

На правах рукописи

Momd



Моторина Елена Викторовна

Реакции замещения лигандов в порфириновых комплексах
циркония, гафния, молибдена и вольфрама

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

05 DEC 2008

Иваново - 2008

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии растворов РАН

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор

Ломова Татьяна Николаевна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент

Петров Олег Александрович

доктор химических наук, старший научный сотрудник

Агафонов Александр Викторович

Ведущая организация Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Защита состоится 23 февраля 2008 г. в 10⁰⁰ часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 002.106.01 при Учреждении Российской академии наук Институте химии растворов РАН, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Института химии растворов РАН.

Автореферат разослан 20 ноября 2008 г.

Ученый секретарь совета

по защите докторских

и кандидатских диссертаций



Антина Е. В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Комплексы порфиринов с металлами в высоких степенях окисления могут координировать основания гораздо более эффективно, чем комплексы M^{2+} и образовывать смешанные координационные соединения, у которых в первой координационной сфере центрального атома металла наряду с макроциклическим лигандом находятся нециклические ацидолиганды, а иногда и координированные молекулы. Вопросы совместимости лигандов в таких комплексах чрезвычайно важны, так как именно в виде смешанных комплексов порфирины осуществляют свои биологические функции. Кроме того, реакции обратимого присоединения (переноса) молекул оснований, характеризующиеся умеренно высокими константами равновесия, могут успешно применяться для разделения смесей органических изомеров, для количественного анализа, для целей экологии и медицины. Поэтому исследования количественных характеристик и стехиометрии равновесий дополнительной координации на металлопорфинах (MP) и замещения простых лигандов в них полезно не только с точки зрения теоретических познаний свойств металлопорфиринов как соединений комплексных, но и для решения практической задачи поиска рецепторов и переносчиков малых молекул или ионов. До настоящего времени систематические исследования для комплексов высокозарядных ионов металлов практически отсутствуют.

Цель работы. Настоящая работа посвящена изучению реакций смешанных порфирин-содержащих комплексов высокозарядных катионов металлов Zr^{IV} , Hf^{IV} , Mo^V и W^V с биоактивными N-основаниями: имидазолом (Im), пиридином (Py), пиразином (Pyz), бензимидазолом (BzIm), характеристике устойчивости и оптических свойств молекулярных комплексов, обоснованию ступенчатых механизмов реакций.

Научная новизна. Методами модифицированного спектрофотометрического титрования, химической кинетики, электронной и колебательной абсорбционной и 1H ЯМР спектроскопии впервые получены термодинамические характеристики и обоснованы стехиометрические механизмы реакций N-оснований с металлопорфинами со смешанной координационной сферой $(X)_{n-2}MTPP$ (X – ацидолиганд Cl , OH , O^{2-} , TPP - дианион тетрафенилпорфирина). Установлено, что в подавляющем большинстве случаев процессы образования супрамолекул металлопорфиринов – основание протекают ступенчато и включает несколько обратимых и медленных необратимых элементарных реакций координации молекул оснований и замещения ацидолигандов. Для каждой из стадий ступенчатых реакций определены стехиометрия, константы равнове-

сий или скорости, порядки медленных реакций по основанию, спектрально охарактеризованы продукты (УФ, видимые спектры для промежуточных продуктов и УФ, видимых и ИК – для конечных). Впервые получены корреляционные уравнения, позволяющие прогнозировать устойчивость супрамолекулярных комплексов с другими основаниями. Уравнения использованы в работе для обсуждения детального механизма замещения ОН⁻ в комплексах Мо и W на молекулу основания. Описаны свойства МР, обуславливающие перспективу использования для детектирования, разделения и количественного анализа биологически активных оснований, такие как умеренно высокая устойчивость супрамолекулярных комплексов, четкий и быстрый оптический отклик, низкий порог чувствительности, секундное время обращения.

Практическая значимость работы. Количественные результаты и обоснование стехиометрических механизмов реакций молекулярного комплексообразования имеют существенное значение для координационной химии макрогетероциклических лигандов. В диссертационной работе показано, что смешанные порфирин-содержащие комплексы проявляют высокую чувствительность и селективность в отношении биоактивных органических оснований, в течение нескольких секунд или минут дают оптический отклик, пригодный для практического детектирования реакций с основаниями - VOCs, компонентами лекарств и пищевых продуктов, благодаря чему рекомендованы для использования в качестве компонентов сенсоров оснований в экологии, пищевой промышленности, медицине и сельском хозяйстве.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на: IX Международной конференции по проблемам сольватации и комплексообразования в растворах, Плес, 2004; XII Симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, Пущино, 2004; XXV, XXVI и XXIX научных сессиях Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов, Иваново, 2004 и 2006; VI Школе-конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений, Санкт-Петербург, 2005; VIII научной школе - конференции по органической химии, Казань, 2005; Всероссийской научной конференции «Природные макроциклические соединения и их синтетические аналоги», Сыктывкар, 2007; XVI Международной конференции по химической термодинамике в России, Суздаль, 2007; XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Одесса, 2007; International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines ISPP-5, 2008; 38th International Conference on Coordination Chemistry, Israel, 2008.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей, один обзор, одна депонированная работа, тезисы 14 докладов на Всероссийских и Между-

народных конференциях; материал вошел в главу коллективной монографии по порфиринам.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 133 страницах и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитированной литературы (199 источников). Работа содержит 33 таблицы, 28 рисунков и 2 схемы.

Содержание работы

Во введении дано обоснование актуальности и цели работы, отражены научная новизна и практическая значимость работы, личный вклад автора, соответствие темам НИР ИХР РАН и поддержка грантами Программы Президиума РАН № 8 «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание материалов на их основе» (госконтракты № 34/03 И от 01.04.2003 и № 15/04 от 11.05.2004, гранты 2005-2008 гг), Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы. РНП 2.2.1.1.7181» (2006 - 2008), РФФИ № 07-03-00639.

Глава 1 - Обзор литературы состоит из двух разделов, которые посвящены обзору литературных данных по реакциям координации порфиринов высоко-зарядными катионами металлов, строению и важнейшим физико-химическим свойствам смешанных порфирин-содержащих комплексов, количественным характеристикам и закономерностям реакций металлопорфиринов с основаниями. Сделан вывод о необходимости изучения реакций образования супрамолекул металлопорфиринов – основание (L) на примере комплексов высокозарядных катионов металлов.

Глава 2 - Экспериментальная часть представляет данные по синтезу $(X)_{n-2}MTPP$ и спектральным свойствам, содержит описание методик спектрофотометрического титрования в политермических условиях, подготовки реагентов и способа расчета параметров молекулярного комплексообразования – констант равновесия (K) и скорости (k) элементарных ступенчатых реакций, термодинамических параметров ΔH° и ΔS° .

$O=W(OH)TPP$ и $O=Mo(OH)TPP$ получены по реакции H_2TPP с MO_3 в кипящем феноле, комплексы $(Cl)_2ZrTPP$ и $(Cl)_2HfTPP$ синтезированы и любезно предоставлены для исследования профессором Ломовой Т. Н. Строение всех изученных МР подтверждены данными элементного анализа, методами УФ, видимой, ИК и 1H ЯМР спектроскопии.

Реакции МР с основаниями исследовали в толуоле по собственной оригинальной методике спектрофотометрического титрования, которая состоит в

сборе данных не только в концентрационных (по основанию), но и во временных интервалах. Методика позволяет одновременно определить время установления равновесия, константу равновесия, стехиометрию реакции, наличие неравновесных стадий и их скорость.

Константы равновесия реакций определяли по формуле (1), выведенной с использованием законов действующих масс и Ламберта-Бугера-Бейера для смеси двух окрашенных веществ.

$$K_p = \frac{A_p - A_o}{A_\infty - A_o} \cdot \frac{1}{1 - \frac{A_p - A_o}{A_\infty - A_o} \left(C_L - C_{MP}^o \frac{A_p - A_o}{A_\infty - A_o} \right)^n} \quad (1)$$

где: C_{MP}^o , C_L - начальные концентрации; A_o , A_p , A_∞ - оптические плотности на рабочей длине волны растворов МР, равновесной смеси и молекулярного комплекса, n - число присоединившихся молекул основания L. Численные значения n определяли с использованием линейной зависимости $\lg((A_p - A_o)/(A_\infty - A_p)) - \lg C_L$.

Оптимизацию величины K и k и определение средних квадратичных отклонений проводили по методу наименьших квадратов (НК). Относительная ошибка не превышала 10% для констант равновесия K и составляла 2 - 10% для констант скорости. ΔH^o и ΔS^o реакций молекулярного комплексобразования определяли по температурной зависимости констант равновесий оптимизацией линейной зависимости $-\ln K_p$ от $1/T$ по методу НК (рис. 1).

В главе 3 представлены результаты исследования и их обсуждение. В первом разделе рассмотрены примеры расчета термодинамических и кинетических констант реакций молекулярного комплексобразования и оценки погрешностей величин. Обоснован выбор рабочих длин волн при спектрофотометрическом титровании.

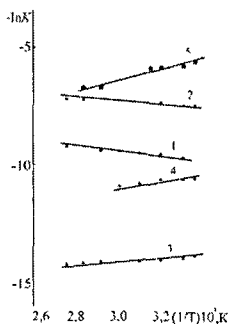


Рис. 1. Зависимость $-\ln K$ от $1/T$ для реакции $O=W(OH)TPP$ с $BzIm$ на первой (1), второй (2), третьей (3) и четвертой (4) стадиях (ρ соответственно равно 0,96, 0,96, 0,92 и 0,90) и с Puz (5) (ρ 0,95) в толуоле.

3.2. Количественные характеристики и стехиометрический механизм реакций образования супрамолекул смешанных ацидопорфириновых комплексов с молекулами оснований

В данном разделе проведено сравнительное исследование реакций МР с Im в зависимости от природы центрального атома и строения его координационной сферы. Из вида кривых титрования (рис. 2) определено, что реакция $(Cl)_2ZrTPP$ с Im в толуоле протекает в три стадии с образованием продуктов, ЭСП которых приведены на рис 3. Определено количество молекул оснований L, присоединяемых на каждой ступени реакции. Во всех трех случаях реагирует одна молекула Im.

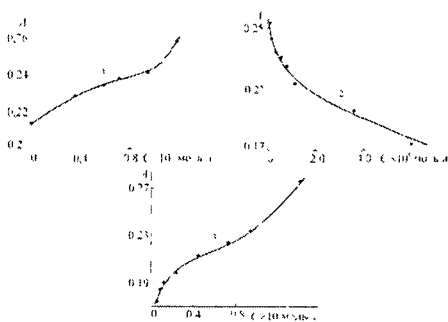


Рис. 2 Кривые спектрофотометрического титрования $(Cl)_2ZrTPP$ имидазолом в толуоле C_{Im} , моль/л $3.58 \times 10^{-6} - 1.19 \times 10^{-5}$ (1), $1.19 \times 10^{-5} - 5.97 \times 10^{-4}$ (2), $5.97 \times 10^{-4} - 1.40 \times 10^{-2}$ (3)

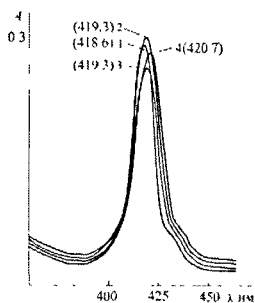
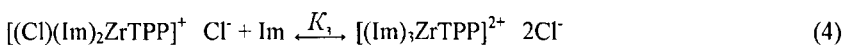
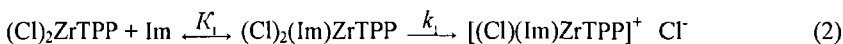


Рис. 3 Электронные спектры поглощения $(Cl)_2ZrTPP$ в толуоле в зависимости от концентрации Im $C_{(Cl)_2ZrTPP} = 2.32 \times 10^{-6}$ моль/л, C_{Im} , моль/л: 1 - 0, 2 - 1.19×10^{-5} , 3 - 5.97×10^{-4} , 4 - 1.40×10^{-2}

На первой и второй стадиях после установления равновесия обнаружены медленные необратимые реакции, для которых определены константы скорости и порядки по L и молекулярному комплексу, близкие к 0 и 1 соответственно.

Константа равновесия K_1 сравнительно высока ($K_1 = 1.85 \pm 0.13$) $\times 10^5$ л/моль, что позволяет отнести её к обратимой координации молекулы Im в седьмое координационное место. Вытеснение Cl Γ из гептакоординационного комплекса идет лишь затем как медленная необратимая реакция ($k_1 = 1,09 \times 10^{-3}$) с образованием внешнесферного комплекса (уравнение 2), что подтверждено кондуктометрически ранее на аналогичной реакции в толуоле (Ломова, Типугина, 2004). Понижение K на второй стадии ($(K_2 = 7.50 \pm 0.08) \times 10^3$ л/моль) и bathochromный сдвиг λ_{max} (рис. 3) дают основание рассматривать реакцию со второй молекулой Im как реакцию замещения Cl Γ на Im и последующее необратимое вытеснение второго ацидолиганда Cl Γ во внешнюю сферу с константой $k_2 = 1,84 \times 10^{-3}$ (уравнение 3). Вытеснение второго Cl Γ 3-ей молекулой Im осуществляется на третьей стадии ($(K_3 = 1.4 \pm 0.1) \times 10^2$ л/моль) в равновесном процессе и сопровождается дальнейшим сдвигом λ_{max} в спектре (рис. 3).



Ступенчатые реакции комплекса гафния $(Cl)_2HfTPP$ с Im и Ru повторяют рассмотренные выше.

С использованием аналогичных данных по титрованию и ЭСП показано, что реакция комплексов $O=Mo(OH)TPP$ и $O=W(OH)TPP$ с Im представляет собой двухступенчатую обратимую координацию (табл. 1) двух молекул основания, сопровождающуюся на второй стадии вытеснением анионного лиганда OH Γ во внешнюю сферу. Бидентатно координированный O^{2-} в реакциях обоих комплексов не затрагивается, что может быть связано как с его прочным удерживанием в координационной сфере, так и с недостаточным избытком концентрации основания из-за его ограниченной растворимости.

Таблица 1. Константы равновесия реакций МР с имидазолом при 298 К

| Комплекс | Константы устойчивости | | |
|-------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|
| | $K_1 \times 10^4$ | $K_2 \times 10^3$ | $K_3 \times 10^2$ |
| (Cl) ₂ ZrTPP | 18.5 | 7.5 | 1.4 |
| (Cl) ₂ HfTPP | 23.4 | 14 | 0.274 |
| O=Mo(OH)TPP | 0.185 | 0.48 | - |
| O=W(OH)TPP | 21 | 0.75 | - |

Ступенчатый механизм реакций комплексов Мо и W хорошо согласуется с термодинамическими характеристиками реакций (табл. 2). На первой стадии реакции представляют собой экзотермический процесс, характеризующийся невысоким отрицательным значением ΔS° . Вторая стадия для обоих комплексов протекает эндотермически, что указывает на прохождение энергоемкого разрыва связей М–О в реагирующей молекуле O=M(OH)(Im)TPP и характеризуется большим положительным значением ΔS° .

Таблица 2. Термодинамические параметры ΔH° и ΔS° для реакций МР с имидазолом

| Стадия реакции | ΔH° , кДж/моль | ΔS° , Дж/моль × К |
|----------------|-----------------------------|--------------------------------|
| O=Mo(OH)TPP | | |
| 1 | -27.6 ± 1.5 | -29.8 ± 5.0 |
| 2 | 8.9 ± 0.4 | 81.0 ± 1.2 |
| O=W(OH)TPP | | |
| 1 | -47 ± 2 | -57 ± 5 |
| 2 | 24 ± 1 | 134 ± 4 |

3.2.2. Влияние природы основания на реакцию молекулярного комплексообразования

Для установления зависимости закономерностей и характеристик реакций молекулярного комплексообразования от природы основания исследованы реакции комплекса O=W(OH)TPP с другими L – BzIm и Pyz.

По кривым титрования (рис. 4) и ЭСП продуктов ступенчатых реакций (рис. 5) видно, что реакция с BzIm протекает через четыре стадии. Молекулярное соотношение 1:1 обнаружено для первой и второй стадий реакции. Численное значение константы K_2 ($(1.87 \pm 0.4) \times 10^3$ л/моль) меньше K_1 ($(2.55 \pm 0.5) \times 10^4$ л/моль).

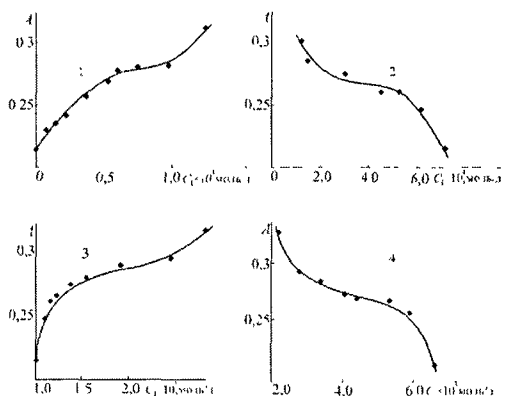


Рис 4 Кривые спектрофотометрического титрования $O=W(OH)TPP$ бензимидазолом в толуоле. C_{BzIm} , моль/л, $7,5 \times 10^{-6}$ - $1,25 \times 10^{-4}$ (1), $1,25 \times 10^{-4}$ - $7,15 \times 10^{-4}$ (2), $7,15 \times 10^{-4}$ - $2,49 \times 10^{-3}$ (3), $2,49 \times 10^{-3}$ - $6,90 \times 10^{-3}$ (4)

На третьей стадии характерен, резкий, почти на три порядка, рост константы равновесия ($K_3 = (1,06 \pm 0,2) \times 10^6 \text{ л}^2/\text{моль}^2$) и изменение стехиометрического соотношения $MP:L$ до 1:2. Вероятно, K_3 является суммарной константой двух равновесий, связанных с последовательным разрывом двух связей $W=O$ при действии третьей и четвертой молекул $BzIm$. Исходя из полученных закономерностей, реакции на первой, второй и третьей стадиях записаны в виде:

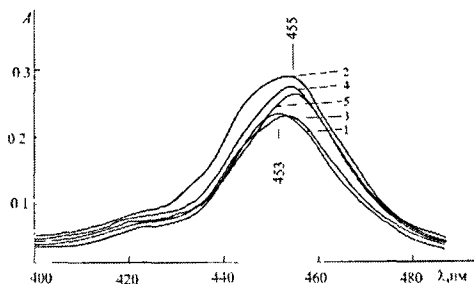
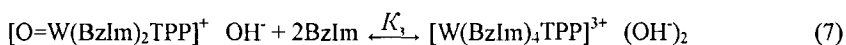
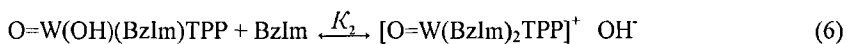
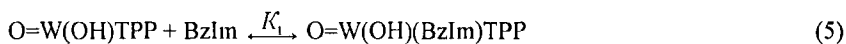
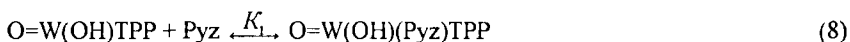


Рис 5 Электронные спектры поглощения $O=W(OH)TPP$ в толуоле в зависимости от концентрации $BzIm$. $C_{O=W(OH)TPP} = 4,0 \times 10^{-6}$ моль/л, C_{BzIm} , моль/л 1 - 0, 2 - $7,5 \times 10^{-5}$, 3 - $7,15 \times 10^{-4}$, 4 - $2,49 \times 10^{-3}$, 5 - $6,9 \times 10^{-3}$.

На четвертой стадии в реакции также участвует две молекулы основания ($K_4 = (4,09 \pm 0,4) \times 10^5 \text{ л}^2/\text{моль}^2$). Поскольку в комплексе, образуемом на третьей

стадии, координационное число исчерпано, тримолекулярную реакцию на последней стадии следует соотносить с другим реакционным центром, каким может выступать π -система координированного порфиринового макроцикла из-за наличия собственной π -системы у VzIm. Четвертая стадия – это второй пример проявления чувствительности метода спектрофотометрического титрования к π - π комплексообразованию (первый обнаружен для системы (Cl)InTPP – Py, Ломова, Малов, 2008).

Реакция $O=W(OH)TPP$ с Pyz, более слабым основанием, нежели VzIm, представляет собой одностадийный процесс, соответствующая константа равновесия K равна $(3.99 \pm 0.6) \times 10^2$ моль/л, реагирующих молекул Pyz - одна ($n = 0.91$), что позволяет рассматривать реакцию как процесс координации молекулы Pyz в восьмое координационное место (уравнение 8).



Термодинамические параметры ΔH° и ΔS° для реакций $O=W(OH)TPP$ с VzIm и Pyz (рис. 1, табл 3) подтверждают природу реакций (5 - 8).

Таблица 3. Термодинамические параметры ΔH° и ΔS° для реакций $O=W(OH)TPP$ с бензимидазолом и пиразином

| стадия | VzIm | | Pyz | |
|--------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| | ΔH° , кДж/моль | ΔS° , Дж/моль×К | ΔH° , кДж/моль | ΔS° , Дж/моль×К |
| 1 | -6.8 | 58.2 | 19 | 113 |
| 2 | -4.3 | 47.9 | | |
| 3 | 4.0 | 129 | | |
| 4 | 7.4 | 113 | | |

3.3. Количественные соотношения между устойчивостью молекулярных комплексов и свойствами металлопорфиринов, атомов – комплексообразователей и оснований

Рассмотренные данные по образованию супрамолекул (Cl)₂ZrTPP, (Cl)₂HfTPP, O=Mo(OH)TPP, O=W(OH)TPP с основаниями показывают, что реакции проходят с уменьшением констант равновесия от первой ступени к последующим за исключением реакции O=W(OH)TPP с VzIm.

Поиск корреляций между устойчивостью молекулярных комплексов МР с L осуществляли с использованием ступенчатых констант K_1 и K_2 для реакций одной и той же природы. Зависимость K равновесия реакций МР с Im и Ру от природы металла линейна в координатах $pK - I_1$ (первый потенциал ионизации) лишь для комплексов Mo^V , W^V и Cr^{III} (известен из литературы, Ломова, Типугина, 2002). Комплексы Zr и Hf $(Cl)_2MTPP$ попадают в исключения из-за *цис*-конфигурации лигандов Cl. Для реакций комплекса $O=W(OH)TPP$ с различными основаниями найдены линейные зависимости (рис. 6) и корреляционные уравнения (9) и (10), связывающие устойчивость $O=W(OH)(L)TPP$ и $[O=W(L)_2TPP]^+ \cdot OH^-$ с константами протонирования оснований.

$$pK_1 = -0.4039 pK_L - 2.2522 \quad (9)$$

$$pK_2 = +0.6339 pK_L - 7.0379 \quad (10)$$

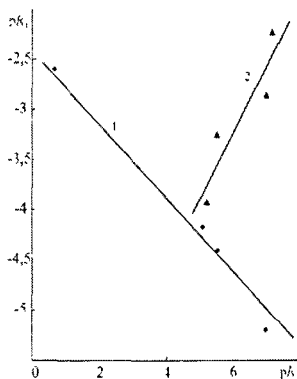


Рис. 6. Зависимость показателей констант устойчивости супрамолекулярных комплексов $O=W(OH)(L)TPP$ (1) ($\rho_1 = 0.97$), $[O=W(L)_2TPP]^+ \cdot OH^-$ (2) ($\rho_2 = 0.84$) pK и констант протонирования оснований (Ру, Руз, Im, BzIm, H_2S) pK_L . Для H_2S использовали литературные данные (Ломова, Типугина, Агеева, 1999)

Корреляционные уравнения 9 и 10 демонстрируют селективность реакций МР с L и позволяют прогнозировать устойчивость супрамолекулярных комплексов с другими основаниями. Уравнения использованы в работе для обсуждения детального механизма замещения OH^- в комплексах Mo и W на молекулу основания.

3.4. Перспективы использования термодинамических характеристик молекулярного комплексообразования и комплексов порфиринов при создании рецепторов газов, VOCs, компонентов пищевых продуктов и сенсоров на их основе

В данном разделе диссертации приведены сведения о биологической роли использованных оснований и определены свойства тетрафенилпорфириновых

комплексов Zr, Hf, Mo и W (приведены ниже в разделе Выводы), обеспечивающие эффективность их использования в качестве рецепторов каждого из оснований для применения в медицине, пищевой промышленности, сельском хозяйстве и экологии.

Выводы

1. Смешанные порфирин-содержащие комплексы высокозарядных катионов металлов Mo^V , W^V , Zr^{IV} , Hf^{IV} $(X)_{n-2}\text{MTPP}$ обратимо координируют биоактивные основания Im, BzIm , Pyz , Py , что может быть использовано на практике для создания аналитических устройств и сенсоров. Комплексы Mo^V и W^V синтезированы реакцией комплексообразования порфирина с оксидами MO_3 в кипящем феноле, строение всех изученных комплексов подтверждено УФ, видимым, ИК, ^1H ЯМР спектрами и элементным анализом.
2. Реакции комплексов $\text{O}=\text{W}(\text{OH})\text{TTPP}$ и $\text{O}=\text{Mo}(\text{OH})\text{TTPP}$ с Im по результатам спектрофотометрического титрования в политермических условиях протекают одинаково в две стадии и представляют собой обратимую координацию молекулы Im и замещения ацидолиганда OH^- второй молекулой основания. Равновесия характеризуются умеренно высокими убывающими ступенчатыми константами (K_1 равно $(1.85 \pm 0.1) \times 10^3$ и $(2.1 \pm 0.1) \times 10^5$ л/моль, K_2 равно $(4.8 \pm 0.3) \times 10^2$ и $(7.5 \pm 0.4) \times 10^2$ л/моль соответственно для комплексов Mo и W), экзо- и эндотермичны соответственно на первой и второй стадиях и сопровождаются сольватационными эффектами.
3. Исходя из данных спектрофотометрического титрования и спектрального исследования в ИК области реакции $(\text{Cl})_2\text{ZrTTPP}$ и $(\text{Cl})_2\text{HfTTPP}$ с Im трактуются как трехступенчатый процесс: 1) обратимой координации молекулы Im и необратимой реакции вытеснения ацидолиганда Cl^- в образовавшемся комплексе $(\text{Cl})_2(\text{Im})\text{MTPP}$ во вторую координационную сферу; 2) замещения ацидолиганда Cl^- на вторую молекулу Im с установлением равновесия и последующего необратимого вытеснения второго ацидолиганда Cl^- во внешнюю сферу; 3) обратимого замещения Cl^- в $[(\text{Cl})(\text{Im})_2\text{MTPP}]^+\cdot\text{Cl}^-$ на третью молекулу Im. Молекулярные комплексы, не содержащие одного или двух Cl^- в первой координационной сфере ($[(\text{Cl})(\text{Im})_2\text{MTPP}]^+\cdot\text{Cl}^-$, $[(\text{Im})_3\text{MTPP}]^{2+}\cdot 2\text{Cl}^-$) достигаются в реакции металлопорфирина с основанием двумя путями: в равновесных процессах при избытке основания или кинетически выдерживанием равновесных смесей во времени.
4. При варьировании природы основания реакция образования супрамолекул металлопорфирина с основанием не только характеризуется различными

термодинамическими параметрами, но и изменяет стехиометрический механизм. Реакция $O=W(OH)TPP$ с $VzIm$ представляет собой четырехступенчатый процесс, с Pyz – одноступенчатый (координация Pyz). Первые две стадии реакции с $VzIm$ повторяют таковые для реакции этого металлопорфирина с Im , третья стадия проходит как замещение бидентатного кислорода. Титрование на четвертой стадии оказывается чувствительным к π - π комплексообразованию в системе. Замена Im на Py в реакции с $(Cl)_2HfTPP$ не приводит к изменению стехиометрического механизма процесса.

5. Молекулы основания координируются металлопорфиринами, как σ -лиганды. Показатели констант равновесия K_1 для исследованных металлопорфиринов и описанного в литературе $(AcO)CrTPP$ линейно коррелируют с первым потенциалом ионизации центрального атома металла. Исключением являются комплексы $(Cl)_2ZrTPP$ и $(Cl)_2HfTPP$ из-за *cis*-расположения ацидолигандов Cl .

6. Полученные корреляционные уравнения, связывающие показатели констант устойчивости комплексов вольфрама $O=W(OH)(L)TPP$ и $[O=W(L)_2TPP]^+ \cdot OH^-$ с показателями констант протонирования основания, подтверждают предложенные в работе стехиометрические механизмы реакций металлопорфиринов с основаниями и позволяют прогнозировать устойчивость супрамолекулярных комплексов с другими основаниями. Эти уравнения использованы для обсуждения детального механизма замещения OH^- на молекулу основания.

7. Исходя из умеренно высоких констант обратимого присоединения молекулярных лигандов, наличия спектрального отклика, селективности указанной реакции, коротких времен отклика и обращения, порога чувствительности до 10^{-6} моль/л и высокой устойчивости металлопорфиринов следует рекомендовать в качестве рецепторов имидазола - комплексы Hf , W , Zr (комплексы расположены в порядке убыли K_1), пиридина - комплексы Zr , Hf , W , Mo , бензимидазола и пиразина - комплекс W для использования в медицине, пищевой промышленности, сельском хозяйстве и экологии.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Ломова Т. Н., Моторина Е. В., Овченкова Е. Н., Ключева М. Е. Металлопорфирины как переносчики малых молекул. // Изв. АН Серия химическая. 2007 № 4 С 636 – 654
2. Ломова Т. Н., Моторина Е. В., Тюляева Е. Ю., Косарева О. В., Кускова С. Е., Можжухина Е. Г., Малов М. Е. Синтез и свойства порфириновых комплексов высокозарядных катионов металлов // В кн. Успехи химии порфиринов Под ред. Голубчикова О. А. Санкт-Петербург: НИИ химии СПбГУ. 2007. Т. 5. С. 114 – 135

3. Lomova T. N , Tipugina M. Yu , Mozhzhukhina E. G , Motorina E. V. Thermodynamics and Kinetics of Axial Coordination by Metallotetraphenylporphyrins. // J Porphyrins and Phthalocyanines 2004. V 8. N 4, 5 & 6. P 756.
4. Типугина М. Ю , Ломова Т. Н , Моторина Е. В Термодинамика и кинетика реакции (оксо)(гидроксо)молибдентетрафенилпорфина с пиридином // Координац химия 2005. Т. 31. № 5. С. 380 – 386.
5. Tipugina M Yu, Motorina E. V., Lomova T N Thermodynamics and Kinetics of the Reaction of Hafnium(IV) Tetraphenylporphin Dichloride with Imidazole. // Журнал физической химии. 2005. Т. 79. № Suppl. 1. С. 39 – S44.
6. Типугина М. Ю., Моторина Е. В., Ломова Т. Н. Равновесие замещения лигандов в макроциклическом комплексном соединении молибдена(V). // Журнал неорганической химии 2007. Т 52 № 3. С 444 – 447
7. Моторина Е. В , Ломова Т Н. Ступенчатое комплексообразование в системе дихлор(5,10,15,20-тетрафенилпорфинат)гафний(IV)-пиридин-толуол. // Журнал физической химии 2008. Т. 82 № 4 С 576 – 582.
8. Моторина Е. В , Типугина М. Ю , Ломова Т Н. Политермическое исследование равновесия реакции имидазола с (оксо)(гидроксо)молиб-дентетрафенилпорфином // ИХР РАН Иваново 2003. (рукопись деп. в ВИНТИ, 21.05 03 № 980 - В2003)
9. Моторина Е В , Типугина М Ю , Ломова Т Н. Термодинамика координации имидазола молибден(V)тетрафенилпорфином // Тез докл. IX Международной конференции по проблемам сольватации и комплексообразования в растворах Плес. 2004. с. 283.
10. Типугина М Ю , Моторина Е. В , Ломова Т. Н. Равновесие и скорость реакций (дихлор)гафний(IV)тетрафенилпорфина с пиридином // Тез докл. IX Международной конференции по проблемам сольватации и комплексообразования в растворах Плес 2004. с. 284
11. Типугина М. Ю , Моторина Е В , Ломова Т Н. Реакция (дихлор)гафний(IV)тетрафенилпорфина с молекулярным лигандом – имидазолом // Тез. докл. XII Симпозиума по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул Пущино 2004.
12. Моторина Е. В., Типугина М. Ю., Ломова Т Н. Комплексообразование тетрафенилпорфинатов циркония, гафния, молибдена с имидазолом в среде толуола. // Тез докл XXV научной сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов. Иваново. 2004. с 63 – 64
13. Типугина М Ю , Моторина Е В , Ломова Т Н. Спектрофотометрическое изучение термодинамики и кинетики реакции (дихлор)цирконий-(IV)тетрафенилпорфина с пиридином // Тез докл. XXVI научной сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов Иваново 2004 с 27 – 28

14. Типугина М. Ю., Моторина Е. В., Ломова Т. Н. Закономерности реакции (оксо)(гидроксо)вольфрамтетрафенилпорфина с имидазолом // Тез докл VI Школы-конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений Санкт-Петербург 2005 с. 82-83
15. Субботина С. С., Моторина Е. В., Типугина М. Ю., Ломова Т. Н. Металл-содержащие тетрапиррольные макроциклы - эффективные переносчики малых молекул. // Тез докл VIII научной школы-конференции по органической химии. Казань 2005. с.77
16. Субботина С. С., Моторина Е. В., Типугина М. Ю., Ломова Т. Н. Реакционная способность ароматических гетероциклических соединений в реакциях с имидазолом // Тез. докл VIII научной школы-конференции по органической химии Казань. 2005. с. 253
17. Моторина Е. В., Ломова Т. Н. Координация молекул имидазола и пиридина (дихлор)цирконий(IV)тетрафенилпорфином // Тез докл. XXIX научной сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов «Достижения и перспективы развития координационной химии порфиринов Итоги 50-летних исследований» Иваново 2006 с. 80
18. Моторина Е. В., Ломова Т. Н. Совместимость органических и неорганических лигандов в координационной сфере вольфрам(V)тетрафенилпорфина // Тез докл Всероссийской научной конференции «Природные макроциклические соединения и их синтетические аналоги» Сыктывкар. 2007. с. 90 - 91
19. Моторина Е. В., Ломова Т. Н., Малов М. Е. Смешанные комплексы с порфириновыми лигандами как рецепторы малых циклических органических оснований. // Тез докл XVI Международной конференции по химической термодинамике в России Суздаль. 2007 с. 5/S-580
20. Ломова Т. Н., Моторина Е. В. Новые комплексные порфириновые рецепторы органических оснований // Тез докл XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. Одесса. 2007 с. 501.
21. Lomova T. N., Motorina E. V. Thermodynamics of (Hydroxo)(oxo)-(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)tungsten(V) - N-Bases Supramolecular Complex Formation. // International Conference on Porphyrins and Phtalocyanines ISPP-5. Book of Abstracts 2008 P 455
22. Lomova T. N., Motorina E. V. The mixed Complexes with Porphyrin Ligands as Receptors for Bases. // 38th International Conference on Coordination Chemistry, Israel 2008 Abstract Book.c. 391

Подписано в печать 18.11.2008 Формат 60x84 1/16. Усл. печ. л. 1,0

Тираж 80 экз. Заказ № 516 Отпечатано с оригинал-макета
в типографии ООО «Энтер. Ком»

г. Иваново, ул. 8 Марта, 32, корпус «Б», 1 уровень, пав. № 52

Тел./факс: (4932) 59-02-02