

На правах рукописи

**КОНОНОВ ВАСИЛИЙ ДМИТРИЕВИЧ**

**ВЛИЯНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ  
ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ К  
ОБРАЗОВАНИЮ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ В АМФИПРОТОННЫХ  
СРЕДАХ**

02.00.04. – Физическая химия

02.00.01. – Неорганическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Иваново-2009

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Бурмистров Владимир Александрович  
Научный консультант: член-корреспондент РАН,  
доктор химических наук, профессор  
Койфман Оскар Иосифович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Абросимов Владимир Ксенофонович  
доктор химических наук, профессор  
Яблонский Олег Павлович

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук  
Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН

Защита диссертации состоится 20 апреля 2009 г. в 10 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.06 при ГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»: 153000, г. Иваново, пр.Ф.Энгельса, д.7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государственного химико-технологического университета по адресу: 153000, г. Иваново, пр.Ф.Энгельса, д.10.

Автореферат разослан 19 марта 2009 г.

Ученый секретарь совета по защите  
докторских и кандидатских  
диссертаций Д 212.063.06

Егорова Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Интерес к макрогетероциклическим соединениям и, в частности, к порфиринам, таким как хлорофилл и гем, обусловлен их выдающейся ролью в процессах, протекающих в живой природе. На основе порфиринов в последние годы разработаны методы диагностики и терапии онкологических заболеваний, обеззараживания крови от вирусов. Синтетические порфирины и фталоцианины применяются в качестве пигментов, красителей, катализаторов многочисленных химических процессов. На их базе разработаны светочувствительные материалы, полупроводники и фотополупроводники, сенсоры на кислород и токсичные газы, затворы для лазеров и т.д. Реакционная способность как природных, так и синтетических порфиринов зависит от природы сольватационных взаимодействий в растворах и полимерных матрицах. Как правило, при этом возникает возможность специфических взаимодействий, вследствие наличия в молекулах макрогетероциклов реакционных центров как протоно-, так и электронодонорного характера.

До настоящего времени влияние специфически сольватирующих растворителей на активность порфиринов установлено лишь качественно, несмотря на наличие многочисленных работ, посвященных реакции образования металлокомплексов в растворах. Это обусловлено разными причинами, например, слабой растворимостью порфиринов в большинстве растворителей. Кроме того, для осмысления имеющихся экспериментальных фактов необходимо знание закономерностей специфической сольватации, в частности, образования Н-связей с участием макрогетероциклов. Используемые, в основном, до настоящего времени такие методы, как изотермическая растворимость или калориметрия, позволяющие получить лишь интегральный отклик растворения порфиринов, не дают возможности выделить вклады сложных сольватационных процессов, как универсального, так и специфического характера. Более информативными представляются сочетания спектральных методов и квантово-химических расчетов, позволяющие количественно оценить локальные, селективные взаимодействия на микроуровне.

Таким образом, оценка влияния сольватационного состояния порфиринов на их реакционную способность в процессах координации металлов в амфипротонных средах представляется весьма актуальной.

**Цель работы** заключалась в выявлении закономерностей влияния сольватационного состояния тетрафенилпорфина в амфипротонных средах на его реакционную способность в процессе образования металлокомплексов.

Для достижения этой цели был поставлен ряд конкретных задач:

- установление кинетических особенностей комплексообразования тетрафенилпорфина с солями цинка и кадмия в средах с различной степенью сольватирующей способности (смеси спиртов с разбавителями);
- оценка состояния ацетатов цинка и кадмия в бинарных растворах кондуктометрическим методом;
- экспериментальное и теоретическое изучение структуры и термодинамической устойчивости сольватов порфиринов со спиртами;
- определение особенностей влияния макромолекулярного окружения на реакционную способность тетрафенилпорфина, инкорпорированного в матрицу диацетата целлюлозы.

**Научная новизна.** Впервые установлен универсально-экстремальный характер зависимости кинетических параметров комплексообразования порфирина от состава

бинарного амфипротонного растворителя с изменяющейся сольватирующей способностью. Определены константы устойчивости Н-комплексов спирт - замещенный тетрафенилпорфин и состав его сольватационной оболочки. Экспериментально зафиксировано торможение таутомерных переходов порфирина в результате специфической сольватации. Впервые методами ЯМР  $^1\text{H}$  и квантовой химии получены оптимизированные структуры сольватов порфина и его энергетические параметры. Показана различная природа влияния состава сольвата на электрофильную и нуклеофильную сольватацию внутренней полости порфирина. Установлен экстремальный характер эффективности нуклеофильной сольватации спиртом в зависимости от состава сольватной оболочки, что позволило обосновать причины кинетических аномалий процесса комплексообразования. Впервые установлены особенности влияния макромолекулярного окружения на реакционную способность порфирина, иммобилизованного в «молекулярном контейнере» ацетата целлюлозы. Показана доминирующая роль матрицы жесткоцепного полимера в стерических ограничениях деформации макрогетероцикла, необходимого для осуществления реакции комплексообразования.

**Практическая значимость.** Результаты исследования кинетики комплексообразования тетрафенилпорфина могут быть использованы для оптимизации синтетических методов получения металлокомплексов порфиринов. Закономерности специфической сольватации порфиринов будут полезны для обоснования механизмов их реакций и понимания их роли в разнообразных биологических процессах. Данные о поведении порфирина в полимерной матрице могут быть востребованы при разработке новых полимерных материалов, обеспечивающих доступ водных реагентов к реакционному центру макрогетероцикла и обладающих селективной проводимостью, каталитической активностью и другими полезными свойствами.

Настоящая работа была выполнена в рамках госбюджетной темы ИГХТУ «Теоретические основы синтеза и исследование строения и физико-химических свойств фталоцианинов, порфиринов и других макрогетероциклических соединений» по заказу Минобразования РФ, а также при финансовой поддержке грантов РФФИ 05-03-08103-офи\_а и 05-03-32738-а.

**Апробация работы.** Результаты диссертации докладывались и обсуждались на XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии, 2007 г., Одесса, III Международном симпозиуме «Ядерный магнитный резонанс в конденсированной среде, С.-Петербург, 2007 г., IX Научной школы-конференции по органической химии, 2006г, Москва, Международной конференции «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности», Санкт-Петербург, 2006 и XVI Международная конференции по химической термодинамике (RCST-2007) совместно с X Международной конференцией «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», 2007 г. Суздаль.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 3 статьи и тезисы 5 докладов на Всероссийских и Международных научных конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитированной литературы из 119 наименований. Материалы работы изложены на 121 страницах, включают в себя 19 таблиц, 28 рисунок.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

### I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В литературном обзоре рассмотрены вопросы, связанные со структурой, свойствами и реакционной способностью порфиринов. Основное внимание уделено их способности к комплексообразованию с солями металлов. Проанализированы сложившиеся представления о механизмах процесса и особенностях влияния растворителя на кинетические параметры реакции. Представлены данные о сольватационном состоянии второго участника процесса – солей d-элементов в растворах. Рассмотрены растворимость и сольватационное состояние порфиринов. Проведен анализ закономерностей влияния строения и состава растворителей на сольватацию.

### II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная часть включает в себя описание объектов исследования – порфиринов, солей металлов и четвертичных аммониевых оснований, растворителей и ацетата целлюлозы. Второй раздел посвящен методам исследования – определению констант скорости комплексообразования из спектральных характеристик и расчета активационных параметров процесса, спектроскопии ЯМР, расчету констант устойчивости Н-комплексов и констант скорости протонного обмена, квантово-механическим расчетам, кондуктометрическим измерениям и определению диффузионных параметров переноса солей и кинетики набухания ацетилцеллюлозных мембран. Приведена оценка погрешности измерений основных количественных характеристик.

### III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### III.1. Кинетика образования цинковых и кадмиевых комплексов тетрафенилпорфина в амфипротонных средах

В качестве основного объекта кинетических исследований был выбран тетрафенилпорфин ( $H_2TPP$ ). Проведено исследование реакции комплексообразования  $H_2TPP$  с ацетатами цинка и кадмия в смешанных растворителях, содержащих спирты и инертные разбавители (хлороформ и дихлорэтан), во всем диапазоне концентраций.

Эффективные константы скорости  $k_{эф}$  рассчитаны из электронных спектров поглощения в условиях псевдопервого порядка. Зависимости константы скорости реакции комплексообразования от состава бинарного растворителя (рис. 1) имеют экстремальный характер, который является универсальным, поскольку проявляется в температурном интервале от 298К до 318К для различных солей (Zn и Cd), спиртов (метанол, этанол, *n*-пропанол), слабополярных разбавителей (хлороформ, дихлорэтан).

Из температурных зависимостей логарифма константы скорости от обратной температуры для реакций координации  $H_2TPP$  ацетатами цинка и кадмия в бинарных растворителях этанол-хлороформ различного состава были получены активационные параметры реакции комплексообразования. Данные, представленные в таблице 1, показывают, что при малом содержании спирта в смеси различий в этих параметрах для солей цинка и кадмия не наблюдается. Увеличение концентрации спирта приводит к дифференциации кинетических параметров, сопровождающейся компенсационным эффектом по энтальпии и энтропийному вкладу в константу скорости процесса.

Учитывая состав участников исследуемой реакции, можно предположить, что причины экстремального характера кривых (рис.1) могут быть весьма различны и свя-

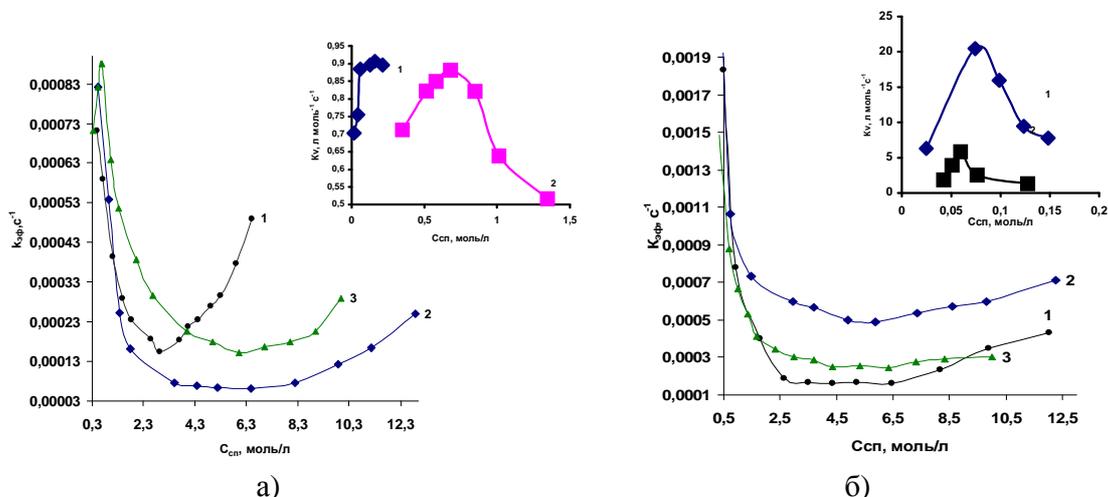


Рис.1. Зависимости эффективной константы скорости реакции комплексообразования между  $\text{Cd}(\text{OAc})_2$  (а),  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  (б) и  $\text{H}_2\text{TPP}$  от содержания спирта в бинарном растворителе (1- метанол-хлороформ, 2 – этанол-хлороформ, 3 – пропанол-хлороформ) при 298К.

Таблица 1

Активационные параметры реакции металлизации  $\text{H}_2\text{TPP}$  в этаноле при 298К

Соль	Концентрация спирта, моль/л	Константа скорости реакции, $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	Энергия активации $E_a$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G$ , кДж/моль
$\text{Zn}(\text{OAc})_2$	0,94	0,35	57,7	55,2	-68,23	75,6
	5,2	0,13	58,7	56,2	-73,45	78,1
	12,0	0,14	46,0	43,5	-115,3	77,9
$\text{Cd}(\text{OAc})_2$	0,94	0,34	56,5	54,0	-72,57	75,7
	5,2	0,04	49,3	49,3	-113,95	80,9
	12,0	0,46	33,7	31,2	-146,49	74,9

заны с особенностями сольватации порфирина, солей цинка и кадмия, переходного состояния, диссоциации солей в смешанных растворителях, а также ассоциативного состояния самих растворителей. Анализ литературных данных, посвященных состоянию бинарных растворителей, содержащих спирты, показал, что причинами кинетических аномалий не могут являться особенности диэлектрических свойств среды, динамики межмолекулярного обмена и ассоциативного состояния спиртов. При этом, очевидно, что сильное возмущающее воздействие на реакцию следует ожидать от возможной диссоциации солей, существенно меняющей природу комплексообразователя – от нейтральной молекулы до ионной.

### III.2. Электропроводность растворов ацетатов цинка и кадмия в амфипротонных средах

Принимая во внимание высокую чувствительность электропроводности растворов к появлению заряженных частиц, нами была измерена электрическая проводимость растворов ацетатов цинка и кадмия в широкой области составов. Данные, представленные на рис. 2, свидетельствуют о повышении проводимости раствора с ростом содержания спирта и увеличения его диэлектрической проницаемости (метанол > этанол > *n*-пропанол). При этом проводимость растворов ацетатов Zn и Cd начинает превышать таковую соответствующих бинарных растворителей лишь при больших концентрациях

сольватирующих растворителей (>6 моль/л), что может быть обусловлено частичной диссоциацией солей в этих условиях.

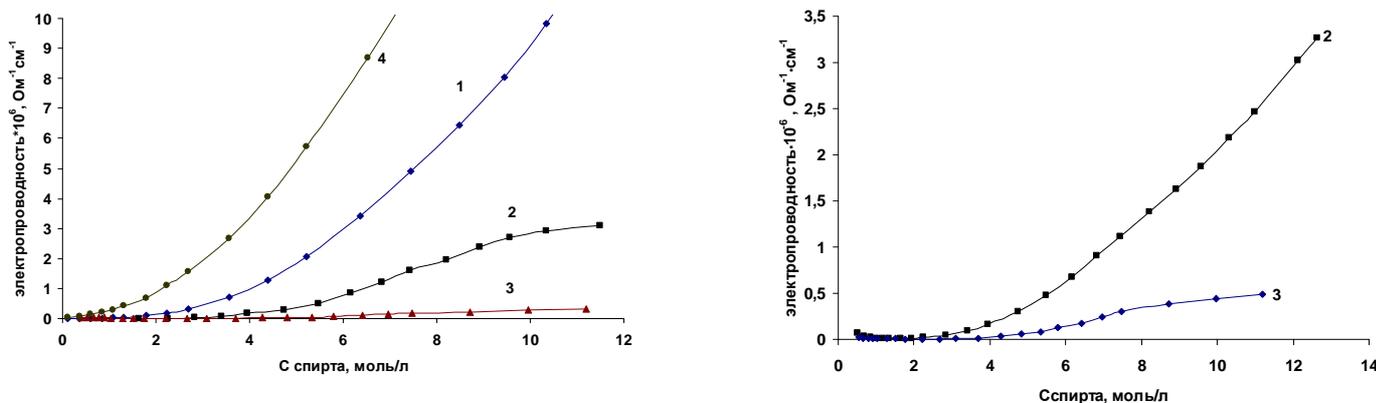


Рис.2. Зависимости электропроводности растворов  $Zn(OAc)_2$  ( $C_{Zn(OAc)_2}=1,548 \cdot 10^{-3}$  моль/л) (а) и  $Cd(OAc)_2$  ( $C_{Cd(OAc)_2}=1,548 \cdot 10^{-3}$  моль/л) (б) от содержания спирта в бинарном растворителе (1-метанол-хлороформ, 2-этанол-хлороформ, 3-н-пропанол-хлороформ, 4-метанол-дихлорэтан) при 298К.

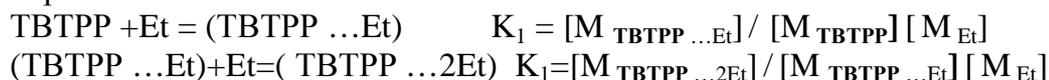
Для подтверждения этого предположения были проведены кондуктометрические исследования растворов солей четвертичных аммониевых оснований – тетраметиламмонийбромида (ТМАБ) и тетрабутиламмонийиодида (ТБАИ), являющихся электролитами в органических средах. Это позволило качественно оценить возможную степень диссоциации ацетатов металлов путем сравнения их проводимости. Так, исходя из данных, представленных в диссертации и предположения о близости молярных электропроводностей органических электролитов и ацетатов Zn и Cd, было показано, что степень диссоциации последних в бинарном растворе этанол-хлороформ ( $C_{эт}=8$  моль/л) может составлять 1-4% для ацетата Zn и 2-6% для ацетата Cd. Эти расчеты показывают, что небольшая часть ацетатов металлов в смесях спирт-«инертный» разбавитель может быть ионизирована и представлять собой катионные комплексы в растворах, содержащих значительную долю сольватирующего компонента (>6 моль/л).

Учитывая, что общая концентрация солей Zn и Cd в кинетическом эксперименте в 50 раз превышала содержание тетрафенилпорфина (условия псевдопервого кинетического порядка), степень диссоциации ацетатов в несколько процентов означает, что молярная концентрация катионных комплексов может быть соизмерима с концентрацией порфирина и определять кинетическое поведение системы в области высоких концентраций спирта. Таким образом, экспериментальные данные, представленные в настоящем разделе позволяют сделать предположение о возможном влиянии диссоциации соли на ускорение реакции комплексообразования при высоком содержании спиртов, но не объясняет наличия максимума на кривых (рис. 1).

### III.3. Спектральные проявления специфической сольватации порфиринов

В качестве основного объекта исследования в этом разделе работы был выбран тетра(3,5-ди-трет-бутилфенил)порфин (ТВТРП). На рис. 3 представлена зависимость химического сдвига <sup>1</sup>H групп NH ТВТРП от концентрации этанола в смеси с CDCl<sub>3</sub>, анализ которой свидетельствует об образовании H-комплексов за счет водородных связей с участием внутрициклических иминогрупп порфирина. Для оценки состава и структуры образующихся комплексов были проведены квантово-химические расчеты порфина и его

сольватов с этанолом в рамках теории функционала плотности с помощью программы «GAMESS», метод расчета B3LYP/6-311G(D,P), (см. раздел III.4). Эти данные свидетельствуют об искажении плоской структуры макроцикла за счет выхода плоскостей пиррольных и пирролениновых ядер, вследствие образования водородных связей N...H-O...H-N. При этом наблюдается насыщение как протонодонорных так и электронодонорных реакционных центров порфирина при образовании комплекса с двумя молекулами спирта. Это указывает на целесообразность аппроксимации кривых  $\delta_{\text{NH}}=f(C_{\text{EtOH}})$ , представленных на рис. 3, равновесными процессами, включающими образование комплексов состава 1:1 и 1:2:



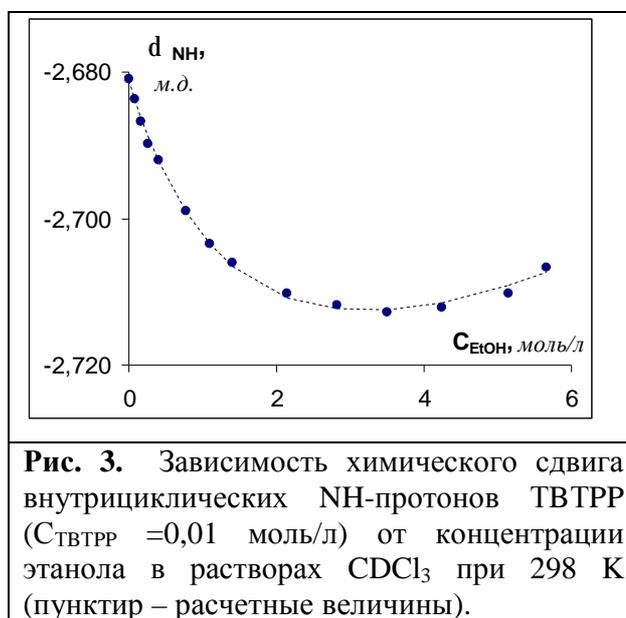
где  $K_1$ ,  $K_2$  - константы комплексообразования,  $[\text{M}]_i$  – молярные концентрации надмолекулярных образований.

Химический сдвиг  $\delta_{\text{NH}}$  ТВТРР был выражен как сумма вкладов от различных состояний порфирина в растворе. Путем компьютерного моделирования зависимостей  $\delta_{\text{NH}} = f(C_{\text{EtOH}})$  были рассчитаны константы устойчивости комплексов  $K_1$  и  $K_2$  (при 298 К), которые составили, соответственно,  $1,13 \pm 0,03$  и  $0,81 \pm 0,03$  л/моль.

Кроме этого, характерной особенностью зависимости (рис. 3) является дальнейшее изменение химического сдвига протонов NH при высоких концентрациях спирта ( $C_{\text{Et}} > 4$  моль/л), что, по-видимому, свидетельствует о том, что процессы, происходящие в сольватной оболочке порфирина не ограничиваются образованием H-комплекса состава 1:2.

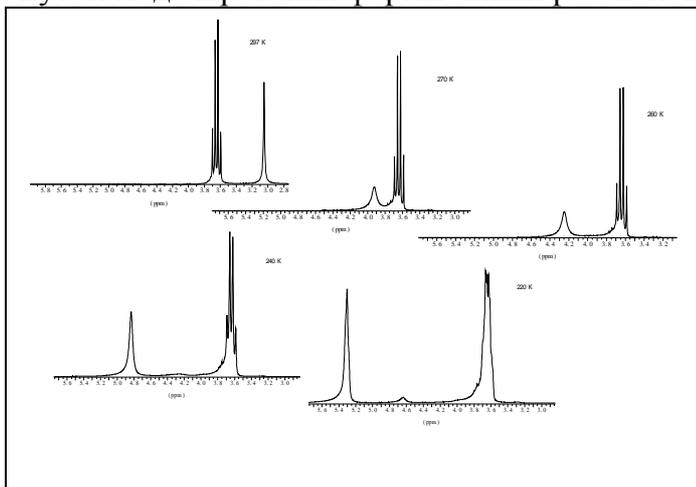
Учитывая это, нами были получены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  ТВТРР в растворах, содержащих этанол и слабосольватирующий растворитель (смесь тетрахлорметана с хлороформом) в широком температурном диапазоне (200-298 К). На рис. 4 представлены фрагменты спектра в области 2,5-6,0 м.д., при различных температурах. Низкотемпературное замедление обмена молекул растворителя позволило определить, что в состав первой сольватной оболочки порфирина входит 8 молекул спирта.

Само по себе наличие восьми молекул этанола в сольватной оболочке порфирина не может являться причиной кинетических аномалий, зафиксированных в разделе III.1 диссертации. Однако образование комплексов с водородной связью порфирина...спирт может привести к существенному возмущению динамики протонов во внутренней сфере порфирина, что может оказывать влияние на кинетические параметры комплексообразования с ацетатами металлов. В связи с этим была изучена кинетика

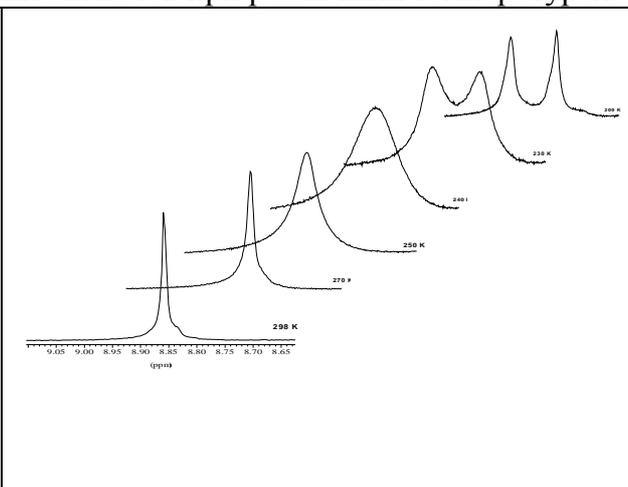


**Рис. 3.** Зависимость химического сдвига внутрициклических NH-протонов ТВТРР ( $C_{\text{ТВТРР}} = 0,01$  моль/л) от концентрации этанола в растворах  $\text{CDCl}_3$  при 298 К (пунктир – расчетные величины).

протонного обмена во внутрициклической полости ТВТТР методом динамического ЯМР путем моделирования формы линий резонансных сигналов при различных температурах.



**Рис. 4. Фрагменты спектра ЯМР  $^1\text{H}$  ТВТТР при разных температурах в смесях  $\text{CDCl}_3+\text{CCl}_4+\text{EtOH}$ .**



**Рис. 5. Эволюция сигнала  $\beta$ -пиррольных протонов порфирина при изменении температуры**

На рис. 5 представлено изменение формы сигнала ЯМР  $\beta$ -пиррольных протонов макроцикла ТВТТР при понижении температуры в инертном растворителе ( $\text{CDCl}_3+\text{CCl}_4$ ). С использованием специальной программы путем анализа формы линии были рассчитаны константы скорости протонного обмена ТВТТР в смеси  $\text{CDCl}_3+\text{CCl}_4$  и  $\text{CDCl}_3+\text{CCl}_4$  +этанол ( $C_{\text{эт}}=0,085$  моль/л). Содержание этанола в тройном растворителе соответствовало полному Н-связыванию N-H протонов порфирина с этанолом с учетом констант  $K_1$  и  $K_2$ , рассчитанных ранее. Значения констант скоростей и рассчитанных на их основе активационных параметров приведены в табл. 2.

**Таблица 2**

**Константы скорости и активационные параметры протонного обмена в ТВТТР.**

Растворитель	$k, \text{c}^{-1}$ при 298K	$E_a,$ кДж/моль	$\text{Log}A$	$\text{DH}^\ddagger,$ кДж/моль	$\text{DS}^\ddagger,$ Дж/моль·K	$\text{DG}^\ddagger,$ кДж/моль
$\text{CDCl}_3+\text{CCl}_4$	12460	32,4	9,54	30,4	-68,8	46,8
$\text{CDCl}_3+\text{CCl}_4+\text{EtOH}$	8650	33,5	9,82	31,6	-63,4	46,7

Анализ полученных данных свидетельствует о незначительном торможении внутрициклического протонного обмена при образовании Н-комплексов порфирина-этанол (от 12460 до 8650  $\text{c}^{-1}$ ). Таким образом, замедление внутрициклического обмена протонов при образовании Н-комплекса не может явиться причиной кинетических аномалий, представленных в разделе III.1. Этот вывод становится очевидным при сравнении эффективных констант скорости образования комплексов Zn и Cd (рис. 1) находящихся в области  $10^{-3}\text{c}^{-1}$  и констант скорости протонного обмена  $k_{\text{обм}} \approx 10^3\text{c}^{-1}$ .

Таким образом, учитывая специфические особенности сольватации порфирина, установленные в настоящем разделе, представляет интерес изучить закономерности влияния состава сольвата на пространственную и электронную структуру порфирина.

### III. 4. Квантово-химические расчеты сольватов порфиринов-этанол

В настоящем разделе представлены результаты квантово-химических расчетов порфина и его сольватов (Н-комплексов) с этанолом, включающих от 1 до 8 молекул растворителя, учитывая состав сольватной сферы ТВТТР, установленный ранее.

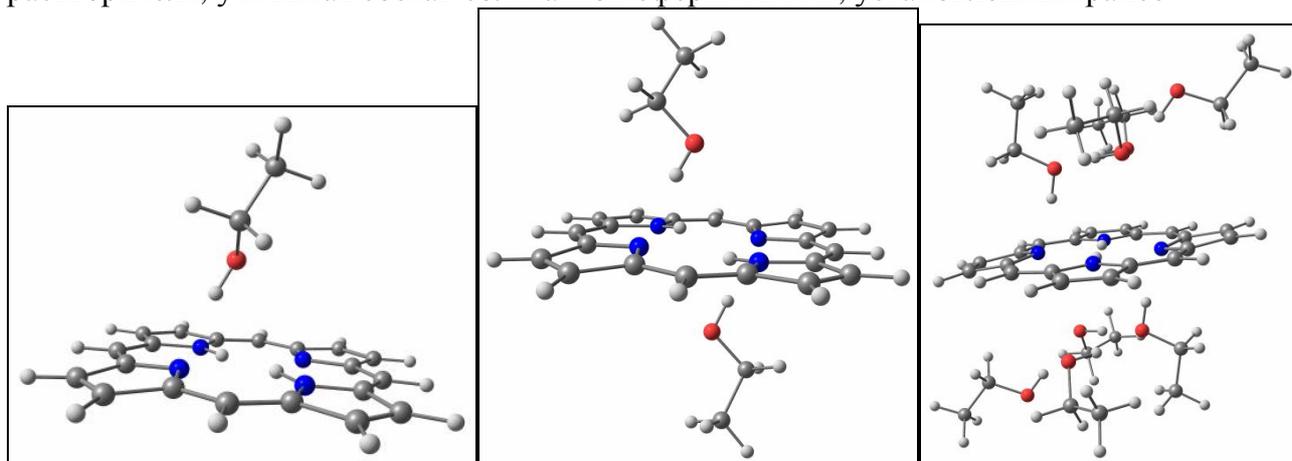
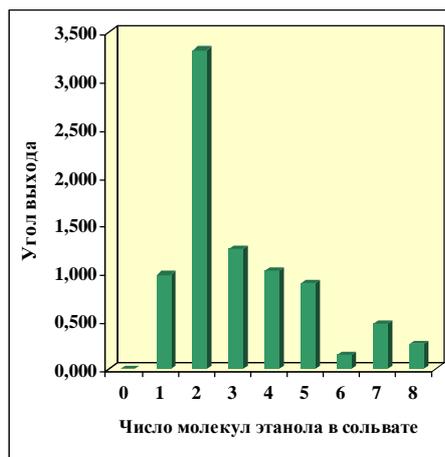


Рис. 6. Структура сольватов порфин – этанол

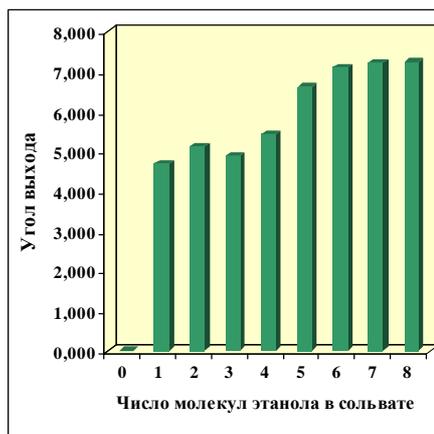
Структуры некоторых сольватов, оптимизированные в результате расчетов, приведены на рис. 6. Ранее уже было показано, что образование Н-комплексов спирта с порфирином приводит к искажению исходной плоской молекулы макрогетероцикла. При присоединении первой молекулы спирта минимальная энергия Н-комплекса соответствует образованию четырехцентровой водородной связи, для которой реализуются две координаты взаимодействия  $R-O-H \cdots N=$  и  $=N-H \cdots O(H)-R$ , а не шестицентровой с более высокой симметрией. При этом Н-связи  $O \cdots H-N$  с длиной 2,89 и 2,97Å представляют собой побочное взаимодействие, а основное Н-связывание наблюдается у гидроксильного протона и «пиридинового» азота, о чем свидетельствует длина водородной связи  $-OH \cdots N$  2,01Å. Следствием такого донорно-акцепторного взаимодействия является возникающая акомпланарность двух циклов –пиррольного и пирроленинового. Образование комплекса состава 1:2 сопровождается вовлечением в Н-связь двух оставшихся циклов с одновременным их выходом из плоскости макрокольца, в котором расположены мезо-атомы углерода. Дальнейшая эволюция сольвата видна при анализе углов выхода плоскостей пиррольных и пирролениновых ядер из плоскости макрокольца, зарядов на атомах азота и межатомных расстояний  $NH \cdots O$  и  $OH \cdots N$ , характеризующих нуклеофильный и электрофильный вклады в специфическую сольватацию порфина.

Эти данные, а также анализ оптимизированных структур (рис. 6) свидетельствуют о том, что характер электрофильной сольватации пирролениновых атомов азота порфина не меняется при увеличении объема сольватной оболочки. При этом прочность связи  $OH \cdots N$  незначительно и монотонно растет, о чем свидетельствуют увеличение угла выхода пирролениновых ядер (рис. 7), уменьшение длины водородной связи и увеличение заряда на соответствующих атомах азота. Причиной этого является то, что внедрение третьей и последующих молекул этанола в первую сольватную сферу не приводит к возникновению новых связей  $OH \cdots N$  вследствие пространственных ограничений и акомпланарности макроцикла, а сопровождается образованием Н-связей  $OH \cdots O$  протоном «новой» молекулы и одной, а затем и второй электронной парой

«первичной» молекулы этанола. В результате электрофильная сольватация ассоциированного этанола с каждой аксиальной стороны порфирина связана с образованием лишь одной Н-связи  $\text{OH}\cdots\text{N}$ , которая постепенно упрочняется за счет перераспределения электронной плотности в молекуле электронодонора и увеличения его кислотности. Специфическая ассоциация спирта в сольватной



а)



б)

**Рис. 7. Углы выхода пиррольных (а) и пирролининовых(б) циклов из плоскости макрокольца.**

оболочке приводит к совершенно иным последствиям по отношению к нуклеофильной сольватации пиррольных ядер порфирина. Так, все прямые и косвенные характеристики водородной связи  $\text{NH}\cdots\text{O}$  – угол  $\delta$  (рис. 7), длина связи  $l_{\text{NH}\cdots\text{O}}$  и заряды на атомах азота демонстрируют экстремальные зависимости от количества

молекул этанола в сольвате. Это свидетельствует об упрочнении Н-связи и усилении акомпланарности при внедрении второй молекулы этанола и о понижении этих характеристик в результате присоединения третьей и последующих молекул спирта. Причиной этого явления служит специфическая ассоциация амфипротонного растворителя в сольватной оболочке, которая, как было показано выше, за счет образования водородной связи  $\text{OH}\cdots\text{O}$  между протоном «вторичной» молекулы этанола и электронными парами «первичной» молекулы исключает последние из специфического взаимодействия с пиррольными протонами порфирина.

В результате общая акомпланарность пиррольных ядер снижается – они «возвращаются» в плоскость макроцикла при повышении содержания этанола в сольватной оболочке. Энергетические характеристики порфина и сольватов разного состава на его основе, представленные в табл.3, подтверждают сделанные предположения. Так, например, максимальный выигрыш энергии наблюдается при присоединении первой и второй молекулы этанола, причем образование второй Н-связи энергетически более выгодно, что подтверждается данными табл. 3. При дальнейшем увеличении количества молекул спирта в сольватной оболочке энергетический эффект постоянно снижается и при образовании сольвата 1:8 он достигает пренебрежимо малой величины ( $\Delta\Delta E_{\text{solv}}^{\text{с}}=0,2\text{ккал/моль}$ ), что косвенно подтверждает правильность оценки максимального состава сольватной оболочки, выполненной методом ЯМР (раздел III.3).

Весь комплекс квантово-химических данных свидетельствует о максимальном искажении изначально плоской структуры макрокольца при образовании Н-комплекса порфирин-этанол состава 1:2, а значит и о достижении максимально возможной реакционной способности макрогетероцикла именно в этом сольватном состоянии. Принимая во внимание значения констант устойчивости Н-комплексов порфирин-этанол (1:1 и 1:2) близкие к единице, что означает близость термодинамической устойчивости

этих комплексов и ассоциатов этанола, можно предположить, что составы сольватной оболочки порфирина и общей массы бинарного растворителя будут близки, а максимум нуклеофильной сольватации среды должен наблюдаться при таком соотношении компонентов (спирта и «инертного» разбавителя), которое обеспечивает присутствие в сольватной оболочке 2-х молекул спирта, находящихся в мономерном состоянии в каждом из двух аксиальных положений порфирина.

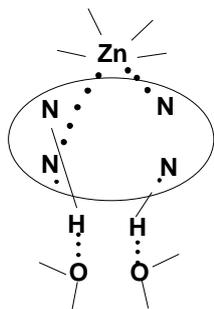
Таблица 3

**Энергетические характеристики порфина и сольватов разного состава на его основе.**

n	E, a.u.	E <sub>cores</sub> , a.u.	E-E <sub>cores</sub> , a.u.	E <sub>solv</sub> , a.u.	DE <sub>solv</sub> <sup>n</sup> , a.u.	DE <sub>solv</sub> <sup>n</sup> , kcal/mol	DDE <sub>solv</sub> , kcal/mol
0	-988,9570596210	-988,9570596210	0,0000000000	0,0000000000	0,0000000000	0	
1	-1143,9122396735	-988,9564322192	-154,9558074543	-154,9478228222	-0,0081083870	-5,09	-5,09
2	-1298,8678161830	-988,9547779948	-309,9130381882	-309,895645644	-0,0170271067	-10,68	-5,59
3	-1453,8322419131	-988,9549664873	-464,8772754258	-464,843468466	-0,0208035539	-13,05	-2,37
4	-1608,7941470490	-988,9543461399	-619,8398009091	-619,791291288	-0,0237928855	-14,93	-1,88
5	-1763,7519229776	-988,9546170325	-774,7973059451	-774,739114110	-0,0267372079	-16,78	-1,85
6	-1918,7092668767	-988,9543212329	-929,7549456438	-929,686936932	-0,0301918741	-18,95	-2,17
7	-2073,6721529559	-988,9542895902	-084,7178633657	-084,634759754	-0,0307290718	-19,28	-0,33
8	-2228,6347827395	-988,9543856685	-239,6803970710	-239,582582576	-0,0310586692	-19,49	-0,21

Ассоциация спирта в сольватной оболочке существенно ослабляет его нуклеофильную сольватирующую способность, понижает акопланарность пиррольных ядер и, как следствие, реакционную способность порфирина, что объясняет появление максимума на зависимостях кинетической константы комплексообразования от состава бинарного растворителя (раздел III.1).

Однако изменение сольватирующей способности бинарного растворителя может оказывать существенное влияние не только на основное состояние порфирина, но и на переходное состояние в реакции комплексообразования с солями металлов. Образование интермедиата (SAT-комплекса) предполагает необходимость существенной деформации макроцикла с выходом его из плоскости пирролениновых циклов, чему способствует электрофильная сольватация амфипротонным растворителем.



Последующая стадия ионизации N-H связей и элиминирования протонов требует искажения молекулы порфирина за счет пиррольных ядер, индуцированного нуклеофильной сольватацией спиртом переходного состояния этой стадии процесса.

Причем, чем сильнее деформация макроцикла, тем прочнее N-связи и наоборот, при этом максимальной нуклеофильной сольватирующей способностью переходного состояния как и основного будут обладать неассоциированные в сольватной оболочке молекулы спирта (см. выше), что и объясняет наличие максимума на кинетических кривых (рис. 1).

Таким образом, спектральные и квантово-химические исследования позволяют заключить, что причиной кинетических аномалий H<sub>2</sub>TRP является экстремальная зависимость эффективности специфической сольватации от состава бинарного растворителя, способствующей стабилизации искаженного (акопланарного) состояния порфирина, обладающего максимальной активностью в реакции комплексообразования.

### III. 5. Реакционная способность тетрафенилпорфина в полимерной матрице

Учитывая крайне низкую растворимость большинства порфиринов в воде и органических растворителях, исключительно актуальной является проблема иммобилизации на полимерных матрицах с целью обеспечения доступности водных и водно-органических реагентов к реакционному центру макроцикла. В связи с этим, методом сухого формования были получены диффузионные мембраны на основе регулярного гидрофильного полимера – диацетата целлюлозы (ДАЦ), модифицированные 0,6% (масс.) тетрафенилпорфина. Спектральный анализ в УФ и видимой областях спектра свидетельствует о молекулярно-дисперсном состоянии  $H_2TPP$ , что подтверждается выполнением закона Ламберта-Бера. Данные о набухании мембран в воде и их влагонепроницаемости свидетельствуют о пренебрежимо малом влиянии добавки на надмолекулярную структуру полимера.

Следующим этапом явилось изучение спектральных проявлений комплексообразования  $H_2TPP$ , иммобилизованного в ДАЦ с ацетатами Zn и Cd. Для этого мембрана, модифицированная  $H_2TPP$  и предварительно набухшая в воде, приводилась в контакт с водными растворами солей, при этом спектральная картина не отличалась от поведения спектров  $H_2TPP$  при комплексообразовании в растворах. В то же время, обращает внимание замедленное протекание реакции, особенно в случае использования ацетата цинка. В связи с этим, расчет эффективной константы скорости, которая приведена в табл. 7, проводили только для реакции комплексообразования с ацетатом Cd. Для оценки влияния высокомолекулярного окружения на реакционную способность порфирина сравнивали кинетические параметры реакции в полимерной матрице и в моделирующем ее низкомолекулярном растворителе - смесь этилацетат – этанол (74,3:25,7 мольн.%) в качестве модели «сухого» ДАЦ и тройная смесь этилацетат – этанол – вода в мольном соотношении 72,7:23,1:4,2 – для полимера, набухшего в воде (табл.4).

Таблица 4

Константы скорости и активационные параметры реакции металлизации  $H_2TPP$  ацетатами Cd и Zn в модельных растворах этанол – этилацетат и этанол-этилацетат-вода.

Соль	$E_a$ , кДж/моль	$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль·К	$\Delta G^\ddagger$ , кДж/ моль	$K_v$ , л/(моль·с)	$C_{соли}$ , моль/л
Этанол – этилацетат						
Cd(OAc) <sub>2</sub>	51,22	48,47	- 131,71	87,72	0,1560	$7,29 \cdot 10^{-4}$
Zn(OAc) <sub>2</sub>	55,04	52,56	-137,20	93,45	0,0155	$1,16 \cdot 10^{-3}$
Этанол – этилацетат - вода						
Cd(OAc) <sub>2</sub>	80,06	77,58	- 53,62	93,56	0,0148	$5,49 \cdot 10^{-3}$
Zn(OAc) <sub>2</sub>	122,46	119,99	-84,35	94,85	0,0088	$1,03 \cdot 10^{-2}$

Данные кинетического эксперимента представленные в табл. 5, свидетельствуют о том, что скорость металлизации  $H_2TPP$ , инкорпорированного в полимерную матрицу, более чем на три порядка ниже по сравнению с модельными растворами. Обычно причиной такого поведения реагентов, иммобилизованных в полимере, а priori, считают диффузионный контроль процесса, когда лимитирующей стадией является диффузионный перенос реагента к реакционному центру субстрата. В связи с этим, нами кондуктометрическим методом была измерена скорость диффузии водных растворов ацетатов Cd и Zn через предварительно набухшие в воде мембраны исходного ацетата целлюлозы и ДАЦ, модифицированного  $H_2TPP$ .

В области стационарного переноса (постоянная скорость диффузии) по уравнению первого закона Фика были рассчитаны коэффициенты проницаемости при 298К, приведенные в табл. 5, которые оказались близки для растворов ацетатов Cd и Zn для исходных мембран на основе ДАЦ и мембран модифицированных  $H_2TPP$ . Для сравнительного анализа диффузионных параметров и кинетических констант скорости химической реакции были рассчитаны значения времени полупревращения  $t_{1/2}^k$  по уравнению:  $t_{1/2}^k = \ln 2/k_{эф}$  (где  $k_{эф}$  – эффективная константа скорости образования комплексов CdTPP в ДАЦ) и времена половиной диффузии  $t_{1/2}^D$  с учетом условий кинетического эксперимента (диффузионный перенос с обеих сторон мембраны) по уравнению:  $t_{1/2}^D = t \cdot \delta \cdot \rho \cdot S / (4Q \cdot M)$  (где  $t$  – время;  $\delta$  – толщина пленки;  $\rho$  – плотность раствора;  $S$  – площадь плёнки;  $Q$  – количество соли, прошедшей через плёнку за время  $t$ ;  $M$  – молекулярная масса соли).

Таблица 5

**Диффузионные и кинетические характеристики процесса комплексообразования  $H_2TPP$  с ацетатом Cd.**

Среда	$P, м^2/с$	$t_{1/2}^D, с$	$k_{эф}, с^{-1}$	$t_{1/2}^k, с$
немодифицированная мембрана	$8,51 \cdot 10^{-15}$	$1,71 \cdot 10^5$		
модифицированная мембрана	$9,37 \cdot 10^{-15}$	$1,56 \cdot 10^5$	$4,9 \cdot 10^{-9}$	$1,39 \cdot 10^8$
этанол – этилацетат - вода			$8,13 \cdot 10^{-5}$	$5,11 \cdot 10^5$
этанол – этилацетат			$1,14 \cdot 10^{-4}$	$2,97 \cdot 10^5$

Данные, приведенные в табл.5, указывают на то, что скорость диффузии при 298К более чем в 1000 раз превышает скорость химической реакции комплексообразования, что полностью исключает возможность диффузионного контроля процесса образования комплексов порфирина с кадмием.

Кинетический контроль процесса и резкое замедление реакции комплексообразования порфирина в полимерной матрице по сравнению с модельными низкомолекулярными растворителями могут быть обусловлены существенными ограничениями, накладываемыми жесткоцепным ацетатом целлюлозы на конформационные изменения макроцикла, предваряющие его искажение, необходимое для протекания комплексообразования. Для подтверждения этого заключения было изучено влияние степени набухания ДАЦ в смесях этанол-вода на скорость реакции координации ацетата кадмия  $H_2TPP$ , инкорпорированным в полимерную матрицу.

Таблица 6

**Эффективные константы скорости реакции металлизации  $H_2TPP$ , введенного в полимерную матрицу в системе спирт-вода.**

Содержание воды в системе спирт-вода, %	Степень набухания, %	$k_{эф}, с^{-1}$
23	39	$1,44 \cdot 10^{-4}$
75	20	$3,95 \cdot 10^{-6}$
100	11	$5,11 \cdot 10^{-9}$

Данные табл. 6 свидетельствуют о том, что скорость реакции металлизации  $H_2TPP$  очень сильно зависит от состава раствора, она наиболее высока при содержании воды 23%, т.е. при максимальном значении степени набухания модифицированной мембраны, что подтверждает определяющее влияние полимерной матрицы на деформацию порфирина и его реакционную способность.

Очевидно, что чем выше степень набухания жесткоцепного полимера, тем больше расстояние между макромолекулами и межслоевое пространство, и тем выше конформационная свобода и способность макрогетероцикла к деформации.

## ВЫВОДЫ

1. С целью изучения влияния специфической сольватации на реакционную способность порфиринов исследована кинетика образования комплексов цинка и кадмия с тетрафенилпорфином ( $H_2TPP$ ) в бинарных системах спирт (метанол, этанол, *n*-пропанол) – «инертный» разбавитель (хлороформ, дихлорэтан). Получены экстремальные зависимости констант скорости реакции от состава бинарного растворителя с максимумом в области малых концентраций спирта (до 0,6 моль/л) и минимумом при большом содержании сольватирующего растворителя (более 8 моль/л).

2. Кондуктометрическим методом измерена электрическая проводимость растворов ацетатов цинка и кадмия в бинарных системах спирт-хлороформ (дихлорэтан). Показано, что заметная диссоциация солей наблюдается лишь при высоком содержании сольватирующего растворителя (более 6 моль/л), что может явиться причиной ускорения реакции комплексообразования, но не объясняет наличия других кинетических аномалий.

3. Методом ЯМР  $^1H$  исследованы спектральные проявления специфической сольватации этанолом тетра(3,5-ди-трет-бутилфенил)порфина (ТВТТР). Путем компьютерного моделирования концентрационной зависимости химических сдвигов NH рассчитаны константы устойчивости H-комплексов ТВТТР – этанол составов 1:1 и 1:2. В условиях низкотемпературного замедления межмолекулярного обмена установлено, что в состав сольватной оболочки порфирина входят восемь молекул этанола.

4. Методом динамического ЯМР с анализом формы линии спектра рассчитаны константы скорости протонного обмена иминогрупп ТВТТР. Показано, что специфическая сольватация внутрициклической полости порфирина спиртом приводит к незначительному замедлению таутомерных переходов и изменению активационных параметров процесса.

5. Впервые проведены квантово-химические расчеты (B3LYP, 6/31G(d,p)) сольватов порфирина, включающих от 1 до 8 молекул этанола, в результате которых получены их оптимизированные структуры и энергетические параметры. Показано, что специфическая сольватация приводит к искажению плоской структуры порфирина. Путем анализа углов выхода пиррольных и пирролениновых циклов из плоскости макрокольца, зарядов на атомах азота, длин N-связей и энергии сольватации установлено, что характер электрофильной сольватации не меняется при изменении состава сольватной оболочки. В то же время эффективность нуклеофильной сольватации пиррольных ядер демонстрирует экстремальную зависимость от количества молекул этанола в сольвате, являясь максимальной для двух молекул спирта и уменьшаясь при его ассоциации в сольватной оболочке. Показано, что особенности нуклеофильной сольватации порфирина могут явиться причиной кинетических аномалий его реакции с солями металлов.

6. При исследовании мембран на основе диацетата целлюлозы, содержащих тетрафенилпорфин, установлены основные закономерности влияния макромолекулярного окружения порфирина на его реакционную способность к взаимодействию с водными растворами с ацетатами металлов. В результате анализа кинетических параметров комплексообразования  $H_2TPP$  в полимерной матрице и низкомолекулярных модельных растворах, а также характеристик диффузионного переноса водных растворов солей показан кинетический контроль реакции порфирина, инкорпорированного в полимер, и определяющее влияние стерических ограничений матрицы жесткоцепного полимера на деформацию макрогетероцикла и, как следствие, на его реакционную способность.

7. Изучено влияние степени набухания диацетатцеллюлозы в смесях вода-этанол на реакционную способность тетрафенилпорфина, иммобилизованного в полимере. Установлено, что увеличение степени набухания в пределах 10...40% сопровождается ускорением реакции координации  $H_2TPP$  кадмием на пять порядков, что подтверждает определяющую роль деформации макроцикла и его нуклеофильной сольватации в реакции комплексообразования с солями металлов.

### Публикации

1. Бурмистров В.А., Александрыйский В.В., Кононов В.Д., Трифонова И.П., Исляйкин М.К., Койфман О.И., Сырбу С.А. Сольватационное состояние тетра(3,5-ди- трет-бутилфенил)порфина в смесях хлороформ-этанол по данным ЯМР и квантовохимических расчетов//Изв.вузов. Химия и хим. технология, 2008, Т. 51, №. 7, с. 53-55.
2. Бурмистров В.А., Александрыйский В.В., Кононов В.Д., Трифонова И.П., Койфман О.И., Сырбу С.А. Особенности спектров ЯМР  $^1H$  октазамещенного тетрафенилпорфина при низких температурах//Изв.вузов. Химия и хим. технология, 2008, Т. 51, №. 9, с. 39-42.
3. Кононов В.Д., Трифонова И.П., Александрыйский В.В., Бурмистров В.А., Койфман О.И. Особенности образования комплексов цинка и кадмия с тетрафенилпорфирином в амфипротонных средах// Журн. неорг. химии, 2009, Т.54, №3,с.460 -463.
4. Трифонова И.П., Кононов В.Д., Бурмистров В.А., Койфман О.И. Влияние среды на кинетику и механизм реакций с участием порфиринов и металлопорфиринов//Тез. докл. IX научн. школы-конференции по органической химии, 11-15 дек. 2006г, Москва, с.200.
5. Трифонова И.П., Кононов В.Д., Бурмистров В.А., Койфман О.И. Влияние природы растворителя на константы скорости реакций комплексообразования и аксиального замещения с участием порфиринов//Сб. трудов Международной конф. «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности», Санкт-Петербург, 2006, с.636.
6. Кононов В.Д., Бурмистров В.А., Александрыйский В.В., Трифонова И.П., Сырбу С.А., Койфман О.И. Сольватационное состояние и реакционная способность тетрафенилпорфина в амфипротонных средах//Тез. докл XVI Международная конференция по химической термодинамике (RCST-2007) совместно с X Международной конференцией «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», 1-6 июля 2007 г. Суздаль, 5/S-670.
7. Кононов В.Д., Трифонова И.П., Сырбу С.А., Бурмистров В.А., Койфман О.И. Кинетика реакций комплексообразования с участием порфиринов в бинарных растворителях с протонодонорным компонентом//Тез. докл. XXIII Международной Чугаевской конф. по координационной химии, 4-7 сентября 2007 г., Одесса, с. 452.
8. Alexandriiskii V.V., Burmistrov V.A., Kononov V.D., Trifonova I.P., Koifman O. I. Structure and thermodynamics of H-bonded complexes tetraphenylporphin -ethanol on the base of NMR and ab initio calculations// Int. Symp. and Summer School "Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter" 3rd Meeting "NMR in Heterogeneous System" Saint Petersburg, Petrodvorets, Russia 9-13 July 2007, p. 50.

Подписано в печать .03.2009 Формат бумаги 60x841/16.1п.л. Тираж 90экз. 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