

БЕРЕЗИНА Надежда Михайловна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ
ТЕТРАПИРИДИЛПОРФИНА И ИХ КОМПЛЕКСОВ
С Co(II), Cu(II) и Zn(II)**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иваново - 2009

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет».

Научный руководитель:

доктор химических наук,
профессор

Базанов Михаил Иванович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор

Гиричев Георгий Васильевич

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник

Валиотти Александр Борисович

Ведущая организация:

Химический факультет Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Защита состоится « » июня 2009 г. в 10 ч. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.06 при ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г.Иваново, пр.Ф.Энгельса, 7

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

Автореферат разослан « » мая 2009 г.

Ученый секретарь совета по защите

докторских и кандидатских диссертаций _____ Егорова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Порфирины – уникальные тетрапиррольные макроциклы, созданные Природой в процессе длительной эволюции, главной особенностью которых является их многообразие, сочетающееся с особой молекулярной структурой. Исследования порфиринов и родственных им молекул стремительно развиваются. Развитие этой области науки обусловлено несколькими причинами. Главной из них является принадлежность к порфиринам двух природных «комплексов жизни» – хлорофилла и гема крови, функционирование которых в зеленых листьях растений, крови человека и животных определяет возможность их существования и развития.

К настоящему времени синтезированы разнообразные производные порфиринов, порфиразинов и фталоцианинов с простыми и сложными заместителями в пиррольных и *мезо*-положениях, а также в фенильных и бензольных ядрах. Среди синтетических порфиринов класс водорастворимых молекул занимает особое место. Это обусловлено возможностью их применения в качестве лекарств, катализаторов и ингибиторов окислительно-восстановительных реакций, аналитических реагентов и т.п..

Растворимые в воде производные тетрапиридилпорфина, замещенные неполярными и полярными (включая остатки карбоновых кислот) функциональными группами мало изучены. Эти соединения представляют большой научный и практический интерес, поскольку содержат координационные центры H_2N_4 и $N^+(R-COOH)_n$ с высокой электроноакцепторной способностью, сильно дифференцированные к электронной природе катионов металлов. Большинство реакций протекает в растворах, поэтому установление сольватационных свойств реагентов и, в частности, порфиринов является немаловажной задачей. Таким образом, комплексное исследование физико-химических свойств порфиринов на основе тетрапиридилпорфина в растворе и твердой фазе представляется актуальным.

Цель работы заключалась в установлении основных закономерностей изменения сольватационных, координационных, электрохимических и электрокаталитических свойств, устойчивости к термоокислительной деструкции 4N-, 3N-, 2N- производных тетрапиридилпорфина, в зависимости от изомерии молекулы, функционального замещения, природы аниона порфирина, катиона и аниона соли. Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Синтезировать растворимые в воде (в том числе новые) 4N-, 3N- и 2N- тетрапиридилпорфины с неполярными и полярными группировками при N-атоме;
2. Измерить энтальпии их растворения в воде и водных растворах солей в зависимости от природы N-заместителя в пиридинном фрагменте, изомерии молекулы, природы стабилизирующего аниона порфирина, катиона и аниона соли;
3. Оценить устойчивость растворимых в воде тетрапиридилпорфинов к термоокислительной деструкции в твердой фазе;
4. Синтезировать Co(II), Cu(II) и Zn(II)-комплексы незамещенного тетра(4-N, 3-N-пиридил)порфина и установить влияние строения молекулы на электрохимические и электрокаталитические свойства в 0,1М водном растворе KOH.

Научная новизна. По усовершенствованным методикам синтезированы растворимые в воде производные тетрапиридилпорфина, в которых пиридиновый атом азота расположен в *пара*-, *мета*- и *орто*- положениях, модифицированные в пиридинных фрагментах неполярными ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$), полярными ($-\text{CH}_2\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) и малополярными ($-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) группами. Большинство синтезированных соединений являются новыми.

С использованием комплекса методов исследования (электронная, ИК-, ПМР-спектроскопия, калориметрия растворения, термогравиметрия, циклическая вольтамперометрия) впервые получены новые данные об энтальпийных характеристиках процессов их растворения в воде и водных растворах солей, спектральных свойствах порфиринов-лигандов и их металлокомплексов, процессах термоокислительной деструкции в твердой фазе, а также электрохимических и электрокаталитических свойствах в водно-щелочном растворе.

Впервые установлены основные закономерности влияния структурных изменений молекулы тетрапиридилпорфина на их сольватационные и координационные свойства, устойчивость к термоокислительной деструкции, электрокаталитическую активность в реакции электровосстановления молекулярного кислорода.

Научная и практическая значимость. Впервые получены данные о важнейших физико-химических свойствах растворимых в воде ряда функциональных замещенных тетрапиридилпорфина и некоторых его металлокомплексов, которые представляют значительный научный и практический интерес с точки зрения их применения в катализе, аналитической химии и медицине. Полученные результаты по электрокаталитическим свойствам металлтетрапиридилпорфинов могут быть использованы для проведения целенаправленного синтеза новых порфиринов этого ряда, обладающих высокой электрокаталитической активностью.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с тематическими планами научно-исследовательских работ кафедры аналитической химии «Ивановского государственного химико-технологического университета»; поддержана аналитической целевой программой «Развитие научного потенциала высшей школы (2006-2008гг).

Личный вклад автора. Объекты исследования синтезированы автором на кафедре органической химии ИГХТУ под руководством д.х.н., проф. Семейкина А.С. Экспериментальные исследования, обработка и анализ полученных результатов, формулирование основных выводов диссертационной работы проведены лично соискателем.

Апробация работы. Полученные результаты представлены и обсуждены на IX Международной конференции по химии порфиринов и их аналогов (Суздаль, 2003); V и VI Региональных студенческих научных конференциях «Фундаментальные науки – специалисту нового века» (Иваново, 2004, 2005); IX Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Плес, 2004); VI и VII Школах молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений (Санкт-Петербург, 2005; Одесса, 2007); Студенческой научной конференции

«Дни науки» (Иваново, 2005); XXVII, XXIX научной сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов (Иваново, 2006); I-III Региональных конференциях молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) (Иваново, 2006, 2007, 2008); III Школе-семинаре «Квантовохимические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2007); Всероссийской научной конференции «Природные макроциклические соединения и их синтетические аналоги» (Сыктывкар, 2007); XVI Международной конференции по химической термодинамике в России (Иваново, 2007); XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Одесса, 2007); VII Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» (Саратов, 2008); 5 Международной конференции по порфиринам и фталоцианинам (Москва, 2008); Научном семинаре «Макрогетероциклические соединения и их аналоги» (Иваново, 2009).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей, в том числе 4 – в журналах перечня ВАК, а также тезисы 26 докладов на конференциях разного уровня.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методики и техники выполнения эксперимента, обсуждения результатов, основных итогов и выводов, списка литературы (166 наименований) и приложения. Материал диссертации изложен на 131 странице машинописного текста и включает 18 таблиц, 33 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы (глава I). Рассмотрено строение, хромофорные, координационные, сольватационные и электрохимические свойства порфиринов и металлопорфиринов. Проанализированы литературные данные о физико-химических свойствах порфиринов, полученные с привлечением спектрального, термохимического, электрохимического, термогравиметрического методов. Обсуждаются современные аспекты практического применения производных тетрапиридилпорфина (H_2TPuP).

Методика и техника выполнения эксперимента (глава II) включает описание методов подготовки воды и солей *d*-металлов, методик и особенностей синтеза, выделения, очистки и идентификации производных тетрапиридилпорфина, их комплексов с Co(II), Cu(II), Zn(II). Изложены методологические особенности применения методов спектроскопии, калориметрии, термогравиметрии, а также циклической вольтамперометрии к изучению свойств исследуемых соединений в растворах и твердой фазе.

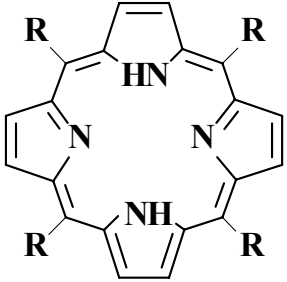
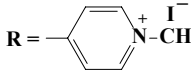
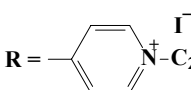
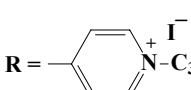
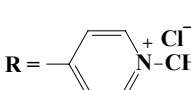
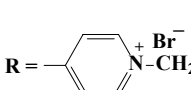
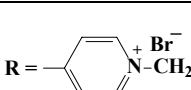
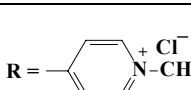
Обсуждение результатов работы проведено в четырех разделах главы III.

3.1.1. «Влияние функционального замещения на энтальпии растворения 5,10,15,20-тетра(пиридил-4')порфина»*. В табл. 1 указаны объекты исследования – производные 5,10,15,20-тетра(пиридил-4')порфина. Функциональными заместителями при пиридиальном атоме азота выбраны неполярные алкильные остатки – метил-, этил-, пропил- (соединения I-III), сильно полярные карбоксиметиленовые (IV,V) и карбоксиэтиленовые (VI), слабо полярные сложноэфирные – карбэтоксиметиленовые

* Калориметрические измерения выполнены на изопериболическом калориметре в лаборатории 1-7 ИХР РАН.

(VII) группы. Порфирины, изученные в работе, представляют собой соли галогенидов с многозарядными катионами со сложной ароматической структурой. Основой этих многозарядных катионов, положительный заряд которых рассредоточен по координатным осям (x и y) большой сольвофобной ароматической матрицы, являются порфин и четыре ароматические системы пиридина. Поэтому в водных растворах изученных порфиринов на ионную сольватацию фрагментов органической соли $\equiv N^+ \cdots I^-$ будет налагаться гидрофобная сольватация порфириновой основы.

Таблица 1. Изменение энтальпии растворения 4N-замещенных 5,10,15,20-тетра (пиридил-4) порфина в воде при 298,15 К.

Порфирин	Формула М.м., г·моль ⁻¹	Заместитель	$\Delta_{\text{sol.}}H^0$, кДж·моль ⁻¹ $\Delta_{\text{sol.}}H^m$, Дж·моль ⁻¹
	$C_{44}H_{38}N_8I_4$ (I) 1186,46		$\Delta_{\text{sol.}}H^0 = 116.5 \pm 0.6$ $\Delta_{\text{sol.}}H^m = 116470.3 + (1.57 \cdot 10^7) \cdot m$
	$C_{48}H_{46}N_8I_4$ (II) 1242,57		$\Delta_{\text{sol.}}H^0 = 88.6 \pm 1.9$ $\Delta_{\text{sol.}}H^m = 88647.6 + (2.38 \cdot 10^7) \cdot m$
	$C_{52}H_{54}N_8I_4$ (III) 1298,68		$\Delta_{\text{sol.}}H = \approx 82.0$ растворяется медленно
	$C_{48}H_{38}N_8O_8Cl_4$ (IV) 996,70		$\Delta_{\text{sol.}}H^0 = 74.0 \pm 1.7$ $\Delta_{\text{sol.}}H^m = 73967.1 + (1.12 \cdot 10^7) \cdot m$
	$C_{48}H_{38}N_8O_8Br_4$ (V) 1174,50		$\Delta_{\text{sol.}}H^0 = 96.5 \pm 3.9$ $\Delta_{\text{sol.}}H^m = 96523.4 + (2.56 \cdot 10^7) \cdot m$
	$C_{52}H_{46}N_8O_8Br_4$ (VI) 1230,61		$\Delta_{\text{sol.}}H^0 = 112.3 \pm 0.6$ $\Delta_{\text{sol.}}H^m = 112293.3 + (1.63 \cdot 10^7) \cdot m$
	$C_{56}H_{54}N_8O_8Cl_4$ (VII) 1108,91		$\Delta_{\text{sol.}}H^0 = 21.7 \pm 0.9$ $\Delta_{\text{sol.}}H^m = 21666.8 + (7.31 \cdot 10^6) \cdot m$

Соединения (I-VII) имеют положительный (+) заряд на пиридиновом атоме азота, который не меняется с изменением pH среды. Пиридиновый атом азота не координирует в водных растворах ни катионы, ни анионы. Пиридиновые катионы являются мощными поляризующими центрами (отрицательный индукционный эффект, $-I$) для порфириновых N-H связей реакционного центра H_2N_4 и для четырех $-COOH$ групп (соединения IV-VI). Показано, что концентрационная зависимость энтальпии растворения в области выбранных рабочих концентраций $\Delta_{\text{sol.}}H^m$ производных тетрапиридилпорфина в воде незначительна (рис. 1). Стандартные значения энтальпии растворения получены экстраполяцией экспериментальной зависимости $\Delta_{\text{sol.}}H^m$ на нулевую концентрацию порфина.

Изменение энтальпии растворения вещества содержит вклады от изменения энергии фазового перехода (прочности кристаллической решетки $\Delta_{\text{cr.}}H$) и энтальпии сольватации $\Delta_{\text{sol.}}H$. Изменение строения функциональных заместителей должно ока-

зывать влияние на прочность кристаллической решетки порфирина и сольватационные взаимодействия в растворе: $\Delta_{\text{sol.}}H = \Delta_{\text{cr.}}H + \Delta_{\text{solv.}}H$. Энтальпии растворения соединений в воде сильно эндотермичны (табл. 1), что обусловлено, прежде всего, большими энергетическими затратами на разрушение структуры воды при внедрении крупных молекул порфирина. Наиболее эндотермично растворение соединения (I), которое не имеет функциональных заместителей, склонных к гидратации, а анион Γ^- наиболее слабо гидратируется в ряду Cl^- , Br^- , Γ^- .

Замена метильной группы на этильную при пиридинском атоме азота также не способствует взаимодействию с водой, но, видимо, понижает энергию молекулярной кристаллической решетки, поскольку эндоэффект растворения (II) меньше на $27,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ по сравнению с (I). Удлинение N-алкильного заместителя в пиридинском фрагменте порфирина ухудшает его растворимость в воде, поэтому в табл. 1 приведено лишь оценочное значение $\Delta_{\text{sol.}}H$. Соединение (III) растворяется очень медленно, что обусловлено увеличением гидрофобной составляющей молекулы.

Введение концевых карбоксиметиленовых (IV,V) или карбэтоксиметиленовых (VII) групп в молекулу порфирина приводит не только к разрыхлению кристаллической решетки соединения по сравнению с (I), но и усилению сольватационных взаимодействий за счет образования водородных связей с молекулами воды. Суммарный эффект этих вкладов лежит в пределах $43\text{--}95 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, в зависимости от строения молекулы. Для (IV) экзотермический вклад составляет $42,5 \text{ кДж}$, а порфирина (V) – $20 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Различие в $22,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ обусловлено, по-видимому, влиянием природы стабилизирующих анионов (Cl^- , Br^-). Выявлено существенное нивелирующее воздействие крупного гидрофобного катиона на анионы порфирина.

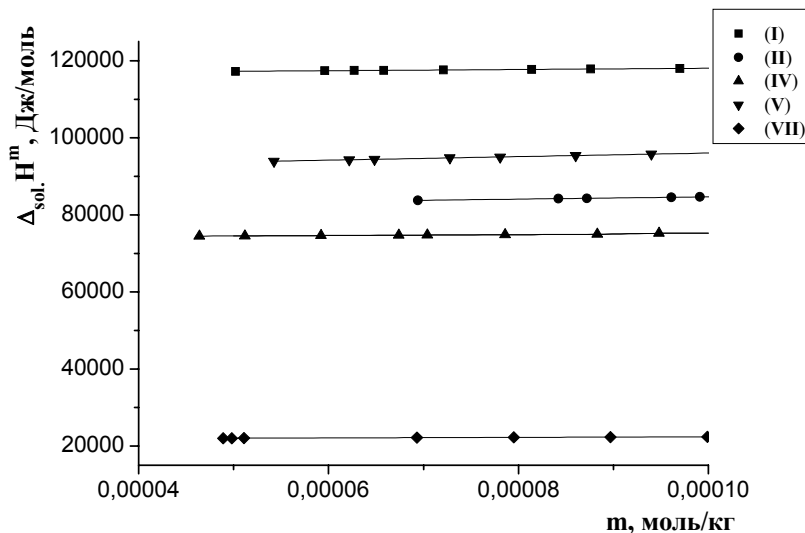


Рис. 1. Зависимость $\Delta_{\text{sol.}}H^m$ от концентрации порфирина в растворе. (Обозначения порфиринов соответствуют табл. 1).

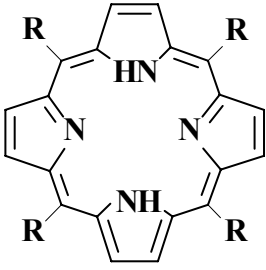
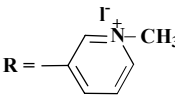
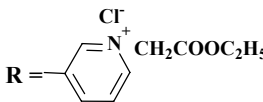
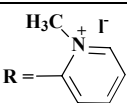
С целью выяснения вклада аниона (Cl^- , Br^-) в изменение энтальпии растворения нами измерены энтальпии растворения в воде пиридиний-карбоксиметилен хлорида ($\Delta_{\text{sol.}}H^0 = 22,3 \pm 0,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) и пиридиний-карбоксиметилен бромида ($\Delta_{\text{sol.}}H^0 = 28,5 \pm 0,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). Стандартные изменения энтальпии растворения модельных молекул различаются на $6,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Для четырех фрагментов (как в соответст-

вующем порфирине) эта величина составит $24,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, тогда как $\Delta_{\text{sol.}}H^0$ порфиринов (IV) и (V) различаются на $22,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, т.е. в пределах ошибки эксперимента практически совпадают, поэтому можно заключить, что различие энтальпий растворения порфиринов (IV) и (V) в воде обусловлено природой аниона (Cl^- или Br^-).

Пропионильный заместитель в соединении (VI), вносит дополнительный вклад в нарушение структуры воды, который не компенсируется гидратацией -COOH групп. В результате эндотермичность растворения (VI) возрастает почти на 15,8 кДж·моль⁻¹ по сравнению с (V), достигая 112,3 кДж·моль⁻¹. У соединения (VII) величина энтальпии растворения наименее эндотермична. Вероятно, это обусловлено разрыхляющим действием четырех этильных групп на кристаллическую решетку молекулы порфирина.

3.1.2. «Влияние изомерии молекулы тетрапиридилпорфина на энтальпии растворения в воде». Объектами сравнительного исследования являются N-замещенные (4-N, 3-N и 2-N-пиридил)порфины (I, VIII, X). Положение гетероатома и функциональной группы при нем должно проявляться в особенностях упаковки молекул в кристалле, что в свою очередь влияет на энтальпии растворения соединений. Структуру порфиринов оптимизировали полуэмпирическим методом AM1 (условие окончания счета – градиент 0,005 кДж/(моль·Å), программа Hyper Chem, версия 6.0). В диссертации приведены результаты расчета, из которых следует, что у соединений I, VIII, X «толщина» молекулы (Å) увеличивается в порядке: I (d = 3,9448) < VIII (d = 5,7766) < X (d = 9,7748), что должно приводить к ослаблению кристаллической решетки соединений в этом ряду. Действительно, стандартное изменение энтальпии растворения одготипных порфиринов, различающихся только положением гетероатома в пиридиньных кольцах закономерно уменьшается в указанном выше ряду, составляя 116,5, 78,6 и 48,3 кДж·моль⁻¹ соответственно (табл.2).

Таблица 2. Изменение энтальпии при растворении производных тетра(3-, 2-пиридил)порфина в воде при 298,15 К.

Порфирин	Формула. М.м., г/моль	Заместитель	$\Delta_{\text{sol.}}H^0$, кДж·моль ⁻¹ $\Delta_{\text{sol.}}H^m$, Дж·моль ⁻¹
	$C_{44}H_{38}N_8I_4$ (VIII) 1186,46		$\Delta_{\text{sol.}}H^0=78.6\pm3.9$ $\Delta_{\text{sol.}}H^m=78.6 + (7.09\cdot10^7\cdot m)$
	$C_{56}H_{54}N_8O_8Cl_4$ (IX) 1108,91		$\Delta_{\text{sol.}}H^0=15.1\pm1.5$ $\Delta_{\text{sol.}}H^m=15.12 + (2.11\cdot10^7\cdot m)$
	$C_{44}H_{38}N_8I_4$ (X) 1186,46		$\Delta_{\text{sol.}}H^0=48.3\pm2.7$ $\Delta_{\text{sol.}}H^m=(48.31 + (2.21\cdot10^7\cdot m))$

Наибольший вклад в разрыхление кристаллической решетки порфирина вносит карбэтоксиметиленовый заместитель при атоме азота в *мета*- положении относительно макроцикла порфирина (соед. IX), причем стерические помехи оказываются весьма существенными. Полные данные приведены в диссертации.

3.2.1. «Влияние природы аниона соли на изменение энтальпии реакции образования Си-тетра(4N-пиридил)порфина». Изучена реакция образования Си-порфирина из тетра(1'-карбоксиметилен-пиридил-4')порфина тетрабромида (V) в растворе ацетата, хлорида и сульфата меди в воде. Реакция образования медь-порфирина кратко описывается уравнением: $[CuX_n(H_2O)_m] + H_2P \rightarrow CuP + H_2X_n + m(H_2O)$. По изменению ЭСП порфирина (V) установлено, что реакция образования CuP проходит быстро, уже в

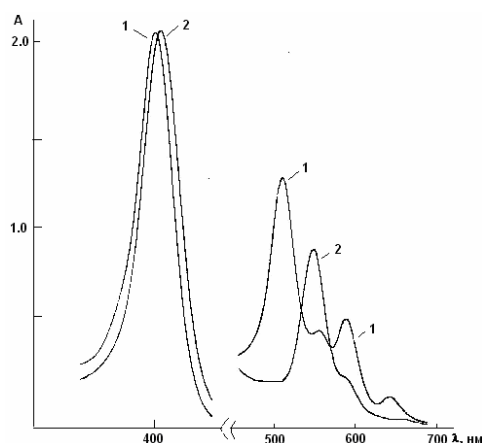


Рис.2. ЭСП в воде:
1 – порфирин (V); 2 – Cu-P(V).

процессе смешения их растворов, что благоприятно для измерения теплот комплексообразования. Особенностью этой реакции является полное смещение равновесия в сторону образования комплекса, независимо от мольных соотношений порфирина и соли. Наличие в молекуле лиганда атомов кислорода карбокси- групп предполагает возможность протекания побочной реакции координации на них катионов металла, причем очевидно, что этот процесс не может контролироваться по изменению в ЭСП. Для измерения «брутто» энтальпийного эффекта реакции комплексообразования проводили серию опытов:

измеряли теплоты растворения лиганда в воде, а затем в растворе соли при различных (трех фиксированных) ее концентрациях (табл.3). Тепловой эффект реакции и сопутствующих процессов определяли из соотношения: $\Delta Q_p = Q_2 - Q_1$, где Q_1 – теплота растворения порфирина в чистой воде, которую определяли из зависимости $\Delta_{sol}H^m$ от концентрации (табл. 1); Q_2 – теплота растворения аналогичной навески порфирина в растворе соли.

Таблица 3. * Энтальпии реакции образования CuP с солями меди(II) в воде при 298,15 К.

$C_{соли} \cdot 10^3$, моль·кг ⁻¹	$C_{H_2P} \cdot 10^4$, моль·кг ⁻¹	Q_2 , Дж	Q_1 , Дж	ΔQ_p , Дж	ΔH^p , кДж·моль ⁻¹
CuCl₂ + H₂P					
0.86	0.930	0.3701	0.5519	-0.1818	-32.6
0.86	0.992	0.3849	0.5896	-0.2047	-34.4
0.86	0.89	0.3224	0.5276	-0.2052	-38.4
$\Delta H^p_{ср.} = -35.1 \pm 2.9$					
4.98	0.992	0.3053	0.5896	-0.2843	-47.8
4.98	1.190	0.3881	0.7109	-0.3229	-45.2
4.98	0.889	0.2586	0.5270	-0.2684	-50.3
$\Delta H^p_{ср.} = -47.8 \pm 2.6$					
10.5	0.784	0.2039	0.4635	-0.2596	-55.2
10.5	0.979	0.2326	0.5817	-0.3491	-59.4
10.5	0.992	0.2447	0.5896	-0.3449	-57.9
$\Delta H^p_{ср.} = -57.5 \pm 2.1$					

* Полные данные приведены в диссертации.

Экстраполяция линейной зависимости $\Delta H^p_{ср.}$ от m на нулевую концентрацию соли в растворе CuCl₂ дает величину ΔH^p_0 равную -34.3 ± 2.5 , CuAc₂ – -59.7 ± 1.4 и CuSO₄ – -27.5 ± 0.5 кДж·моль⁻¹, соответственно. Следовательно, комплексообразование солей слабых кислот с порфиринами в воде проводить предпочтительней.

3.2.2. «Влияние природы катиона на энтальпии реакции образования металло-комплексов тетра(4N-пиридил)порфина». На примере соединений (I, II, IV, V, VII) нами прослежено влияние строения порфирина-лиганда и природы катиона соли на изменение энтальпии реакции комплексообразования в водном растворе.

Как упоминалось выше, дополнительный вклад в изменение энтальпии реакции комплексообразования может вносить координация катиона металла атомами кислорода функциональных групп порфирина. Чтобы компенсировать этот вклад, измерены изменения энтальпии растворения порфиринов - лигандов в инертном по отношению к координационному центру (H_2N_4) порфирина растворе ацетата магния. Магний-порфирин в условиях эксперимента не образуется, что подтверждено данными ЭСП. Затем измеряли энтальпии растворения в растворе ацетата меди и цинка, где комплексообразование имеет место. Энтальпии реакции образования комплекса рассчитывали как разность энтальпий растворения порфирина в растворе CuAc_2 или ZnAc_2 и растворе MgAc_2 при одинаковой концентрации солей ($m \approx 0,007$ моль·кг⁻¹).

У алкил- замещенных порфиринов (**I**, **II**) энтальпии реакции комплексообразования ($\Delta_{\text{тр}}\text{H}^0 = \Delta\text{H}^{\text{P}}$) в пределах погрешности эксперимента практически одинаковы и высоки (-92,2 и -90,1 кДж·моль⁻¹). Аналогичная величина ΔH наблюдается у замещенного слабополярной этокси- группой порфирина (**VII**). У соединений, содержащих четыре карбоксиметиленовых заместителя и различающихся анионом порфирина, энтальпии реакции комплексообразования с Cu^{2+} не одинаковы, причем у порфирина с бромид-анионом ΔH на 37,8 кДж·моль⁻¹ эндотермичнее. При образовании комплексов с Zn^{2+} величины $\Delta_{\text{тр}}\text{H}^0$ во много раз ниже, что обусловлено разным строением электронной валентной оболочки катионов.

Таблица 4. Энтальпии растворения порфиринов ($\Delta_{\text{sol}}\text{H}^0$) в растворе ацетата магния, меди, цинка и энтальпии их переноса ($\Delta_{\text{тр}}\text{H}^0$) из воды (MgAc_2) и раствора ацетата магния (CuAc_2 , ZnAc_2 ; $C_{\text{м соли}} = 0,0073$ моль·кг⁻¹) при 298,15 К (кДж моль⁻¹).

Пор- фирин	H_2O	MgAc_2		CuAc_2		ZnAc_2	
	$\Delta_{\text{sol}}\text{H}^0$	$\Delta_{\text{sol}}\text{H}^0$	$\Delta_{\text{тр}}\text{H}^0$	$\Delta_{\text{sol}}\text{H}^0$	$\Delta_{\text{тр}}\text{H}^0$	$\Delta_{\text{sol}}\text{H}^0$	$\Delta_{\text{тр}}\text{H}^0$
(I)	116.5±0.6	113.1±3.1	-3.4	20.9±0.6	-92.2	110.2±3.4	-2.9
(II)	88.6±1.9	85.2±2.7	-3.4	-4.9±0.4	-90.1	-	-
(IV)	74.0±1.7	68.3±2.3	-5.7	-50.8±1.6	-119.1	56.2±1.7	-12.1
(V)	96.5±3.9	90.4±3.4	-6.1	9.1±0.8	-81.3	86.2±3.6	-4.2
(VII)	21.7±0.9	16.3±0.7	-5.4	-76.8±2.6	-93.1	10.5±1.8	-5.8

3.2.3. «Влияние изомерии лиганда на энтальпии реакции комплексообразования с ацетатами меди и цинка». Замещенные пиридиновые катионы, отличающиеся положением гетероатома в цикле, по-видимому, оказывают различное поляризующее и электронное воздействие на хромофор порфирина, о чем свидетельствует различное положение и интенсивность полос поглощения в электронном спектре соединений (**I**, **VIII**, **X**). Проявление *-I-* эффекта *мета-* и *орто-* изомеров пиридилов по отношению к макроциклу порфирина должно приводить к усилению поляризации связи N-H и способствовать комплексообразованию. Однако понижение электронной плотности в макроцикле и, в частности, на контактных атомах азота будет ослаблять координационное взаимодействие с катионом металла (табл.5).

Энтальпии реакции комплексообразования с Cu^{2+} уменьшаются от *пара-* к *мета-* и *орто-* изомеру. Суммарное изменение энтальпии реакции комплексообразования

лежит в пределах 32-36 кДж·моль⁻¹ для метил- (I,VIII) и карбэтокси- (VII,IX) замещенных лигандов. Разница в энтальпиях образования *орто*- и *мета*- изомеров Cu-порфиринов (VIII, X) составляет 21 кДж·моль⁻¹. Энтальпии комплексообразования с Zn²⁺ практически одинаковы в пределах -5,8 ÷ -2,9 кДж·моль⁻¹ для всех изомеров.

Таблица 5. Энтальпии растворения ($\Delta_{\text{sol.}}H^0$) изомеров тетрапиридилпорфина в растворах солей и энтальпии их переноса ($\Delta_{\text{tr.}}H^0$) из воды (MgAc₂) и раствора ацетата магния (CuAc₂, ZnAc₂; C_{м соли} = 0,0073 моль·кг⁻¹) при 298,15 К (кДж моль⁻¹).

Порфи-рин	H ₂ O	MgAc ₂		CuAc ₂		ZnAc ₂	
	$\Delta_{\text{sol.}}H^0$	$\Delta_{\text{sol.}}H^0$	$\Delta_{\text{tr.}}H^0$	$\Delta_{\text{sol.}}H^0$	$\Delta_{\text{tr.}}H^0$	$\Delta_{\text{sol.}}H^0$	$\Delta_{\text{tr.}}H^0$
(I)	116.5±0.6	113.1±3.1	-3.4	20.9±0.6	-92.2	110.2±3.4	-2.9
(VII)	21.7±0.9	16.3±0.7	-5.4	-76.8±2.6	-93.1	10.5±1.8	-5.8
(VIII)	78.6±3.9	76.1±2.3	-2.5	19.6±0.6	-56.5	72.6±2.7	-3.5
(IX)	15.1±0.6	9.7±0.8	-5.4	-51.3±1.8	-61.0	5.2±0.8	-4.5
(X)	48.3±2.7	45.1±2.2	-3.2	9.8±0.9	-35.3		

3.3. «Электрохимические свойства *мета*- и *пара*- изомеров 5,10,15,20-тетрапиридилпорфина и их металлокомплексов с Co(II), Cu(II), Zn(II)». Проведено сравнительное исследование электрохимических и электрокаталитических свойств 5,10,15,20-тетра(пиридил-4')порфина (*пара*-изомер, H₂TPy[4]P) и 5,10,15,20-тетра(пиридил-3')порфина (*мета*-изомер, H₂TPy[3]P), а также их комплексов с Co(II), Cu(II), Zn(II) в водно-щелочном растворе KOH. В разделах 3.3.1. и 3.3.2. представлены результаты исследования электрохимических превращений H₂P и MP. На рис.3 представлены типичные циклические вольтамперные кривые, полученные при различных скоростях сканирования после продувки электролита аргоном в течение 30 минут для электрода, содержащего в активной массе

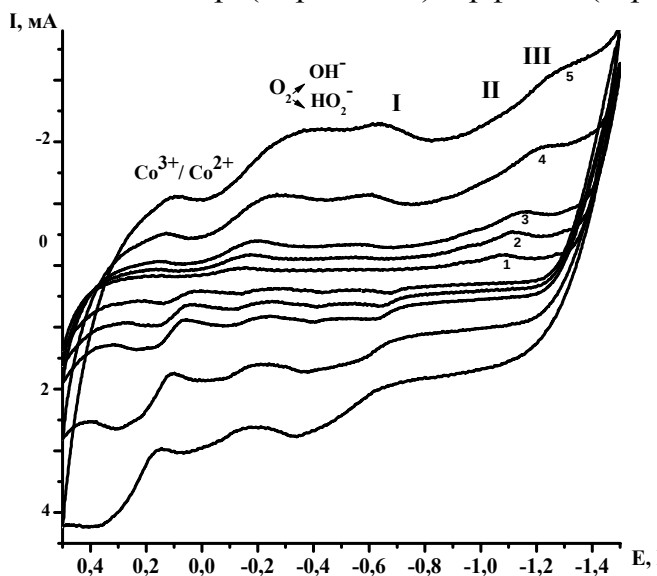
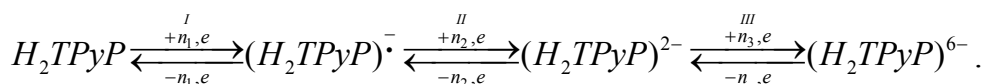


Рис.3. I-E кривые (электрод с Co(TPy[4]P) в аргоне. Скорость сканирования, мВ/с: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 50, 5 – 100.

Co(TPy[4]P). Аналогичные I-E-кривые получены для электродов с комплексами Cu(TPy[4]P), Zn(TPy[4]P), Co(TPy[3]P), Cu(TPy[3]P), Zn(TPy[3]P). Для всех MP с Cu(II) и Zn(II) характерны только процессы электровосстановления (электроокисления) π -электронной сопряженной системы макроцикла и ее заместителей. Из зависимостей рис.3 получены численные значения потенциалов максимумов для всех наблюдаемых электрохимических процессов и рассчитаны значения редокс-потенциалов, как полусумма катодных и анодных значений потенциалов. Анализ полученных данных показал, что (табл. 13 диссертации):

Co(TPy[4]P). Аналогичные I-E-кривые получены для электродов с комплексами Cu(TPy[4]P), Zn(TPy[4]P), Co(TPy[3]P), Cu(TPy[3]P), Zn(TPy[3]P). Для всех MP с Cu(II) и Zn(II) характерны только процессы электровосстановления (электроокисления) π -электронной сопряженной системы макроцикла и ее заместителей. Из зависимостей рис.3 получены численные значения потенциалов максимумов для всех наблюдаемых электрохимических процессов и рассчитаны значения редокс-потенциалов, как полусумма катодных и анодных значений потенциалов. Анализ полученных данных показал, что (табл. 13 диссертации):

Общим для лигандов является количество электрохимических стадий. У *пара*- и *мета*- изомеров H_2TPyP наблюдаются три стадии процесса их электровосстановления (ЭВ), которые могут быть представлены общей схемой:



Для *пара*-изомеров первая стадия ЭВ, связанная с присоединением электрона в π -электронную систему лиганда, протекает в области более положительных потенциалов по сравнению с *мета*-изомером (на 100 мВ), то есть облегчается протекание процесса ЭВ порфиринового макрокольца. Вторая стадия ЭВ порфиринового макроцикла протекает при одинаковых значениях потенциала и является одноэлектронной. Третий процесс – четырехэлектронный, протекающий с участием пиридинных фрагментов. Восстановление *мета*-изомера по сравнению с *пара*-изомером протекает в области более положительных потенциалов.

Переход от лигандов к металлокомплексам влияет на редокс-потенциалы наблюдаемых процессов. Для $CoTPy[4]P$ и $CuTPy[4]P$ пролеживается существенное смещение потенциалов ЭВ лиганда в область отрицательных значений, как для первой, так и второй стадии. У $Zn(TPy[4]P)$ с цинком потенциал первой стадии не изменяется, на второй стадии сдвиг потенциала составляет 80 мВ. Потенциалы третьего процесса, связанного с восстановлением пиридинных фрагментов, для $M(TPy[4]P)$ изменяются незначительно (от 10 до 30 мВ). У *мета*-изомеров первая стадия ЭВ лиганда характеризуется сдвигом потенциала в область положительных значений на 15 мВ, 95 мВ и 130 мВ для $Co(TPy[3]P)$, $Cu(TPy[3]P)$ и $Zn(TPy[3]P)$, соответственно. Для второго и третьего процессов изменение потенциала незначительно. Следует заметить, что лишь для комплексов с кобальтом наблюдается процесс окисления (восстановления) центрального иона металла в области потенциалов $0,2 \div 0,4$ В.

В разделе 3.3.3 обсуждаются особенности процесса ЭВ молекулярного кислорода

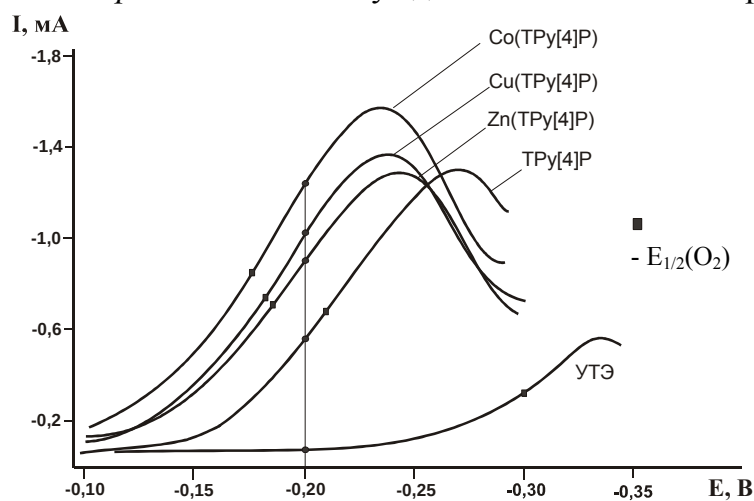


Рис. 4. Фрагмент катодной части I - E -кривой процесса электровосстановления молекулярного кислорода на электродах с металлокомплексами *пара*-изомера тетрапиридилпорфина. Предельное насыщение. Скорость сканирования - 20 мВ/с.

да на электродах, модифицированных исследованными соединениями. Для оценки электрокаталитической активности (ЭКА) соединений может быть использована величина плотности тока при постоянном значении потенциала, а также величина эффекта деполяризации электродов, проявляющееся в смешении волны ЭВ молекулярного кислорода в область положительных значений (рис.4). Важно заметить, что изменение значений $E_{1/2}(O_2)$ (табл.6) для исследованных соединений

происходит в той же последовательности, что и значения токов (плотности тока) в области малых поляризаций электродов (до 200 мВ).

Рассчитанные значения эффективного числа электронов по уравнению Рэндлса – Шевчика ($i_p = 272n^{3/2}SC_A D_A^{1/2} V^{1/2}$) для этого процесса (табл. 6), свидетельствуют о том, что процесс ЭВ молекулярного кислорода в щелочном растворе протекает параллельно по 2-х и 4-х-электронному механизму. Рост ЭКА для исследованных соединений связан с изменением механизма процесса в направлении по 4-х электронной реакции.

3.4. «Устойчивость функциональных производных тетрапиридилпорфина к термоокислительной деструкции». Обсуждаются новые данные о термоокислительной деструкции порфиринов-лигандов **I**, **IV**, **V**, **VII**. Установлено, что нагревание этих соединений в атмосфере воздуха выше 195-200⁰С необратимо изменяет их молекулярную структуру и сопровождается удалением функциональных групп и приводит к образованию незамещенного тетрапиридилпорфина, что подтверждено данными ИК- и ПМР- спектроскопии. Результаты термогравиметрического анализа кристаллических образцов производных тетрапиридилпорфина и дериватограммы приведены в диссертации.

IV. Основные итоги и выводы. 1. Синтезированы, очищены и выделены тетра(4N-,3N-,2N-пиридил)порфины, а также растворимые в воде, замещенные в пиридинных фрагментах алкильными, алкил-карбоксильными и сложноэфирными группами их производные, стабилизированные галогенид- ионами (10 растворимых в воде порфиринов). Синтезированные соединения охарактеризованы и идентифицированы данными элементного анализа, ПМР-, ИК- и электронной спектроскопии и термогравиметрии.

2. Впервые калориметрическим методом измерены энтальпии растворения синтезированных порфиринов в воде и водных растворах солей Mg, Cu, Zn. Проведен их сравнительный анализ в зависимости от природы N-заместителя в пиридинном фрагменте, изомерии молекулы порфирина и природы аниона, при этом установлено, что:

– производные тетрапиридилпорфина растворяются в воде с высокими эндоэффектами, по сравнению с аналогичными молекулами порфиринов в органических растворителях, что обусловлено, преимущественно, структурными особенностями воды как растворителя;

– положительно заряженные пиридиновые фрагменты являются сильными поляризующими центрами для N-H связей реакционного центра порфирина H₂N₄ и

Таблица 6. Значение потенциалов полу-волн и эффективного числа электронов (*n*) для процесса ЭВ молекулярного кислорода при V=20 мВ/с.

Соединение	E _{1/2} (O ₂), В	<i>n</i>
H ₂ TPy[4]P	-0.214±0.005	3.4±0.1
Zn(TPy[4]P)	-0.188±0.005	3.4±0.1
Cu(TPy[4]P)	-0.186±0.005	3.6±0.1
Co(TPy[4]P)	-0.177±0.005	3.9±0.1
Zn(TPy[3]P)	-0.200±0.005	2.4±0.1
H ₂ TPy[3]P	-0.182±0.005	2.9±0.1
Cu(TPy[3]P)	-0.162±0.005	3.0±0.1
Co(TPy[3]P)	-0.151±0.005	4.0±0.1
без катализатора	-0.300±0.005	2.0±0.1

функциональных заместителей, содержащих карбоксильные группы. Комплексообразование с такими порфиринами протекает очень быстро;

- энтальпии растворения однотипных N-карбоксиметилзамещенных тетрапиридилфина в воде существенно зависят от природы аниона (Cl^- или Br^-), различие составляет $22,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$;

- изменение положения гетероатома азота в пиридинском фрагменте замещенного порфирина (*пара*-, *орто*-, *мета*- положения) оказывает значительное влияние на энтальпии растворения в воде, вследствие изменения энергии молекулярной кристаллической решетки молекулы, которая ослабляется в ряду *пара*- > *мета* > *орто* изомеров;

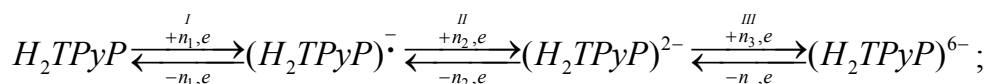
- изменение энтальпии в реакции комплексообразования с солями металлов разного анионного состава указывает на то, что предпочтительно выбирать соли с анионами слабой кислоты;

- Cu-комплексы образуются из ацетата меди и N-замещенных тетрапиридилпорфина с высокими от -80 до $-120 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ экзоэффектами, в зависимости от природы противоиона (Cl^- , Br^- , Γ) и строения порфирина. Комплексы цинка в тех же условиях образуются с низкими ($-3 \div -12 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) экзоэффектами. Основной причиной этих различий является строение валентных электронных оболочек ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} ;

- координационные взаимодействия в системе катион металла – порфирин ослабевают в ряду *пара*- > *мета*- > *орто*- изомеров тетрапиридилпорфина.

3. Исследованы электрохимические и электрокаталитические свойства свободных лигандов и их комплексов с Co(II) , Cu(II) и Zn(II) . Установлено, что:

- для всех изученных порфиринов наблюдаются три стадии процесса их электровосстановления, которые могут быть представлены общей схемой:



Первая и вторая стадии – одноэлектронные, в третьей – участвует четыре пиридинских фрагмента молекулы порфирина.

- природа катиона и изомерия лигандов оказывает значительное влияние на значения редокс-потенциалов процессов электровосстановления (электроокисления) порфиринового макрокольца, электрокаталитическую активность в реакции ионизации молекулярного в водно-щелочном растворе.

- изменения значений потенциалов полуволн первой стадии электровосстановления молекулярного кислорода $E_{1/2}(\text{O}_2)$ и электрокаталитической активности прослеживаются в ряду соединений:

$\text{Co(TPy[3]P)} > \text{Cu(TPy[3]P)} > \text{H}_2\text{TPy[3]P} > \text{Zn(TPy[3]P)}$, без катализатора;

$\text{Co(TPy[4]P)} > \text{Cu(TPy[4]P)} > \text{Zn(TPy[4]P)} > \text{H}_2\text{TPy[4]P}$, без катализатора.

Мета-изомеры проявляют более высокую электрокаталитическую активность по сравнению с аналогами *5,10,15,20*-тетра(пиридил-4')порфина.

4. Методом термогравиметрии оценена устойчивость растворимых в воде тетрапиридилпорфинов к термоокислительной деструкции в твердой фазе. Установлено,

что нагревание этих соединений в атмосфере воздуха выше 195-200⁰С необратимо изменяет их молекулярную структуру и сопровождается удалением функциональных групп, приводит к образованию незамещенного тетрапиридилпорфина.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Березин, М.Б. Термохимия растворения некоторых N-производных тетра(4-пиридил)порфина в воде / М.Б. Березин, Н.М. Березина, А.С. Семейкин, А.И. Вьюгин // Журн. общей химии. - 2007. - Т. 77, вып. 11. - С. 1905-1908.
2. Березина, Н.М. Особенности термоокислительной деструкции водорастворимых производных тетра(4-N-пиридил)порфина / Н.М. Березина, Е.В. Антипа, Е.В. Баланцева, М.Б. Березин, А.С. Семейкин, М.И. Базанов, А.И. Вьюгин // Изв. вузов. Химия и хим. технол. - 2008. - Т. 51, вып. 3. - С. 15-19.
3. Березина, Н.М. Влияние природы аниона соли на энтальпии комплексообразования Cu(II) с тетра(пиридил-4-N-карбоксиметил)порфином / Н.М. Березина, М.И. Базанов, М.Б. Березин, А.С. Семейкин // Изв. вузов. Химия и хим. технол. - 2008. - Т. 51, вып. 11. - С. 66-69.
4. Berezina, N.M. Thermochemistry of dissolution and complexation of N-derivatives tetrapyrrolyl-porphins with Cu²⁺ in water solutions / N.M. Berezina, M.I. Bazanov, A.S. Semeikin, M.B. Berezin // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. - 2008. - V. 12, № 3-6. - P. 469.
5. Березина, Н.М. Некоторые физико-химические свойства комплексов, производных тетрапиридилпорфина / Н.М. Березина, М.И. Базанов, А.С. Семейкин, М.Б. Березин // Журн. физ. химии. - 2009. - Т.83, № 5. - С. 903-910.
6. Березина, Н.М. Состояние тетра(4N-метилпирдил)порфина в водных средах / Н.М. Березина, В.В. Черников, М.И. Базанов, М.Б. Березин // Сб.: Труды IX Международной конференции по химии порфиринов и их аналогов. – Суздаль. – 2003. - С. 42-43.
7. Березина, Н.М. Влияние природы аниона соли на энтальпийные характеристики реакции образования Cu - тетрапиридилпорфина / Н.М. Березина, В.В. Черников, М.И. Базанов, А.С. Семейкин, М.Б. Березин // Сб.: Труды IX Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». – Плес. - 2004. - С. 240.
8. Березина Н.М. Термический анализ производных тетрапиридилпорфина / Н.М. Березина, Е.В. Баланцева, Е.В. Антипа, М.Б. Березин, А.С. Семейкин // Сб.: Труды XXVII научной сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов «Проблемы бионеорганической химии в России». – Иваново. – 2006. - С.16-17.
9. Березина, Н.М. Изучение реакции комплексообразования некоторых производных тетра(4-N-пиридил)порфина с ацетатом меди(II) в водных растворах / Н.М. Березина, В.В. Черников, М.И. Базанов, М.Б. Березин // Сб.: Труды I Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). – Иваново. – 2006. - С. 43.
10. Березина, Н.М. Энтальпийные характеристики реакции комплексообразования производных тетра(4-N-пиридил)порфина с ацетатами меди(II) и цинка(II) в водных растворах / Н.М. Березина, М.И. Базанов, А.С. Семейкин, М.Б. Березин // Сб.: Труды XXIX научной сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов «Достижения и перспективы развития координационной химии порфиринов. Итоги 50-летних исследований». – Иваново. - 2006. - С.32-33.
11. Березина, Н.М. Расчет строения некоторых производных тетра(4-N-пиридил)порфина / Н.М. Березина, С.Н. Гридчин, М.И. Базанов // Сб.: Труды III школы-семинара «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». – Иваново. - 2007. - С. 41.
12. Березина, Н.М. Синтез и физико-химические свойства порфиринов-комплексов с мезо-пиридиновых-алкилкарбоксильными группами / Н.М. Березина, М.И. Базанов // Сб.: Труды Всероссийской научной конференции «Природные макроциклические соединения и их синтетические аналоги». – Сыктывкар. - 2007. - С. 23-24.

13. Berezina, N.M. Synthesis and some properties of derivatives of tetra(4-N-pyridil)porphin / N.M. Berezina, M.I. Bazanov, A.S. Semeikin, M.B. Berezin // In book of abstract: XVI International Conference on Chemical Thermodynamics. – Suzdal. - 2007. - P. 665.
14. Березина, Н.М. Особенности сольватации водорастворимых производных тетра(4-Н-пиридил)порфина и их координационные свойства / Н.М. Березина, М.И. Базанов, М.Б.Березин // Сб.: Труды XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Одесса. - 2007. - С. 296.
15. Березина, Н.М. Некоторые физико-химические свойства замещенных тетра(4-Н-пиридил)порфина в водных средах / Н.М. Березина, М.И. Базанов. // Сб.: Труды Седьмой школы-конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. – Одесса. - 2007. - С. 46-47.
16. Березина, Н.М. Влияние природы аниона соли на термохимические характеристики реакции комплексообразования солей меди с тетра(пиридил-4-Н-карбоксиметилен)порфином тетрабромидом в водных растворах / Н.М. Березина, М.И. Базанов // Сб.: Труды II Региональной конф. молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). – Иваново. - 2007. С. 27.
17. Березина, Н.М. Электрохимические и электрокаталитические превращения ряда производных тетрапиридилпорфина / Н.М. Березина, М.И. Базанов, А.С. Семейкин // Сб.: Труды VII Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики». Саратов. – 2008. - С. 35.
18. Berezina, N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Berezin M.B. Thermochemistry of dissolution and complexation of N-derivatives tetrapyridylporphins with Cu^{2+} in water solutions / In book of abstract: Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICCP-5). – Moscow. - 2008. - P.307.
19. Bazanov, M.I. Electrochemical and electrocatalytical properties of porphyrin compounds and their complexes with metals in alkaline solution / M.I Bazanov., A.V. Petrov, N.M. Berezina, D.A. Filimonov, I.V. Turchaninova // In book of abstract: 38th International Conference on coordination chemistry (ICCC-38). – Jerusalem. - 2008. - P.388.
20. Березина, Н.М. Синтез и электрохимические превращения ряда производных тетрапиридилпорфина. Электрокаталитическая активность / Н.М. Березина, М.И. Базанов, А.С. Семейкин // Сб.: Труды III Региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). – Иваново. - 2008. - С.19.