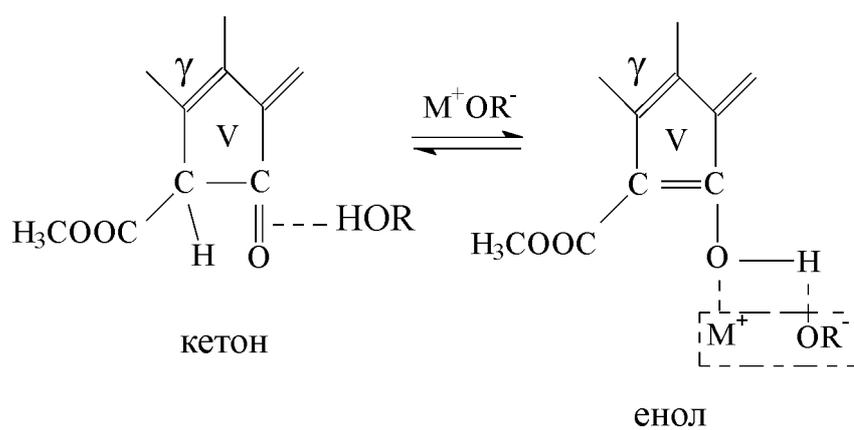


Т. Н. Ломова

ОСНОВЫ СИНТЕЗА И МЕХАНИЗМЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
ПОРФИРИНОВ И ИХ АНАЛОГОВ

Часть 2

Текст лекций



Иваново

2007

УДК 547.979.733

Т. Н. Ломова. Основы синтеза и механизмы химических превращений порфиринов и их аналогов. Часть 2: Текст лекций / ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т.- Иваново, 2006.- 77 с. ISBN

Текст лекций, в которых представлен материал по механизмам и методам исследования механизмов химических превращений порфиринов и фталоцианинов в растворах. Даны общие положения и понятия, а также в сжатой форме представлен весь объем накопленных в литературе сведений о реакциях образования комплексов с катионами металлов, реакциях диссоциации металлопорфиринов, окислительно-восстановительных процессах, реакциях замещения водорода в макроцикле, реакциях замещения лигандов в первой координационной сфере комплексов порфиринов, реакциях их ассоциации и полимеризации. Предназначено для обучающихся в магистратуре по направлению «Химия».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензент

доктор химических наук, профессор Голубчиков О. А. (Ивановский государственный химико-технологический университет)

ISBN

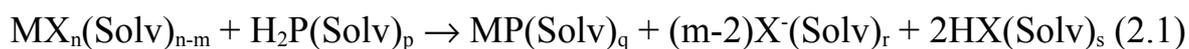
© Ломова Т. Н., 2007
© Ивановский государственный
химико-технологический
университет, 2007

МЕХАНИЗМЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОРФИРИНОВ И ИХ АНАЛОГОВ

2.1. Химические превращения порфиринов и металлопорфиринов в растворах (общие положения)

2.1.1. Реакции образования комплексов с катионами металлов

Кинетика и механизм образования комплексов с металлами изучены на примере реакции порфирина с сольватоккомплексом соли:



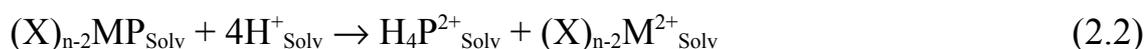
В нашем курсе лекций механизм реакции (2.1) рассматривался в разделе 6.1.1 первой главы. Порфирины резко отличаются по реакционной способности и координационным свойствам от других макроциклических соединений, так как содержат замкнутую систему чередующихся ординарных и двойных связей, отвечающих правилу ароматичности Хюккеля. Различия в свойствах и реакциях образования комплексов с предельными, непредельными и ароматическими макроциклическими соединениями связаны в основном с двумя факторами - плоскостным расположением донорных и других атомов макроцикла и высокой плотностью заряда на связях и его делокализацией в структуре последних. Если не ароматические макроциклические лиганды могут содержать только элементы жесткости в виде двойных или тройных связей или гетероатомов с несколькими неподеленными парами электронов, то в случае ароматических жестким является само макрокольцо. Другими словами жесткость лиганда достигает своего максимума в случае порфиринов и их ароматических аналогов. Катион металла уже "не способен" навязать такому лиганду стехиометрические требования при координации, отвечающие оптимальному полиэдру комплекса. С

другой стороны, ароматические лиганды могут взаимодействовать с катионами с несимметрично заполненными *d*- или *f*-орбиталями по π -типу, образуя дативные π -связи, что приводит к резкому возрастанию прочности координационных сфер. Однако прохождение реакции образования как многоцентрового взаимодействия, как наглядно демонстрирует обоснованный из опытных данных механизм реакций и вид переходного состояния, приводит к большим энергетическим затратам для преодоления потенциального барьера реагентами. Это делает порфирины и другие ароматические лиганды кинетически инертными, вступающими в реакцию комплексообразования лишь благодаря содействию процессов сольватации N-H протонов и наличию в координационной сфере катионов металлов лабильно связанных молекул растворителя. В разделе 6.1.1 в главе 1 последнее рассмотрено на конкретных примерах.

Координационная химия ароматических макроциклических соединений изучена на примере, возможно, неисчислимого класса лигандов -порфиринов, родоначальником которого является порфин (H_2P) с ароматическим циклом в основе молекулы. Порфирины образуют с катионами металлов простые и смешанные координационные соединения (металлопорфирины). Простые комплексы могут иметь состав "катион - макроциклический лиганд" 2:1, 1:1, 1:2 и 2:3; смешанные комплексы содержат в координационной сфере дополнительно к порфирину молекулярные, ацидо или хелатообразующие лиганды.

2.1.2. Реакции диссоциации металлопорфиринов

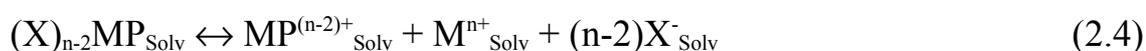
Диссоциация комплексов порфиринов со смешанной координационной сферой может проходить по двум реакциям



Оба типа реакций – образования и диссоциации относятся к реакциям замещения лигандов в первой координационной сфере комплексов: в первом случае - в координационной сфере сольватоконплекса; во втором случае - в координационной сфере металлопорфирина. Так как диссоциации (2.2 и 2.3) подвергается внутриконтплексное соединение, то в акте диссоциации контплекса по связям металл - донорный атом лиганда обязательно участие кислоты. По реакции (2.1) кислота, наоборот, выделяется. Реакции контплексообразования и диссоциации, как правило, необратимы. Контплексы очень устойчивы и не диссоциируют в условиях контплексообразования.

Таким образом, реакции диссоциации металлопорфиринов нельзя отнести к электролитической диссоциации (как в случае простых контплексов) под действием растворителя. Их нельзя отнести и к кислотно-катализируемым процессам, так как кислота в ходе реакций (2.2 и 2.3) расходуется без регенерации.

По уравнению (2.2) диссоциируют металлопорфирины, содержащие ацидолиганды, прочно связанные с металлом за счет σ - и дативных π -связей. Если лиганды X- связаны слабо с катионом металла, то имеют место реакции по уравнению (2.3): сначала ацидопорфириновый контплекс теряет ацидолиганды, затем диссоциирует металлопорфирин. В этом случае равновесие ионизации ацидолиганда (2.4) становится кинетически значимым, а константа равновесия входит в константу скорости всего процесса.



Так как порфирины и металлопорфирины имеют оптические спектры, то реакции контплексообразования и диссоциации хорошо проявляются спектрально и для их исследования наиболее удобен спектрофотометрический метод.

При исследовании скорости реакции измеряют изменение концентрации порфирина или металлопорфирина во времени. Определяют вид уравнения скорости; в простом случае - это:

$$v = -dC_1/d\tau = k \times C_1^n \times C_2^m \quad (2.5),$$

где C_1 - концентрация порфирина, C_2 - концентрация соли металла для реакций комплексообразования или C_1 - концентрация металлопорфирина, C_2 - концентрация H^+ для реакции диссоциации.

Уравнения скорости реакций различных порядков по C_1 в дифференциальной и интегральной форме представлены в таблице.

Таблица 2.1. Уравнения скорости реакций различных порядков

Порядок реакции	Дифференциальная форма уравнения скорости	Интегральная форма уравнения скорости
Нулевой	$-dC_1/d\tau = k_0$	$C_1 / C_1^0 = 1 - k_0 \tau / C_1^0$
Половинный (1/2)	$-dC_1/d\tau = k_{1/2} C_1^{1/2}$	$C_1 / C_1^0 = (1 - k_{1/2} \tau / 2(C_1^0)^{1/2})^2$
Первый	$-dC_1/d\tau = k_1 C_1$	$C_1 / C_1^0 = e^{-k_1 \tau}$
Полуторный (3/2)	$-dC_1/d\tau = k_{3/2} C_1^{3/2}$	$C_1 / C_1^0 = (1 + (C_1^0)^{1/2} k_{3/2} \tau / 2)^{-2}$
Второй	$-dC_1/d\tau = k_2 C_1^2$	$C_1 / C_1^0 = 1 / (1 + C_1^0 k_2 \tau)$

В тех случаях, когда реакция комплексообразования - диссоциации обратима, ее характеризуют константой равновесия K , определяемой отношением констант скорости прямой и обратной реакций k_1 и k_{-1} . Спектрофотометрический метод изучения кинетики реакции сводится к спектральному определению концентраций реагирующих веществ в зависимости от времени и температуры.

Условия количественного абсорбционного анализа

- 1) соблюдение закона Ламберта - Бера
- 2) отсутствие полного перекрывания полос поглощения исходных и конечных окрашенных веществ.

Вместо концентраций используют величину оптической плотности раствора, т. к. оптическая плотность A в любой момент времени равна:

$$A = (\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2) \times l = [\epsilon_1(C_1^0 - ax) + \epsilon_2 bx] \times l \quad (2.6),$$

где C_1 и C_2 - концентрации начального и конечного окрашенного продукта, ax и bx - изменение концентрации веществ в момент времени τ , а и b - порядки по C_1 и C_2 . Из этого уравнения:

$$dA/d\tau = \lambda(dx/d\tau), \lambda - \text{const} \quad (2.7)$$

Скорость реакции находят поэтому, строя соответствующие графики зависимости оптической плотности от времени (рис. 2.1).

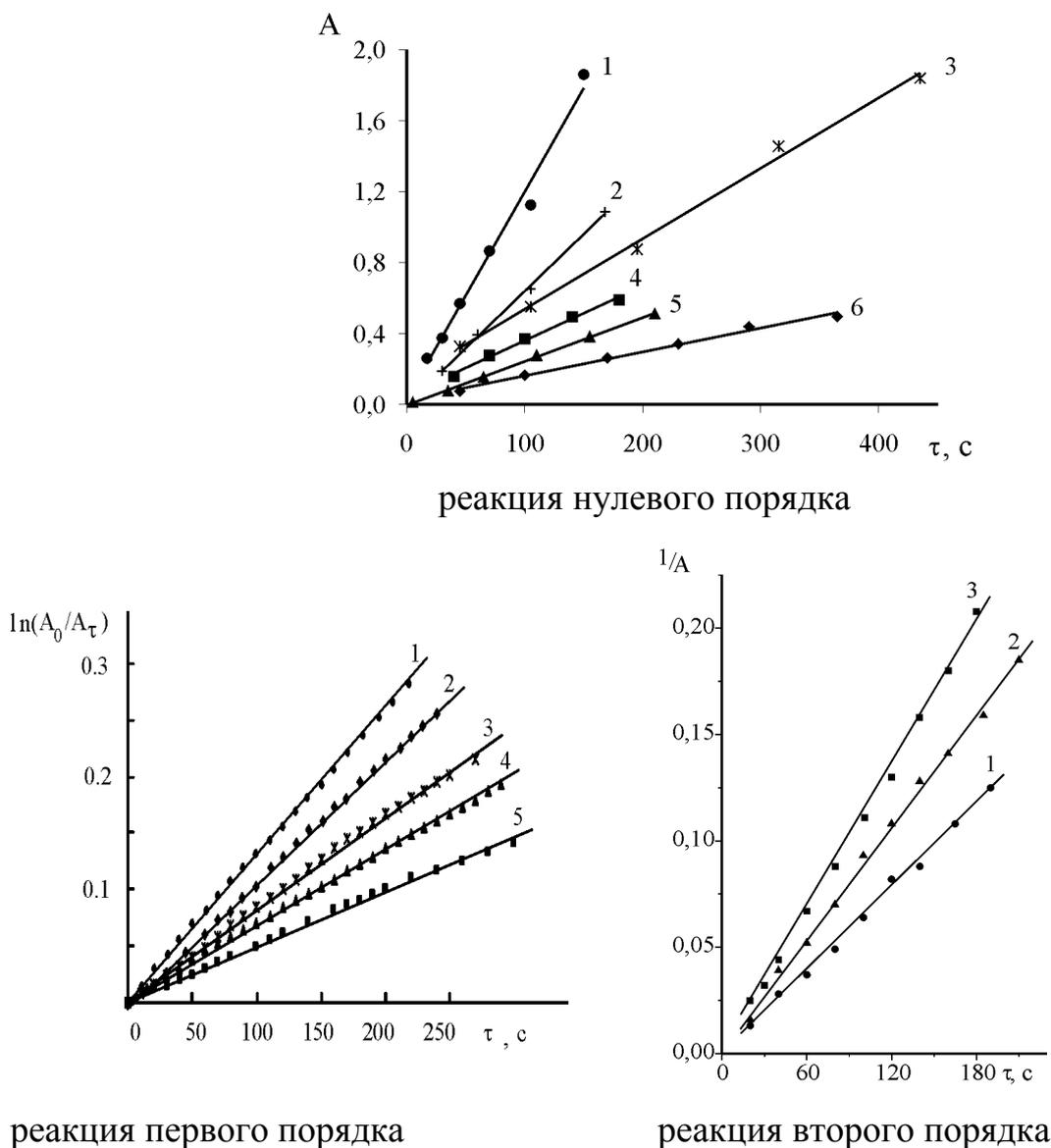


Рис. 2.1. Зависимость $A - f(\tau)$ для реакций различного порядка

2.1.3. Окислительно-восстановительные реакции

Химическое окисление-восстановление исследовано слабо. *Электрохимические реакции* окисления или восстановления порфиринов и металлопорфиринов можно разделить на 2 группы: 1) электрохимические превращения порфиринов; 2) электрокатализ окислительно-восстановительных реакций порфиринами. Последние могут быть предметом отдельного курса.

Электрохимическое восстановление порфиринов и металлопорфиринов имеет место в апротонных полярных растворителях.

Электровосстановление порфиринов. Восстановление представляет собой несколько обратимых одноэлектронных переходов, а общее число электронов при восстановлении достигает пяти ÷ шести (схема 2.1). Анион-радикалы и анионы – основания, которые протонируются в присутствии протонов в растворе.

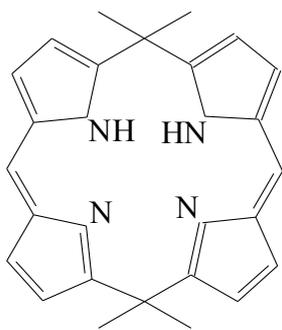


Схема 2.1. Схема восстановления порфиринов

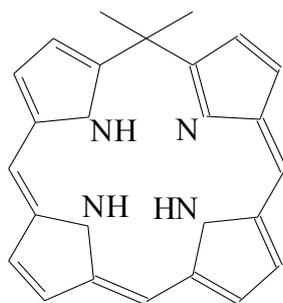
Имеются расчеты методом CNDO распределения отрицательного заряда по атомам макроцикла. В качестве промежуточных продуктов при электровосстановлении порфирина до порфириногена образуются гидропроизводные (порфодиметен **40**, флорин **41**, хлорин **42**,) и тетрагидропроизводные (порфометен **43**, хлорин-флорин **44**, бактериохлорин **45**).

Количественная характеристика потенциалов полувольт $E_{1/2}$ дана в работе [1].

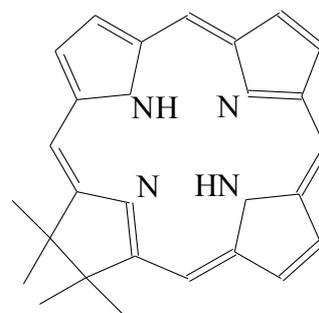
Электровосстановление металлопорфиринов включает два типа процессов: 1) процесс с заселением НВМО, в качестве которой выступает орбиталь



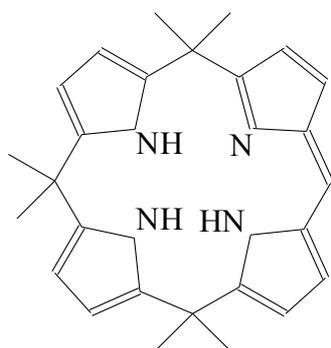
40



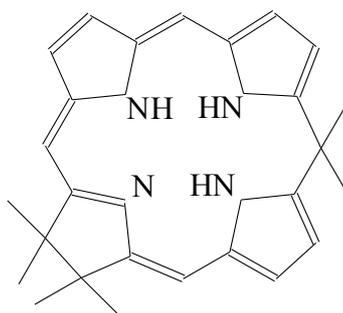
41



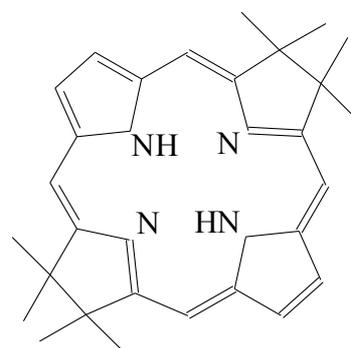
42



43



44



45

макроцикла; 2) процесс с заселением НВМО, в качестве которой выступает орбиталь металла.

Поведение металлопорфиринов 1-ой группы не отличается принципиально от поведения порфиринов: одноэлектронное восстановление дает π -анион-радикал $MP^{\cdot-}$ (уравнение 2.9).



Для второй группы металлопорфиринов восстановление приводит к изменению степени окисления металла:



К 1-ой группе относятся комплексы Cu и Zn с H₂OEP, H₂TPP. Для них 2 первые стадии переноса e⁻ обратимы (уравнение 2.9), анионы подвергаются протонированию слабыми донорами H⁺ с протонированием мезо-положений (комплекс флорина 41).

Сведения о металлопорфинах, восстанавливаемых по атому металла можно найти в работе [1], стр. 146. Это - комплексы Cr, Mn, Ni, Fe, Co, Ru, Os, Mo, W.

Локализация заряда при восстановлении MP не дает представления о механизме переноса e⁻, так как конечный продукт может возникать из промежуточных, с другим типом локализации.

Электроокисление порфиринов и металлопорфиринов. Одно- и двух-электронные процессы дают соответственно катион-радикал и дикатион в обратимых процессах (уравнение 2.11). Глубокое окисление металлопорфиринов во многих случаях сопровождается диссоциацией по связям M-N.



Потенциалы полуволн окисления порфиринов определены в работе [1], стр. 154.

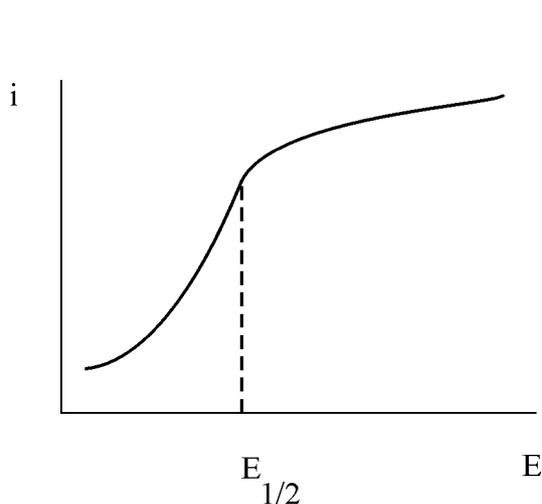
Методы исследования электровосстановления и электроокисления порфиринов. Это - вольтамперометрические методы, основанные на анализе зависимостей силы тока, как функции потенциала. В *стационарных методах* измерения проводят с возобновлением концентрационных условий в приэлектродном пространстве. Вторая группа методов - *нестационарные*.

Стационарные методы: 1) вольтамперометрия на вращающихся или вибрирующих твердых электродах; 2) полярография, в которой каждая точка вольтамперограммы получается на новом электроде - новой металлической капле (ртутный капающий электрод).

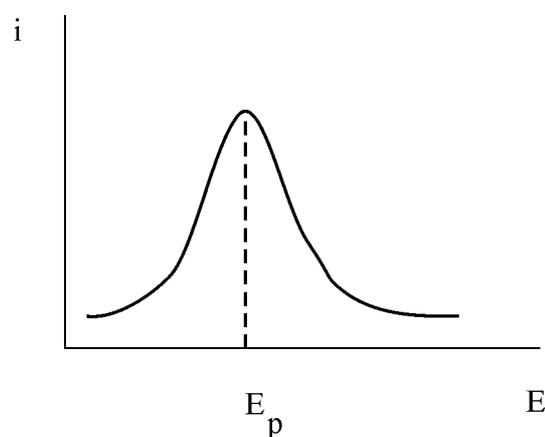
Типичная форма "стационарной" вольтамперограммы - ступень, волна, а "нестационарной" - пик (рис. 2.2). Потенциал средней точки волны - потенциал полуволны $E_{1/2}$ для обратимого процесса $A \pm n \bar{e} \leftrightarrow B$ выражается:

$$E_{1/2} = E_0 + (0.029/n) \times \lg(D_B/D_A) \quad (2.12),$$

где D - коэффициент диффузии ($\text{см}^2/\text{с}$), E_0 - стандартный редокс-потенциал системы A/B.



«стационарная» полярограмма на вращающемся электроде



«несимметричная» вольтамперограмма при линейном изменении потенциала

Рис. 2.2. Типичные формы вольтамперограмм

Потенциал пика E_p связан с $E_{1/2}$ соотношением (2.13):

$$E_p = E_{1/2} \pm 0.028/n \text{ ("+" - катодный процесс; "-" - анодный процесс)} \quad (2.13)$$

2.1.4. Реакции замещения водорода в макроцикле

Известны реакции замещения в ряду порфиринов: 1) дейтерирование; 2) галогенирование; 3) сульфирование; 4) нитрование 5) ацилирование, формили-

рование. По своей природе эти реакции относятся к реакциям электрофильного замещения.

Методы исследования реакций разнообразны: спектроскопические (УФ, видимые, ИК, ЯМР, ААС), хроматография, элементный анализ, масс-спектро-скопия.

2.1.5. Реакции замещения лигандов в первой координационной сфере комплексов порфиринов

К данному классу превращений относятся: 1) реакции переметаллирова-ния; 2) реакции замещения ацидолигандов; 3) реакции координации и замеще-ния молекулярных лигандов.

Методы исследования: спектроскопические и вольтамперометрические (второй тип реакций).

2.1.6. Реакции полимеризации

Исследовано два типа реакций олигомеризации порфиринов и металло-порфиринов: 1) ассоциация в растворах по типу "порфирин-порфирин" и по типу "порфирин-растворитель"; 2) поликонденсация дигидрокси-экстра-комплексов металлопорфиринов с образованием полимера с β -оксо-группами.

Методы исследования спектроскопические, количественный анализ.

Литература

1. В. Г. Майрановский. / Электрохимия порфиринов// В кн. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. Под ред. Ениколопяна Н. С. М.: Наука, 1987.

2.2. Реакции образования металлопорфиринов

Коротко механизм реакций порфиринов с катионами металлов рассматривался в первой части курса в разделе 6. Были рассмотрены особенности стехиометрии и механизма комплексообразования в зависимости от свойств катиона металла и исходной формы донора катиона с учетом специфичности среды для протекания реакции. Реакция с катионами металлов может проходить по достаточно сложной схеме элементарных процессов, в особенности для тяжелых металлов, обусловленной превращениями исходного соединения металла, порфирина и даже образующегося комплекса. В превращениях могут принимать участие молекулы растворителя и атмосферный кислород. Заметная роль в ряде случаев принадлежит условиям нарушения гомогенности реакционной смеси.

Здесь мы рассмотрим относительно простые реакции комплексообразования с двухзарядными катионами металлов, проходящие в растворе.

2.2.1. Механизм реакции образования металлопорфиринов

В качестве *короткой исторической справки* укажем, что в 70-х годах прошлого века изучалась (ссылки можно найти в монографии [1]) кинетика реакций комплексообразования сольватоккомплексов металлов $[M(X)_2(S)_4]$ с лигандом хлорофилла (см. Ч. 1 Курса, с. 20) и было установлено, что состав внутренней координационной сферы соли металла определяет скорости реакций координации, а также энергии и энтропии активации. Кинетические параметры этих реакций очень чувствительны к изменению координационной сферы соли металла, т.е. числа и природы S и X⁻.

Сольватоккомплексы катионов M^{2+} d-металлов взаимодействуют с лигандами порфиринами в среде органических растворителей по очень сложным кинетическим законам. Количественные характеристики таких реакций можно найти в [2], где рассматриваются также основные закономерности реакций комплексообразования с порфиринами.

Итак, основным отличием реакций комплексообразования с порфиринами является среда органических растворителей – индивидуальных или с добавками компонентов, что связано с нерастворимостью порфиринов и большинства их комплексов в воде. Возможности исследования кинетики и механизмов реакций с участием комплексных соединений в неводных средах ограничиваются очень низкой растворимостью в них комплексов многих типов. Для органических растворителей характерна более слабая сольватация простых и сильная сольватация сложных органических ацидолигандов. Если вода способствует сольватической диссоциации комплексов, хорошо сольватируя простые неорганические ацидолиганды (галогенид-ионы, NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} и др.), то во многих органических растворителях может наблюдаться картина, противоположная этой. Сольватация катионов переходных металлов в неводных растворителях может быть более сильной, чем в воде (например, в ДМСО, ДМФА, NH_3 , аминах), или более слабой (в спиртах, простых моноэфирах, кетонах, сложных эфирах карбоновых кислот и др.). Она может практически совсем отсутствовать (в алканах, циклоалканах) или быть очень слабо выраженной (в алкенах, аренах). Обычно более слабая, чем у воды, структурированность органических растворителей может существенно проявиться в реакционной способности сольваток комплексов. Резко ухудшены условия внешнесферного комплексообразования и возможности замещения лигандов X^- в октаэдрических комплексах.

Количественные закономерности комплексообразования солей MX_2 3d-металлов с порфиринами определяются: (а) прежде всего стерическим соответствием обоих реагентов, т. е. эффектом макроциклической природы лиганда порфирина и электронным состоянием реакционного центра (H_2N_4) порфиринов, (б) прочностью химической связи $\text{M} - \text{S}$, числом и природой ацидолигандов X^- во внутренней сфере сольваток комплексов, (в) совместимостью различных молекул растворителей во внутренней сфере гетеросольватов, (г) полярностью и донорно-акцепторной природой растворителей как среды.

Реакция образования комплексов идет в сравнении со всеми известными реакциями комплексообразования в 100 и более раз медленнее. Такие скорости

обусловлены *бимолекулярным многоцентровым механизмом реакции*. Кинетическими исследованиями показано, что реакция бимолекулярна, выражение для скорости - второго порядка (уравнение 1.3).

$$-dC_{H_2P} / d\tau = k_v C_{H_2P} C_{MX_n} \quad (2.14)$$

Реакция характеризуется значительной величиной энергии активации и отрицательной энтропией активации. В медленной бимолекулярной стадии достигается переходное состояние, представленное на рис 2.3 а.

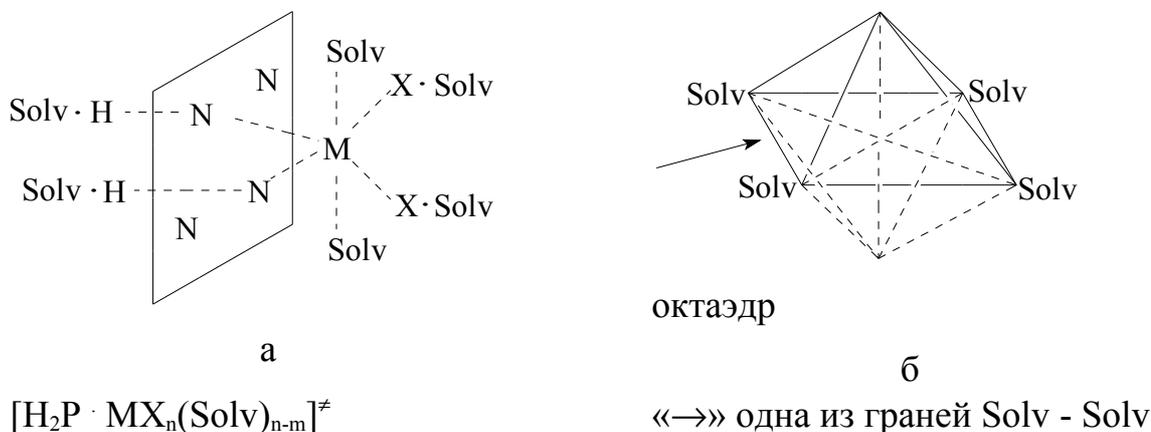


Рис. 2.3. Схема переходного состояния реакции (2.1) (а) и строения октаэдрического сольватокмплекса (б).

Формирование переходного состояния происходит путем потери двух молекул растворителя (S) из внутренней сферы сольвата, слабого координационного взаимодействия M – H₂P и растяжения двух связей NH в порфирине.

Указанные выше механизм и переходное состояние можно считать типичными, однако имеются реакции, отличающиеся специфичностью. Так, координационно насыщенные комплексные ионы, например HgCl₄²⁻, не содержащие молекул растворителя, также взаимодействуют с порфирином по бимолекулярному механизму, несмотря на отсутствие слабо связанных молекул растворителя в координационной сфере. Эти соли деформируются при образовании переходного состояния. Когда деформация невозможна ([Fe(CN)₅H₂O]²⁻, [Co(NH₃)₆]³⁺

и др.), соли не могут взаимодействовать с порфирином даже в жестких условиях.

Рассмотренный механизм обозначается как S_{EN2} , где символ EN означает, что лиганд H_2P является одновременно и электрофильным, и нуклеофильным реагентом. Скорость и активационные параметры такой реакции, когда в переходном состоянии в сольватокомплексе сохраняются связи M-X и две координированные молекулы растворителя, должны зависеть от структуры и стабильности внутренней координационной сферы соли.

Зависимость реакции комплексообразования от природы координированных молекул растворителя. На примере реакции комплексообразования гомосольватов ацетата меди $[CuAc_2(S)_4]$ в растворителях различной природы с различным DN установлена тенденция снижения скорости реакции и одновременно роста энергии активации по мере увеличения прочности связи Cu-S и упрочения первой сольватной оболочки соли. Исключением среди спиртов является метанол.

2.2.2. Концентрационная зависимость константы скорости реакции комплексообразования

Важным свойством реакции (2.1) является степень зависимости ее скорости от концентрации соли, а также зависимость скорости от концентрации координирующего или некоординирующего солевого фона. Координационные сферы сольватов, например $[CuCl_2(C_2H_5OH)_4]$, стабильны в пределах концентраций $2,5 \cdot 10^{-4} - 25 \cdot 10^{-4}$ моль/л, поэтому концентрационная зависимость k очень мала именно в этом концентрационном интервале соли. Метанольный сольват $CoCl_2$ имеет много форм в растворе, поэтому концентрационная зависимость k очень велика. В водных растворах подобные изменения k соотносят с изменением коэффициента активности соли. В органических растворителях реакция проходит без участия ионов, т.е. с малым изменением коэффициентов активности соли. В органических растворителях концентрационная зависимость k определяется главным образом изменением свойств сольвата на рис. 2.3.б. От-

существование концентрационной зависимости k и параметров активации свидетельствует о стабильности координационной сферы соли в пределах заданных концентраций.

Действие фоновых солей на стабильность сольватов солей 3d-металлов, а значит и на кинетику реакций координации, сильно зависит от природы органического растворителя. Эффект от введения в сферу реакции координации инертного (некоординирующего) солевого фона (например, LiNO_3) существенно отличается от действия координирующего солевого фона (LiCl , LiOAc), который является источником неорганических лигандов (Cl^- , AcO^-) по отношению к сольвату. Ацетат лития переводит сольват CoOAc_2 в стабильную и единственную координационную форму $[\text{CoOAc}_4]^{2-}$, которая кинетически в 10 раз менее активна в реакции образования $\text{CoX}_\text{л}$. В *n*-пентаноле в отличие от метанола LiCl тормозит реакцию сольвата CoX_2 с $\text{H}_2\text{X}_\text{л}$, тогда как LiOAc , наоборот, ее ускоряет.

Соли MX_3 , MX_4 в реакцию координации с порфиринами, как было показано в Ч. 1, раздел 6, при обычных условиях не вступают.

В бинарных растворителях, которые иногда выгоднее использовать при получении комплексов, конкуренция за координационное место между парой растворителей, отличающихся донорно-акцепторными свойствами, может приводить к изменению кинетики реакции образования комплексов. Так, все смешанные AcOH - Pu сольваты CuAc_2 кинетически менее активны, чем уксуснокислые, а вступление в сольватную оболочку ZnAc_2 вместо слабосвязанной AcOH одной молекулы растворителя любой природы уменьшает координирующую способность примерно в 2 раза, двух молекул – в 4-15 раз.

2.2.3. Зависимость реакции комплексообразования от природы порфирина

Зависимость реакции комплексообразования от природы порфирина не столь существенна. Например, в реакции координации порфиринов ионом Mn^{2+} при варьировании функциональных заместителей в порфиновом макроцикле изменения величины константы скорости комплексообразования не превышают двух порядков.

Обнаружены и уже изучены реакции (например, в [3]) координации с нулевым порядком по соли. Так, скорость реакции H_2TAP с MnX_2 при соблюдении 40÷200-кратного избытка соли по отношению к октафенилтетразапорфину не зависит от исходной концентрации соли и характеризуется большими отрицательными значениями ΔS^\ddagger :

$$-\frac{dC_{H_2TAP}}{d\tau} = k \cdot C_{H_2TAP} \cdot (C_{MnX_2})^0 = k \cdot C_{H_2TAP} \quad (2.15)$$

Схема элементарных реакций в этом случае:

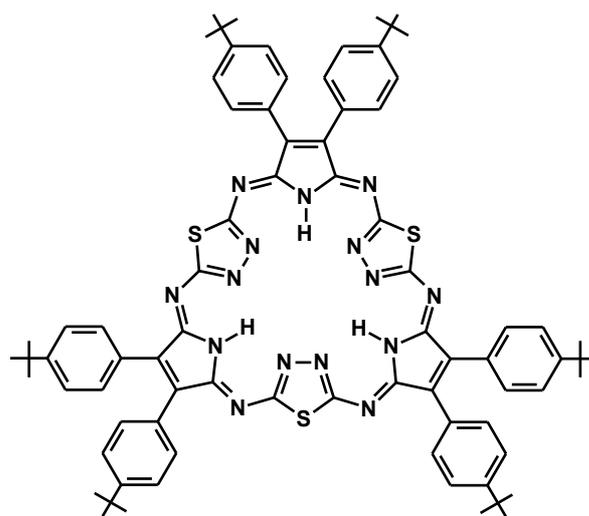


Лимитирующей стадией мономолекулярной реакции является переход аминного комплекса во внутрициклическое соединение (ур. 2.17). Скорость такой реакции зависит от природы X в исходной соли (ее способности к сольватации растворителем) и от растворителя. Значительно более высокие скорости реакций октафенилтетразапорфиринов с солями марганца в ДМФА по сравнению с реакциями в Ру объясняются более высокой диэлектрической проницаемостью ДМФА, которая способствует ионизации внутрициклических NH-протонов в составе аминного комплекса (ур. 2.17).

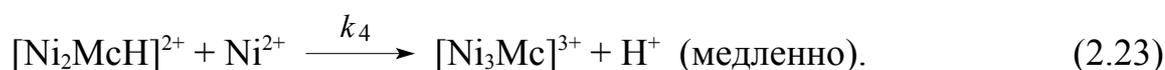
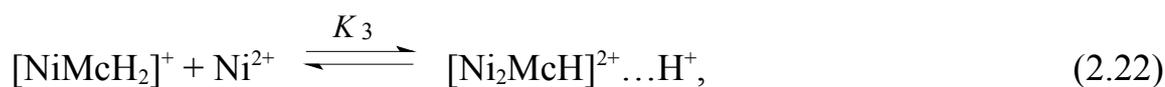
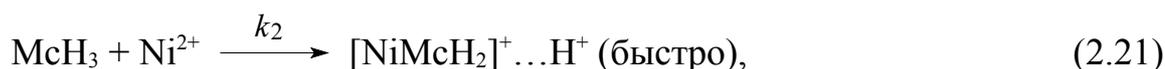
Не смотря на всю сложность многоцентрового механизма комплексообразования с порфиринами, эту реакцию следует рассматривать как сравнитель-

но простой случай комплексообразования. Если перейти к аналогам порфиринов - порфириноидам, отличающимся от собственно порфиринов не только вхождением в макроцикл вместо пиррольных остатков других малых циклов и гетероциклов, но и строением и «стехиометрией» координирующей полости, можно констатировать заметное усложнение и стехиометрического и детального механизмов координации катионами металлов. Так, соединение McH_3 (**46**), как и порфирины образует комплексы с катионами металлов прямой реакцией комплексообразования, скорость которой изменяется по закону, выражаемому уравнением (2.19), с константой k , равной k_4K_3 (уравнения 2.20 - 2.23):

$$-dc_{\text{McH}_3}/d\tau = k c_{\text{McH}_3} c_{\text{соли}}^2 \quad (2.19)$$



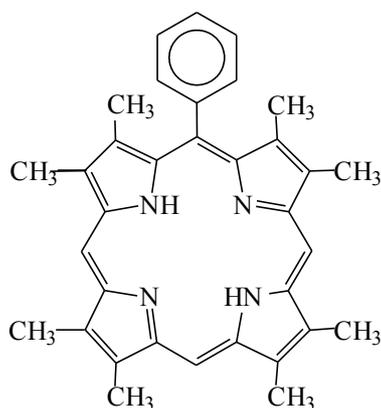
McH_3 **46**



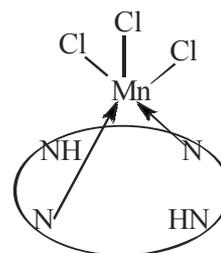
Первый катион Ni^{2+} координируется с лигандом быстро и необратимо. Реакция со вторым катионом – равновесная, а третий катион взаимодействует настолько медленно, что равновесие на практике не достигается. Равновесие ассоциации плохо растворимого в присутствии избытка соли макроциклического соединения также кинетически значимо – константа равновесия входит в константу скорости.

2.2.4. Реакции образования SAT комплексов порфиринов

Возможен *второй тип* комплексообразования порфирина с солью металла, когда реакция заканчивается образованием комплекса диаминового типа, в котором нейтральный макроцикл координирован лишь двумя пирролениновыми атомами азота (в зарубежной литературе используется термин “sitting atop” или “SAT” комплекс, подчеркивающий расположение атома металла над плоскостью порфирина). Образование таких соединений для порфиринов менее характерно по сравнению с координацией в виде дианиона порфирина, однако они обнаруживаются спектрально и кинетически при взаимодействии ряда порфиринов с солями металлов в некоторых растворителях, например, в ацетонитриле. Для несимметрично замещенного порфирина **47** специфическим твердофазным синтезом из внутрикомплексного металлопорфинна получен SAT комплекс **48**, образование которого в ходе реакции комплексообразования типа (2.1) в среде ДМФА не фиксируется спектральными и другими количественными методами.



47



48

Литература

1. *Березин Б. Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с. *Berezin B. D.* Coordination compounds of porphyrins and phtalocyanines N.Y.; Toronto: Wiley, 1981. 286 p.
2. Координационная химия сольваток комплексов солей переходных металлов. / Б.Д. Березин, О.А. Голубчиков. - М.: Наука, 1992. - 236с.
3. *Клюева М. Е.* Координационная химия и реакционная способность смешанных ацидопорфириновых комплексов марганца в растворах. Автореф. дис... докт. хим. наук. Иваново: ИХР РАН. 38 с.

2.3. Реакции диссоциации металлопорфиринов

2.3.1. Классификация реакций диссоциации в растворах

Все реакции диссоциации, процесса распада атомно-молекулярных частиц и их ассоциатов, на более простые частицы под действием температуры, растворителя, квантов света и др. протекают а) с участием протона; б) без переноса протона.

Химические превращения, связанные с переносом протона в среде растворителя (а), называют *протолитическими*. Процессы распада молекулярных частиц или их ассоциатов, сопровождаемые переносом протона, называют *протолитической диссоциацией*. К реакциям протолитической диссоциации относятся:

- диссоциация кислот в апротонных и протолитических растворителях;
- диссоциация оснований и солей в протонодонорных растворителях;
- диссоциация неэлектролитов - внутрикомплексных соединений в протонодонорных растворителях.

Диссоциация без переноса протона (б) - сольволитическая диссоциация представляет собой процессы диссоциации электролитов (кроме кислот) в апротонных растворителях.

Существует также третья большая группа процессов диссоциации - диссоциация стабильных комплексных соединений, протекающая при одновременном воздействии молекулы растворителя и протона в составе одной и той же частицы - сольватированного протона H^+_{Solv} . Эти реакции называют *сольвопротолитической диссоциацией*.

Металлфталоцианины и металлопорфирины диссоциируют либо по *протолитическому*, либо по *сольвопротолитическому* пути в зависимости от строения координационной сферы.

2.3.2. Место сольвопротолитической диссоциации среди превращений с переносом протона

Протонодонорный растворитель выступает в реакциях сольвопротолитической диссоциации как реагент и как растворитель. В ходе диссоциации металлопорфирина происходит перенос протона от растворителя к макроциклическому лиганду.

Существует три большие группы реакций с переносом протона: (а) простой перенос протона от кислоты к основанию - *кисотно-основные превращения* (уравнение 2.24); (б) перенос протона от катализатора к реагентам и от продуктов реакции к катализатору - *кисотно-катализируемые реакции* (уравнения 2.25, 2.26) и (в) *реакции протолитической и сольвопротолитической диссоциации неэлектролитов* (см. ниже).



Кислотная диссоциация в растворе (ур. 2.24) представляет собой систему равновесий – образования сольвата кислоты (в качестве основания в данном случае выступает растворитель), ионного ассоциата, сольватированного протона. Для системы HX, B и растворитель Solv схема 2.24 еще сложнее из-за присутствия наряду с контактными ионными парами $\text{X}^-\cdots\text{HB}^+$ сольваторазделенных $\text{X}^-\cdots\text{Solv}\cdots\text{HB}^+$.

Реакция разложения пероксида водорода в щелочной среде проходит вначале (до развития радикального пути) как основно-каталитический процесс (ур. 2.25, 2.26), в ходе которого выделение газообразного молекулярного кислорода сопровождается высвобождением гидроксид-анионов.

2.3.3. Механизмы реакции диссоциации металлфталоцианинов и металлопорфиринов

Механизм реакции диссоциации координационного центра в МР может существенно изменяться в зависимости от формы металлопорфирина в растворе кислоты, то есть от состояния быстрого предшествующего равновесия (2.4) в случае комплексов высокозарядных катионов металлов и равновесия (2.24), где МР выступает в качестве основания.

Формы существования металлфталоцианинов в протолитических растворителях

Стабильные ковалентные комплексы в растворителях любой природы являются, как правило, неэлектролитами. В протонодонорных растворителях стабильные комплексы могут подвергаться: (а) сольватации; (б) протонированию (специфической сольватации); (в) диссоциации.

МРс, первые из полученных аналогов порфиринов, не реагируют с водными растворами кислот умеренных концентраций и не растворяются в них. В концентрированной H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, хлор- и фторсульфоновых кислотах МРс растворяются и протонируются по внешнециклическим атомам N: $(\text{MPCN})^+$, $(\text{MPCN})^{2+}$, $(\text{MPCN})^{3+}$. Растворимость в концентрированной H_2SO_4 связана со специфической сольватацией экстрациклических атомов N посредством образования водородных связей или полного переноса протона к макроциклическому основанию. По данным квантово-химических расчетов, протонирование по внутрициклическим атомам азота энергетически не выгодно. Данные по кислотно-основным реакциям МРс в серной кислоте можно найти в монографии [1].

Процессы протонирования МРс можно исследовать методом электронной абсорбционной спектроскопии, так как процесс протонирования проявляется в изменении ЭСП. При переходе от органического растворителя, где металлфталоцианины образуют очень разбавленные растворы, находясь в нейтральной форме, к серной кислоте наблюдается батохромное смещение максимума пер-

вой полосы поглощения. Первая полоса поглощения в спектрах первой, второй и третьей протонированных форм расщепляется на две компоненты, в спектре четвертой протонированной формы, обладающей симметрией D_{4h} , одиночная полоса сильно смещена батохромно (до 170 нм [2-4]). Подобная спектральная картина наблюдается в средах с различной кислотностью, в том числе в присутствии кислот Льюиса ($AlBr_3$, $AlCl_3$, $SnCl_4$).

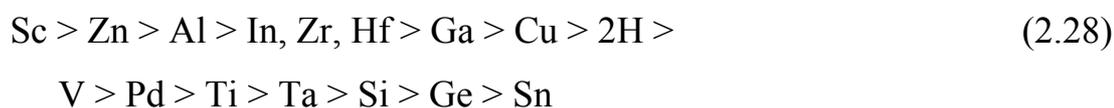
Факторы изменения основности металлфталоцианинов

Влияние заместителей в замещенных металлфталоцианинах на основность находится в полном соответствии с их электронным эффектом. Для замещенных по положению 4 фталоцианинов меди основность уменьшается в порядке:



t-Bu-замещение приводит к росту основности.

На примере *трет*-бутилзамещенных металлфталоцианинов $MPc(t-Bu)_4$ получен ряд уменьшения основности (2.28), соответствующий вкладом в изменение основности от изменения прочности σ - и π -связывания металла при замещении *трет*-бутильными группами, стехиометрии комплексов и природы аксиального лиганда:



Количественное изучение равновесия ступенчатого протонирования в концентрированной серной кислоте впервые проведено на примере комплексов $(OH)AlPc(4-Cl)_4(5-NO_2)_4$ и $(OH)AlPc(4-Br)_4$ (уравнения 2.29 и 2.30). Для указанных комплексов экспериментально определены численные значения констант

равновесий K_1 , K_2 ($(4 \pm 1) \times 10^{-9}$ и $(4 \pm 3) \times 10^{-10}$ л/моль), и K_2 ($(4 \pm 3) \times 10^{-9}$ л/моль) соответственно.



Реакции диссоциации протонированных металлфталоцианинов

При температурах выше 370 К и концентрациях серной кислоты выше 15 моль/л комплексы МРс диссоциируют по связям М-Н (ур. 2.31 и 2.32)).



Соотношение констант скорости k_1 и k_2 зависят от природы металла: $k_1 \gg k_2$ для комплексов с ионным типом связей М-Н ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ag}(\text{I}), \text{Pb}, \text{Sn}(\text{II}), \text{Be}, \text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$); $k_1 \ll k_2$ у ковалентных комплексов ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Al}(\text{III}), \text{Ga}(\text{III}), \text{Rh}(\text{III}), \text{Sn}(\text{IV}), \text{Ru}(\text{III}), \text{V}(\text{III}), \text{Os}(\text{IV}), \text{Ir}(\text{III})$). Механизм диссоциации лабильных металлфталоцианинов, как и второй стадии реакции (ур. 2.32), не изучен.

Скорости реакций (2.31) и (2.32) зависят от концентрации серной кислоты необычно: k_1 и k_2 растет при уменьшении общей концентрации кислоты (функции кислотности H_0). В кинетическое уравнение входит вместо $[\text{H}^+]$ концентрация H_3O^+ (ур. 2.33).

$$dC_{[\text{MPc}(\text{R})_n]_{\text{solv}}}/d\tau = k \cdot [[\text{MPc}(\text{R})_n]_{\text{solv}}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \quad (2.33)$$

Металлопорфирины диссоциируют по реакциям, имеющим много общего с приведенными выше реакциями (2.31) и (2.32).

Механизм диссоциации стабильных комплексов с лимитирующей стадией (2.31) представлен схемой 2.2 на примере металлопорфиринов. Это - тримолекулярный механизм с ассоциативно-диссоциативной активацией S_{EN3} . Переходное состояние (рис. 2.4) достигается благодаря кислотно-основному взаимодействию $H^{\delta+} \rightarrow N^{\delta-}$ и донорно-акцепторному взаимодействию $O^{\delta-} \rightarrow M^{\delta+}$; H^+ и H_2O находятся в составе H_3O^+ .

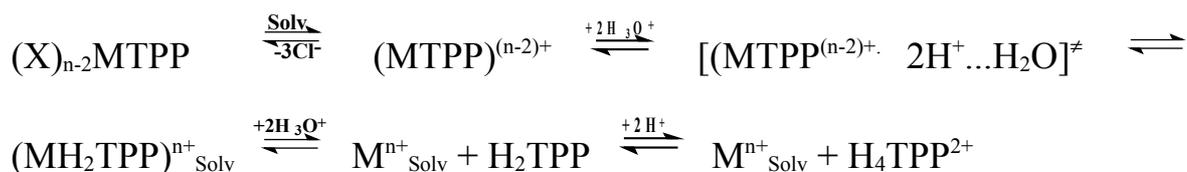


Схема 2.2. Схема элементарных реакций в ходе диссоциации стабильных металлопорфиринов

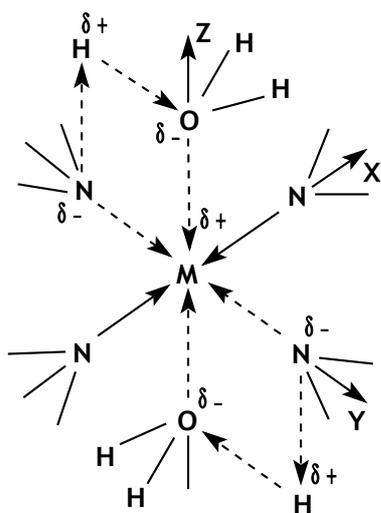


Рис. 2.4. Схема переходного состояния диссоциации стабильных металлфталоцианинов и металлопорфиринов

Особенности реакций диссоциации металлопорфиринов

Металлопорфирины и металлфталоцианины резко отличаются по прочности связывания макроцикла и ацидолигандов, по способности к дополнительной координации частиц растворителя, по склонности к образованию протонированных форм в протонодонорных растворителях.

Среди комплексов тетрафенилпорфина в серной кислоте устойчивы комплексы: Al(III), In(III), Ga(III), Ta(V), Ge(IV), Sn(IV), TiO^{2+} , VO^{2+} , Mn(III), Fe(III), Rh(III), MoO^{3+} , WO^{3+} , Tl(III), Nb(V). Это - смешаннолигандные комплексы.

Стабильные комплексы сольватируются в концентрированной серной кислоте по-разному (в отличие от $(X)_{n-2}MPc$!):

1) Комплексы Al(III), Ta(V), Ge(IV), Sn(IV), VO^{2+} , Rh(III), MoO^{3+} , WO^{3+} растворяются в серной кислоте ограниченно за счет универсальной сольватации. Они существуют в H_2SO_4 в молекулярной форме $[(X)_{n-2}\text{MTPP}]_{\text{Solv}}$. 2) Один комплекс $(\text{Cl})_3\text{NbTPP}$, растворяясь в H_2SO_4 , диссоциирует по связям Cl-Nb и существует в растворе в виде катиона $(\text{NbTPP})^{3+}$, металл в котором специфически сольватирован. 3) Комплексы In(III), Ga(III), TiO^{2+} , Mn(III), Fe(III), Tl(III) не теряют ацидолиганды. Они специфически сольватируются, но не по атому металла, а за счет образования водородных связей с образованием ион-молекулярного ассоциата $(X)_{n-2}\text{MTPP}\dots\text{H}^+_{\text{Solv}}$. Место протонирования (реакционный центр) экспериментально не найдено. Косвенные данные свидетельствуют в пользу образования водородных связей по $\text{C}_{\text{мезо}}$. Н-ассоциаты имеют ярко выраженные двухполосные спектры с $\lambda_{\text{max}} \approx 540$ и 700 нм (рис. 2.5).

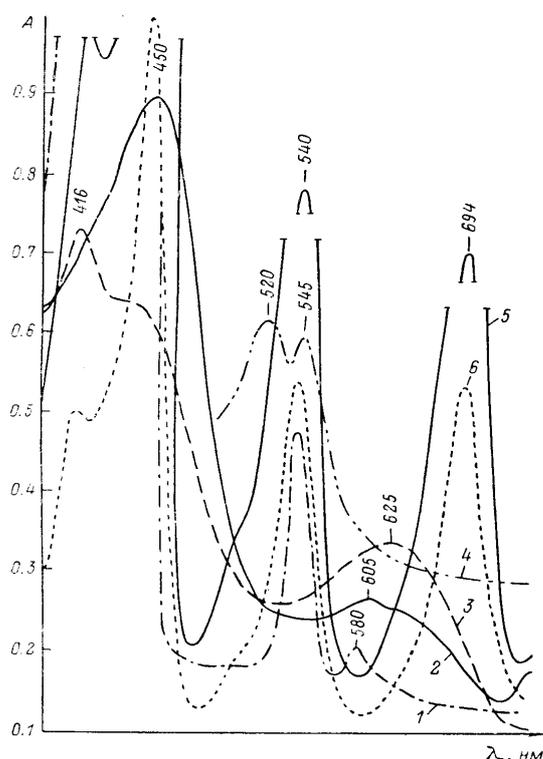
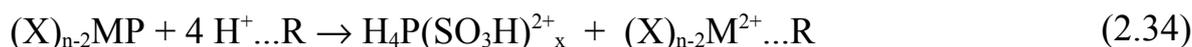


Рис. 2.5. Электронные спектры поглощения в 17.5 моль/л H_2SO_4 : 1 - $(\text{Cl})_2\text{SnTPP}$, 2 - $(\text{Cl})\text{AlTPP}$, 3 - $(\text{Cl})\text{RhTPP}$, 4 - $(\text{Cl})_3\text{TaTPP}$, 5 - $(\text{Cl})\text{FeTPP}$, 6 - продукт диссоциации ZnTPP .

Положение полос мало зависит от природы М и существенно - от функционального замещения в фенилах.

При $T > 300$ К комплексы подвергаются диссоциации по связям М-Н в концентрированной H_2SO_4 . Реакции диссоциации с учетом форм существования

комплексов и сульфирования выделяющегося при диссоциации макроцикла приведены в виде уравнений 2.34 – 2.36. Соответственно получены три типа кинетических уравнений (2.37 – 2.39). Уравнение (2.36) повторяет реакции на схеме (2.2) для стабильных комплексов, причем один и тот же S_{EN3} механизм диссоциации наблюдается для металлфталоцианинов и некоторых металлопорфиринов, например $(X)_3NbTPP$.



$$-dC_{(X)_{n-2}MP}/d\tau = k_v \times [(X)_{n-2}MP] \times [H_2SO_4]^n, \text{ где } n > 1 \quad (2.37)$$

$$-dC_{(X)_{n-2}MP \dots H^+ \dots R}/d\tau = k_v \times [(X)_{n-2}MP \dots H^+ \dots R] \times [H_2SO_4] \quad (2.38)$$

$$-dC_{(MP)^{(n-2)+}}/d\tau = k_v \times [(MP)^{(n-2)+}] \times [H^+ \dots R]^2 \quad (2.39)$$

В уравнении (2.37) порядок n переменный для различных M , его величина не определена, так как уравнение относится к 100 %-ной H_2SO_4 или близкой к 100 %-ной, где неизвестен количественный состав протонодонорных частиц. В последнее время появились результаты по получению полных кинетических уравнений, полученные при различных допущениях, например о равенстве начальной и равновесной концентраций серной кислоты $C^0_{H_2SO_4}$ и $C_{H_2SO_4}$.

В уравнении (2.38) вместо H_3O^+ выступает неионизированная молекула H_2SO_4 . (Следует подчеркнуть, что $C^0_{H_2SO_4} \neq C_{H_2SO_4}$). Оно принципиально отличается от уравнения (2.37): k растет не с разбавлением H_2SO_4 (в случае MPc и $(X)_3NbTPP$), а с ростом начальной концентрации H_2SO_4 . Реагентом служит не H_3O^+ , а H_2SO_4 .

Экспериментально доказано, что протон ассоциата $(X)_{n-2}MTPP...H^+_{Solv}$ не участвует в активации реакционной смеси. Механизм реакции хорошо обоснован; переходное состояние достигается в результате активного соударения $(X)_{n-2}MTPP...H^+_{Solv}$ с H_2SO_4 (схема 2.3). Смена механизма S_{EN3} на S_{E2} происходит из-за присутствия ковалентно связанного ацидолиганда X и невозможности атаки 2-х H_3O^+ на координационный центр. Молекула H_2SO_4 в переходном состоянии (рис.2.6) выступает как двухосновная кислота.

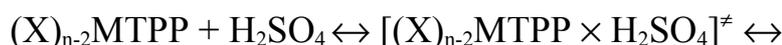


Схема 2.3. Схема элементарных реакций в ходе диссоциации стабильных металлопорфиринов

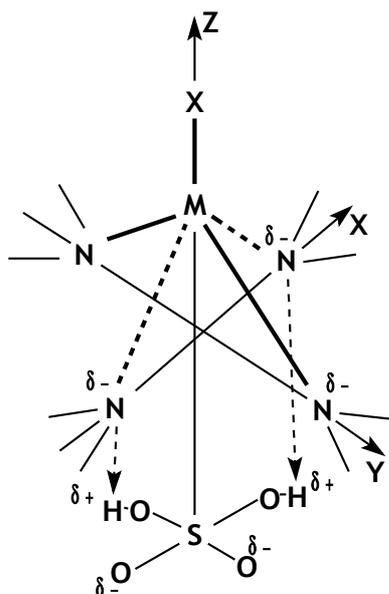


Рис. 2.6. Схема переходного состояния диссоциации стабильных металлопорфиринов

Скорость диссоциации стерически затрудненных металлопорфиринов $(X)MTPP(X)_4$ с орто-заместителями, блокирующими доступ к координационному центру, не изменяется с изменением концентрации H_2SO_4 (ур. 2.40) и очень мала.

$$-dC_{(X)_{n-2}MP(R)_4}/dt = k_v \times [(X)_{n-2}MP(R)_4] \times [H_2SO_4]^0 \quad (2.40)$$

2.3.4. Кинетическая устойчивость металлопорфиринов

Термодинамическая устойчивость комплексов металлов определяется величиной *константы равновесия* между комплексным ионом и составляющими его частицами:



K_n - константа нестойкости, K_y - константа устойчивости.

Для стабильных металлфталоцианинов и металлопорфиринов K_n и K_y не определены, так как реакции их диссоциации необратимы. Такие комплексы характеризуют понятием "инертность" или "кинетическая устойчивость", которое означает константу скорости диссоциации комплекса на катион металла и лиганды (k_v). За стандартное состояние принимают 298 К и 1 атм.

Когда невозможно определить полное кинетическое уравнение, кинетическую устойчивость характеризуют величиной $k_{эф}$, равной $k_{эф} = k_v [H^+_{solv}]^n$, однако ряды комплексов строят для одного и того же состава протонодонорного растворителя.

Литература

1. *Березин Б.Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
2. *Stuzhin. P., Khelevina O., Beresin B.* Azaporphyrins: Acid – base Properties. //Phthalocyanines: Properties and Applications. // Ed. Leznoff C. Lever A. New York: VCH Publishers, 1996, P. 23.
3. *Йодко С.С., Каля О.Л., Кондрашенко Н.В. и др.* // ЖОХ, 1983, в. 4. С. 901.
4. *Боровков Н.Ю., Акопов А.С.* // Коорд.химия, 1987, Т. 13, –в. 10, С. 1358 – 1361.
5. *Ломова Т. Н., Можжухина Е. Г., Шорманова Л. П., Березин Б. Д.* / Ж. общ. химии, 1989. Т. 59. № 10. С. 2317.
6. *Березин Б. Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.

2.4. Факторы стабилизации металлопорфиринов в растворах

Реакционная способность комплексных соединений при их диссоциации на катион и лиганды прежде всего определяется прочностью координационных связей. Однако если переходить от газовой фазы для прохождения реакции к растворам, приобретает большое значение, под действием каких реагентов осуществляется диссоциация, является ли она простым электролитическим распадом или в ней принимают участие другие частицы, присутствующие в растворе. В случае твердофазных реакций диссоциации важно, имеет ли место термораспад или термоокислительная деструкция.

В настоящее время наиболее часто употребляемыми *количественными характеристиками реакций диссоциации комплексов* являются *термодинамическая устойчивость*, характеризуемая величиной, обратной термодинамической константе диссоциации, и *кинетическая устойчивость* (кинетическая инертность). Последняя тем выше, чем меньше скорость диссоциации комплекса в необратимом процессе. Понятие кинетическая устойчивость употребляется в большей степени для характеристики устойчивости очень прочных комплексов. Понятия "термодинамическая неустойчивость" и "кинетическая неустойчивость (лабильность)" употребляются гораздо реже, в справочниках термодинамические константы диссоциации постепенно заменяются на константы образования комплексов, так как последние более пригодны для описания ступенчатых процессов комплексообразования. Типы или выражения констант равновесий зависят от фазового состояния комплексов и продуктов их диссоциации.

2.4.1. Количественная характеристика процессов диссоциации комплексов в различных фазовых состояниях

В случае *твердых комплексов* в большинстве работ использованы в качестве характеристик термической устойчивости комплексов температурные интерва-

лы протекания реакций их разложения или температуры начала реакции и ее максимальной скорости. Однако эти характеристики не являются постоянными величинами, так как зависят от скорости нагрева и чувствительности термогравиметрического прибора. Фактически эти брутто-характеристики не дают полезной информации об устойчивости комплекса, если отсутствуют данные по составу газообразных продуктов при термоллизе и нет единого мнения относительно механизма процесса. Лишь термодинамические и кинетические константы для комплексов в кристаллическом состоянии могут быть полезными, однако они определены в ограниченном числе случаев и не всегда согласуются между собой. Для сравнения термической стабильности удобно использовать *теплоты реакций разложения* или *стандартные теплоты образования* комплексов. По этим данным, например, фториды металлов MF_n оказываются стабильнее соответствующих оксидов $MO_{n/2}$, а стабильность соединений разных катионов при одном и том же анионе уменьшается с увеличением ионного радиуса катиона. Причины этих различий в устойчивости соединений заключаются в различии энергий кристаллических решеток.

Для ионных кристаллических веществ *величина энергии кристаллической решетки* может служить количественной характеристикой процессов диссоциации, так как она определяется как энергия, поглощаемая при разрушении одного моля кристаллического вещества с образованием газообразных одноатомных ионов, удаленных друг от друга на бесконечно большое расстояние. Эту величину нельзя определить в эксперименте, но можно рассчитать, используя цикл Борна-Габера [1].

В растворах в большинстве случаев реакция диссоциации комплекса не описывается простым процессом диссоциации связей металла-комплексобразователя с координированными атомами лигандов. Поэтому количественная характеристика процессов диссоциации комплексов зависит от типа конкретной реакции. Процесс диссоциации сольватоконплекса - это простейший случай реакции диссоциации комплексной частицы в растворе. Поскольку образование сольватоконплекса происходит ступенчато, константа устойчивости включает

выражения для ступенчатых констант равновесия ($K_1 - K_n$) и общей константы устойчивости (β_n):

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \dots \cdot K_n \quad (2.42)$$

Размерность ступенчатой константы K_n является величиной, обратной размерности концентрации. Чаще используют молярную шкалу, концентрация в которой связана известным соотношением с моляльностью, а для сравнительно разбавленных растворов - и с мольной долей.

Далее идут более сложные реакции диссоциации – замещения координированных частиц на анионы, диссоциация полидентатных лигандов, замещение лигандов и центральных атомов в готовом комплексе и др. Константы устойчивости в таких случаях связаны определенными соотношениями с другими константами – кислотно-основной, замещения и др. Образование и диссоциация смешанных комплексов не означает наличие простых соотношений между константой устойчивости смешанного комплекса и аналогичными константами для простых комплексов. В некоторых системах трудно отличить образование внешнесферного или смешанного комплекса с расширенной (по сравнению с исходной) координационной сферой.

В общем виде для химической реакции (2.43), протекающей в растворе при постоянных давлении и температуре, в том числе для реакций образования комплексов из катиона-комплексообразователя и лигандов, путем замещения лигандов в готовом комплексе и т. д., константа равновесия в соответствии с законом действия масс выражает связь между равновесными активностями веществ - участников реакции (2.44).



$$K = (a_D^d a_E^e a_F^f) / (a_A^a a_B^b a_C^c) \quad (2.44)$$

a_i - активности компонентов.

Для реакции в газовой фазе константу равновесия (2.44) выражают через парциальные давления p_i или летучести f_i компонентов при атмосферном или высоком давлении соответственно:

$$K_p = (p_D^d p_E^e p_F^f) / (p_A^a p_B^b p_C^c) \quad (2.45)$$

$$K_f = (f_D^d f_E^e f_F^f) / (f_A^a f_B^b f_C^c) \quad (2.46)$$

При $P \rightarrow 0$ f_i стремится к единице и K_f становится равной K_p , экстраполированной на давление, равное нулю. Константа равновесия K_p (уравнение 2.45) связана с концентрационными константами в молярной шкале (K_C), в шкале мольных долей (K_X) и шкале числа молей (K_N) соотношениями (2.47):

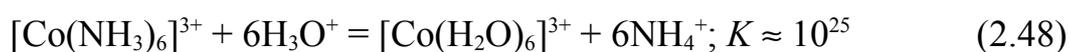
$$K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta n} = K_X \cdot P^{\Delta n} = K_N \cdot (P/\sum N)^{\Delta n} \quad (2.47),$$

где Δn - изменение числа молей газа в реакции, равное $(d + e + f - a - b - c)$, $\sum N$ - сумма числа молей компонентов в равновесной газовой смеси ($N_A + N_B + N_C + N_D + N_E + N_F$). При расчете Δn и $\sum N$ для газофазной реакции не учитываются жидкие и твердые вещества, так как они не входят в выражение для константы равновесия K_p . При $\Delta n = 0$ все четыре константы равны между собой.

2.4.2. Соотношение термодинамической и кинетической устойчивости комплексов

Реакции замещения лигандов в комплексах с образованием новых комплексных соединений могут протекать в растворах во времени очень быстро или, напротив, идти медленно или не проходить вовсе. Соответственно, комплексы характеризуются как "лабильные" или "инертные". Первый случай соответствует состоянию равновесия, нацело смещенного в сторону продуктов реакции. Во втором случае состояние равновесия достигается крайне медленно. Константы равновесия и скорости диссоциации находятся во взаимосвязи в со-

ответствии с принципом детального равновесия. Поэтому существует много совершенно устойчивых соединений, у которых стандартные свободные энергии образования ΔG_f^0 имеют положительные значения, но скорости реакций их диссоциации на элементы исчезающе малы. Точно также некоторые комплексные соединения, будучи термодинамически неустойчивыми (уравнение 2.48), относятся одновременно к кинетически инертным. Комплексный ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ не разрушается в кислой среде в течение нескольких суток.



Для того, чтобы скорость диссоциации комплекса стала заметной, необходимо затратить энергию, равную энергии активации, или активировать комплекс иным путем, например, применив катализатор.

Для одготипных комплексов порфиринов с M^{2+} обнаружены симбатность в изменении кинетической и термодинамической устойчивости. В координационной химии переходных металлов часто наблюдается их несоответствие. Термодинамическая устойчивость комплексов с простыми и хелатными лигандами хорошо изучена и отражена в справочниках [2 - 4]. Кинетическая устойчивость и вклады отдельных взаимодействий в нее изучены слабо. Существует лишь одна теория (Таубе), связывающая кинетическую устойчивость сравнительно простых комплексов с электронной структурой атома М.

Составляющие кинетической устойчивости разработаны достаточно хорошо для металлфталоцианинов и металлопорфиринов с металлом в различных степенях окисления. Далее речь пойдет о факторах *кинетической устойчивости*.

2.4.3. Химические факторы стабилизации комплексов порфиринов

В координационном соединении центральный ион металла взаимодействует с донорными атомами *электростатически*. В комплексах щелочных металлов - это практически единственный вид взаимодействия. Уже в комплексах

щелочноземельных металлов возникает *ковалентное донорноакцепторное взаимодействие*. Энергия последнего - в 10 и более раз превышает энергию классического электростатического взаимодействия.

При переносе комплекса из газовой фазы в раствор возникает еще ряд вкладов в устойчивость координационного соединения: образование внешне-сферной оболочки (сольватной оболочки) и экранирование внутренней координационной сферы от атаки активных частиц, приводящих к диссоциации комплекса. Металлопорфирины в обычных растворителях устойчивы, они на много порядков устойчивее простых (не макроциклических) и циклических комплексов без системы сопряженных связей. Причины высокой устойчивости ароматических макроциклических комплексов порфиринов не сводится к более высокой прочности донорноакцепторных связей. К *факторам стабилизации металлопорфиринов* относятся:

1) присутствие в первой координационной сфере комплекса ароматического макроцикла с более жесткими требованиями к плоскостному расположению 4-х донорноакцепторных связей;

2) образование прочных донорноакцепторных σ -связей, а в ряде случаев также прямых и обратных дативных π -связей M-N;

3) Образование прочных σ - и дативных π -связей M-донорный атом ацидолиганда в случае смешаннолигандных комплексов и цис-влияние ацидолигандов на электронные пары связей M-N;

4) экранирование координационного центра ковалентно связанными ацидолигандами, заместителями в порфирине-лиганде, соседними звеньями в случае димерных и олигомерных фталоцианиновых и порфириновых комплексов.

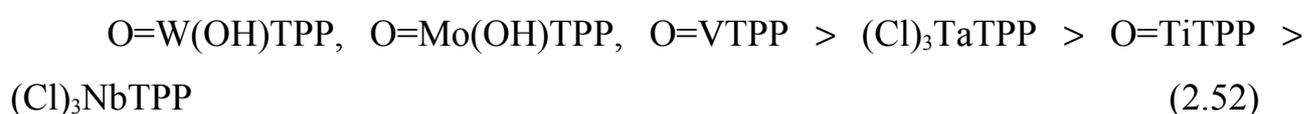
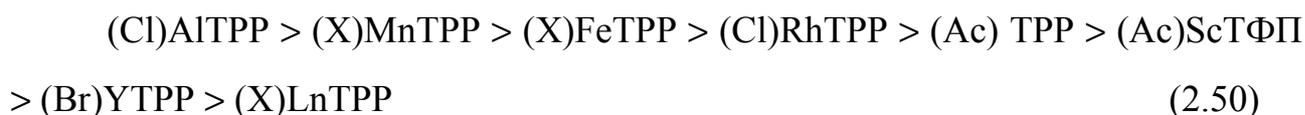
Первый и четвертый факторы относятся к стерическим, второй и третий - к химическим факторам стабилизации комплексов. Таким образом, под химической стабилизацией понимают рост устойчивости комплексов в растворах за счет упрочнения донорноакцепторных связей M-N при изменении: 1) природы металла; 2) природы макроцикла; 3) природы экстралиганда; 4) сольватного окружения.

Предварительные выводы о природе упрочнения донорно-акцепторных связей можно сделать из анализа ЭСП металлопорфиринов (см. предыдущие лекции). Полезную информацию можно получить из анализа ИК спектров ряда однотипных комплексов: эмпирически установлено простое общее правило. Прежде, чем его рассмотреть, отметим, что металлочувствительными полосами (то есть, полосами, для которых ν , см^{-1} зависит от природы металла) в ИК спектрах металлопорфиринов являются полосы колебаний связей $\nu_{\text{C-H}}$ ($\cong 700 \text{ см}^{-1}$), $\delta_{\text{C-H}}$ ($\cong 1000 \text{ см}^{-1}$) соответственно бензольных и пиррольных колец в $(\text{X})_{n-2}\text{МТФП}$, $\nu_{\text{C=C}}$ ($1500 \div 1600 \text{ см}^{-1}$) бензольных колец и особенно $\nu_{\text{M-N}}$ ($400 \div 500 \text{ см}^{-1}$). Эмпирическое правило гласит: высокочастотный сдвиг частот колебаний С-Н связей при комплексообразовании наблюдается для комплексов с гипсо- и гипер-типом ЭСП, то есть $\sigma\pi$ -комплексов; металлопорфирины с низкочастотным сдвигом γ и δ -колебаний СН по сравнению с $\text{H}_2\text{ТРР}$ (то есть при комплексообразовании) имеют ЭСП нормального типа.

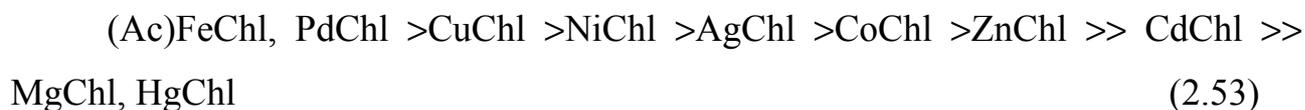
Положение $\nu_{\text{M-N}}$ достаточно сложно и сильно зависит от природы М, но для изоструктурных комплексов величина $\nu_{\text{M-N}}$ растет вниз по группе периодической системы в соответствии с тенденцией более прочного связывания лигандов при движении $3d \rightarrow 4d \rightarrow 5d$ комплексы. Правилom следует руководствоваться весьма осторожно, так как: 1) любое изменение в геометрии координационной сферы комплекса может сделать его исключением; 2) анализируются полосы только характеристических колебаний, то есть колебаний, которые можно считать локализованными на данной связи и не зависящими от окружения.

Наиболее достоверные заключения о характере донорноакцепторных связей (то есть о вкладах в прочность связей М-Н) можно получить из последовательности чередования металлопорфиринов в *рядах устойчивости* или из вида корреляций величин констант скорости диссоциации комплексов с различными физико-химическими характеристиками атомов-комплексообразователей. Ряды

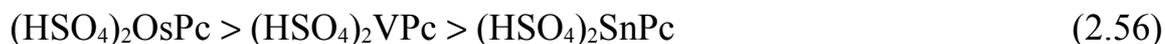
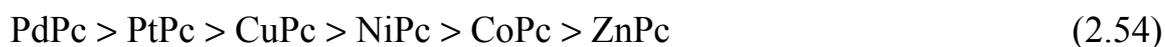
устойчивости строят для комплексов изозарядных (или изоструктурных) катионов металлов (ряды 2.49 -) по величине $k_v^{298 K}$ (или $k_{эф}^{298 K} = k_v^{298 K} \times C_{H^+}^{n_{sol}}$ при одном и том же составе протонодонорного растворителя). Ряды 2.49 - построены в соответствии с ростом величин $k_v^{298 K}$ или $k_{эф}^{298 K}$ по ряду, то есть в соответствии с уменьшением кинетической устойчивости.



(2.49) - (2.52) -ряды кинетической устойчивости по $k_{эф}^{298 K}$



(2.53) - ряд термодинамической устойчивости



(2.54) - (2.56) - ряды кинетической устойчивости по $k_v^{298 K}$

Линейная корреляция величин $-\lg k(pk) - \Delta\lambda_{Q(0,0)}$ (рис. 2.7) и величин $pk - I_n$ (рис. 2.8) свидетельствует о принадлежности соединений к σ -комплексам (то есть комплексам с σ -связями М-Н); точки для $\sigma\pi$ -комплексов Cu и Mn не ложатся на прямую.

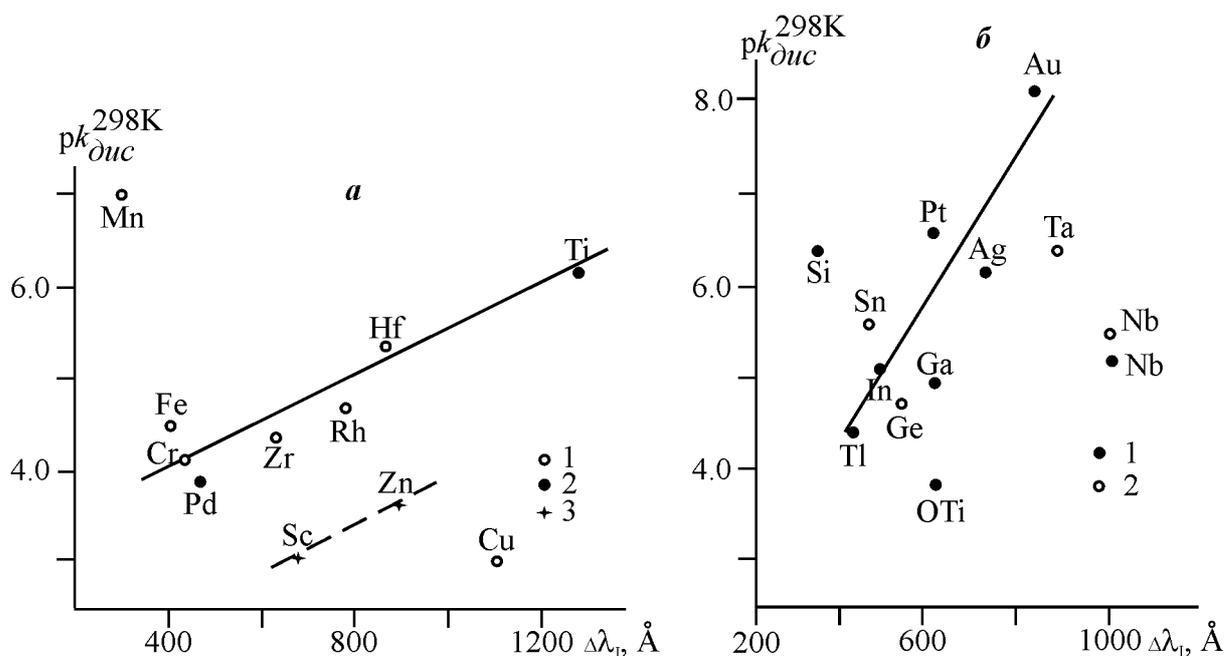


Рис. 2.7. Зависимость показателя константы скорости формального первого порядка (pk^{298K}_{duc}) от $\Delta\lambda_{Q(0,0)}$ для комплексов тетрафенилпорфина с катионами металлов. Протонодонорная среда: HOAc - 3.0 моль/л H_2SO_4 (1), HOAc - 7.0 моль/л H_2SO_4 (2), HOAc (3) (а); концентрированная H_2SO_4 (1), моногидрат (2) (б).

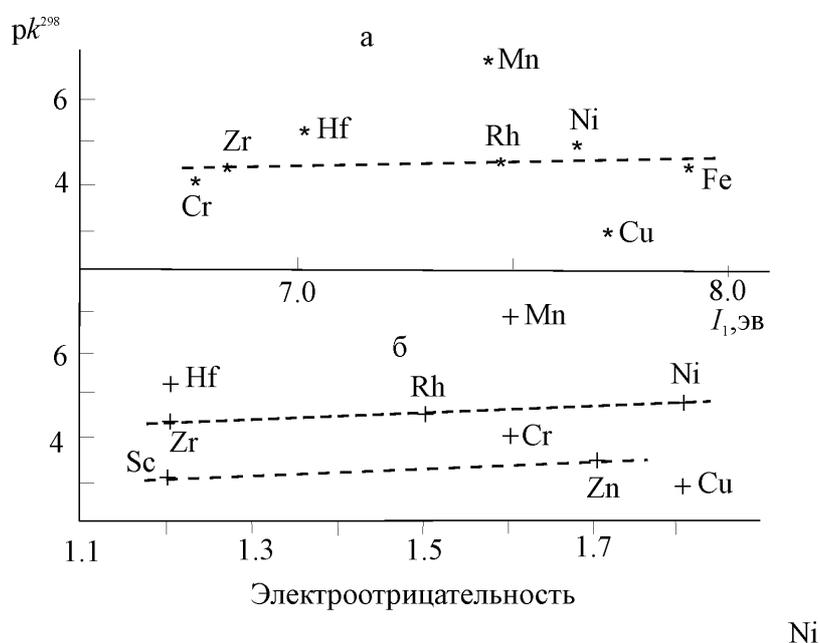


Рис. 2.8. Зависимость pk^{298K}_{duc} комплексов H_2TPP от первых потенциалов ионизации атомов-комплексобразователей (а) и их электроотрицательности (б).

На аналогичных графиках для комплексов (X)LnTPP появление вклада π -связей, но уже с участием f-электронов, выражается в экстремумах на комплексах Eu и Yb (рис. 2.9). Ковалентный вклад в донорноакцепторные связи преимущественно ионных комплексов Ln с участием S-орбиталей следует из излома на La на графиках на рис. 2.10.

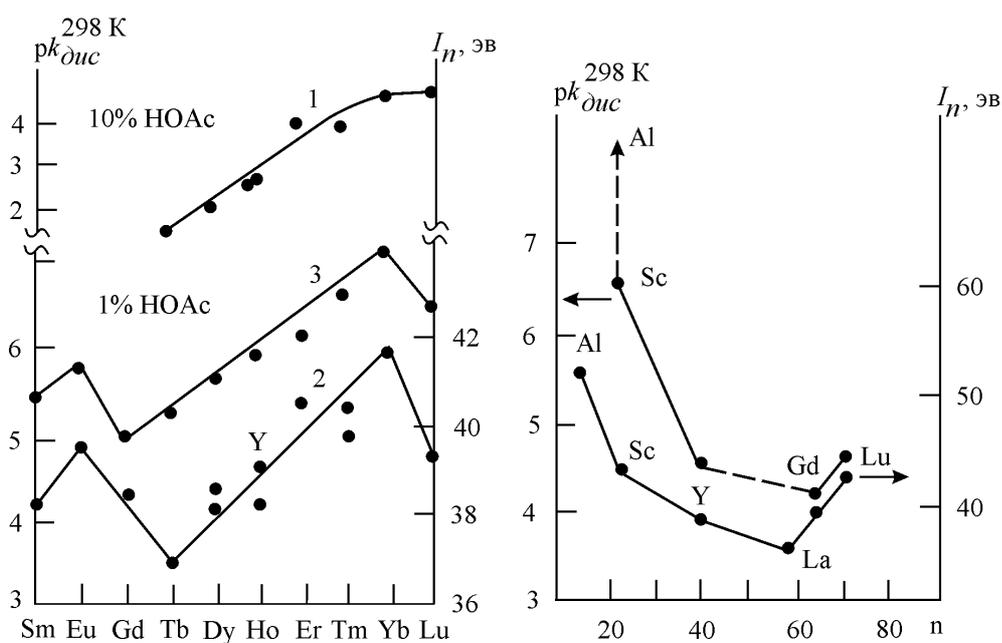
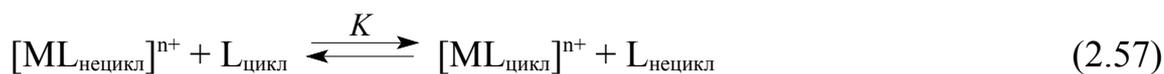


Рис. 2.9. Зависимости константы скорости диссоциации (X)LnTPP (1, 2) и суммарных потенциалов ионизации РЗЭ [32] (3) от порядкового номера элемента; 1 - 10, 2 - 1 % HOAc.

Рис. 2.10. Зависимости константы скорости диссоциации комплексов тетрафенилпорфина в смеси $C_2H_5OH + 1\%$ HOAc и потенциалов ионизации атомов-комплексообразователей [32] от порядкового номера элемента.

2.4.4. Макроциклический эффект

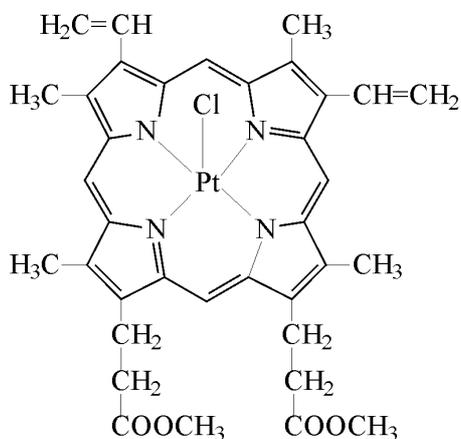
Свободная энергия Гиббса (ΔG^0) реакции замещения нециклического лиганда на его макроциклический аналог в комплексе (ур. 2.57) носит название *термодинамического макроциклического эффекта*.



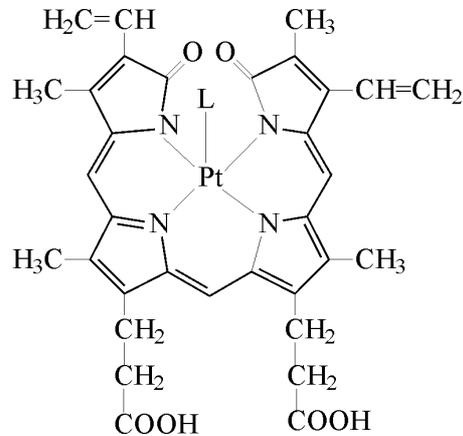
Установлено, что основной вклад в ТМЭ вносят скорости не прямых, а обратных реакций образования комплексов (ур. 2.58, 2.59): k_{-1} и k_{-2} .



Величины ΔG^0 для металлопорфиринов не определены из-за неравновесности реакций образования и диссоциации комплексов. Известны лишь величины констант скорости диссоциации комплексов Mn^{3+} и Pt^{3+} с ближайшим непредельным нециклическим аналогом протопорфирина - биливердином (формулы **48**, **49** для комплекса платины)



48



49

Комплексы **48** и **49** диссоциируют приблизительно с одинаковой скоростью соответственно в средах $\text{AcOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{DMCO} - 0.01 \div 0.15$ моль/л H_2SO_4 . Используя значения функций кислотности двух указанных смешанных растворителей можно оценить, во сколько раз возрастает кислотность раствора, необходимая для диссоциации комплекса платины, при переходе от биливерди-

на к протопорфиру благодаря проявлению макроциклического эффекта: кислотность возрастает в $10^3/10^{-1}$, т.е. в 10^4 раз.

По оценочным данным кинетическая устойчивость (Cl)MnTPP, как минимум, в 3.6×10^{14} раз больше, чем устойчивость (Cl)MnV. Исходя из этой цифры делают вывод о том, что природа МЭ - не только в упрочнении донорноакцепторных связей. Основная причина наличия МЭ - в слишком большом различии механизмов реакции диссоциации комплексов порфиринов и их линейных аналогов. Усложнение механизма диссоциации металлопорфиринов связано с экранированием координационного центра атомами макроцикла в плоскости "xy". Поэтому МЭ в случае металлопорфиринов относят к стерическим факторам стабилизации.

Тем не менее, отсутствие дативного π -взаимодействия Pt-N в комплексе **48** с координационным числом 5 из-за неплоского строения координационного узла (Cl)PtN₄ уменьшает величину МЦЭ в процессе диссоциации (Cl)PtIII по сравнению с комплексами марганца.

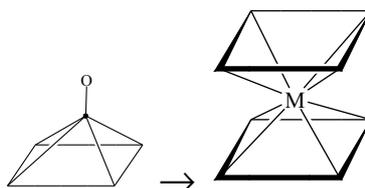
2.4.5. Эффекты стерического экранирования координационного центра металлопорфиринов в растворах

Эффекты стерического экранирования координационного центра металлопорфиринов делятся на три группы. Это - эффекты:

1) от присутствия ковалентно связанных ацидолигандов - характерен для металлопорфиринов и отсутствует, как правило, в случае (X)_{n-2}MPc (см. предыдущие лекции о механизмах диссоциации). Косвенно этот эффект оценивают исследованием скорости диссоциации металлопорфирина в зависимости от природы ацидолиганда X в (X)_{n-2}MP;

2) от присутствия объемистых орто-заместителей в (X)_{n-2}MTPP. В комплексах тетра(орто-адамонтаноиламинофенил)порфина координационный центр полностью экранирован, что приводит не только к изменению величины константы скорости диссоциации, но и к другому механизму реакции;

3) от присутствия в олигомерах соседних звеньев. Этот эффект исследован на примере реакций диссоциации моно- и дифталоцианиновых комплексов РЗЭ: переход



приводит к такой резкой стабилизации комплексов, что для них не удастся найти одну и ту же среду для реакции диссоциации.

Литература

1. Корнев Ю. М., Овчаренко В. П. Общая и неорганическая химия. Ч. III. М.: Изд-во МГУ. 2002. 53 с.
2. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 206 с.
3. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир, 1973. 359 с.
4. Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 521 с.

2.5. Функциональное замещение порфиринов и фталоцианинов

В данной лекции рассматриваются вариации в структуре порфиринов и фталоцианинов, достигаемые посредством функционального замещения в различных положениях макроцикла, и их влияние на реакционную способность соединений. Реакции электрофильного замещения порфиринов как способ синтеза замещенных порфиринов уже рассматривались в разделе 8 Части 1. Там же рассмотрены немногочисленные сведения о механизмах реакций. Они сводятся, как правило, к рассмотрению стехиометрии реакций замещения и определению реакционных центров и местонахождения функциональных групп в продуктах реакции. Детальный механизм реакций функционального замещения порфиринов не рассматривался в научной литературе. Здесь ограничимся коротким представлением этих сведений в виде табл. 2.1.

2.5.1. Функциональные производные фталоцианина

Получены моно- и поли-хлор, нитро-, amino-, окси-производные, содержащие вплоть до 16 заместителей в бензольных остатках фталоцианина. Замещенные фталоцианины получают обычным темплатным способом из соответствующих производных фталевой кислоты.

Галогензамещенные фталоцианины металлов получены взаимодействием 3- или 4-галогензамещенных динитрилов фталевой кислоты с хлоридами металлов при 210 - 220 °С (схема 2.4). Очистка галогензамещенных аналогична таковой для соответствующего незамещенного металлфталоцианина.

Комплексы не растворяются в органических растворителях. Комплексы M^{3+} возгоняются в вакууме, что используют для дополнительной очистки вещества. Термоокислительная деструкция начинается при 340 - 380 °С. Хлорпроизводные фталоцианинов могут быть получены хлорированием MPc .

Таблица 2.2. Реакции электрофильного замещения порфиринов

Замещенный порфирин	Реакция для синтеза	Реагент, условия
<i>мезо</i> -дейтеропроизводное H ₂ OEP	Дейтерирование	D ₂ SO ₄ – H ₂ O (9:1), 18 ч; CF ₃ COOD
<i>β</i> -дейтеропроизводное H ₂ PP (наряду с <i>мезо</i> -замещенным)	Дейтерирование	o-(Cl) ₂ C ₆ H ₄ -п-CH ₃ C ₆ H ₄ - SO ₂ OD, 96 ч
N-дейтеропроизводное моно-, ди- и тетра- <i>мезо</i> -хлорпроиз- водные H ₂ EP, H ₂ OEP	Дейтерообмен Хлорирование	Легко во всех средах HCl - H ₂ O ₂ , ClSO ₃ H, SO ₂ Cl ₂ , комплекс Вильсмейера (POCl ₃ /DMФА)
<i>β</i> -хлорпроизводные <i>мезо</i> -бромпроизводные	не известны смесь неустановлен- ного состава бромирование	получают из соответствующе- го хлорина MgP-N-Br-сукцинимид- HOAc Br ₂ -HOAc N-Br-сукцинимид
<i>Мезо</i> -монобромпорфин магния	бромирование бромирование иодирование при условии незамещен- ного <i>β</i> -положения фторирование	борфторид диазония (C ₆ H ₅ -N ⁺ =NBF ₄ ⁻) в вакууме, t HNO ₃ + H ₂ SO ₄ (H ₂ TPP – 9.5 ч - α,γ-диоксипорфодиметен); ZnNO ₃ -(CH ₃ CO) ₂ O катион-радикал порфирина - нитрит Na или Ag; катион-радикал порфирина – NO ₂ – CH ₂ Cl ₂ конц. H ₂ SO ₄ , 65-78°C
смесь <i>мезо</i> -α- и -β-фторизомеров	нитрование даже при условии незамещен- ного <i>β</i> -положения нуклеофильное заме- щение	
<i>мезо</i> -нитропроизводные		
<i>мезо</i> -нитропроизводные		
<i>мезо</i> -сульфофенилпроизводные H ₂ TPP	сульфирование	
<i>β</i> -ацилпроизводные H ₂ DP	ацилирование	CuP - уксусный ангидрид + SnCl ₄ (или SnBr ₄), пропионо- вый ангидрид, уксусный ан- гидрид + безв. CHCl ₃ , CH ₃ - COCl
<i>мезо</i> -ацилпроизводные (наряду с <i>β</i> -замещенным)	ацилирование при условии соседнего незамещенного <i>β</i> -по- ложения	

Карбоксизамещенные фталоцианины. (X)MPC(COOH)₄ получены взаимодействием тримеллитовой или гемимеллитовой кислот с хлоридами или ацетатами металлов в расплаве с мочевиной и катализатором молибдатом аммония (формула 50).

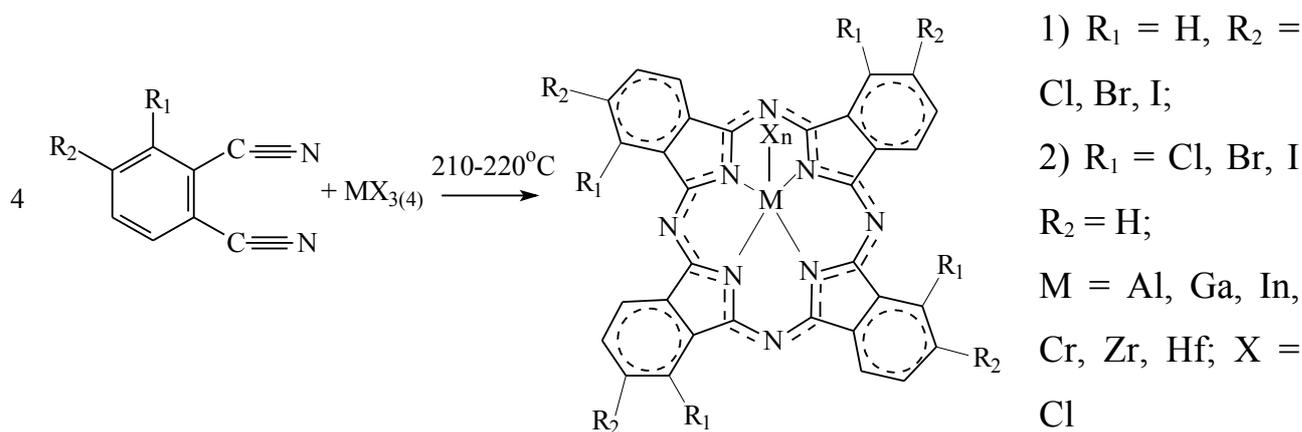
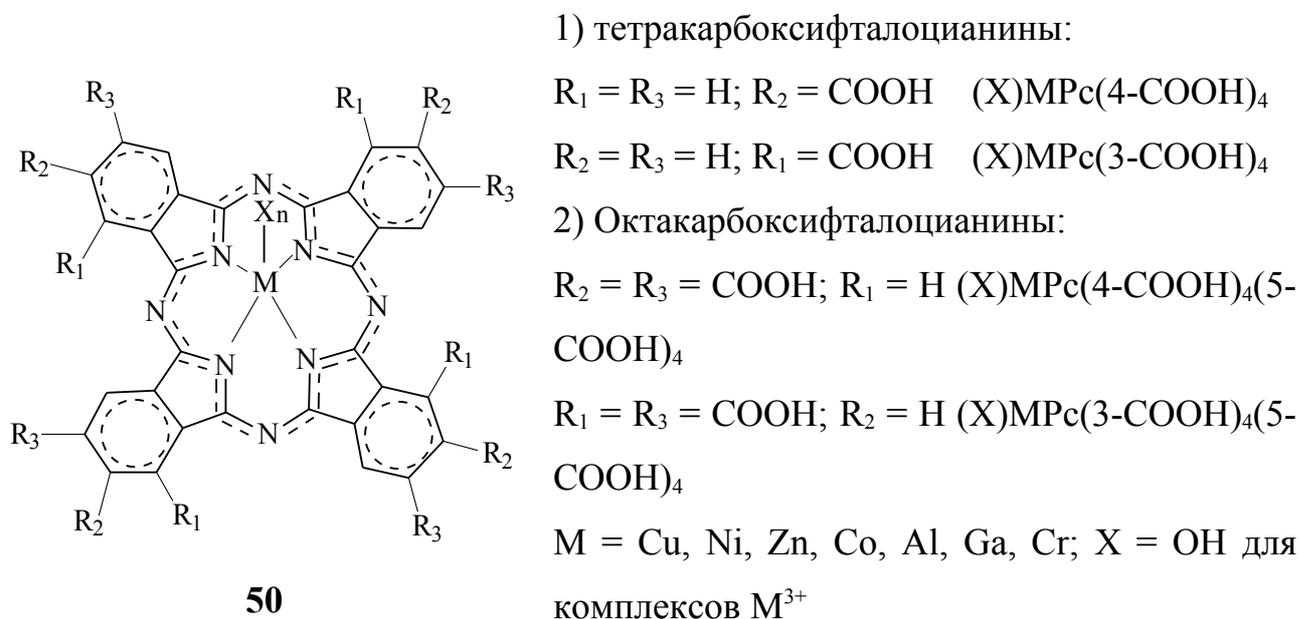


Схема 2.4. Схема синтеза галогенфталоцианинов



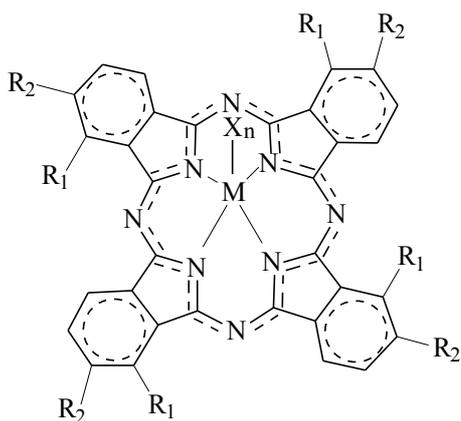
$(X)MPc(COOH)_8$ получены взаимодействием 1,2,4,5-тетрацианбензола с хлоридами или ацетатами соответствующих металлов в кипящем ДМФА в присутствии мочевины. Комплексы очищают переосаждением из концентрированной серной кислоты с последующей (!) экстракцией примесей ацетоном и этанолом в аппарате Сокслета.

$(X)MPc(COOH)_4$ не растворимы в воде, слабо растворимы в органических растворителях. Октакарбоксипроизводные $(X)MPc(COOH)_8$ растворимы в воде. При температурах, выше $400\text{ }^{\circ}C$ декарбоксилируются с образованием термостойких полимеров.

4 группы COOH в положении 4, то есть в $\text{CuPc}(4\text{-COOH})_4$, дестабилизируют комплекс в растворе и делают его лабильным по сравнению с CuPc , который относится к стабильным комплексам (см. предыдущие лекции).

$\text{CuPc}(3\text{-COOH})_4$ намного кинетически устойчивее, чем CuPc за счет эффекта экранирования координационного центра (CuN_4) заместителями в положении 3 бензольных остатков. Аналогичные закономерности - в случае комплексов $(\text{X})\text{MPc}(\text{COOH})_8$. $(\text{X})\text{MPc}(\text{COOH})_8$ относятся к стабильным комплексам фталоцианина, но уступают по кинетической устойчивости CuPc благодаря электроноакцепторному действию восьми специфически сольватированных в концентрированной H_2SO_4 групп COOH. Из четырех исследованных комплексов меди с COOH группами в макроциклическом лиганде лишь комплекс $(\text{OH})\text{CuPc}(\text{COOH})_4$ лабилен.

Нитропроизводные фталоцианинов получают взаимодействием 3- или 4-нитрофталодинитрилов с хлоридами соответствующих металлов при $200 \div 210$ °C (формула **51**). Очистка осуществляется обработкой в вакууме при 250 °C в течение 8 часов (сублимируются низкомолекулярные примеси). Введение нитрогруппы способствует понижению термостойкости на воздухе. Температура начала убыли массы $280 \div 300$ °C.



51

1) $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{NO}_2$; $(\text{X})\text{MPc}(4\text{-NO}_2)_4$

2) $\text{R}_1 = \text{NO}_2$, $\text{R}_2 = \text{H}$; $(\text{X})\text{MPc}(3\text{-NO}_2)_4$

$\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{X} = \text{Cl}$

Устойчивость галоген- и нитропроизводных металлфталоцианинов изучена на отдельных примерах. Имеется ряд стабильности замещенных группами NO_2 и NO_2, Cl ; NO_2, Br медьфталоцианинов.

Проявляется стерическое влияние заместителей в положении 3, выражающееся в отсутствии эффектов сопряжения групп с ароматической системой макроцикла. Электронное влияние заместителей на координационный центр - это С-эффекты заместителей на состояние электронной пары связей Cu-N .

Аминопроизводные фталоцианина не получены темплатным методом. Их синтезируют восстановлением соответствующих нитрозамещенных металлфталоцианинов сульфидом Na. Комплексы очищают экстракцией примесей органическими растворителями и термовакуумной обработкой при 200 °С в течение 8 часов. Получены 3- и 4-тетрааминопроизводные. При нагревании на воздухе они подвергаются деструкции при температурах выше 250 ÷ 270 °С с образованием олигомеров, связанных по NH₂-группам после выделения аммиака.

Гидроксизамещенные фталоцианины состава (Cl)₍₂₎MPC(4-OH)₄ (M = Al, In, Cr, Sn, Hf) получены взаимодействием 4-гидроксифталонитрилов с хлоридами соответствующих металлов в расплаве. Очистка: экстракция примесей ацетоном и бензолом, термовакуумная обработка при 200 °С.

Комплексы растворимы в водных щелочах, не сублимируются в вакууме, при температурах выше 250 ÷ 260 °С дегидратируются с образованием олигомеров.

Трет-бутилзамещенные фталоцианины получают взаимодействием 4-трет-бутилфталонитрила с хлоридами соответствующих металлов в расплаве. Комплексы очищают жидкостной хроматографией и фракционной вакуумной сублимацией. Комплексы растворимы в органических растворителях и хорошо сублимируются.

Сульфопроизводные фталоцианинов получают сульфированием металлфталоцианинов (только для стабильных комплексов). Сульфопроизводные общей формулы CuPC(SO₃H)_n (n = 2-4) растворимы в воде и используются в качестве прямых красителей.

Сульфокислоты фталоцианина производятся в больших масштабах темплатным синтезом. Производные сульфокислот H₂TPP (-SO₂F, -SO₃NH₄) с функциональными группами в фенильных остатках также получают темплатным синтезом из соответствующих альдегидов.

2.5.2. Влияние функционального замещения в металлопорфиринах на их кинетическую устойчивость в протонодонорных средах

Для установления взаимосвязи структура – свойства (в частности, устойчивость) для функциональных производных порфиринов используют различные подходы. Исследуют 1) влияние различных функциональных групп в одном и том же металлопорфирине на константы скорости диссоциации последнего по связям М-Н, 2) влияние одной функциональной группы (или одного набора функциональных групп) на различные по природе металлопорфирины (лабильные и стабильные; σ -, $\sigma\pi$ -комплексы с различным направлением дативной π -связи, комплексы, содержащие и не содержащие ацидолиганды), 3) влияние одной и той же функциональной группы на константы скорости диссоциации одного и того же металлопорфирина в зависимости от положения группы в макроциклическом лиганде, 4) находят корреляции констант скорости диссоциации комплексов с параметрами, характеризующими функциональные группы (корреляционные константы Гаммета - Тафта).

Исследованы скорости диссоциации порфириновых (в особенности тетрафенилпорфириновых) комплексов металлов: Cu, Zn, Cd, Sn с четырьмя заместителями в фенильных остатках F, Cl, Br, NH₂, OCH₃, OH, COOC₂H₅, COOH, SO₂OH, NO₂; тетрафенилпорфирины меди с одной или двумя OCH₃ или CH₃ группами в каждом фенильном кольце; NiTPP и PdTPP с четырьмя функциональными группами в фенильных остатках: Br, CH₃, NO₂; (X)FeTPP с четырьмя группами Br, OCH₃, NO₂, Cl в фенильных остатках; (X)MnTPP с Br (от 1 до 4-х) в β -положениях и фенильных остатках.

Обнаружены следующие закономерности электронного влияния функциональных групп на реакционную способность (и электронное состояние) координационных центров (X)_{n-2}MN₄ при диссоциации:

1) влияние функциональных групп на скорость диссоциации тетрафенилпорфириновых комплексов с различным типом координационных связей одинаково по характеру, но различно по величине. Речь идет о σ -комплексах Zn²⁺ и Fe³⁺,

$\sigma\pi$ -комплексах Mn^{3+} с прямой дативной π -связью $M \leftarrow N$; $\sigma\pi$ -комплексах Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} с обратной π -связью; преимущественно ионном комплексе Cd^{2+} ;

2) группы - сильные акцепторы электронной плотности (*мета*-ориентанты при электрофильном замещении в ряду бензола), а также группы $-NH_2$ и $-OCH_3$, подвергающиеся протонированию в кислых средах до $-NH_3^+$ и $-OCH_3^+$) резко стабилизируют комплексы в протонодонорных средах;

3) среди факторов влияния заместителей в фенильных группах на реакционную способность $(X)_{n-2}MTPP$ преобладает индукционное влияние на состояние n -электронных пар атомов N, подвергающихся электрофильной атаке при соударении с сольватированным протоном в ходе реакции диссоциации;

4) изменение состояния электронной пары связей M-N при функциональном замещении имеет второстепенное значение в аспекте рассматриваемой реакции диссоциации.

Квантово-химические расчеты молекул замещенных кобальтфталоцианинов с заместителями F, Cl, Br, I, OH, NH_2 в β -положениях бензольных остатков дают такое же представление о механизме электронного влияния заместителей на координационный центр.

При β -замещении в $(X)_{n-2}MnTPP$ механизм электронного влияния принципиально иной, однако он изучен в недостаточной степени, чтобы делать обобщения.

На примере комплексов Mn^{3+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} с лигандами группы протопорфирина, в которых варьируется лишь один заместитель в β -положении пиррольного кольца, показано, что направление влияния функционального замещения зависит от природы металла. Отсюда следует, что перераспределение электронной плотности в молекуле металлопорфирина при введении заместителей непосредственно в порфириновое макрокольцо распространяется не только на атомы последнего, но и на связи M-N.

Для оценки электронных эффектов функциональных заместителей в металлопорфиринах используют также *термохимический метод*, заключающийся "в серии термохимических измерений процессов аксиальной координации мо-

лекул органических растворителей металлопорфиринами, содержащими различные заместители" [1]. Вывод о зависимости эффектов β -заместителей от природы металла из этого метода также определенно следует. Для производных тетрафенилпорфина данных этого метода недостаточно.

Термохимический метод уступает кинетическому по простой причине удаления реакционного центра (связи металл - экстралиганд против связи металл - азот) от функциональной группы и появления нового осложняющего фактора - переменной природы донорноакцепторного взаимодействия металл - донорный атом экстралиганда (в реакциях диссоциации по связям M-N реагент же всегда один - сольватированный протон).

О функциональных производных металлфталоцианинов - дополнительно см. [2].

Литература

1. Растворы неэлектролитов в жидкостях / М. Ю. Никифоров, Г. А. Альпер, В. А. Дуров и др. М.: наука, 1989. С. 171.
2. Майзлиш В. Е., Шапошников Г. П., Снегирева Ф. П., Колесникова Е. Е., Смирнов Р. П. // Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. № 1. С. 70-71; Weber H., Busch D. // Inorg. Chem. 1965. V. 4. № 4. P 469-471; Boston D. R., Bailar J. C. // Inorg. Chem. 1972. V. 11. № 7. P. 1578-1583.

2.6. Реакции замещения лигандов в первой координационной сфере металлопорфиринов

Реакции замещения металлопорфиринов в первой координационной сфере имеют большое значение в ферментативном и техническом катализе, обратимом переносе и транспорте через мембраны малых молекул, фотохимических превращениях. Среди превращений по координационному центру металлопорфиринов можно выделить несколько групп реакций.

2.6.1. Замещение не макроциклических лигандов в первой координационной сфере смешаннолигандных металлопорфиринов

В смешанных порфирин-содержащих комплексах могут иметь место реакции замещения, не затрагивающие координированный макроциклический лиганд:

1) реакции дополнительной координации (аксиальной координации) молекулярных лигандов



2) реакции замещения ацидолигандов на другие ацидолиганды



3) реакции замещения ацидолигандов на молекулярные лиганды



Все реакции протекают в растворах, поэтому реакции дополнительной координации фактически тоже относятся к реакциям замещения молекул растворителя, координированных металлом в MP или $(X)_{n-2}MP$ на L . Реакции равновесные, в них участвуют окрашенные соединения, часть из них протекает с поглощением или выделением заряженных частиц. Поэтому методами исследования могут быть спектрофотометрия, электрохимия (вольтамперометрия на вращающемся электроде, полярография), а также термодинамика и кинетика.

Реакции дополнительной координации

Реакции дополнительной координации проходят только с участием координационно ненасыщенных металлопорфиринов, к которым относятся 1) комплексы с металлами в степени окисления +2, несклонные к dsp^2 -гибридизации (Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+}), 2) комплексы металлов в нестабильных степенях окисления (Co^{2+} , Re^{2+} , $Mo(IV)$, $W(IV)$), 3) преимущественно ионные комплексы металлов (Be^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ca^{2+} , Ga^{2+}), 4) комплексы высокозарядных катионов металлов.

Первоначально количественно исследовалась координация малых молекул, аминокислот и белков порфиринами Mg^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} , то есть природными порфирин содержащими объектами. Атом магния в MgP легко координирует кислород- и азот-содержащие лиганды; ориентировочные значения логарифмов констант равновесия ($\lg K$) координации фенола, анилина, воды, хинолина и др. лежат в пределах $+1 \div +5$.

Атом железа в $[FeP]^+$ хорошо координирует ацидолиганд CN^- , хуже - Pu . Константы соответственно равны $1,4 \times 10^{12}$ ($K_{1,2}$) и $0,8$ (K_1). Величина K существенно зависит от степени окисления Fe : $K_{1,2}$ для комплексов $[(CN)_2FePP]^-$ и $[(CN)_2FePP]^{2-}$ соответственно равна $1,4 \times 10^{12}$ и 8×10^9 . Высокое сродство атомы Fe в FeP и $(X)FeP$ проявляют также к Im , H_2O , CO , O_2 .

Затем исследовались комплексы других металлов с лигандами группы протопорфирина, а также с синтетическими порфиринами. Спектрофотометрическое исследование координации ДМСО на ZnP дает следующие результаты: $K_1 \approx 280 \div 770$, считается, что вторая молекула ДМСО не присоединяется из-за занятости шестого координационного места молекулой CCl_4 , присоединенной в ходе выделения комплекса Zn.

Исследовано влияние на реакцию дополнительной координации цинкпорфиринами, а также кадмийпорфиринами природы растворителя и лиганда. Исследования проведены для бензола, толуола CCl_4 , и для лигандов - спиртов, ДМСО, Im, Py, пиррола, хинолина, пиперидина, оксипиперидина. Молекула Im координируется на первой ступени комплексами Zn и на первой и второй ступени - комплексами Cd; спирты и ДМСО - на первой и второй ступени обоими типами комплексов. Величина константы координации существенно зависит от природы порфирина, изменяясь максимально в 5 раз, и значительно более существенно (до 4-х порядков) от природы L.

Закономерности дополнительной координации, полученные из описанных выше данных, сводятся к следующему:

1) образованию молекулярных комплексов металлопорфиринов способствует дробный эффективный заряд δ^+ на атоме металла в металлопорфирине, σ - и π -электронное сродство лиганда L к атому-комплексобразователю; 2) образованию комплексов $(L)_nMP$ препятствует прочная сольватная оболочка молекул-лигандов в растворе; 3) способность к дополнительной координации и присоединению второй молекулы L выше у менее устойчивых металлопорфиринов (и по связям M-N и по связям M-L).

Описан *термохимический метод* исследования реакций дополнительной координации. Существо метода состоит в измерении энтальпий переноса (ур. 2.65) металлопорфирина и соответствующего ему порфирина из бензола в координирующийся растворитель (ур. 2.66).

$$\Delta H_{\text{переноса}} = \Delta H_{\text{pc(i)}} - \Delta H_{\text{pc(ст)}} \quad (2.65)$$

Здесь $\Delta H_{\text{pc(i)}}$ и $\Delta H_{\text{pc(ст)}}$ – энтальпии растворения в исследуемом и стандартном растворителях.

$$\Delta H_{\text{а.к.}}^0 = \Delta H_{\text{пер(к.)}}^0 - \Delta H_{\text{пер(к.)}} \quad (2.66)$$

$\Delta H_{\text{пер(к.)}}^0$ и $\Delta H_{\text{пер(к.)}}$ – энтальпии переноса из бензола в растворитель металлопорфирина и порфирина.

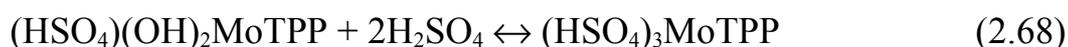
Идея метода основана на положении о неизменности характера сольватации порфирина-лиганда в свободном состоянии и в составе металлопорфирина. Положение подтверждено лишь для инертного растворителя CHCl_3 , другие инертные растворители не рассматривались. Преимущество метода состоит в том, что координирующийся металлопорфирином молекулярный лиганд одновременно составляет жидкую среду, в которой исследуется термодинамика дополнительной координации. (При измерении констант равновесий (2.61, 2.62) другими методами необходима инертная среда для сдвига равновесия в ту или другую сторону путем изменения концентрации L).

Метод нельзя считать совершенным, так как $\Delta H_{\text{а.к.}}^0$ - это разность двух разностей - энтальпий переноса (ур. 2.65, 2.66), что накладывает на саму величину ошибку, которую трудно описать математически, а значит и оценить.

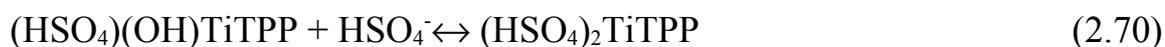
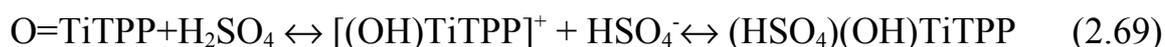
Влияние природы металла на $\Delta H_{\text{а.к.}}^0$ изучено на комплексах Mg, Fe^{3+} , Ni, Cu и Zn. Комплексы Cu^{2+} и Ni^{2+} координируют лишь Py и Pip. Комплексы Zn наиболее склонны к дополнительной координации, ZnGP координирует слабо-электронодонорный ацетонитрил. Из-за разнообразия факторов стабилизации молекулярных комплексов и сравнительно небольшого объема данных по константам, энтальпиям и энтропиям реакций дополнительной координации общей теории координационных взаимодействий металлопорфиринов – молекулярный лиганд в настоящее время нет.

Реакции замещения ацидолигандов в ацидопорфириновых комплексах

Реакции систематически не изучены. Описан медленный процесс замещения ацидолигандов в $O=M(OH)TPP$ ($M = Mo$ и W) на HSO_4^- в концентрированной серной кислоте (ур. 2.67, 2.68). Аналогичная реакция обнаружена в случае $O=TiTPP$, $O=VTPP$ в среде $HOAc - H_2SO_4$ ($7 \div 9$ моль/л) (ур. 2.69, 2.70).

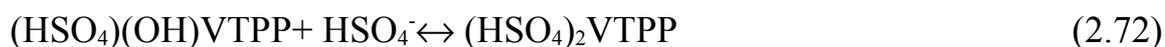


В случае $O=W(OH)TPP$ образуется смесь продуктов $(HSO_4)_3WTPP$ и $O=W(HSO_4)TPP$.



В 16 - 18 М H_2SO_4 реакции с комплексом Ti проходят мгновенно.

Реакции (2.67) и (2.68), а также аналогичные реакции, но с другими, указанными выше продуктами, в случае $O=W(OH)TPP$ представляют собой медленный процесс, равновесие может устанавливаться в зависимости от состава среды от 0 до 24 часов. В 16 ÷ 18 М H_2SO_4 при температурах, выше 330 К медленно устанавливается равновесие (2.72) с участием $O=VTPP$ ($O=TiTPP$ в этих условиях диссоциирует по связям M-N).



Имеются немногочисленные данные по кинетике замещения одних экстралигандов на другие. Примером может служить гетерогенная реакция в 0.1 М NaOH (2.73). Скорость замещения Cl⁻ на OH⁻ очень мала, $k = 2.1 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$.



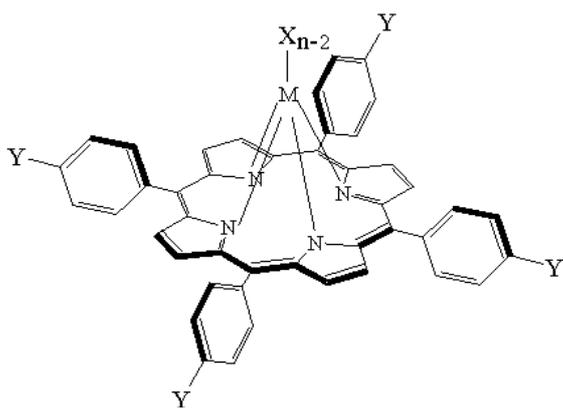
Описаны реакции замещения лигандов (например, Cl⁻ на OH⁻) в ходе хроматографии комплексов на твердых адсорбентах. Ни одна из этих реакций для случая металлопорфиринов не изучена количественно. Имеются также данные об использовании хлоридного или ацетатного комплексов (X)Mn^{III}P, в котором X может быть замещен другим ацидо-лигандом, для синтеза смешанных комплексов H₂TPP и октафенилтетразапорфина. Таким методом синтезированы хлоридный, гидросульфатный, азидный и роданидный комплексы [1].

Для комплексов H₂TPP и этиопорфиринов с Mg, Zn, Cd и Pd в среде ДМФА, CH₃OH, или CH₃CN изучено спектральное проявление реакции с галогенд-ионами с противоионом (C₄H₉)₄N⁺ [2].

Ступенчатые реакции дополнительной координации и замещения ацидолигандов

Комплексы высокозарядных катионов металлов чувствительны к органическим основаниям в среде инертных растворителей. Известна координация комплексов тетрафенилпорфиринов **52** с молекулярными лигандами H₂S, Py, Im, 1-Me-Im и Pyz в толуоле. Спектрофотометрическим титрованием и кинетическими измерениями определены термодинамические и кинетические характеристики реакций между металлопорфинами с In^{III}, Cr^{III}, Zr^{IV}, Hf^{IV}, Mo^V и W^V и молекулярными лигандами.

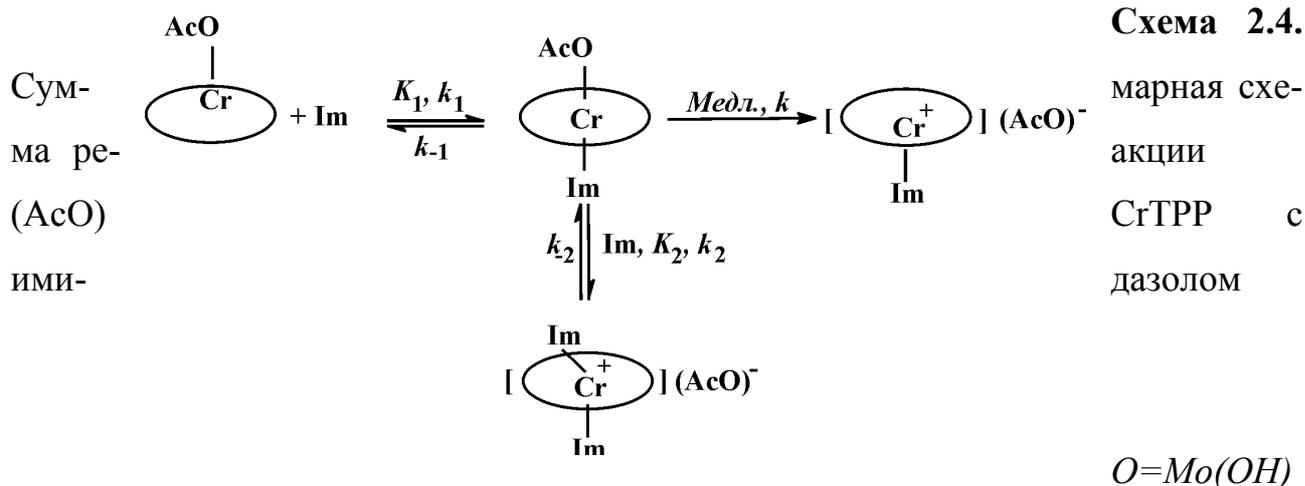
(



$X_{n-2}MTPP$ (**52**) $M = Sc(III), Ti(IV), V(IV), Cr(III), Mn(III), Fe(III), Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Y(III), Zr(IV), Nb(V), Mo(V), Pd(II), Ag(II), Cd(II), Sn(IV), Hf(IV), Ta(V), W(V), Ce(III)$; $X = CH_3COO^-, O^{2-}, Br^-, Cl^-, (O^{2-} \text{ и } OH^-)$; $Y = H; OC_8H_{17}$; $n = 2, 3, 4, 5$.

Относительная ошибка в определении K и k_{eff} обычно не превышает 15 и 2 – 10 % соответственно. Дополнительными физико-химическими методами исследована природа ступенчатых реакций и интермедиатов. Получены селективные рецепторы H_2S и органических оснований. Характерной особенностью реакций смешанных порфиринов-содержащих комплексов с молекулярными лигандами является их зависимость от природы катиона металла и строения координационной сферы. Основные результаты изучения таких реакций можно представить следующими данными.

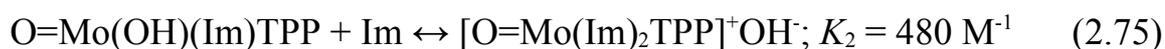
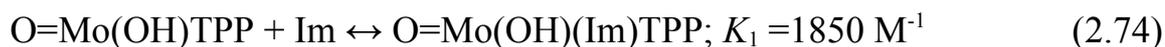
$(AcO)CrTPP$. Комплекс $(AcO)CrTPP$ реагирует с H_2S в одну стадию с замещением однозарядного AcO^- на SH^- . Реакция с Im и Pu $(AcO)CrTPP$ более сложная, чем реакция замещения с H_2S (схема 2.4)



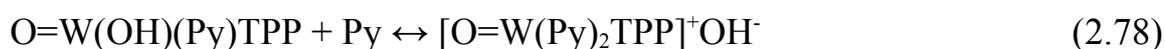
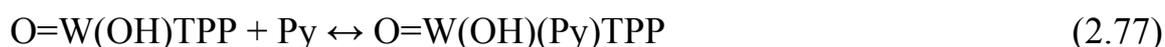
TPP . Реакция между Im и $O=Mo(OH)TPP$ представляет сложный многостадийный процесс: координация Im в 8-е координационное положение и координация второй молекулы Im с вытеснением OH^- во вторую координационную сферу (ур. 2.63, 2.64). Термодинамические параметры равны: $\Delta H^{\circ}_1 = -28 \pm 2$

кДж/моль, $\Delta S^{\circ}_1 = -30 \pm 5$ Дж/(моль К) и $\Delta H^{\circ}_2 = 9 \pm 1$ кДж/моль, $\Delta S^{\circ}_2 = 81 \pm 1$ Дж/(моль К).

Первые стадии реакции $O=Mo(OH)TPP$ с H_2S (ур. 2.65) и Pu интерпретированы как замещение OH^- на SH^- и Pu , реакция $O=Mo(OH)TPP$ с Im - как координация Im в 8-е координационное положение, как упоминалось выше. Замещение анионного лиганда начинается на второй стадии.



$O=W(OH)TPP$. В случае $O=W(OH)TPP$ реакция с H_2S начинается как замещение OH^- на SH^- с константой равновесия $176 M^{-1}$. Равновесие с константой $K_2 100 M^{-1}$ соответствует предположительно протонированию двухзарядного O^{2-} и замещению OH^- на SH^- . Реакция между Im и $O=W(OH)TPP$ представляет процесс координации молекулы Im в 8-ю координационную позицию и координацию второй молекулы Im на место OH^- , уходящего во внешнюю сферу. На первой стадии реакция экзотермична ($\Delta H^{\circ}_1 = -47 \pm 2$ кДж/моль, $\Delta S^{\circ}_1 = -57 \pm 5$ Дж/(моль К)). Для второй стадии $\Delta H^{\circ}_2 = 24 \pm 1$ кДж/моль, $\Delta S^{\circ}_2 = 134 \pm 4$ Дж/(моль К). Реакция между Pu и $O=W(OH)TPP$ (ур. 2.77, 2.78) включает три равновесные стадии. Устойчивость комплексов с W^V , Mo^V и Cr^{III} с H_2S и Pu изменяется в же серии, как и кинетическая устойчивость по макроциклическому лиганду.



$$K_1 = 13300 M^{-1}, k_1 = 1.81 c^{-1}mol^{-1}l$$

$$K_2 = 8400 M^{-1}, k_2 = 1.32 c^{-1}mol^{-1}l$$

$$K_3 = 89 \text{ M}^{-1}, k_3 = 4.44 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ л}$$

$(Cl)_2ZrTPP$ и $(Cl)_2HfTPP$. На рис. 2.11 приведен энергетический профиль реакции $(Cl)_2HfTPP$ с Pu .

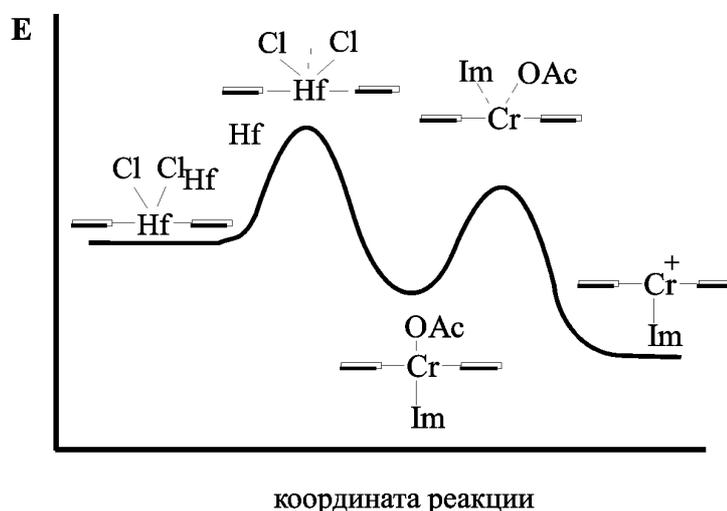


Рис. 2.11. Энергетический профиль реакции $(Cl)_2HfTPP$ с Pu

Ступенчатые реакции комплексов Zr и Hf зависят от природы основания и проходят с уменьшением констант от первой к третьей ступени. Ряд активности в реакции с N-основанием для Zr -порфирина: $PuZ \succ Im \succ Pu \succ 1-CH_3-Im$. Константы устойчивости комплексов с Pu и Im соответствует величинам pK_a оснований. Комплекс более устойчив, чем ниже кислотность малого органического основания.

$(Cl)InTPP$. Установлено, что комплекс порфирина с p -металлом также чувствителен к основанию Pu .

Сводные данные представлены в табл. 2.3.

2.6.2. Влияние процессов дополнительной координации на скорость реакций диссоциации металлопорфиринов

Косвенный количественный метод исследования явления дополнительной координации и факторов стабильности молекулярных комплексов – это изучение влияния процессов дополнительной координации на скорость реакций диссоциации металлопорфиринов. Исследования проводят с использованием двух приемов: 1) измеряют константы скорости диссоциации одного металлопорфирина, но с различными ацидолигандами (например, изучен (X)MnTPP, где X = Cl, Br, SCN, HSO₄, OAc), 2) измеряют константы скорости координационно ненасыщенных металлопорфиринов (лантанид(III)порфиринов) в среде растворителей различной электронодонорной способности (DN) под действием слабокоординирующихся кислот (HOAc).

Таблица 2.3. Константы равновесия реакций металлопорфиринов с основаниями

L	(AcO)CrTPP	O=Mo(OH)TPP	O=W(OH)TPP	(Cl) ₂ HfTPP	(Cl) ₂ ZrTPP
H₂S	$K_1 = 41$	$K_1 = 83$	$K_1 = 176$ $K_2 = 100$		
Py	$K_1 = 400$ $K_2 = 2.8$	$K_1 = 9140$ $K_2 = 39.3$ $K_3 = 1.0$	$K_1 = 13300$ $K_2 = 8400$ $K_3 = 89$	$K_1 = 1.50 \times 10^4$ $K_2 = 14.15$ $K_3 = 0.23$	$K_1 = 36500$ $K_2 = 160$ $K_3 = 0,56$
Im	$K_1 = 2300$ $K_2 = 820$	$K_1 = 1850$ $K_2 = 480$ -	$K_1 = 205500$ $K_2 = 747$ -		$K_1 = 178697$ $K_2 = 7328$ $K_3 = 245$
1-CH₃-Im					$K_1 = 16000$ $K_2 = 39$ $K_3 = 0,14$
Pyz					$K_1 = 195600$ $K_2 = 4100$ $K_3 = 445$

Основные закономерности влияния процессов дополнительной координации на скорости реакций диссоциации М-Н из этих данных таковы:

1) ацидолиганды с преимущественно ионным типом связи М-Л не изменяют скорость диссоциации по связям М-Н;

2) для ацидопорфириновых комплексов с ковалентно связанными X, например (X)MnTPP (в H₂SO₄ имеет место замещение X на HSO₄, в H₂SO₄ - HOAc замещения нет), невозможно построить универсальный ряд устойчивости металлопорфирина в зависимости от природы X из-за наложения двух факторов: специфической сольватации X за счет образования водородной связи -X... H⁺_{solv} и *цис*-влияния X на связи М-Н. Последнее можно охарактеризовать количественно из кинетических данных;

3) дополнительная координация донорных молекул растворителя вместо или наряду с ацидолигандом резко уменьшает величину $k_{\text{дис}}$ (М-Н) металлопорфирина (рис. 2.12).

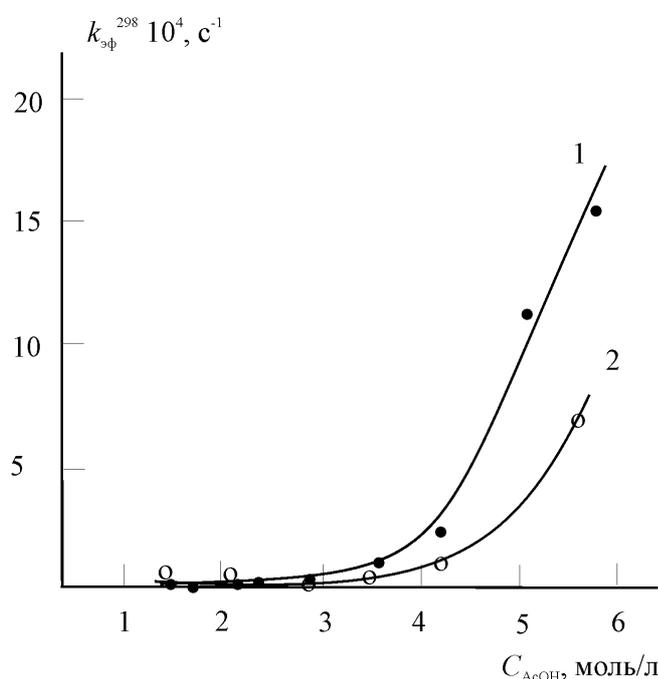


Рис. 2.12. Зависимость константы скорости диссоциации (Cl)LuTPP от концентрации HOAc в этаноле (1) и в этаноле, содержащем 0.15 % воды (2), при 298 К

Литература

1. *Клюева М. Е.* Координационная химия и реакционная способность смешанных ацидопорфириновых комплексов марганца в растворах. Автореф. дисс... докт. хим. наук. Иваново: ИХР РАН. 2006. 38 с.
2. *Глазков Ю. В., Кузовков П. В.* Вестник Белорусского госуниверситета. Сер. 1, № 1, 1977Б С. 45-49.

2.7. Ассоциация порфиринов в растворах

Хорошо известна низкая растворимость порфиринов в органических растворителях и нерастворимость в воде. Для получения растворимых порфиринов и металлопорфиринов специально вводят заместители в макроциклический лиганд или используют для получения растворов порфиринов оригинальную методику перевода в растворенное состояние, например, через образование комплексов с лантанидами. Последние благодаря возможности достижения высоких координационных чисел при координации молекул растворителей способствуют повышению или появлению растворимости порфиринов в электронодонорных растворителях. Поэтому учет процессов ассоциации и агрегации порфиринов имеет большое значение для правильной трактовки количественных данных по их реакционной способности в растворах.

2.7.1. Процессы ассоциации природных порфиринов

Ассоциация природных порфиринов детально исследована на хлорофиллах и их производных. Ассоциацию порфиринов исследуют в смешанных растворителях при добавлении в истинные растворы слабосольватирующих растворителей, приводящих к образованию ассоциированных форм. Данный прием делает возможным исследовать ассоциацию спектрофотометрическим методом: постепенное уменьшение соотношения "сольватирующий растворитель - несольватирующий компонент" способствует переходу одной спектральной формы порфирина в другую. В случае производных хлорофилла на первой стадии в изменении ЭСП проявляется равновесие кето-енольной таутомерии, которую нельзя путать с ассоциацией.

Кето-енольная таутомерия исследована спектральным и кинетическим методами для хлорофилловых кислот "а" и "b" и феофорбида "а" в среде этилацетат - метанол (12,5:1) под влиянием CsOH. Константа скорости размыкания изо-цикла (схемы 2.5, 2.6) не зависит от концентрации OH⁻, так как они не участвуют в акте расщепления кольца V хлорофилла. На первой стадии имеет

место нуклеофильная атака ионной пары M^+RO^- , на второй стадии происходит образование енола за счет переноса H с C-H на =O, на третьей стадии - ионизация до енолят-иона с последующим разрушением под действием атмосферного кислорода до производных хлорина e₆. Третья стадия также равновесна, то есть неустойчивый енол, стабилизированный ионной парой $M^+ RO^-$, может существовать в виде устойчивого интермедиата. Скорость размыкания изо-цикла $k_{эф} \approx 3 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, то есть реакция достаточно медленная; константа равновесия кетон-енол $K = 3,2 \times 10^{-3}$. Из величины K видно, что равновесие сильно смещено в обычных условиях в сторону кетона.

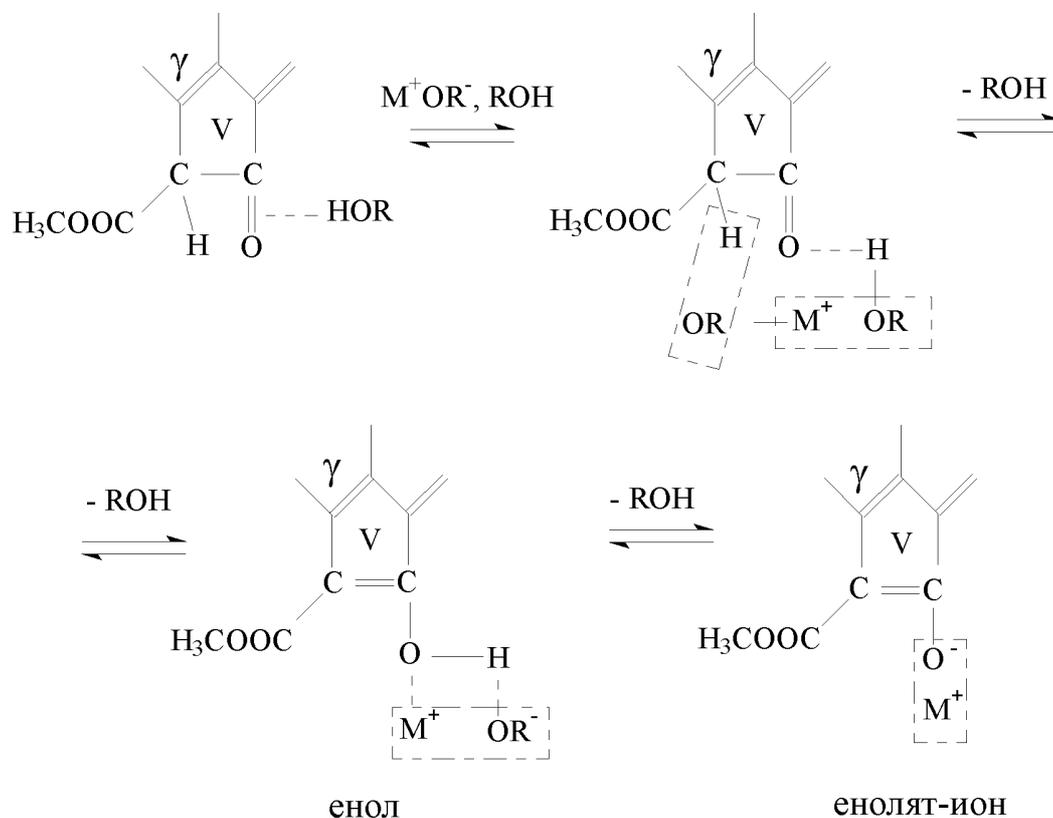


Схема 2.5. Схема перехода кетон – енол

Известно, что природа растворителя не влияет на состояние равновесия кетон – енол, что вызывает вопрос, так как различные растворители по-разному стабилизируют енольную форму.

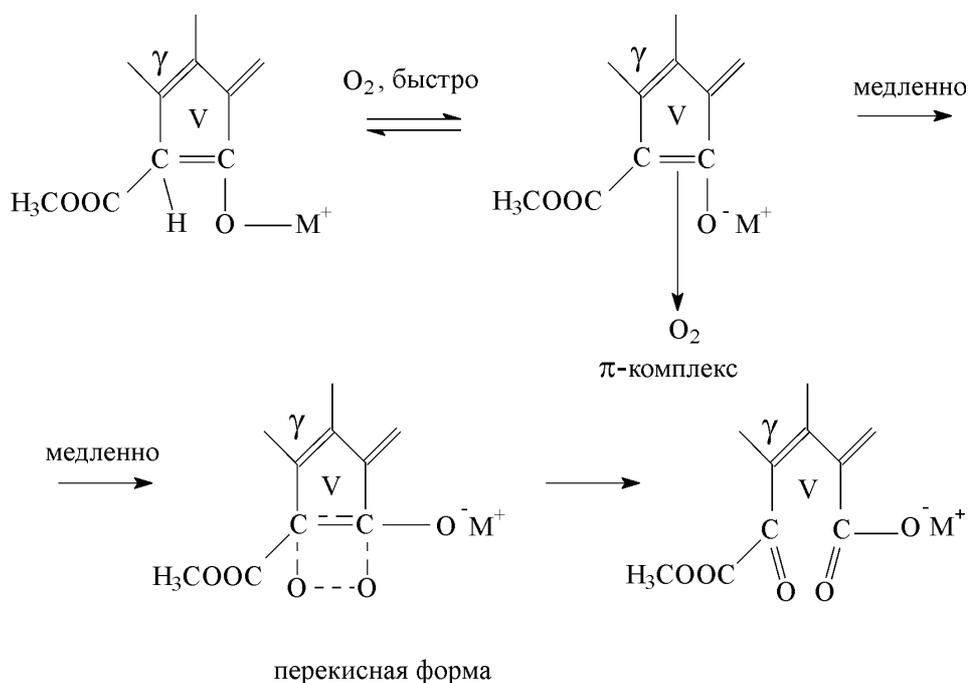


Схема 2.6. Вероятный механизм размыкания изо-цикла

Константы скорости размыкания изоцикла изменяются при смене растворителя. Отсюда следует, что природа растворителя влияет на состояние равновесия присоединения O_2 по двойной связи, приводящего к размыканию цикла V (схема 2.6). Влияние растворителя, изученное на примере спиртов, осуществляется через воздействие на концентрацию π -комплекса. Максимальная скорость размыкания цикла V - в метаноле, на атоме O которого сосредоточен максимальный отрицательный дробный заряд.

Степень превращения кетона в енол по кольцу V снижается у комплексов - аналогов хлорофилла ($M = Zn, Cd, Hg, Cu, Ni, Co$) из-за уменьшения δ^- на карбонильном кислороде при комплексообразовании. Закономерности изменения скорости размыкания цикла V в зависимости от природы металла хорошо согласуются с представлениями о влиянии электронного строения M в комплексе на перераспределение электронной плотности по атомам макроцикла и цикла V.

Явление ассоциации молекул хлорофиллов приводит к дальнейшим (после кето-енольной таутомерии) изменениям ЭСП (рис. 2.13).

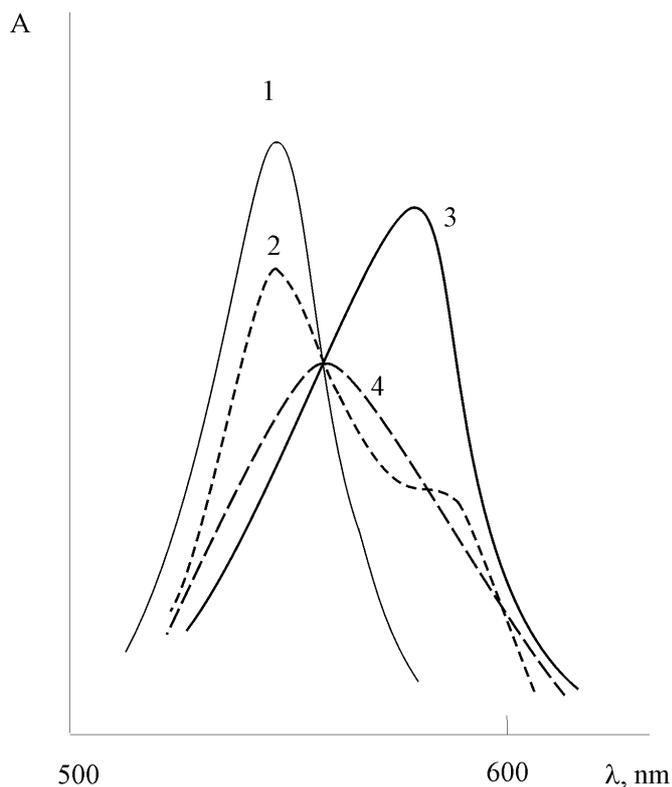
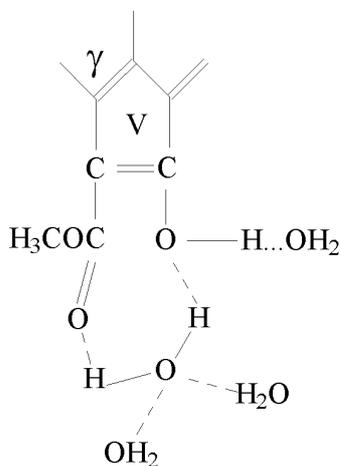


Рис. 2.13. Электронные спектры поглощения H_2Chl "a" в смесях этанол – глицерин. Соотношение компонентов смеси: 1 – 7:3 (кетон-форма), 2 – 6:4, 3 – 3:7 (енол), 4 – 1:9 ассоциат кетон-формы)

Переход кетон - енол связывают с изменением свойств смешанного растворителя с увеличением доли несольватирующего компонента (в частности, воды). Действие последнего сводится к стабилизации енольной формы за счет специфической сольватации с образованием Н-связей (схема 2.7). Переход полосы вблизи 700 нм енольной формы в гипсохромно расположенную полосу ассоциата (переход для кривых 3 → 4 на рис. 2.13) называют "миграцией полосы".



Миграции полосы енола не наблюдается в смесях вода - метанол, глицерин - метанол, вода - диоксан, этиленгликоль - этанол.

Схема 2.7. Специфическая сольватация енольной формы

Переход енольной формы в ассоциат кетонной формы фиксируют по bathochromному сдвигу полосы ассоциата по сравнению с полосой исходной кетонной формы (см. рис. 2.13). При фиксированном составе смешанных растворителей образование ассоциатов хлорофилла идет во времени при содержании несольватирующего компонента более 30 об. %.

Из анализа влияния природы макроцикла (H_2Chl "a" и "b"; H_2Phe (феофорбид) "a" и "b") на процессы в растворах порфиринов заключают, что в зависимости от природы макроцикла в растворах преобладает один из двух конкурирующих процессов: енолизация или ассоциация. Последнее объясняется электронным влиянием заместителей на цикlopentanонное кольцо V и повышение склонности к ассоциации у соединений "b"-ряда за счет участия в построении ассоциатов формильной группы.

2.7.2. Процессы ассоциации природных и синтетических порфиринов без цикlopentanонного кольца

Процессы ассоциации природных и синтетических порфиринов без цикlopentanонного кольца принципиально отличаются от рассмотренных выше. Спектральные изменения в смешанных растворителях - сольватирующий и несольватирующий компоненты - в случае хлорина e_6 , хлорина синтетического, H_2PP и H_2EP различны. В зависимости от природы H_2P происходит либо батохромное, либо гипсохромное смещение длинноволновой полосы в ЭСП. На основании спектральных данных выявление предполагаемого механизма образования ассоциатов сводится к определению их строения.

хлорофилловая кислота "a". Строение димеров осуществляется по типу "плоскость - торец" (рис. 2.14).

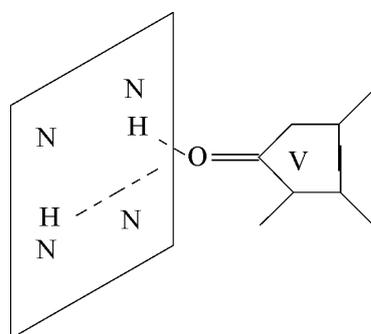


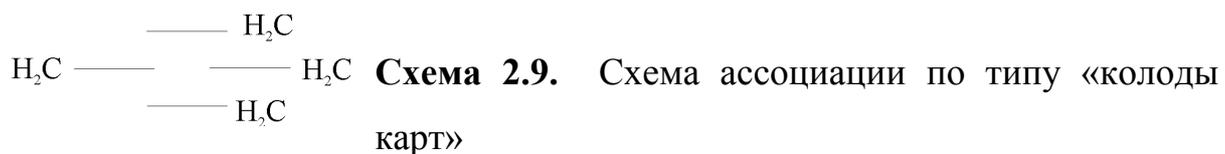
Схема 2.8. Схема ассоциации по типу «плоскость – торец»

При таком взаимодействии первый поглощающий свет макроцикл, в котором взаимодействует координирующая полость, испытывает те же изменения, что при комплексообразовании. Результатом является гипсохромный сдвиг I полосы в ЭСП. Вторая молекула поляризуется по периферии, что дает батохромное смещение полосы I. Суммарный сдвиг может быть как батохромным, так и гипсохромным; в случае H_2Chl "a" - слабый батохромный сдвиг. В случае хлорина e_6

- гипсохромный сдвиг; в ассоциативном взаимодействии участвуют карбоксильные группы.

Синтетический хлорин H_2C ассоциирован по типу "колода карт" (схема 2.9) из-за отсутствия условий взаимодействия по типу "плоскость - торец".

Число молекул в ассоциате и константы равновесия ни в одном случае не определены.



2.7.3. Процессы енолизации и ассоциации металлоаналогов хлорофилла

Процессы енолизации и ассоциации металлоаналогов хлорофилла ($M = Cu$, $Solv =$ этанол - вода; этанол - глицерин; этанол - этиленгликоль; диоксан - вода; $M = Zn$ или Cd в смесях этанол - глицерин) в различных системах-растворителях однотипны. Механизм енолизации и ассоциации такой же, как в случае свободных макроциклов, но имеют свою специфику:

комплекс меди координационно насыщен, поэтому ассоциация по типу "плоскость - торец" невозможна,

в комплексах Zn и Cd пятое и шестое координационное место заблокированы донорными молекулами смешанного растворителя.

Эти особенности способствуют появлению спектральных изменений в ходе енолизации и ассоциации при других составах смешанных растворителей. Простой корреляции между природой металла и эффективностью процессов енолизации и ассоциации нет.

Исследовано влияние добавок электролитов $LiCl$ и $LiOH$ на ассоциацию H_2Chl "а", хлорина e_6 и синтетического хлорина H_2C в растворителях этанол - вода. Из этих данных сделано предположение о существовании третьего типа ассоциатов с промежуточными молекулами воды (схема 2.10). В целом присутствие фоновой соли увеличивает способность порфиринов к енолизации и ассоциации.

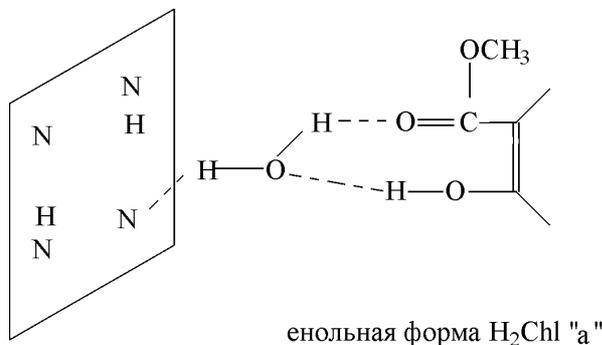


Схема 2.10. Схема образования ассоциатов с участием воды

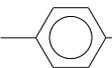
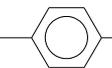
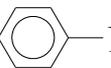
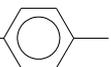
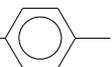
2.7.4. Проявление полимеризации в спектрах поглощения фталоцианинов

Исследовались ЭСП в концентрированной серной кислоте для комплексов МРс, (МРс)_i линейной структуры, (МРс)_i паркетной структуры, [МРf(СН)₄]_i (Pf – дианион порфиразина), [МРс(СН₂)₂]_i, [МРс(СО)₂]_i, [МРс(СО₂)₂]_i. Степень полимеризации в полимерах колеблется в пределах 10 ÷ 20. По спектральным данным положение I полосы ($\pi \rightarrow \pi^*$ переход) в спектрах определяется: 1) природой металла (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, 2H⁺); 2) количеством концевых групп на 1 звено полимера (см. Часть 1); 3) природой мостиковых групп в олигомере.

Суммарный электронный эффект концевых групп карбонильной природы в [МРf(СН)₄]_i (приблизительно 0,9 групп на 1 звено) и наличие системы полисопряжения приводит к гипсохромному сдвигу полосы I на 16 ÷ 28 нм по сравнению с МРс. В (МРс)_i линейной структуры с $i = 6 \div 12$ концевые группы отсутствуют у промежуточных звеньев, поэтому λ_{\max}^I практически совпадает с λ_{\max}^I у МРс. Положение полосы I у МРс и [МРс(СН₂)₂]_i совпадает из-за наличия в полимерной цепи изолятора сопряжения -СН₂- группы; у [ZnРс(СН₂)₂]_i - небольшой bathochromный сдвиг (4 нм) из-за слабого + I-эффекта -СН₂- групп.

При переходе от МРс к [МРс(СО)₂]_i и далее к [МРс(СО₂)₂]_i полоса I все более гипсохромна из-за электроноакцепторного действия групп -СО- и -SO₂-; эффект от концевых групп менее ощутим, чем в [МРf(СН)₄]_i из-за менее эффективного сопряжения в полимерной цепи мостиковых полифталоцианинов по сравнению с [МРf(СН)₄]_i. Интенсивность (lg ε) I полосы резко падает у полисопряженных (МРс)_i и [МРf(СН)₄]_i, в которых в элементарном акте поглощения hν участвует лишь одно звено.

2.7.5. Димеризация и олигомеризация в водных растворах порфиринов

Димеризация и олигомеризация в водных растворах порфиринов с функциональными группами , , ,
(3  + 1 ) исследованы количественно методами электронной спектроскопии поглощения, а именно с использованием коэффициентов экстинкции. Количественные данные по константам димеризации можно найти в работе [1]. Там же опубликованы данные по термодинамике и кинетике димеризации; данные о структуре димеров отсутствуют.

Количественное исследование равновесия "димер - мономер" хлорофилла "a" (реакция 2.69) описано в работе [2]. Здесь же представлены результаты изучения олигомеризации MgChl "a" методами ИК, ПМР. УМР, ab initio, УФ, видимые спектры. Основной вывод работы состоит в том, что формирование димера (MgChl "a")₂ в CCl₄ и бензоле соотносится со взаимодействием C=O (кетонной формы) ...Mg.



Вопросы сольватации и ассоциации порфиринов и фталоцианинов рассматривались также с использованием результатов, полученных сочетанием двух термодинамических методов – метода калориметрического титрования и термогравиметрии. Обобщение данных можно найти в работах [3, 4]

Литература

1. White W. J./ The Porphyrins//Ed. D. Dolphin. 1978. Academic Press, N. Y., San Francisco, London, V. V. P. 303.
2. J. J. Katz, L. L. Shipman, T. M. Cotton, T. R. Janson//Там же, V. V. P. 402.
3. Термодинамика молекулярного комплексообразования в растворах природных порфиринов. В кн. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М.: Наука, 2001. 306 с.
4. Лебедева Н. Ш. Дисс...докт. хим. наук. Иваново: ИХР РАН. 379 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Часть 2

МЕХАНИЗМЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОРФИРИНОВ И ИХ АНАЛОГОВ	3
2.1. Химические превращения порфиринов и металлопорфиринов в растворах (общие положения)	3
2.1.1. Реакции образования комплексов с катионами металлов	3
2.1.2. Реакции диссоциации металлопорфиринов	4
2.1.3. Окислительно-восстановительные реакции	8
2.1.4. Реакции замещения водорода в макроцикле	11
2.1.5. Реакции замещения лигандов в первой координационной сфере комплексов порфиринов	12
2.1.6. Реакции полимеризации	12
ЛИТЕРАТУРА	12
2.2. Реакции образования металлопорфиринов	13
2.2.1. Механизм реакции образования металлопорфиринов	13
2.2.2. Концентрационная зависимость константы скорости реакции комплексообразования	16
2.2.3. Зависимость реакции комплексообразования от природы порфирина	18
2.2.4. Реакции образования SAT комплексов порфиринов	20
ЛИТЕРАТУРА	21
2.3. Реакции диссоциации металлопорфиринов	22
2.3.1. Классификация реакций диссоциации в растворах	22
2.3.2. Место сольвопротолитической диссоциации среди превращений с переносом протона	23
2.3.3. Механизмы реакции диссоциации металлфталоцианинов и металлопорфиринов	24
<i>Формы существования металлфталоцианинов в протолитических растворителях</i>	24

<i>Факторы изменения основности металлфталоцианинов</i>	25
<i>Реакции диссоциации протонированных металлфталоцианинов</i>	26
<i>Особенности реакций диссоциации металлопорфиринов</i>	27
2.3.4. Кинетическая устойчивость металлопорфиринов	30
ЛИТЕРАТУРА	31
2.4. Факторы стабилизации металлопорфиринов в растворах	32
2.4.1. Количественная характеристика процессов диссоциации комплексов в различных фазовых состояниях	32
2.4.2. Соотношение термодинамической и кинетической устойчивости комплексов	35
2.4.3. Химические факторы стабилизации комплексов порфиринов	36
2.4.4. Макроциклический эффект	41
2.4.5. Эффекты стерического экранирования координационного центра металлопорфиринов в растворах	43
ЛИТЕРАТУРА	44
2.5. Функциональное замещение порфиринов и фталоцианинов	45
2.5.1. Функциональные производные фталоцианина	45
2.5.2. Влияние функционального замещения в металлопорфиринах на их кинетическую устойчивость в протонодонорных средах	50
ЛИТЕРАТУРА	52
2.6. Реакции замещения лигандов в первой координационной сфере металлопорфиринов	53
2.6.1. Замещение не макроциклических лигандов в первой координационной сфере смешаннолигандных металлопорфиринов	53
<i>Реакции дополнительной координации</i>	54
<i>Реакции замещения ацидолигандов в ацидопорфириновых комплексах</i>	57
<i>Ступенчатые реакции дополнительной координации и замещения ацидолигандов</i>	58
2.6.2. Влияние процессов дополнительной координации на скорость реакций диссоциации металлопорфиринов	62
ЛИТЕРАТУРА	64

2.7. Ассоциация порфиринов в растворах	65
2.7.1. Процессы ассоциации природных порфиринов	65
2.7.2. Процессы ассоциации природных и синтетических порфиринов без циклопентанонного кольца	69
2.7.3. Процессы енолизации и ассоциации металлоаналогов хлорофилла	70
2.7.4. Проявление полимеризации в спектрах поглощения фталоцианинов	71
2.7.5. Димеризация и олигомеризация в водных растворах порфиринов	72
ЛИТЕРАТУРА	73

Ломова Татьяна Николаевна

**Основы синтеза и механизмы химических превращений
порфиринов и их аналогов
Часть 2**

Текст лекций

Печатается в редакции автора

Подписано в печать Формат $60 \times 84 \frac{1}{16}$. Бумага писчая.
Усл. печ. л. Уч.-изд. л. Тираж 50 экз. Заказ

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