

4859497

На правах рукописи

Никитин Андрей Александрович

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕДИ И
МАРГАНЦА С β -ОКТААЛКИЛПОРФИРИНАМИ И ИХ
МЕЗО-ФЕНИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ**

02.00.01 – Неорганическая химия

02.00.04 – Физическая химия

1 0 Н О Я 2 0 1 1

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново – 2011

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Клюева Мария Евгеньевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Михайлов Олег Васильевич
доктор химических наук, профессор
Макаров Сергей Васильевич

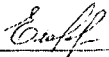
Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт проблем химической
физики РАН, г. Черноголовка

Защита состоится «5» декабря 2011 г. в 10 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.06 при Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу 153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7.

Тел. (4932) 32-54-33 факс (4932) 32-54-33 e-mail: dissovets@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «ИГХТУ» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 10.

Автореферат разослан «31» октября 2011 г.

Ученый секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций _____  Егорова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Комплексы меди и марганца с порфиринами являются удобными объектами для исследования влияния структуры комплекса на координационные, физико-химические, каталитические и другие свойства координационных соединений биометаллов с биолигандами.

Медь является необходимым элементом для всех высших растений и животных. Медь встречается в большом количестве ферментов и в переносящем кислород белке гемосцианине. В крови большинства моллюсков и членистоногих медь используется вместо железа для транспорта кислорода. Атомы меди в комплексах с тетрапиррольными ароматическими макроциклами имеют формальную степень окисления +2.

Марганец – важнейший биомикроэлемент, который входит в состав ферментов, необходимых для формирования соединительной ткани и костей, роста организма, выполнения функций репродуктивной, центральной нервной и эндокринной систем. Степень окисления атома марганца в комплексах с порфиринами принимает значения +2, +3, +4 или +5, причем она может изменяться в составе металлопорфирина. При обычных условиях устойчивы порфириновые комплексы марганца(III), в состав которых наряду с макроциклическим входит лиганд более простого строения.

Комплексы меди и марганца с порфиринами выступают в качестве модельных соединений при исследовании большого ряда ферментативных процессов.

Поскольку большинство реакций металлопорфиринов протекает в растворах, то большое значение имеет разработка вопросов о состоянии и реакционной способности этих комплексов в растворителях различной природы. В литературе имеются данные по устойчивости в кислых средах ряда комплексов меди(II) и марганца(III) с порфиринами с различными заместителями в β - и мезоположениях макроцикла. Эти соединения подвергаются диссоциации в смешанных растворителях уксусная кислота – серная кислота. Однако не ясны причины высокой устойчивости марганцевых комплексов природных порфиринов. Поэтому остается актуальной задача дальнейшего изучения реакционной способности металлопорфиринов и ее связи со строением молекул, которая является одной из приоритетных направлений развития химии.

Целью настоящей работы является установление закономерностей изменения устойчивости при диссоциации комплексов меди(II) и марганца(III) с порфиринами и основности свободных порфиринов в зависимости от химического строения их молекул.

Научная новизна. В работе исследованы равновесные процессы протонирования мезо-ариллоктаалкилпорфиринов в смешанном растворителе бензол – уксусная кислота. Определена функция кислотности смешанного растворителя

бензол – уксусная кислота до концентрации последней 3,2 моль/л, что позволило вычислить значения термодинамических констант протонирования порфиринов. Установлен ряд основности *мезо*-арилзамещённых порфиринов. С использованием количественных данных показано, что последовательное введение арильных групп в *мезо*-положения макроцикла увеличивает основность октаалкилпорфиринов.

Синтезированы и охарактеризованы данными физико-химических методов анализа 3 комплекса меди и 9 комплексов марганца с порфиринами. Определены состояние и устойчивость этих соединений в смешанном растворителе уксусная кислота – серная кислота.

Количественные данные по кинетике реакции с кислотой демонстрируют эффект стабилизации комплексов от алкильного замещения. Функциональное замещение не только изменяет устойчивость, делая комплексы марганца с тетраметилтетрабутилпорфинами сверхстабильными, но и изменяет природу реакций комплексов с кислотой.

Впервые зафиксировано образование катион-радикальной формы несимметрично замещёнными марганец(III)октаалкилпорфинами в кислотах. Получены количественные характеристики образования катион-радикальной формы комплексов. Впервые обнаружен марганец(III)порфирин, способный окисляться до (оксо)марганец(IV)порфирина в серной кислоте и её смесях с уксусной кислотой. В смешанном растворителе процесс идет во времени, что позволило получить его кинетические характеристики.

Практическая значимость работы. Новые научные результаты, представленные в диссертации, вносят фундаментальный вклад в развитие координационной химии меди и марганца и ароматических макроциклических соединений.

Получены важнейшие физико-химические параметры порфириновых комплексов меди и марганца различного строения, что необходимо для расширения областей применения металлопорфиринов. Представленные в настоящей работе данные необходимы для расширения представлений об использовании центрального атома металла и функционального замещения в макроцикле как средства управления свойствами координационных соединений порфиринов.

Вклад автора. Подбор и анализ научной литературы по теме диссертации, экспериментальная часть работы и обработка полученных результатов выполнена непосредственно автором. Постановка основных задач работы, разработка методик эксперимента и обсуждение результатов исследований выполнены совместно с научным руководителем д.х.н. Ключевой М.Е. Порфирины синтезированы профессором Семейкиным А.С. ЭПР спектры в цифровом виде зарегистрированы профессором Куликовым А.В.

Апробация работы. Основные результаты исследований были представлены и одобрены на: XXVI научной сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов (Иваново, 2004); VI и VII Школах-конференциях молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений (Санкт-Петербург, 2005; Одесса, 2007); XV Российской молодежной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2005); VIII и XII молодежных научных школах-конференциях по органической химии (Казань, 2005; Суздаль, 2009); студенческих научных конференциях (Иваново, 2005, 2006, 2008); XVI Менделеевской конференции молодых ученых (Уфа, 2006); Международной студенческой научной конференции «Student's Scientific Circles Session» (Краков, Польша, 2006); XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Санкт-Петербург, 2009); X Международной конференции по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов (ICPC-10) (Иваново, 2009); Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2011).

Публикации. Все полученные результаты опубликованы в виде статей или тезисов докладов конференций: 3 статьи в рецензируемых журналах, 1 статья в научном сборнике и 12 тезисов докладов, представленных на Международных и Российских конференциях.

Структура диссертации. Диссертация изложена на 124 страницах, содержит 26 таблиц и 66 рисунков, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, основных итогов работы и списка используемой литературы, включающего 115 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность работы, показана научная новизна и практическая значимость результатов исследования, сформулированы цели и задачи.

Первый раздел диссертации «Обзор литературы» состоит из двух глав: «Строение и спектральные свойства комплексов меди и марганца с порфиринами» и «Реакции порфиринов и их комплексов в кислых средах». Для изучения закономерностей реакционной способности металлопорфиринов необходимо четкое представление о строении молекул, поэтому в первой главе рассмотрены структурные типы комплексов меди(II) и марганца(III) с порфиринами, для которых получены данные рентгеноструктурного анализа и физико-химических методов. Проанализирован состав координационных сфер комплексов порфиринов с марганцем в различных степенях окисления. Особенностью марганецпорфиринов является высокоспиновое состояние Mn в большинстве комплексов. Рассмотрены характерные электронные спектры поглощения (ЭСП) ком-

плексов меди и марганца с порфиринами. Показано, что ЭСП комплексов меди с порфиринами относятся к спектрам гипсо-типа. ЭСП марганецпорфиринов с центральным атомом в различных степенях окисления резко различаются, что используется для идентификации соединений.

Вторая глава обзора литературы состоит из 3 частей. В первой части проанализированы литературные данные по кислотно-основным свойствам порфиринов, исследование которых помогает выявить влияние структуры порфирина на электронное состояние атомов азота координационного центра, а, следовательно, и на устойчивость металлопорфиринов. Представлены методы, наиболее успешно применяемые для исследования кислотно-основных свойств порфиринов. Описаны факторы стабилизации ионных форм порфиринов кислотно-основного типа в растворах. Вторая часть посвящена литературным данным по диссоциации комплексов меди(II) и марганца(III) с порфиринами в смешанных протонодонорных растворителях, показана специфика кинетики и механизмов диссоциации соединений на катион металла и органический лиганд, обусловленная особенностями их молекулярного строения. В третьей части показано, что в кислых средах наряду с процессами диссоциации могут проходить процессы окисления металлопорфиринов. Рассмотрена необратимая реакция окисления комплексов Ru, Al и Pd с производными тетрафенилпорфина и октаэтилпорфина в смешанном растворителе уксусная кислота – серная кислота, а также в концентрированной H_2SO_4 с образованием π -катион-радикальной формы комплекса.

Второй раздел диссертации «Экспериментальная часть» содержит описание методик синтеза и очистки комплексов меди(II) и марганца(III) с порфиринами, общая формула которых приведена на рисунке 1, а природа заместителей, вместе с названием и обозначением соединений, – в таблице 1. Порфирины синтезированы и предоставлены для исследования профессором А.С. Семейкиным. Порфирины и комплексы очищали колоночной хроматографией на Al_2O_3 и анализировали с использованием спектральных методов. В диссертации обосновано предпочтительное использование спектрофотометрического метода в исследовании превращений комплексов порфиринов. Совокупность спектральных методов в большинстве случаев позволяет надежно определить структуру координационного центра и макроцикла в порфириновых комплексах меди и марганца в различных степенях окисления, в то время как возможности ЯМР и ЭПР спектроскопии при исследовании

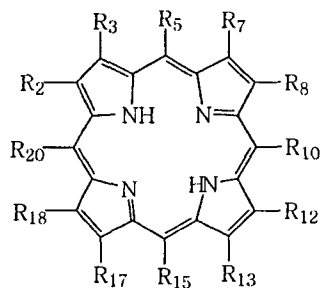



Рис. 1. Общая формула исследованных в работе порфиринов

строения, свойств и реакций марганецпорфиринов ограничены из-за высоко-спинового состояния Mn. Приводятся методы исследования превращений порфиринов, методики очистки растворителей.

Таблица 1. Исследованные в работе порфирины.

H ₂ P	Название	Заместители
<i>Октаалкилпорфирины (R₅ = R₁₀ = R₁₅ = R₂₀ = H)</i>		
H ₂ P1	2,7,12,17-тетраметил-3,8,13,18-тетраэтилпорфин	R ₂ = R ₇ = R ₁₂ = R ₁₇ = CH ₃ , R ₃ = R ₈ = R ₁₃ = R ₁₈ = C ₂ H ₅
H ₂ P2	2,7,12,17-тетраметил-3,8,13,18-тетра(н-пропил)порфин	R ₂ = R ₇ = R ₁₂ = R ₁₇ = CH ₃ , R ₃ = R ₈ = R ₁₃ = R ₁₈ = C ₃ H ₇
H ₂ P3	2,7,12,17-тетраметил-3,8,13,18-тетра(н-бутил)порфин	R ₂ = R ₇ = R ₁₂ = R ₁₇ = CH ₃ , R ₃ = R ₈ = R ₁₃ = R ₁₈ = C ₄ H ₉
H ₂ P4	3,7,12,18-тетраметил-2,8,13,17-тетра(н-бутил)порфин	R ₃ = R ₇ = R ₁₂ = R ₁₈ = CH ₃ , R ₂ = R ₈ = R ₁₃ = R ₁₇ = C ₄ H ₉
<i>Монофенилоктаалкилпорфирины (R₅ = Ph, R₁₀ = R₁₅ = R₂₀ = H)</i>		
H ₂ P5	монофенилоктаметилпорфин	R ₂ = R ₃ = R ₇ = R ₈ = R ₁₂ = = R ₁₃ = R ₁₇ = R ₁₈ = CH ₃
H ₂ P6	монофенилоктаэтилпорфин	R ₂ = R ₃ = R ₇ = R ₈ = R ₁₂ = = R ₁₃ = R ₁₇ = R ₁₈ = C ₂ H ₅
<i>Дифенилоктаалкилпорфирины (R₅ = R₁₅ = Ph, R₁₀ = R₂₀ = H)</i>		
H ₂ P7	5,15-дифенилоктаэтилпорфин	R ₂ = R ₃ = R ₇ = R ₈ = R ₁₂ = = R ₁₃ = R ₁₇ = R ₁₈ = C ₂ H ₅
H ₂ P8	3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетра(н-бутил)-5,15-дифенилпорфин	R ₃ = R ₇ = R ₁₃ = R ₁₇ = CH ₃ , R ₂ = R ₈ = R ₁₂ = R ₁₈ = C ₄ H ₉
H ₂ P9	3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетра(н-амил)-5,15-дифенилпорфин	R ₃ = R ₇ = R ₁₃ = R ₁₇ = CH ₃ , R ₂ = R ₈ = R ₁₂ = R ₁₈ = C ₅ H ₁₁
<i>Дитиенилоктаалкилпорфин (R₁₀ = R₂₀ = H)</i>		
H ₂ P10	3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетра(н-бутил)-5,15-ди(2-тиенил)порфин	R ₃ = R ₇ = R ₁₃ = R ₁₇ = CH ₃ , R ₂ = R ₈ = R ₁₂ = R ₁₈ = C ₄ H ₉ , R ₅ = R ₁₅ = 
<i>Тетрафенилоктаалкилпорфин (R₅ = R₁₀ = R₁₅ = R₂₀ = Ph)</i>		
H ₂ P11	5,10,15,20-тетрафенил-октаэтилпорфин	R ₂ = R ₃ = R ₇ = R ₈ = R ₁₂ = = R ₁₃ = R ₁₇ = R ₁₈ = C ₂ H ₅

Третий раздел «Обсуждение результатов» состоит из 5 глав. Глава I. Протонирование моно-, ди- и тетраарилзамещенных октаалкилпорфиринов в смеси бензол – уксусная кислота. Методом спектрофотометрического титрования исследованы основные свойства моно-, ди- и тетраарилзамещенных октаалкилпорфиринов (H₂P5 – H₂P11) в смешанном растворителе бензол – AcOH при 288 – 318 К.

Изменение ЭСП (рис. 2а на примере дитиенилтетраметилтетрабутилпорфина H₂P10), кривые титрования (рис. 2б), а также зависимости lgI – lgC_{AcOH} (рис. 3) свидетельствуют о присоединении двух протонов по координационному центру молекулы всех семи порфиринов в соответствии с уравнением 1.

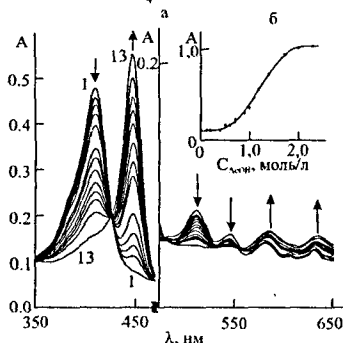
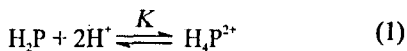


Рис. 2. ЭСП H_2P_{10} в C_6H_6 (1), в AcOH (13) и в смешанном растворителе $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{AcOH}$ (2 - 12) (а). Зависимость оптической плотности раствора H_2P_{10} от концентрации AcOH (б). $T = 298 \text{ K}$.

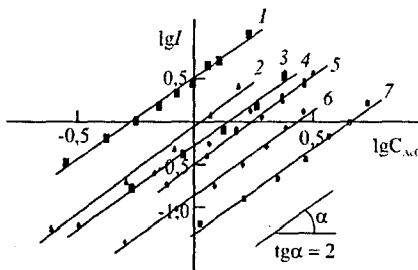


Рис. 3. Зависимость логарифмов индикаторных отношений от логарифма концентрации AcOH . 1 - H_2P_{11} , 2 - H_2P_7 , 3 - H_2P_8 , 4 - H_2P_{10} , 5 - H_2P_9 , 6 - H_2P_5 , 7 - H_2P_6 . $T = 298 \text{ K}$. $R^2 = 0,99$.

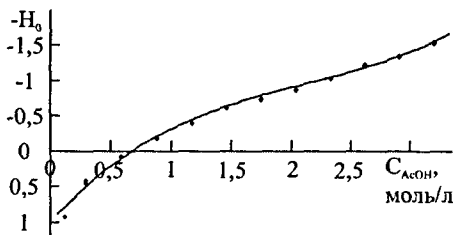


Рис. 4. Зависимость H_0 от C_{AcOH} в смеси бензол - уксусная кислота при 298 K .

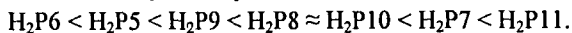
Специально полученные в работе данные (рис. 4) по зависимости функции кислотности смешанного растворителя от концентрации уксусной кислоты в бензоле позволили вычислить значения термодинамических констант протонирования.

Сравнение значений концентрационных констант (K^*) (таблица 2) с соответствующими значениями термодинамических констант (pK) (таблица 2), показывает, что прослеживаются одинаковые тенденции изменения основности. Таким образом, для построения ряда основности близких по строению порфиринов можно использовать как термодинамические константы, так и концентрационные.

Таблица 2. Концентрационные (K^*) и термодинамические константы протонирования (pK) в смеси бензол - AcOH при 298 K .

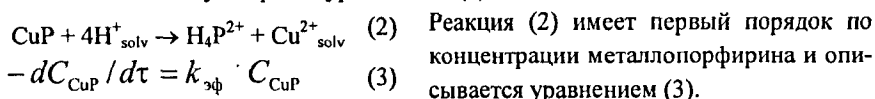
Порфирин	C_{AcOH} , моль	K^* , $\text{л}^2/\text{моль}^2$	pK
H_2P_5	$0 \div 2,9$	$0,11 \pm 0,01$	$-1,85 \pm 0,08$
H_2P_6	$0 \div 3,2$	$0,062 \pm 0,004$	$-2,48 \pm 0,10$
H_2P_7	$0 \div 1,9$	$0,43 \pm 0,03$	$-0,68 \pm 0,05$
H_2P_8	$0 \div 1,9$	$0,83 \pm 0,08$	$0,27 \pm 0,03$
H_2P_9	$0 \div 2,6$	$0,31 \pm 0,01$	$-0,91 \pm 0,07$
H_2P_{10}	$0 \div 3,2$	$0,33 \pm 0,02$	$-0,87 \pm 0,08$
H_2P_{11}	$0 \div 2,6$	$0,31 \pm 0,02$	$-0,91 \pm 0,05$

На основании значений констант протонирования сделаны выводы о влиянии β - и мезо-заместителей на основность изученных порфиринов. Основность увеличивается в следующем ряду:



Глава II. Кинетика диссоциации комплексов меди с тетраметилтетрабутилпорфином, дифенил- и дитиенил- тетраметилтетрабутилпорфинами в смешанном растворителе уксусная кислота – серная кислота.

Изученные комплексы меди диссоциируют в смешанном растворителе $\text{AcOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$ с выделением двукратно протонированных порфиринов (рис. 5) в соответствии с суммарным уравнением (2).



Для разных комплексов получены различные порядки реакции диссоциации по $\text{C}^0_{\text{H}_2\text{SO}_4}$. В кинетическое уравнение диссоциации комплекса меди с дитиенилтетраметилтетрабутилпорфином CuP10 входит $\text{C}^0_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ во второй степени при всех изученных температурах (уравнение 4).

Для комплекса меди с тетраметилтетрабутилпорфином CuP4 тангенс угла наклона зависимостей в логарифмических координатах близок к 2 (рис. 6). Наблюдается также линейная корреляция логарифмов констант скорости диссоциации при 298 К и функции кислотности растворителя с тангенсом угла наклона прямой, близким к 1 (рис. 6). Таким образом, для комплекса CuP4 впервые с равной вероятностью можно предложить 2 кинетических уравнения (4, 5).

Поскольку величина аппроксимации прямых R^2 имеет одинаково высокое значение для обеих зависимостей, то нельзя отдать предпочтение тому или другому уравнению. Отметим, что интервал концентраций смеси серной кислоты и уксусной кислоты ($\text{AcOH} - 0,23 \div 0,7\text{M H}_2\text{SO}_4$), в котором происходит диссоциация комплекса меди с тетраметилтетрабутилпорфином CuP4 был исследован впервые.

Константы скорости k при 298 К для CuP4 и CuP10 , найденные по уравнению (4), равны $(0,0016 \pm 0,0001)$ моль⁻²·л²·с⁻¹ и $(0,14 \pm 0,02)$ моль⁻²·л²·с⁻¹ соответственно.

Для комплекса меди с дифенилтетраметилтетрабутилпорфином CuP8 получен дробный порядок реакции диссоциации медного комплекса по начальной концентрации серной кислоты, что свидетельствует о прохождении реакции по двум параллельным маршрутам в соответствии с уравнением 6.

Установлена сильная зависимость кинетического описания реакций диссоциации от строения комплекса меди, что, возможно, связано с изменением составов смешанного растворителя при изменении устойчивости комплекса под

влиянием функциональных групп. Влияние функционального замещения на реакции будет рассмотрено в конце работы по совокупности всех данных.

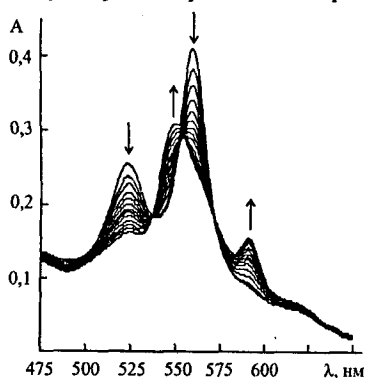


Рис. 5. Изменение ЭСП CuP4 в смешанном растворителе AcOH – 0,41M H₂SO₄ при 333 К.

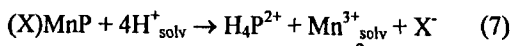
$$-dC_{CuP} / dt = k \cdot C_{CuP} \cdot (C_{H_2SO_4}^0)^2 \quad (4)$$

$$-dC_{CuP4} / dt = k \cdot C_{CuP4} \cdot h_0 \quad (5)$$

$$-dC_{CuP} / dt = [k_1 \cdot C_{H_2SO_4}^0 + k_2 \cdot (C_{H_2SO_4}^0)^2] \cdot C_{CuP} \quad (6)$$

Глава III. Кинетика диссоциации комплексов марганца с диарилпиррола-килпорфинами в смешанном растворителе уксусная кислота – серная кислота.

Изученные комплексы марганца диссоциируют в смешанном растворителе AcOH – H₂SO₄ с выделением двукратно протонированных порфиринов (рис. 7) в соответствии с суммарным уравнением (7).



$$-dC_{(X)MnP} / dt = k \cdot C_{(X)MnP} \cdot h_0^2 \quad (8)$$

Реакция (7) имеет первый порядок по концентрации

Таблица 3. Константы скорости диссоциации комплексов в смеси AcOH – H₂SO₄

Комплекс	$k, л^2 \cdot моль^{-2} \cdot с^{-1}$
(Cl)MnP8	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-12}$
(Cl)MnP10	$(5,47 \pm 0,45) \cdot 10^{-12}$
(AcO)MnP9	$(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-12}$
(AcO)MnP10	$(4,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-12}$

металлопорфина. Тангенс угла наклона прямых в координатах $\lg k_{298}^{298} - H_0$ близок к 2 для всех четырех комплексов (рис. 8), т.е. в кинетическое уравнение диссоциации входит общая кислотность h_0 в квадрате (уравнение 8). Константы скорости k для комплексов марганца, найденные по ур. (8), представлены в таблице 3.

На основании полученных констант скоростей диссоциации комплексов марганца, а также данных по основности соответствующих порфиринов (глава

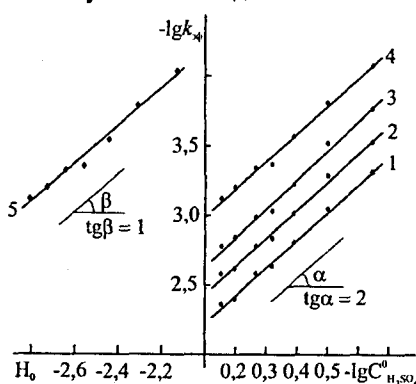


Рис. 6. Зависимости логарифмов констант скорости диссоциации CuP4 в AcOH – H₂SO₄ от $-\lg C_{H_2SO_4}^0$ и H_0 . $R^2 = 0,99$. Т, К: 1 – 333, 2 – 323, 3 – 313, 4, 5 – 298.

I) и устойчивости комплексов меди (глава II) сделаны выводы о влиянии заместителей и центрального атома на устойчивость металлопорфиринов.

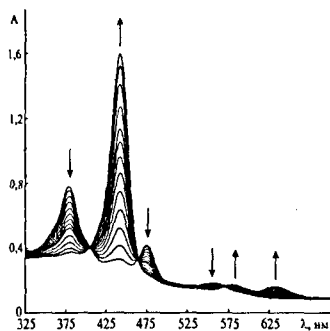


Рис. 7. Изменение ЭСП (Cl)MnP10 в смешанном растворителе AcOH – 2,11M H₂SO₄ при 323 К.

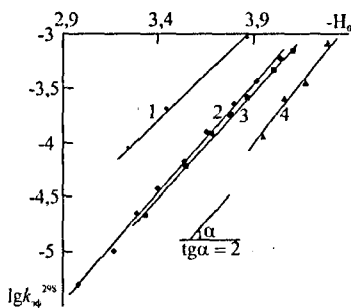


Рис. 8. Зависимость $\lg k_{дф}^{298} - H_0$ для реакции диссоциации комплексов марганца в AcOH – H₂SO₄. 1 – (AcO)MnP9, 2 – (Cl)MnP10, 3 – (AcO)MnP10, 4 – (Cl)MnP8. R² > 0,98.

Глава IV. Кинетика процесса окисления центрального атома в комплексе марганца(III) с 2,7,12,17-тетраметил-3,8,13,18-тетрабутилпорфином в смешанном растворителе уксусная кислота – серная кислота.

Комплекс марганца(III) с 2,7,12,17-тетраметил-3,8,13,18-тетра(*n*-бутил)порфином ((Cl)MnP3) устойчив в AcOH. Он не разрушается и в концентрированной H₂SO₄, однако его спектр резко отличается от спектров, известных для порфиринов и марганец(III)порфиринов в кислотах [λ_{max} , нм (lg ϵ) в H₂SO₄: 427 (5,03), 571 (3,93), 620 (3,82), 768 (3,79)].

В смешанном растворителе AcOH – H₂SO₄ при 233 – 253 К ЭСП (Cl)MnP3 изменяется с течением времени: уменьшаются и исчезают характерные полосы марганец(III)порфирина, появляется интенсивная полоса с λ_{max} 429 нм, при этом сохраняются четкие изобестические точки (рис. 9). Спектр по окончании процесса такой же, как в концентрированной водной серной кислоте. Реакция (Cl)MnP3 в AcOH – H₂SO₄ имеет первый порядок по металлопорфируну. Обнаружена линейная зависимость отрицательного логарифма константы скорости при 298 К от функции кислотности смешанного растворителя H₀ с тангенсом угла наклона прямой близким к двум (рис. 10):

$-dC_{(Cl)MnP3} / dt = k \cdot C_{(Cl)MnP3} \cdot h_0^2$ (9) При растворении комплекса в деаэрированной H₂SO₄ образования продукта с упомянутым ЭСП не наблюдается.

В ЭПР спектре свежеприготовленного раствора (Cl)MnP3 в H₂SO₄ при 293 К регистрируется узкий сигнал ($g = 2,0012$). Он свидетельствует об изменении степени окисления центрального атома в комплексе при растворении в ки-

слоте, т. к. для марганец(III)порфиринов, как и других систем с высокоспиновой d^4 электронной конфигурацией, регистрация ЭПР спектров невозможна.

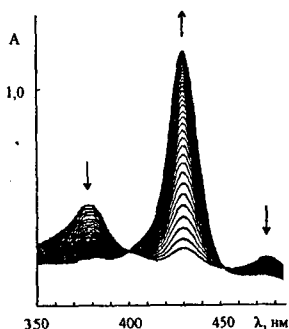


Рис. 9. Изменение ЭСП (Cl)MnP3 при термостатировании в смешанном растворителе AcOH – 2,8 М H₂SO₄ при 313 К в течение 50 мин.

Продукт с λ_{max} 427–429 нм устойчив в смешанном растворителе AcOH–H₂SO₄ и в конц. H₂SO₄. В результате его переосаждения из H₂SO₄ на лед выделен марганец(III)порфирин. Приведенные в диссертации результаты спектральных (ЭСП, ЭПР) и кинетических исследований, а также анализ литературных данных по структуре и спектрам марганецпорфиринов (литературный обзор) позволяют заключить, что при растворении комплекса (Cl)MnP3 в конц. H₂SO₄ или ее смесях с AcOH наблюдается одноэлектронное окисление центрального атома марганца кислородом в присутствии сольватированных протонов до оксо-комплекса (O)Mn^{IV}P3.

Глава V. Реакция обратимого окисления комплексов марганца(III) с этиопорфирином I, его аналога с пропильными и бутильными заместителями до катион-радикальных форм в смешанном растворителе уксусная кислота – серная кислота.

Впервые обнаружена обратимая реакция одноэлектронного окисления макроциклического лиганда в составе комплексов марганца(III) с этиопорфирином I, его аналогами с пропильными и бутильными группами вместо этильных и с 3,7,12,18-тетраметил-2,8,13,17-тетрабутилпорфином ((Cl)MnP4) в смешанном растворителе AcOH – H₂SO₄. π -Катион-радикальная форма идентифицируется по ЭСП (кривая 2 на рис. 11). Тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg k - (-H_0)$ близок к единице (рис. 12) Константа равновесия редокс-реакции при 298 К равна $(0,27 \pm 0,05)$ лмоль⁻¹ в случае (Cl)MnP1 и $(0,25 \pm 0,06)$ лмоль⁻¹ в случае (Cl)MnP4.

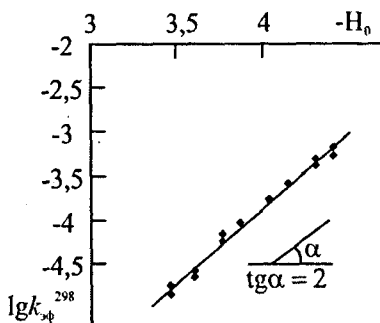


Рис. 10. Зависимость $\lg k_{\text{ф}}^{298}$ реакции (Cl)MnP3 в AcOH – H₂SO₄ при 298К от функции кислотности растворителя. $R^2 = 0,99$.

Обосновано положение о том, что способность к образованию π -катион-радикальных форм марганец(III)порфиринами связана с исчерпывающим β -алкильным замещением молекулы и накачкой электронной плотности в макрокольцо, что определяет его электроноизбыточное состояние. В особенности это относится к метильному замещению.

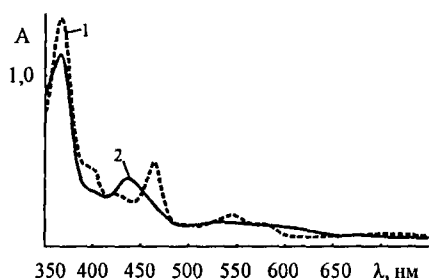


Рис. 11. ЭСП (Cl)MnP4 в AcOH (1) и AcOH – 6,5M H₂SO₄ (2).

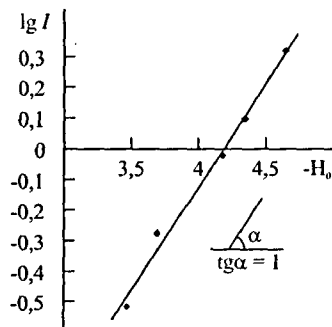


Рис. 12. Зависимость $\lg I$ (Cl)MnP1 в AcOH – H₂SO₄ от H₀. T = 298 K. R² = 0,98.

Глава VI. Закономерности реакционной способности комплексов меди(II) и марганца(III) с порфиринами в смешанном растворителе уксусная кислота – серная кислота.

Полученные в разделе 3.1 данные по основности порфиринов, а также в разделах 3.2-3.6 по устойчивости металлопорфиринов позволяют сделать выводы о влиянии центрального атома металла, заместителей и их расположения на реакционную способность металлопорфиринов.

Комплексы марганца(III) существенно превосходят по устойчивости аналогичные комплексы меди(II).

Последовательное введение арильных групп в мезо-положения макроцикла увеличивает основность октаалкилпорфиринов вследствие искажения плоской структуры. Этим объясняется уменьшение устойчивости комплексов меди и марганца при переходе от октаалкилпорфиринов к их мезо-арил замещенным.

Исследование основности дитиенилтетраметилтетрабутилпорфина H₂P10 и дифенилтетраметилтетрабутилпорфина H₂P8 показали одинаковое влияние тиенильных и фенильных групп на пирролиновые атомы азота (pK = -0,91), поэтому меньшую устойчивость комплексов меди(II) и марганца(III) с дитиенилтетраметилтетрабутилпорфином H₂P10 по сравнению с комплексами дифенилтетраметилтетрабутилпорфина H₂P8 можно объяснить большим искажением структуры при образовании комплексов. Данный вывод сделан на основании

ЭСП соответствующих комплексов. Известно, что искажение приводит к батохромному смещению первой полосы поглощения в ЭСП.

Основность дифенилоктаэтилпорфина H_2P7 ($pK=-0,68$) выше основности дифенилтетраметилтетрабутилпорфина H_2P8 ($pK=-0,91$), благодаря более высокому суммарному положительному индукционному (+I) эффекту 8 этильных групп по сравнению с 4 метильными и 4 бутильными заместителями. Большой основностью объясняется более высокая скорость диссоциации комплексов меди(II) и марганца(III) с дифенилоктаэтилпорфином $CuP7$ и $(Cl)MnP7$, по сравнению с комплексами дифенилтетраметилтетрабутилпорфина $CuP8$ и $(Cl)MnP8$.

Исследованные в работе комплексы марганца(III) с порфиринами с различным чередованием алкильных групп (метильных, этильных, пропильных, бутильных) превосходят по устойчивости все известные ранее комплексы марганца с порфиринами и являются сверхстабильными. Варьирование функциональных групп в макроцикле марганец(III)порфирина не только изменяет кинетическую устойчивость координационных соединений, но и приводит к образованию новых окисленных форм комплексов в случае несимметричных октаалкилзамещенных порфиринов.

Основные результаты и выводы

1. Получены 12 новых комплексов меди и марганца с октаалкилпорфиринами и мезо-арилоктаалкилпорфиринами. Определены фундаментальные спектральные характеристики соединений и влияние природы функционального замещения на кинетическое описание реакций комплексов с кислотой.
2. Показано, что комплексы существуют в смешанном растворителе $AcOH - H_2SO_4$ в молекулярной или катион-радикальной форме и в молекулярной форме вступают с измеримыми скоростями в реакции диссоциации или одноэлектронного окисления. Определены также формы существования и спектральные свойства соответствующих порфириновых оснований.
3. По данным определения концентрационных и термодинамических констант основности порфиринов установлен ряд основности мезо-арилзамещенных порфиринов, что использовано при выявлении факторов влияния функционального замещения на реакционный центр металлопорфирина.
4. Комплексы меди с 3,7,12,18-тетраметил-2,8,13,17-тетрабутилпорфином, 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутил-5,15-дифенилпорфином и 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутил-5,15-ди(2-тиенил)порфином в среде $AcOH - H_2SO_4$ подвергаются диссоциации со скоростями $(1 \div 30) \cdot 10^{-4} \cdot c^{-1}$ в соответствии с кинетическим уравнением строго первого порядка по металлопорфиру и переменного, в зависимости от строения макроциклического лиганда и состава смешанного растворителя, по сольватированному

- протону. Для комплекса меди с 3,7,12,18-тетраметил-2,8,13,17-тетрабутилпорфином впервые предложено два кинетических уравнения.
5. Комплексы марганца с диарилоктаалкилпорфиринами диссоциируют при более высоких концентрациях H_2SO_4 в $AcOH$ в соответствии с кинетическим уравнением: $-dC_{(X)MnP} / dt = k \cdot C_{(X)MnP} \cdot h_0^2$ с константами $(2 \div 5) \cdot 10^{-12}$ моль $^{-2} \cdot л^2 \cdot с^{-1}$.
 6. Варьирование функциональных групп в макроцикле марганец(III)порфирина не только изменяет кинетическую устойчивость координационных соединений, но и приводит к образованию окисленных форм комплексов в случае несимметричных октаалкилзамещённых порфиринов.
 7. Обнаружено, что в случае комплекса марганца(III) с 2,7,12,17-тетраметил-3,8,13,18-тетрабутилпорфином в серной кислоте и ее смесях с уксусной происходит одноэлектронное окисление центрального атома марганца кислородом в присутствии сольватированных протонов до оксо-комплекса Mn^{IV} порфирина. В смешанном растворителе $AcOH - H_2SO_4$ процесс окисления идет в соответствии с кинетическим уравнением: $-dC_{(X)MnP} / dt = k \cdot C_{(X)MnP} \cdot h_0^2$ с константой $(1,90 \pm 0,05) \cdot 10^{-12}$ л $^2 \cdot моль^{-2} \cdot с^{-1}$.
 8. Впервые обнаружен обратимый процесс образования катион-радикальных форм марганец(III)порфиринов в кислых средах и определены константы равновесия равные 0,25 лмоль $^{-1}$. Показано, что центральный атом металлопорфирина принимает участие в передаче электрона с макроцикла на окислитель.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Клюева, М.Е. Первый пример окисления марганец(III)порфирина в сернокислых растворах / М.Е. Клюева, Ю.Н. Лебедев, А.А. Никитин, А.С. Семейкин // Журнал общей химии. – 2006. – Т. 76, – № 11. – С. 1932–1934.
2. Клюева, М.Е. Синтез комплексов марганца с тетраметилтетрабутилпорфиринами и исследование их реакционной способности в кислых средах / М.Е. Клюева, А.С. Семейкин, А.А. Никитин, Ю.Н. Лебедев // Изв. ВУЗов. Сер. Химия и хим. технология. – 2006. – Т. 49. – № 1. – С. 16–22.
3. Никитин, А.А. Протонирование моно- и диарилзамещенных октаалкилпорфиринов в смеси бензол – уксусная кислота / А.А. Никитин, М.Е. Клюева // Изв. ВУЗов. Сер. Химия и хим. технология. – 2011. – Т. 54. – № 4. – С. 54–58.
4. Никитин, А.А. Влияние мезо-замещения на устойчивость марганец(III)порфиринов в смесях уксусной и серной кислот / А.А. Никитин, М.Е. Клюева // Материалы конференции. XII Молодежная конференция по органической химии. – Суздаль. – 2009. – С. 321–323.
5. Никитин, А.А. Исследование комплекса марганца с 2,7,12,17-тетраметил,3,8,13,18-тетрабутилпорфином в кислых средах / А.А. Никитин, Ю.Н. Лебедев, М.Е. Клюева // Тезисы доклада. XXVI научная сессия Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов. – Иваново. – 2004. – С. 22.

6. Лебедев, Ю.Н. Влияние симметрии молекул марганца(III)тетраметилтетрабутилпорфиринов на их реакционную способность в кислых средах / Ю.Н. Лебедев, А.А. Никитин, М.Е. Ключева // Тезисы доклада VI Школа-конференция молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. – Санкт-Петербург – 2005. – С. 33–34.
7. Никитин, А.А. Состояние и реакции несимметричных октаалкилзамещенных порфиринатов марганца(III) в сильных кислотах / А.А. Никитин, Ю.Н. Лебедев, М.Е. Ключева // Тезисы доклада. XV Российская молодежная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург. –2005.–С. 306.
8. Лебедев, Ю.Н. Реакции тетраметилтетрабутилпорфиринов меди и марганца в кислых средах / Ю.Н. Лебедев, А.А. Никитин, М.Е. Ключева // Тезисы доклада. VIII молодежная научная школа-конференция по органической химии. – Казань. – 2005. – С. 345.
9. Никитин, А.А. Реакции тетраметилтетрабутилпорфиринатов меди и марганца в кислых средах / А.А. Никитин, Ю.Н. Лебедев // Тезисы доклада. Студенческая научная конференция. – Иваново. – 2005. – С. 74.
10. Лебедев, Ю.Н. Химические свойства комплексов меди и марганца с несимметричными октаалкилпорфинами / Ю.Н. Лебедев, А.А. Никитин // Тезисы доклада. XVI Менделеевская конференция молодых ученых. Уфа. – 2006. – С. 96–97.
11. Nikitin, A. A. Effect of the Modification of an Organic Molecule Particle on the Dissociation Mechanism of Copper Porphyrins in AcOH – H₂SO₄ Mixed Solvent / A. A. Nikitin // Тезисы доклада. Студенческая научная конференция. – Иваново. –2006. – С. 325.
12. Никитин, А.А. Исследование комплексов меди(II) с 3,7,12,18-тетраметил-2,8,13,17-тетрабутилпорфирином и 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутил-5,15-ди(2-тиенил)порфином / А.А. Никитин // Тезисы доклада. VII Школа-конференция молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. – Одесса. –2007. – С. 93–94.
13. Никитин, А.А. Спектрофотометрическое исследование протонирования мезо-диарилоктаалкилпорфиринов в смешанном растворителе бензол – уксусная кислота / А.А. Никитин // Тезисы доклада. VII студенческая научная конференция. – Иваново. – 2008. – С.112.
14. Никитин, А.А. Кинетика диссоциации и кинетическая устойчивость медь(II)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутил-5,15-дифенилпорфина / А.А. Никитин, М.Е. Ключева // Тезисы доклада. X Международная конференция по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов.– Иваново. – 2009. – С. 126.
15. Ключева, М.Е. Синтез и исследование устойчивости комплексов меди и марганца с 5,15-бис(2'-тиенил)-3,7,-13,17-тетраметил-2,8,12,-18-тетрабутилпорфином / М.Е. Ключева, А.А. Никитин А.С. Семейкин // Тезисы доклада. XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – Санкт-Петербург. – 2009. – С. 294.
16. Ключева, М.Е. Комплексы марганца с порфинами: строение и устойчивость в растворах / М.Е. Ключева, А. Гриневиц, А.А. Никитин // Тезисы доклада. Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования». – Москва. – 2011. – С. 223.

Подписано в печать 25.10.2011. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл.печ.л. 1,00. Уч.-изд.л. 1,03 Тираж 100 экз. Заказ 2670

ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7