^{\circ}$	
$H_2P$	19.7±0.5	-18.1±1.2	-37.8	-35.4±1.0	-55.1	-18.1±1.8	-37.8	-	
$ZnP$	26.4±1.2	-6.3±0.5	-32.7	-19.1±1.2	-45.5	-26.4±1.9	-52.8	-15.0	
$CoP$	-6.5±1.4	11.2±0.3	17.7	-2.6±0.5	3.9	-46.0±1.0	-39.5	-1.7	
$CdP$	43.7±0.8	16.6±0.3	-27.1	-2.5±0.1	-46.2	-3.6±1.0	-47.3	-9.5	
$CuP$	28.0±1.1	-25.2±1.7	-53.2	-25.7±1.4	-53.7	-29.3±1.9	-57.3	-19.5	
$NiP$	12.2±1.0	-26.2±0.3	-38.4	-44.3±1.9	-56.5	-19.3±1.5	-31.5	6.3	
$AgP$	50.2±0.9	-4.0±0.5	-54.2	-21.2±0.4	-71.4	-8.9±0.3	-59.1	-21.3	
$PdP$	15.5±1.5	-24.2±1.2	-39.7	-37.1±1.7	-52.6	-21.7±1.6	-37.2	0.6	
$HgP$	10.7±0.6	-9.6±0.5	-20.3	-	-	-56.0±0.5	-66.7	-28.9	
(Ac)MnP	31.0±0.8	50.7±1.8	19.7	30.9±2.0	-0.1	-37.6±1.8	-68.6	-30.8	
(Ac)FeP	11.9±1.0	27.1±1.0	15.2	-20.74±1.5	-32.6	-16.4±0.7	-28.3	9.5	

Отрицательные значения  $\Delta_{tr}H^{\circ}$  большинства МР в бензол свидетельствуют об улучшении условий сольватации соединений в ароматическом растворителе, что наиболее ярко проявляется для  $CuP$  и  $AgP$  и подтверждает вывод о высокой способности данных комплексов к взаимодействиям  $\pi$ - $\pi$ -типа, полученный по результатам термogrавиметрического исследования (табл. 3).

Показано, что по сравнению с незамещенными аналогами экзотермичность процессов растворения  $H_2P$  и М(П)Р в хлороформе, пиридине и бензоле значительно увеличивается, что, в основном, вызвано ростом вклада от универсальной сольватации и разрыхлением молекулярной кристаллической решетки исследованных соединений за

счет эффектов алкильного замещения. Наибольшая эндотермичность процессов переноса из циклогексана в бензол наблюдается для комплексов (Ac)M(III)P, что свидетельствует об ухудшении сольватации неполярными ароматическими растворителями порфиринов, содержащих координированный ацидо-анион.

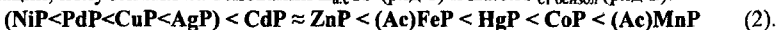
Для большинства соединений экзотермичность процессов переноса в хлороформ выше, чем в бензол, что можно объяснить улучшением условий сольватации за счет увеличения полярности молекул растворителя и диэлектрической проницаемости среды, а также вкладом донорно-акцепторных взаимодействий атомов азота реакционного центра и протона молекулы хлороформа ( $\geq N \cdots HCCl_3$ ). Последний вклад ярко проявляется у  $H_2P$ , что объясняется сравнительно высокой основностью лиганда (табл. 2). Для MP вклад взаимодействий данного типа в общую сольватацию, по сравнению с незамещенными аналогами, может возрастать за счет искажения плоскостной структуры реакционного центра ( $N_4$ ) вследствие стерических эффектов заместителей.

Увеличение отрицательных значений энтальпий аксиальной координации, рассчитанных с учетом значений  $\Delta_r H^0$  из циклогексана ( $\Delta_{ac} H^0 = \Delta_r H^0_{MP} - \Delta_r H^0_{H_2P}$ ) наблюдается в следующем ряду комплексов:



Данный ряд согласуется с рядом увеличения  $\Delta_{var} H$  молекул пиридина из кристалло-сольватов MP. Таким образом, результаты калориметрического и термогравиметрического исследований позволяют выделить две группы комплексов, существенно различающихся по способности к аксиальной координации электронодонорных молекул пиридина.

Показано, что при оценке сольватационных свойств металлопорфиринов использование бензола в качестве стандартного растворителя не всегда обосновано. Так, энтальпии аксиальной координации пиридина, рассчитанные с использованием энтальпий переноса соединений из бензола в пиридин ( $\Delta_{ac} H^0_{ст\ бензол}$ ), могут включать вклады от специфической сольватации MP бензолом. Наглядным подтверждением этому является сопоставление рядов увеличения способности MP к аксиальной координации, полученных на основании  $\Delta_{ac} H^0$  (ряд 1) и  $\Delta_{ac} H^0_{ст\ бензол}$  (ряд 2):



Несовпадение последовательности расположения комплексов наиболее ярко проявляется для соединений, образующих устойчивые  $\pi$ -л-комплексы с бензолом. Так, существенные вклады от  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий AgP и CuP с бензолом (табл. 3) практически полностью компенсируют эффекты от аксиальной координации пиридина в величинах  $\Delta_{ac} H^0_{ст\ бензол}$ , что не позволяет провести корректную оценку координационных свойств этих комплексов.

**IV.5. Термоокислительная деструкция тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил) порфина и его металлокомплексов.** Приведены и сопоставлены с литературными данными результаты термогравиметрического анализа  $H_2P$  и MP. Сравнительный анализ позволил заключить, что термическая устойчивость симметрично замещенных синтетических порфиринов, в целом, значительно выше, чем природных порфириновых лигандов, но введение большого числа объемных *трет*-бутильных заместителей приводит к понижению термической устойчивости исследованных соединений по сравнению с другими синтетическими порфиринами. На основании результатов спектрофотометрического анализа продуктов отдельных стадий процесса термоокислительной деструкции показано, что процессы окислительной деструкции  $H_2P$  имеют аналогию с процессами катаболического распада природных порфиринов в живых организмах и включают начальную стадию окислительного элиминирования одного из углеродных атомов

метиновых мостиков, что приводит к раскрытию макроцикла с образованием линейного олигопиррола. Дальнейшие стадии деструкции, связаны с окислением остальных мостиковых групп, периферийных заместителей и пиррольных фрагментов. Увеличение температуры начала процесса деструкции ( $T_n$ ) наблюдается (табл. 6) в следующем ряду соединений:



Термическая устойчивость всех исследованных МР ниже, чем лиганда  $H_2P$ , что не противоречит установленным ранее закономерностям и обусловлено понижением электронной плотности в  $\pi$ -системе порфиринового макроцикла в составе металлопорфирина в сравнении с исходным лигандом. Наиболее высокую термическую устойчивость проявляют комплексы, образованные металлами, не проявляющими выраженных окислительных свойств в данной степени окисления ( $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ), наименее термически устойчив комплекс  $HgP$ .

Таблица 6. Термоокислительная деструкция тетра(3,5-ди-*мет*-бутилфенил)порфина ( $H_2P$ ) и его комплексов МР ( $M = Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ag^{2+}, Pd^{2+}, Hg^{2+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}$ )

Процесс	$T_n$	$T_m$	$T_x$	$m_T, \%$	$m_3, \%$
$H_2P \rightarrow O_x$	390	438	600	-	-
$NiP \rightarrow Ni_2O_3 + O_x$	385	445	520	7.38	7.5
$ZnP \rightarrow ZnO + O_x$	375	440	538	7.22	7.12
$CdP \rightarrow CdO + O_x$	360	460	500	10.94	10.56
$CuP \rightarrow CuO + O_x$	340	390	473	7.07	6.97
$PdP \rightarrow PdO + O_x$	290	460	515	10.48	10.23
$AgP \rightarrow Ag_2O + O_x$	270	460	560	9.91	9.85
$CoP \rightarrow Co_3O_4 + O_x$	250	483	590-600	7.16	7.1
$HgP \rightarrow Hg + O_x$	202	429	615	-	-
$(Ac)MnP \rightarrow Mn_2O_3 + O_x$	190	440	560	13.43	13.33
$(Cl)FeP \rightarrow Fe_2O_3 + O_x$	230	373	480	13.85	13.92
$(FeP)_2O \rightarrow Fe_2O_3 + O_x$	200	460	515	7.10	7.01

Примечание.  $T_n$  – температура начала деструкции,  $T_m$  – температура максимального экзотермического эффекта,  $T_x$  – температура окончания процесса деструкции ( $^{\circ}C$ ),  $m_T$ ,  $m_3$  – теоретическая и экспериментальная масса оксида;  $O_x$  – оксиды N, H, C

Обнаружено, что температуры начала деструкции комплексов понижаются в подгруппах d-элементов:  $NiP > PdP$ ;  $CuP > AgP$ ;  $ZnP > CdP > HgP$ . Общей особенностью процессов деструкции  $AgP$ ,  $PdP$ ,  $HgP$ ,  $CoP$ ,  $CuP$ ,  $(Ac)MnP$ ,  $(FeP)_2O$  и  $(Cl)FeP$  является наличие начальной стадии, которая не сопровождается убылью массы образца, но проявляется в виде экзотермических пиков на кривой ДТА. В результате исследования ЭСП растворов образцов МР, образующихся на этой стадии, установлено, что данный этап в случае комплекса ртути обусловлен деметаллированием  $HgP$  с образованием свободного лиганда  $H_2P$ ; в случае комплексов  $CoP$ ,  $(Ac)MnP$ ,  $(FeP)_2O$  и  $(Cl)FeP$  наблюдается внутримолекулярное окисление лиганда ионом металла; комплексы  $AgP$ ,  $PdP$ ,  $CuP$  разрушаются до линейных олигопирролов.

## ИТОГИ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

Синтезированы и идентифицированы комплексы тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфина с  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ . Усовершенствованы методики синтеза ряда МР.

Методами спектрофотометрии, калориметрии растворения, спектропотенциометрии, термогравиметрии и математического моделирования впервые изучены кислотно-основные свойства лиганда  $\text{H}_2\text{P}$ , получены данные по энтальпийным характеристикам процессов растворения, сольватации и спектральным свойствам  $\text{H}_2\text{P}$  и МР в органических растворителях различной природы. Изучены состав и устойчивость кристаллосольватов  $\text{H}_2\text{P}$  и МР с бензолом и пиридином, а также устойчивость к термоокислительной деструкции порфирина-лиганда и его металлокомплексов в твердой фазе.

Впервые установлено, что вследствие +I-индукционных и стерических эффектов *трет*-бутильных заместителей наблюдается существенное изменение ряда свойств тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфина и его металлокомплексов в сравнении с незамещенными аналогами, в том числе:

1. увеличение экзотермичности растворения  $\text{H}_2\text{P}$  и МР в органических растворителях различной природы, в том числе в циклогексане, что позволило впервые на основании энтальпий переноса ( $\Delta\text{trH}^0$ ) из циклогексана в бензол оценить сольватационный вклад от  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий  $\text{H}_2\text{P}$  (МР) – ароматический растворитель;

2. увеличение способности к образованию в процессе кристаллизации из растворов устойчивых кристаллосольватов, элементарным структурным фрагментом которых являются молекулярные комплексы  $\pi$ - $\pi$ -типа (с бензолом) или аксиального типа (с пиридином);

3. изменение  $\pi$ -донорно-акцепторных отношений в  $\pi$ - $\pi$ -комплексах МР  $\text{nC}_6\text{H}_6$ , в которых  $\pi$ -системы макрокольца МР и бензола являются, соответственно,  $\pi$ -донором и  $\pi$ -акцептором, в то время как для комплексов МТРР наблюдается обратная закономерность;

4. увеличение основности  $\geq\text{N}$  атомов реакционного центра молекулы  $\text{H}_2\text{P}$ ;

5. понижение поляризации  $\pi$ -системы хромофора, вызывающее гипсохромный сдвиг полос поглощения в спектрах  $\text{H}_2\text{P}$  и МР.

Влияние электронной конфигурации иона металла - комплексообразователя на фоне эффектов алкильного замещения проявляется в следующих особенностях физико-химических свойств МР:

1. устойчивость металлокомплексов в соответствие со спектральным критерием прочности возрастает в ряду:  $\text{HgP} < \text{CdP} < \text{ZnP} < \text{AgP} < \text{CuP} < \text{NiP} \approx \text{CoP} < \text{PdP}$ ;

2. вследствие низкой устойчивости комплекса  $\text{HgP}$  в его растворах в бензоле и хлороформе протекают процессы меркурирования;

3. влияние сольватационных эффектов на характер ЭСП металлопорфиринов при переносе из циклогексана в другие изученные растворители наиболее ярко проявляется для МР, образованных металлами с устойчивой электронной конфигурацией  $\text{nd}^{10}$  ( $\text{ZnP}$ ,  $\text{CdP}$  и  $\text{HgP}$ );

4. увеличение координационной ненасыщенности атома металла в составе металлопорфиринов наблюдается в ряду:  $(\text{Ac})\text{FeP} < \text{NiP} < \text{PdP} < \text{CoP} < \text{CdP} < \text{ZnP} < \text{CuP} < \text{AgP} < \text{HgP} < (\text{Ac})\text{MnP}$ ;

5. металлопорфирины в процессе кристаллизации из растворов бензола и пиридина проявляют высокую способность к образованию устойчивых кристаллосольватов,

сформированных на основе молекулярных комплексов аксиального (с пиридином) или  $\pi$ - $\pi$ -типа (с бензолом) состава 1:1 или 1:2;

6. способность к  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействию ароматических систем МР и бензола повышается в ряду:  $\text{PdP} < \text{CdP} < \text{NiP} < \text{ZnP} < \text{CuP} < \text{AgP} < \text{CoP}$  и для металлопорфиринов, образованных ионами металлов одной подгруппы Периодической системы, уменьшается симбатно росту ионного радиуса комплексообразователя. Комплексы (Ac)MnP и HgP не образуют устойчивых кристаллосольватов с бензолом;

7. по результатам математического моделирования показано, что  $\pi$ - $\pi$ -комплексы МР ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ ) с бензолом имеют сходное строение: параллельное расположение плоскости бензольного кольца над плоскостью порфирина, при этом один из атомов водорода бензола располагается над ионом металла на расстоянии от 2.8 до 3.2 Å, а центр бензольного кольца ориентирован над атомом азота;

8. устойчивость МР к термоокислительной деструкции ниже, чем лиганда порфирина и увеличивается с уменьшением ионного радиуса и заряда иона-комплексообразователя в ряду: (Ac)MnP < (FeP)<sub>2</sub>O = HgP < (Cl)FeP < CoP < AgP < PdP < CuP < CdP < ZnP < NiP. Деструкция (X)M(III)P, в отличие от M(II)P, начинается с процесса внутримолекулярного окисления-восстановления.

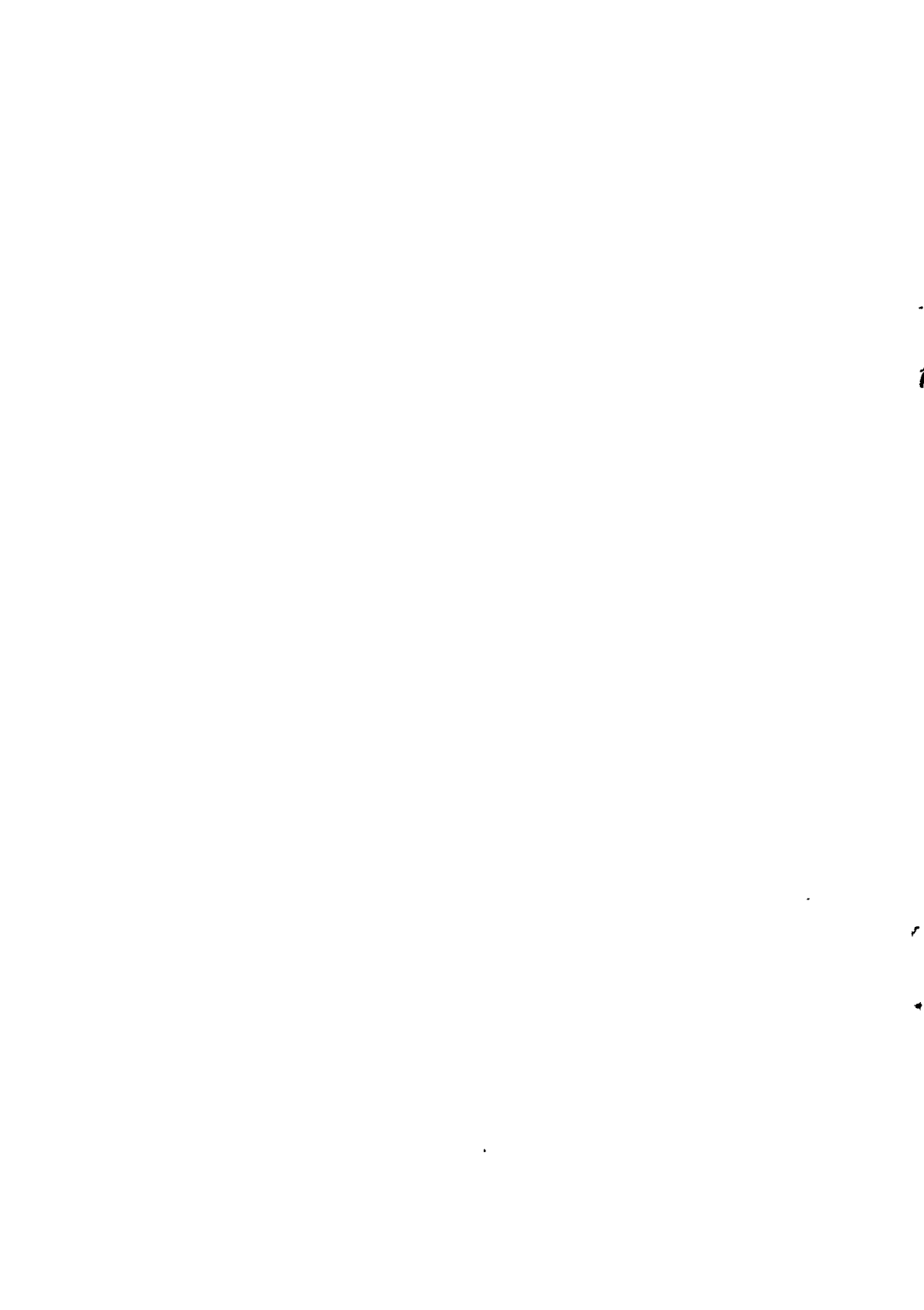
#### Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Баланцева Е.В., Антина Е.В., Березин М.Б., Вьюгин А.И. Влияние природы катиона на некоторые физико-химические свойства комплексов ряда d-металлов с тетра(3,5-дитретбутилфенил)порфином // Ж. физ. химии. 2004. Т. №9. С. 1633-1637.
2. Баланцева Е.В., Антина Е.В., Березин М.Б., Вьюгин А.И. Термоокислительная деструкция лиганда и металлокомплексов тетра(3,5-дитретбутил-фенил)порфина // Ж. физ. химии. 2004. Т. №11. С. 1972-1975.
3. Баланцева Е.В., Антина Е.В., Березин М.Б. Некоторые физико-химические свойства комплексов ряда d-металлов тетра(3,5-дитретбутилфенил)порфином. // Деп. в ВИНТИ 09.04.2003. № 669-B2003.
4. Баланцева Е.В., Румянцев Е.В., Березин М.Б., Антина Е.В. Семейные характеристики растворения Cu-, Ni-, Cd-, Zn-, Co- комплексов с тетра(3,5-дитретбутилфенил)порфином. // Тез. докл. совместного заседания XXIII научной сессии Росс. сем. по химии порфиринов и их аналогов и Иван. отделения секции координ. химии РАН "Макроциклы – аналоги порфиринов". Иваново. 2001. С. 27-28.
5. Баланцева Е.В., Румянцев Е.В. Термохимия растворения комплексов Cu-, Ni-, Cd-, Zn-, Co- с тетра(3,5-дитретбутилфенил)порфином. // Тез. докл. Межд. студен. конф. Иваново. 2002. С. 38.
6. Баланцева Е.В., Румянцев Е.В., Антина Е.В., Березин М.Б. Термохимия растворения и термодеструкция тетра(3,5-дитретбутилфенил)порфина и его металлокомплексов. // Тез. докл. V школы молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. Звенигород. 2002. С. 75-77.
7. Баланцева Е.В., Антина Е.В., Березин М.Б. Термоокислительная деструкция тетра(3,5-дитретбутилфенил)порфина и его металлопроизводных. // Тез. докл. XXIV научной сессии Рос. семинара по химии порфиринов и их аналогов. Иваново. 2003. С. 13.
8. Баланцева Е.В. Электронные спектры поглощения комплексов ряда d-металлов с тетра(3,5-дитретбутилфенил)порфином в органических растворителях. // Тез. докл. студ. конф. "Актуальные проблемы современного естествознания". Иваново. 2003. С. 56.
9. Баланцева Е.В., Антина Е.В., Березин М.Б. Калориметрия растворения мезо-арилзамещенного порфирина и его металлокомплексов в органических растворителях

- // Тез. докл. XIII Рос. студ. научной конф. "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". Екатеринбург. 2003. С. 198.
10. Баланцева Е.В., Гусева Г.Б., Антипа Е.В., Березин М.Б. Термоокислительная деструкция порфиринов и металлопорфиринов. // Тез. докл. IX Межд. конф. по химии порфиринов и их аналогов. Суздаль. 2003. С. 41.
  11. Баланцева Е.В., Антипа Е.В., Березин М.Б. Спектральные и сольватационные свойства тетра(3,5-дитретбутилфенил)порфина и его металлопроизводных в органических растворителях. // Тез. докл. IX Межд. конф. по химии порфиринов и их аналогов. Суздаль. 2003. С. 178.
  12. Баланцева Е.В., Антипа Е.В., Березин М.Б. Особенности сольватационных взаимодействий в растворах тетра(3,5-дитретбутилфенил)порфина и его металлокомплексов в органических растворителях и твердой фазе. // Тез. докл. Юбилейной научной конф. "Герасимовские чтения". Москва. 2003. С. 115.
  13. Баланцева Е.В., Гусева Г.Б., Антипа Е.В., Румянцев Е.В. Применение термогравиметрического метода для определения стехиометрического состава и энергетических характеристик молекулярных комплексов в кристаллосольватах циклических и линейных олигопирролов // Тез. докл. VIII Всерос. научн.-технич. конф. "Методы и средства измерений физических величин". Нижний Новгород. 2003. С. 14-15.
  14. Баланцева Е.В., Антипа Е.В., Березин М.Б. К вопросу о взаимосвязи "структура-свойство" в системах металлопорфирин - органический растворитель. // Тез. докл. IX Межд. научной конф. "Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах". Плес. 2004. С. 65.
  15. Баланцева Е.В., Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б., Антипа Е.В. Равновесия протонирования  $\mu$ -тетрафенилпорфина и его тетра(3,5-дитретбутил)-производного в системе  $\text{H}_2\text{P}-\text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{O} (0.56\text{M}) - \text{CH}_3\text{CN}$  // Тез. докл. IX Межд. научной конф. "Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах". Плес. 2004. С. 401.
  16. Баланцева Е.В., Антипа Е.В., Березин М.Б. Калориметрическое исследование процессов растворения и сольватации комплексов ряда токсичных d-металлов с алкилзамещенным тетрафенилпорфирином в органических растворителях различной природы. // Тез. докл. симпозиума по термохимии и калориметрии. Н. Новгород. 2004. С. 172.
  17. Баланцева Е.В., Антипа Е.В., Березин М.Б. Особенности процессов растворения и специфической сольватации комплекса  $(\text{AcO})\text{MnT}(3,5\text{-дитретбутилфенил})\text{порфина}$ . // Тез. докл. XIII Рос. студ. научной конф. "Проблемы теоретической и экспериментальной химии". Екатеринбург. 2004. С. 43.
  18. Баланцева Е.В., Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б., Антипа Е.В. Определение констант процесса протонирования тетра(3,5-дитретбутилфенил)порфина в ацетонитриле при 298 К. // Тез. докл. Межд. конф. студентов и аспирантов по фундамент. наукам "Ломоносов 2004". Москва. 2004. С. 9.
  19. Баланцева Е.В., Антипа Е.В., Березин М.Б. Термогравиметрия ряда синтетических металлопорфиринов и их кристаллосольватов с бензолом и пиридином. // Тез. докл. XXV Научной сессии Рос. семинара по химии порфиринов и их аналогов. Иваново. 2004. С. 53-54.
  20. Березин М.Б., Вьюгин А.И., Антипа Е.В., Гусева Г.Б., Баланцева Е.В., Румянцев Е.В. Физикохимия макроциклических и линейных хелатных соединений: порфирины, ди- и тетрапирролы. // Тез. докл. XXV Научной сессии Рос. семинара по химии порфиринов и их аналогов. Иваново. 2004. С. 42 - 45.
  21. Баланцева Е.В., Антипа Е.В., Березин М.Б. Условия формирования кристаллосольватов порфиринов. // Тез. докл. Междунар. конф. "Кинетика и механизм кристаллизации". Иваново. 2004. С. 66.



22. Баланцева Е.В., Антина Е.В., Березин М.Б. Кристаллосольваты алкилзамещенных тетрафенилпорфиринов с пиридином. // Тез. докл. XXVI Науч. сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов. Иваново. 2004. С. 10-11.
23. Баланцева Е.В., Антина Е.В., Березин М.Б. Влияние природы комплексообразователя на некоторые физико-химические свойства тетра(3,5-ди-трет-бутилфенил)порфиринов. // Тез. докл. VI Школы-конф. молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. Санкт-Петербург. 2005. С. 24-25.
24. Баланцева Е.В., Антина Е.В., Березин М.Б. Термохимия растворения и электронные спектры поглощения порфиринов железа в органических растворителях. // Тез. докл. XV Межд. конф. по химической термодинамике в России. Москва. 2005. С. 51.
25. Баланцева Е.В., Антина Е.В., Березин М.Б. Аксиальная Координация пиридина металлокомплексами тетра(3,5-ди-трет-бутилфенил)порфина. // Тез. докл. XXII Межд. Чугаевской конференция по координац. химии. Кишинев. 2005. С. 290.
26. Гришина М.А., Барташевич Е.В., Потемкин В.А., Антина Е.В., Баланцева Е.В. Моделирование взаимодействий в комплексах металлопорфирин-бензол. // Тез. докл. VIII Научной школы-конф. по органической химии. Казань. 2005. С. 129.



Печать офсетная. Усл. Печ. л. 1,0. Тираж 60 экз. Заказ № 105

Изготовлено по технологии и на оборудовании фирмы  
XEROX The Document Company  
ООО «Рэнкид-Центр»  
г. Иваново, ул. Степанова, 17, тел.: 41-00-33 /многоканальный/  
Лицензия серия ПД № 5-0053 от 1 июля 2000 г.

№ 24340

РНБ Русский фонд

2006-4

26710