

На правах рукописи



МАКАРОВА Светлана Павловна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И УСТОЙЧИВОСТЬ
МОНО- И БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ d -ЭЛЕМЕНТОВ С
АЛКИЛПРОИЗВОДНЫМИ БИЛАДИЕНА- a,c И БИЛАТРИЕНА**

02.00.04 – физическая химия

02.00.01 – неорганическая химия

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Иваново – 2011

Работа выполнена на кафедре неорганической химии ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» и в лаборатории «Физическая химия растворов макроциклических соединений» Учреждения Российской академии наук Института химии растворов РАН (г. Иваново).

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Антина Елена Владимировна

Научный консультант:

кандидат химических наук Румянцев Евгений Владимирович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Гиричев Георгий Васильевич

доктор химических наук, профессор Михайлов Олег Васильевич

Ведущая организация:

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

Защита состоится «28» февраля 2011 г. в 10.00 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, д. 7.

Тел.: (4932)32-54-33 Факс: (4932)32-54-33 e-mail: dissovet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в информационном центре ГОУ ВПО «ИГХТУ» по адресу:

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 10.

Автореферат разослан « » января 2011 г.

Ученый секретарь
совета по защите докторских и
кандидатских диссертаций



Егорова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Координационная химия линейных олигопирролов – семейства соединений, главной структурной единицей которых является дипирролилметен, получила в настоящее время широкое развитие¹. В первую очередь, это обусловлено большим разнообразием молекулярных структур и практически значимых физико-химических свойств координационных соединений линейных олигопирролов. В частности, сочетание легко поляризуемой π -электронной системы лиганда и металлического центра координации приводит к появлению в молекулах комплексов линейных олигопирролов внутримолекулярного переноса заряда, вследствие чего они обладают набором спектральных и фотофизических характеристик, необходимых для создания флуоресцентных сенсоров, фотосенсибилизаторов и др.².

В настоящее время проводятся интенсивные исследования в области координационной и супрамолекулярной химии линейных олигопирролов^{1,3-5}. Сведения о комплексах линейных тетрапирролов – биладиенов и билатриенов крайне ограничены, что препятствует развитию химии данных соединений. В этой связи исследования, направленные на выявление взаимосвязи молекулярной структуры линейных тетрапирролов, природы комплексообразователей, характеристик сольватирующей среды с особенностями образования металлокомплексов, их строением и устойчивостью, приобретают несомненную актуальность. Сочетание в молекулах комплексов линейных тетрапирролов двух хромофорных, легко поляризуемых дипиррольных единиц, а также, в случае биядерных комплексов, двух центров координации, является основным мотивом к развитию дальнейших поисковых исследований соединений данной группы и определению областей их практического использования.

Настоящая работа, а также ее отдельные разделы выполнены при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракты № 14.740.11.0617, 02.740.11.0253), гранта Президента Российской Федерации для молодых российских ученых – кандидатов наук (проект № МК-313.2009.3), Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 гг.)» (проект № 2.1.1/827). Доклады, сделанные по результатам работы, были отмечены дипломом I степени на V Региональной студенческой научной конференции «Фундаментальные науки – специалисту нового века» и грамотой на IX Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах».

Цель работы состояла в установлении основных закономерностей влияния строения тетрадентатных лигандов биладиена-*a,c* и билатриена, природы двухзарядного катиона *d*-элемента и сольватирующей среды на состав и термодинамику реакций образования металлокомплексов в растворах. Для достижения поставленной цели решались следующие экспериментальные задачи: 1) выявление закономерностей влияния природы растворителя на хромофорные свойства молекулярных и протони-

рованных форм тетрапиррольных лигандов; 2) определение устойчивости протонированных лигандов в органических растворителях для анализа основности координационных центров и прогнозирования координационной способности химических форм тетрапирролов; 3) изучение особенностей образования и состава комплексов алкилпроизводных биладиена-*a,c* и билатриена с ацетатами Zn(II), Cd(II), Hg(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Pb(II) в электронодонорных растворителях; 4) определение термодинамических констант ($\lg K^\circ$) и других термодинамических характеристик (ΔG° , ΔH° , ΔS°) реакций комплексообразования.

Научная новизна. Впервые получены экспериментальные данные, характеризующие кислотно-основные и координационные свойства структурно-родственных алкилпроизводных биладиена-*a,c* и билатриена. Критический анализ результатов позволил выявить и обосновать ряд новых закономерностей и теоретических выводов, важных для координационной химии линейных олигопирролов. Показана эффективность управления устойчивостью и реакционной способностью различных химических форм соединений (ассоциатов, ониевых катионов и свободных оснований) путем изменения донорно-акцепторных свойств органического растворителя. Выявлены условия и закономерности протекания реакций комплексообразования линейных тетрапирролов с *d*-элементами. Установлено, что в зависимости от природы комплексообразователя и растворителя: 1) для биладиена-*a,c* (H_2L) характерно образование комплексов с *d*-металлами различного состава: моноядерных $[ML]$ ($M - Zn(II), Cu(II), Ni(II)$), биядерных гомолигандных $[M_2L_2]$ ($M - Co(II)$) и гетеролигандных $[M_2L(AcO)_2]$ ($M - Co(II), Cd(II)$ и $Hg(II)$), существование последних впервые показано на примере исследованных лигандов; 2) координация Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) и Mn(II) с билатриеном (HL) приводит к образованию моноядерных гетеролигандных хелатов $[ML(AcO)]$, Cu(II) образует с HL два типа комплексов – $[CuL(AcO)]$ и $[Cu_2L(AcO)_3]$, а Pb(II) – билигандный комплекс $[PbL_2]$. Устойчивость моноядерных биладиеновых хелатов, наряду с влиянием природы иона металла, в значительной степени определяется стерическими эффектами формирования координационного полиэдра с тетрадентатным лигандом. Обнаружено, что в пиридиновых растворах, содержащих $Cu(AcO)_2$, комплекс Cu(II) с биладиеном-*a,c* окисляется до соответствующего комплекса билатриена. На примере комплексов Zn(II) с ди- и тетрадентатными лигандами – дипирролилметеном и биладиеном, проведена термодинамическая оценка дифференциального полихелатного эффекта и показана доминирующая роль энтальпийного фактора. Установлено, что усиление электронодонорных свойств растворителя приводит к понижению констант образования металлокомплексов биладиена-*a,c*, а в случае Ni(II) полностью препятствует координационным взаимодействиям.

Практическая значимость. Полученные результаты необходимы для развития координационной химии структурно-нежестких лигандов, формирующих различные типы координационных полиэдров. Высокая хромофорная активность и устойчивость

металлокомплексов исследованных лигандов (спектрофотометрический предел обнаружения ионов *d*-металлов до 10^{-8} моль/л) представляют значительный интерес для развития новых направлений аналитического определения микроколичеств тяжелых металлов. Обнаруженные особенности формирования различных по структуре металлокомплексов необходимы для подбора условий темплатного синтеза макроциклов из линейных предшественников. Установленные физико-химические закономерности взаимовлияния структурных и сольватационных факторов вносят значительный вклад в формирование теоретической базы, необходимой для создания на основе линейных тетрапирролов и их металлокомплексов новых материалов, обладающих практически ценными свойствами. Результаты исследований используются в образовательном процессе при чтении курса «Основы координационной и супрамолекулярной химии» для студентов старших курсов и аспирантов.

Вклад автора. Экспериментальные исследования, разработка их оптимальных методик проведены лично автором. Планирование эксперимента, обработка и обсуждение результатов выполнены при участии научного руководителя д.х.н., профессора Антиной Е.В. и научного консультанта к.х.н. Румянцева Е.В.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на XXV, XXVI XXVII, XXVIII научных сессиях Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов (Иваново, 2004, 2005, 2006); XXII и XXIII Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Кишинев, 2005; Одесса, 2007); VI и VII Школах-конференциях молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений (С.-Петербург, 2005, Одесса, 2007); IX и X Международных конференциях «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Плес, 2004, Суздаль, 2007), XI, XIII и XIV Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2004, 2006, 2007); XV и XVI Международных конференциях по химической термодинамике (Москва, 2005, Суздаль, 2007); III Международной конференции «Экстракция органических соединений» (Воронеж, 2005); XII Международном симпозиуме «Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes» (Германия, Фрейберг, 2006), II Международном форуме «Аналитика и аналитики» (Воронеж, 2008), IV International Summer School «Supramolecular Systems in Chemistry and Biology» (Tuapse, 2008) и др.

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 9 статьях в журналах из перечня ВАК, 4 депонированных рукописях и тезисах 20 докладов, опубликованных в трудах научных конференций.

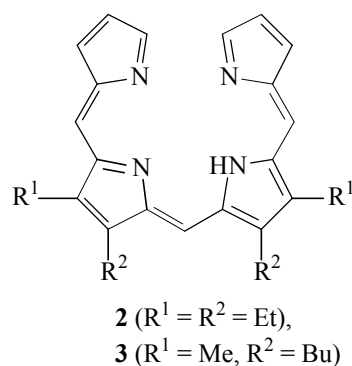
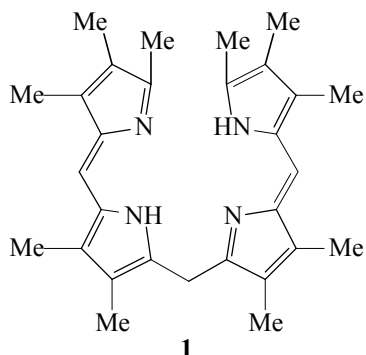
Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 163 страницах, содержит 10 таблиц, 80 рисунков и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, основных итогов и выводов, приложения, библиографического списка, включающего 263 наименований цитируемых литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснованы актуальность работы и выбор объектов исследования, сформулированы основные задачи, научная новизна и практическая значимость.

Первый раздел диссертации посвящен обзору литературных данных по химии линейных олигопирролов. В **главе 1.1** рассматриваются структурные особенности, номенклатура и классификация ди- и тетрапирролов. Особое внимание уделено конформационным состояниям их молекулярных и протонированных форм. Обсуждаются вопросы практического применения соединений в различных областях науки и техники. **Глава 1.2** посвящена критическому анализу имеющихся литературных данных по важнейшим физико-химическим свойствам алкилированных производных дипирролилметенов, биладиена-*a,c* (БД) и билатриена (БТ). Сформулированы выводы о перспективах развития координационной химии линейных олигопирролов, обоснованы цели и задачи исследований настоящей работы. В **главе 1.3** обсуждается влияние растворителя на процессы комплексообразования, данные о сольволитических и диссоциативных процессах в растворах солей *d*-металлов в органических растворителях, необходимые для анализа исследуемых в работе равновесий комплексообразования.

Во **втором разделе** диссертации – «Экспериментальной части» описаны методы очистки используемых в работе солей *d*-металлов и растворителей, приведены методики синтеза, очистки и идентификации объектов исследования – алкилзамещенных биладиена-*a,c* (соединение **1**) и билатриена (соединения **2** и **3**):



Обсуждаются методология спектрофотометрического и калориметрического экспериментов исследования равновесий комплексообразования с участием хромофорных лигандов. Электронные спектры поглощения (ЭСП) в видимой области регистрировали на спектрофотометрах Specord M-40, Specord M-400 (Германия) и СФ-103 («Аквилон», Россия). ИК-спектры кристаллических образцов соединений в таблетках KBr регистрировали на ИК-Фурье-спектрофотометре Avatar 360 FT-IR ESP в частотном диапазоне 400–4000 cm^{-1} . Спектры ^1H ЯМР записывались на спектрометре Bruker AC-200 с рабочей частотой 200 МГц (Германия) и AVANCE-500 с рабочей частотой 500 МГц (Германия). Элементный состав соединений определяли на CHNS/O-анализаторе FlashEA 1112 («Carlo Erba Termoclas», Италия). Энтальпии комплексообразования получены по результатам калориметрического титрования и выполнены на прецизионном калориметре растворения.

Третий раздел «Результаты и их обсуждение» включает четыре главы. **Глава 3.1** посвящена анализу природы растворителя (C_6H_6 , Pu , $DMCO$, $DMFA$) и концентрации хромофора на ЭСП растворов протонированных форм **1–3**.

При увеличении концентрации $1 \cdot 2HBr > 1 \times 10^{-4}$ моль/л в растворах преобладают ассоциаты, имеющие размытый максимум в ЭСП (рис. 1, 2).

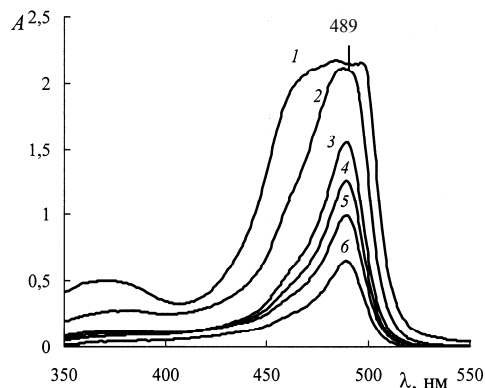


Рис. 1. ЭСП растворов $1 \cdot 2HBr$ в C_6H_6 ; концентрации, моль/л ($\times 10^{-5}$): 1 – 22.9; 2 – 9.48; 3 – 3.82; 4 – 3.16; 5 – 2.37; 6 – 1.58.

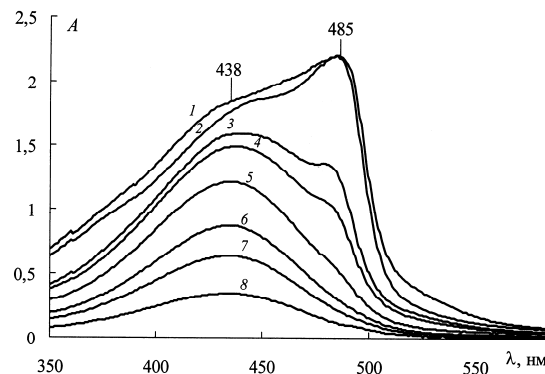


Рис. 2. ЭСП растворов $1 \cdot 2HBr$ в ДМФА; концентрации, моль/л ($\times 10^{-5}$): 1 – 8.61; 2 – 6.75; 3 – 5.17; 4 – 4.50; 5 – 3.38; 6 – 2.25; 7 – 1.69; 8 – 0.84.

Это обусловлено расщеплением электронных состояний молекул вследствие изменения энергии возбуждения за счет сильного диполь-дипольного взаимодействия хромофоров в ассоциате. Разбавление растворов приводит к разрушению ассоциатов и стабилизации мономолекулярной формы соли, в ЭСП которой интенсивная полоса при 485–489 нм принадлежит π - π^* -электронному переходу. Низкоинтенсивная полоса при 370–380 нм вызвана переходом с переносом заряда (ППЗ) между p -орбиталями бромид-аниона и π -орбиталями протонированного лиганда. В разбавленных растворах зависимости оптической плотности на максимумах поглощения мономерных форм от концентрации **1** имеют линейный характер. Высокие значения молярных коэффициентов экстинкции для **1** (табл. 1) вызваны суперпозицией поглощения двух хромофорных дипирролилметеновых фрагментов, изолированных ($-CH_2-$)-спейсером. В ДМФА и Pu при понижении концентрации появляется непротонированная форма БД с максимумом поглощения при 438 нм (рис. 2, табл. 2), т.е. наблюдается процесс сольволитической диссоциации соли: $[H_4L]^{2+}Br_2^- + 2Solv \rightleftharpoons H_2L + 2[Solv \cdot H]^+Br^-$, (здесь $[H_4L]^{2+}$ и H_2L – дикатион и молекулярная форма биладиена-*a,c* соответственно). Равновесия сольволитической диссоциации соли **1** в ДМФА и Pu характеризуются константами: $lgK_{dis} = -7.33$ и -7.66 соответственно.

Таблица 1. Характеристики ЭСП [λ , нм ($lg\epsilon$)] протонированных форм **1–3** в органических растворителях*

Соединение	C_6H_6	ДМФА	ДМСО	Pu
1	489 (4.61), 373 (3.48)	485, 370–380	485 (4.93), 370–380	487 (4.50), 370–380
2	—	740, 675 ^{пл.} , 415	741 (4.63), 680 ^{пл.} , 415 (4.89)	—
3	—	738, 675 ^{пл.} , 415	741 (4.58), 676 ^{пл.} , 415 (4.86)	—

Прим. Величины $lg\epsilon$ определены только для химических форм, устойчивых в растворе в достаточно широком диапазоне концентраций.

Таблица 2. Характеристики ЭСП молекулярных форм **1–3** в ДМФА и Р_у

Solv	Соединение		
	1	2	3
ДМФА	438 (4.55)	633 (4.17)	633 (4.23)
Р _у	438 (4.48)	–	–

Растворимость солей БТ **2** и **3** в С₆Н₆ и Р_у ничтожно мала, поэтому спектральное исследование алкилзамещенных БТ было проведено только в ДМФА и ДМСО. В молекуле БТ π -электронные системы дипирролилметеновых фрагментов объединены в единый контур сопряжения, поэтому в ЭСП их протонированных форм уширенная интенсивная полоса наблюдается при 740 нм, ППЗ – при 415 нм (рис. 3, 4, табл. 1). В концентрированных растворах БТ поглощающими формами, по-видимому, также являются ассоциаты; при разбавлении растворов стабилизируется мономолекулярное состояние соли. При дальнейшем понижении концентрации раствора наблюдается сольволитическая диссоциация соли: $[\text{H}_4\text{L}]\text{Br}_3 + 3\text{Solv} \rightleftharpoons \text{HL} + 3[\text{Solv}\cdot\text{H}]^+\text{Br}^-$, (где $[\text{H}_4\text{L}]^+$ и HL – протонированная и молекулярная формы билатриена соответственно).

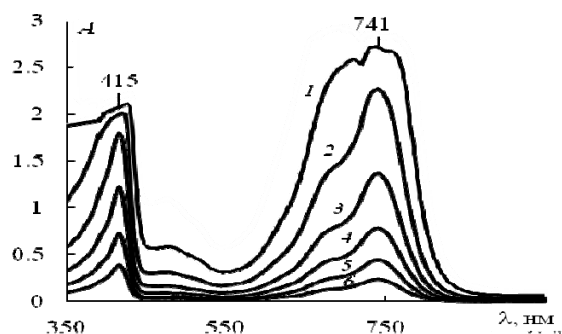


Рис. 3. ЭСП растворов **3-ZnBr** в ДМСО; концентрации, моль/л ($\times 10^{-5}$): 1– 7.70; 2 – 3.85; 3 – 1.93; 4– 0.96; 5 – 0.48; 6 – 0.24.

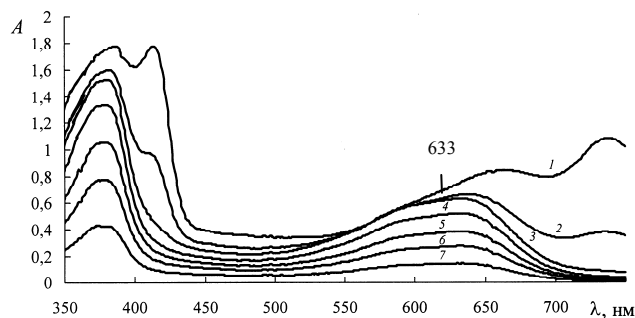


Рис. 4. ЭСП растворов **2-ZnBr** в ДМФА; концентрации, моль/л ($\times 10^{-5}$): 1 – 6.60; 2 – 5.28; 3 – 4.40; 4 – 3.30; 5 – 2.64; 6 – 1.65; 7 – 0.83.

Непротонированная форма БТ имеет один максимум поглощения при 633 нм (табл. 2). Таким образом, спектральные проявления аукохромных эффектов протонирования для БД и БТ однотипны и выражаются в значительном (47 нм для **1** и 107, 105 нм для соединений **2**, **3**) батохромном смещении максимума поглощения. Значения $\lg K_{dis}$ для соединений **2** и **3** составили -10.89 и -11.23 .

Значение $\lg K$ протонирования **1** бромистоводородной кислотой ($\text{H}_2\text{L} + 2\text{HBr} \rightleftharpoons [\text{H}_4\text{L}]\text{Br}_2$) составило $9.51 \pm 0.38 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2}$, что согласуется с данными по термической устойчивости его дигидробромида в кристаллической фазе и сродству к протону свободного лиганда в газовой фазе⁶.

В *главе 3.2* представлены результаты исследования процессов образования, состава и устойчивости комплексов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Hg(II) с лигандом **1**. Типичные изменения в ЭСП растворов пигмента при комплексообразовании (рис. 5–7, табл. 3) сводятся к следующему: в условиях постоянства c_L и варьирования c_M интенсивность полосы поглощения лиганда при 438 нм падает и растет поглощение на полосе металлокомплекса в области 491–505 нм, появляется низкоинтенсивная ППЗ в ближней УФ-области.

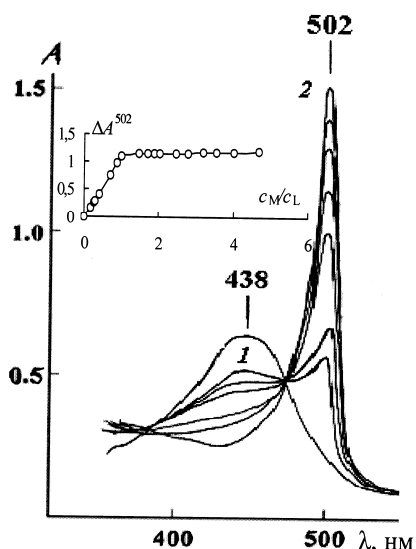


Рис. 5. ЭСП растворов $H_2L-Zn(AcO)_2$ -ДМФА ($c_L = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л, c_M : 1 – 2.70×10^{-5} ; 2 – 1.01×10^{-4} моль/л) и соответствующая диаграмма молярных отношений.

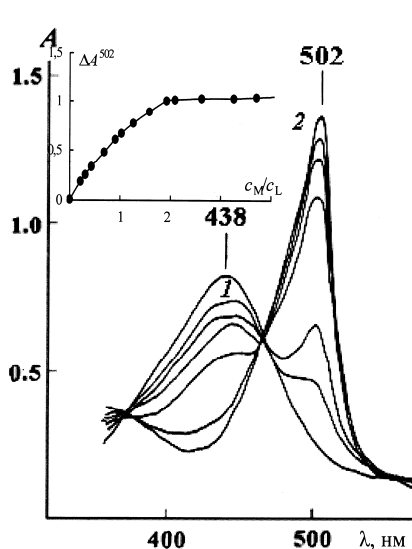


Рис. 6. ЭСП растворов $H_2L-Hg(AcO)_2$ -ДМФА ($c_L = 3.32 \times 10^{-5}$ моль/л, c_M : 1 – 8.12×10^{-6} ; 2 – 1.22×10^{-4} моль/л) и соответствующая диаграмма молярных отношений.

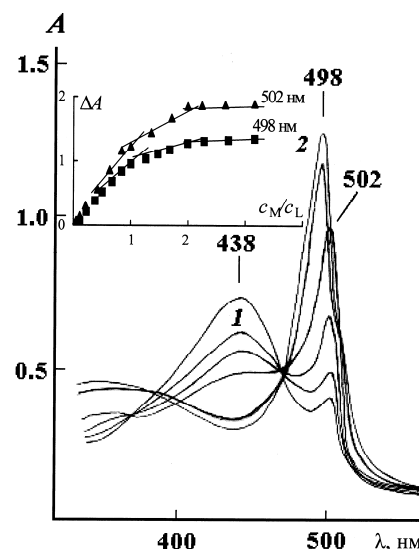


Рис. 7. ЭСП растворов $H_2L-Co(AcO)_2$ -ДМФА ($c_L = 2.38 \times 10^{-5}$ моль/л, c_M : 1 – 0.8×10^{-5} ; 2 – 7.5×10^{-5} моль/л) и соответствующая диаграмма молярных отношений.

Таблица 3. Максимумы поглощения в ЭСП комплексов *d*-металлов с лигандом **1** в ДМФА

Комплекс	[NiL]	[CuL]	[ZnL]	[Co ₂ L(AcO) ₂]	[Co ₂ L ₂]	[Cd ₂ L(AcO) ₂]	[Hg ₂ L(AcO) ₂]
$\lambda_{\max}$, нм	500	505	502	498	502	491	502
(lgε _λ)	(4.45)	(4.52)	(4.91)	(4.74)	(5.03)	(4.60)	(4.66)

Наблюдаемый при образовании металлокомплексных частиц длинноволновый сдвиг полосы, вызванной π - π^* -электронным переходом в хромофоре, обусловлен увеличением делокализации π -электронов хромофорной системы и, как следствие, разности энергий граничных молекулярных орбиталей.

Диаграммы молярных отношений (рис. 5, 6) свидетельствуют об образовании в растворах ДМФА комплексов двух типов, имеющих формальный состав [ML] для Ni(II), Cu(II), Zn(II) и [M₂L] для Cd(II) и Hg(II).

В случае комплексообразования H_2L с $Co(AcO)_2$ в спектрах растворов, полученных при $c_L = \text{const}$ и варьируемой концентрации соли, наблюдаются два семейства изобестических точек. В условиях значительного избытка $Co(AcO)_2$ регистрируется полоса поглощения при 498 нм, в недостатке – полоса при 502 нм (рис. 7). Анализ системы $H_2L-Co(AcO)_2$ -ДМФА приводит к выводу об образовании биядерных комплексов состава $[M_2L(AcO)_2]$ и $[M_2L_2]$

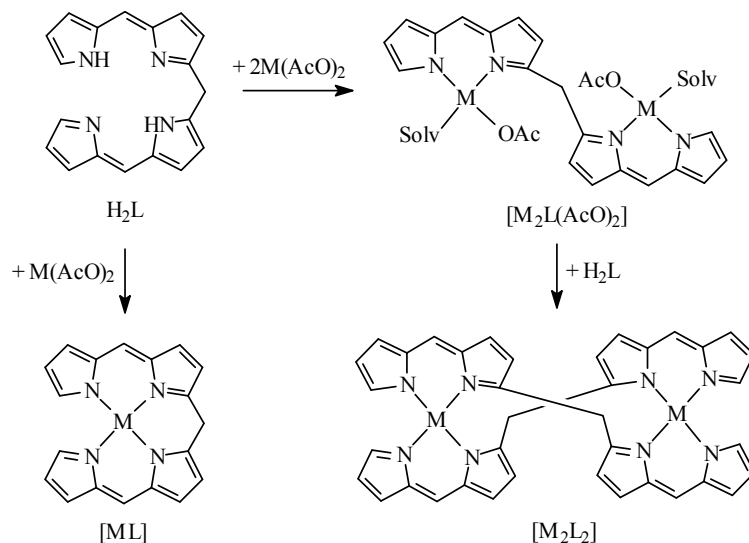


Рис. 8. Схема образования металлохелатов биладиена-*a,c* в растворах электронодонорных растворителей.

соответственно. Структуры и схема образования различных по составу металлокомплексов БД приведены на рис. 8. С учетом данных⁷ об особенностях сольватации и диссоциации ацетатов *d*-металлов лиганда **1** в разбавленных растворах ДМФА уравнения равновесий комплексообразования имеют вид:

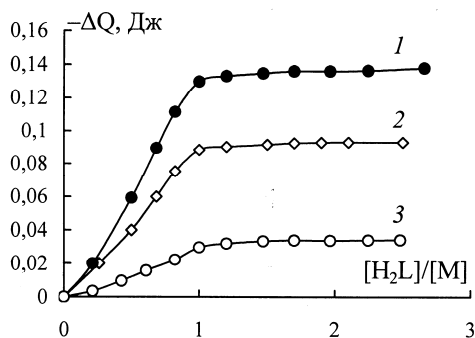
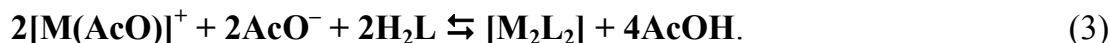
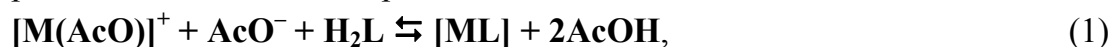


Рис. 9. Кривые калориметрического титрования для систем в ДМФА: 1 – $\text{Cu}(\text{AcO})_2\text{--H}_2\text{L}$, 2 – $\text{Zn}(\text{AcO})_2\text{--H}_2\text{L}$, 3 – $\text{Ni}(\text{AcO})_2\text{--H}_2\text{L}$.

Для изученных процессов кривые калориметрического титрования (рис. 9) по характеру аналогичны диаграммам молярных отношений. Стандартное изменение энтальпии при комплексообразовании ΔH° определяли как средневзвешенное значение для ряда ΔH_i , полученных в условиях полного установления равновесия. С использованием значений $\lg K^\circ$ и ΔH° , найденных из данных двух независимых методов, рассчитаны значения ΔS° (табл. 4). Как следует из анализа данных по $\lg K^\circ$ (табл. 4), образование гетеролигандного комплекса $[\text{Co}_2\text{L}(\text{AcO})_2]$ термодинамически более выгодно, чем комплекса $[\text{Co}_2\text{L}_2]$. Низкое значение $\lg K_3^\circ$, очевидно, связано с большой величиной отрицательного вклада энтропийной составляющей, обусловленной необходимостью строгой пространственной ориентации второго тетрапиррольного лиганда относительно двух координационных центров молекулы $[\text{Co}_2\text{L}(\text{AcO})_2]$ для достижения оптимальных условий формирования геометрической конфигурации комплекса $[\text{Co}_2\text{L}_2]$.

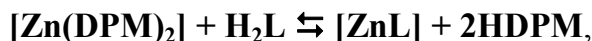
Таблица 4. Термодинамические характеристики комплексообразования биладиена **1** с ацетатами Zn(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II), Hg(II) и Co(II) в ДМФА при 298.15 K

Комплекс	$\lg K^\circ$	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль·K)	ΔG° , кДж/моль
$[\text{ZnL}]$	10.21 ± 0.37	-62.9 ± 1.1	-15.6 ± 3.3	-58.3 ± 2.1
$[\text{CuL}]$	5.83 ± 0.35	-59.7 ± 0.4	-89.2 ± 5.4	-33.3 ± 2.0
$[\text{NiL}]$	4.34 ± 0.33	-33.2 ± 0.3	-28.2 ± 5.3	-24.8 ± 1.9
$[\text{Cd}_2\text{L}(\text{AcO})_2]$	14.04 ± 0.51	-15.4 ± 0.4	217.1 ± 8.5	-80.1 ± 2.9
$[\text{Hg}_2\text{L}(\text{AcO})_2]$	19.64 ± 0.13	-33.7 ± 1.4	263.0 ± 2.3	-112.1 ± 0.7
$[\text{Co}_2\text{L}(\text{AcO})_2]$	14.44 ± 0.39	-118.3 ± 1.3	-120.3 ± 3.0	-82.4 ± 2.2
$[\text{Co}_2\text{L}_2]$	11.04 ± 0.52	-159.2 ± 1.5	-322.5 ± 5.0	-63.0 ± 3.0

Таким образом, исследуемые комплексы являются достаточно стабильными соединениями. Влияние природы катиона соли отражается как на составе металлохелатов БД, так и на термодинамических характеристиках их образования. Способность ионов металлов к образованию моноядерных хелатов коррелирует с увеличением ионных радиусов в ряду $\text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Hg}^{2+}$. Следует отметить факт симбатного увеличения термодинамических констант и экзотермичности реакций образования моноядерных хелатов $[\text{ML}]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) с ростом ионного радиуса метал-

ла: $\lg K^\circ = 0.945r_i - 69.75$ ($R^2 = 0.671$), $-\Delta H^\circ = 6.154r_i - 446.5$ ($R^2 = 0.99$), не типичный для комплексов с простейшими моно- и бидентатными лигандами. Очевидно, основное влияние на устойчивость моноядерных биладиеновых хелатов оказывают стерические эффекты, возникающие при формировании координационного полиэдра с тетрадентатным лигандом.

Изменение ΔG° реакции замещения бидентатных лигандов на тетрадентатный:



(здесь HDPM и H_2L – лиганды дипирролилметена и биладиена-*a,c* с однотипным алкилированием соответственно) составляет -21.86 кДж/моль, $\Delta\Delta H^\circ = -41.42$ кДж/моль, $\Delta(T\Delta S^\circ) = -19.54$ кДж/моль. Таким образом, образование третьего хелатного цикла определяется энтальпийной составляющей свободной энергии и может быть связано с уменьшением энергии напряжения металлоциклов в составе биладиенового хелата.

В *главе 3.3* представлены результаты спектрального исследования равновесий комплексообразования лиганда **1** с ацетатами Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Hg(II) в Ру и ДМСО (рис. 10, 11). Неизменность ЭСП в системе $\text{H}_2\text{L}-\text{Ni}(\text{AcO})_2-\text{Ру}$ в широком диапазоне соотношений концентраций реагентов свидетельствует об отсутствии эффективных координационных взаимодействий, что может быть вызвано высокой устойчивостью сольваток комплексов Ni(II) с Ру по сравнению с ДМФА. В отличие от растворов комплексов в ДМФА, в Ру (табл. 5) значения λ_{max} комплексов Zn(II) и Co(II), а также Cd(II) и Hg(II) совпадают.

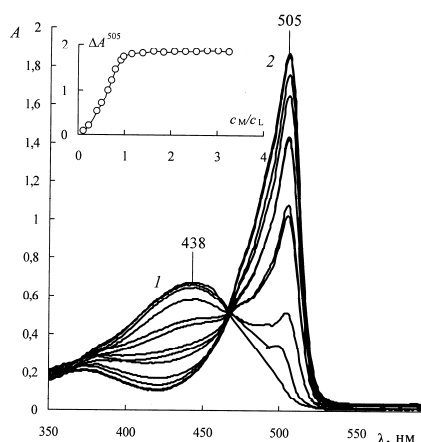


Рис. 10. ЭСП растворов $\text{H}_2\text{L}-\text{Zn}(\text{AcO})_2-\text{Ру}$ ($c_L = 2.23 \times 10^{-5}$ моль/л, 1 – без добавления соли; 2 – $c_M = 7.23 \times 10^{-5}$ моль/л) и соответствующая диаграмма молярных отношений.

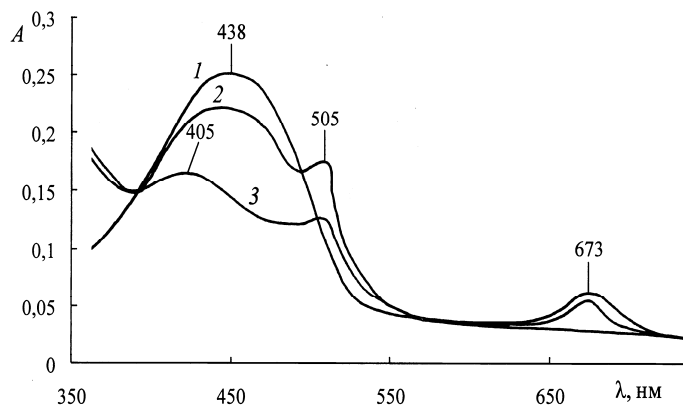


Рис. 11. ЭСП растворов $\text{H}_2\text{L}-\text{Cu}(\text{AcO})_2-\text{Ру}$ ($c_L = 6.31 \times 10^{-6}$ моль/л, 1 – без добавления соли; 2 – $c_M = 2.32 \times 10^{-5}$ моль/л; 3 – через 24 ч).

Действительно, анализ спектральных данных свидетельствует об образовании в растворах комплексов трех типов – $[\text{ML}]$ ($\text{M} = \text{Zn}$), $[\text{M}_2\text{L}(\text{AcO})_2]$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}$) и $[\text{M}_2\text{L}_2]$ ($\text{M} = \text{Co}$). Результаты спектрального исследования растворов $\text{H}_2\text{L}-\text{Cu}(\text{AcO})_2-\text{Ру}$ свидетельствуют об образовании металлокомплекса $[\text{CuL}]$. Однако, наблюдаемые во времени изменения в ЭСП показывают, что лиганд в составе комплекса подвергается окислению по метиленовому спейсеру до БТ по реакции:

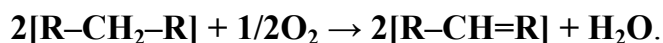


Таблица 5. Максимумы поглощения в ЭСП и константы образования моно- и биядерных комплексов биладиена **1** с Zn(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) и Hg(II) в Py

Комплекс	λ_{max} , нм (lg ϵ)	lg K°
[ZnL]	505 (4.92)	4.97±0.11
[Co ₂ L ₂]	505 (4.59)	8.41±0.10
[CuL]	505	–
[Cd ₂ L(AcO) ₂]	503 (4.41)	11.12±0.12
[Hg ₂ L(AcO) ₂]	503 (4.75)	12.61±0.11

Одинаковый характер ЭСП и диаграмм молярных отношений свидетельствует, что состав продукта реакций с $[\text{H}_4\text{L}]^{2+}$ и H_2L одинаков – $[\text{ZnL}]$, т. е. не зависит от химической формы лиганда. Основываясь на данных электрохимических и спектральных исследований диметилсульфоксидных растворов солей *d*-металлов⁸ схемы изученных равновесий можно представить следующим образом:

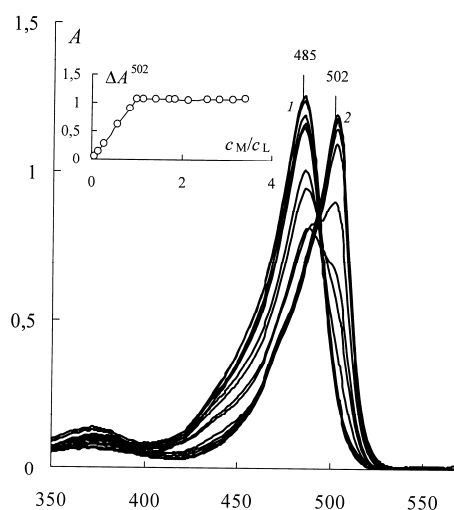
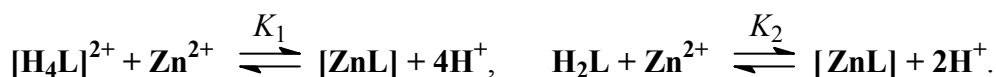


Рис. 12. ЭСП растворов $[\text{H}_4\text{L}]^{2+}$ –Zn(AcO)₂–ДМСО ($c_L = 1.30 \times 10^{-5}$ моль/л, 1 – без добавления соли, 2 – $c_M = 4.44 \times 10^{-5}$ моль/л) и соответствующая диаграмма молярных отношений.

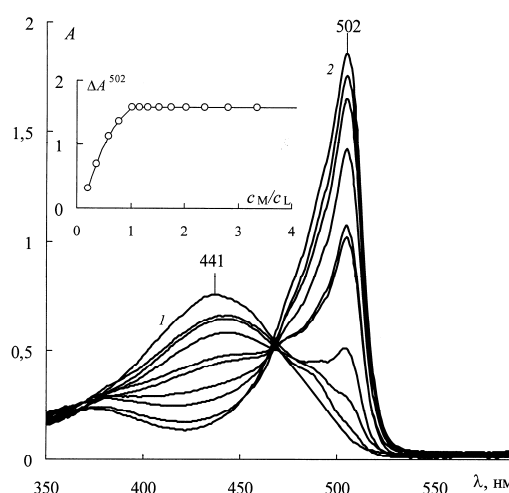


Рис. 13. ЭСП растворов H_2L –Zn(AcO)₂–ДМСО ($c_L = 1.85 \times 10^{-5}$ моль/л, 1 – без добавления соли, 2 – $c_M = 7.03 \times 10^{-5}$ моль/л) и соответствующая диаграмма молярных отношений.

Отношение K_1/K_2 равно константе кислотной диссоциации $[\text{H}_4\text{L}]^{2+}$ (K_a) в процессе: $[\text{H}_4\text{L}]^{2+} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L} + 2\text{H}^+$, а обратная ей величина ($1/K_a$) – константе основности H_2L (K_b). Стандартные константы образования $[\text{ZnL}]$ составляют значения $pK_1^\circ = 10.32 \pm 0.17$ и $pK_2^\circ = 1.30 \pm 0.02$. Таким образом, $pK_a^\circ = 9.02 \pm 0.19$. В отличие от H_2L , протонированная форма $[\text{H}_4\text{L}]^{2+}$ отличается крайне низкой реакционной способностью, что, очевидно, связано с реализацией разных механизмов начальных стадий комплексообразования. Предполагаемый маршрут реакции H_2L с исходным гексакоординированным сольватоккомплексом металла проходит через стадию образования внешнесферного

ассоциата $[M(\text{Solv})_4 \cdots \text{H}_2\text{L}]$, в то время как для H_4L^{2+} механизм комплексообразования включает дополнительную стадию диссоциации кислотной формы лиганда.

Понижение констант образования $[\text{ZnL}]$ происходит в ряду растворителей: ДМФА > Ру > ДМСО. Данная закономерность не соответствует ожидаемой с учетом увеличения прочности сольваток комплексов металлов $[M(\text{Solv})_n]^{2+}$ за счет роста электронодонорных свойств растворителя. Очевидно, сильное влияние на изменение свободной энергии образования хелатов БД оказывает способность сольваток комплексов металлов к электролитической диссоциации в зависимости от свойств среды.

Глава 3.4 посвящена исследованию закономерностей образования и устойчивости металлокомплексов алкилпроизводных билатриенов **2** и **3** в ДМФА. Благодаря полному объединению ароматических систем пиррольных колец в единую π -электронную систему не только ЭСП БТ, но и их изменения при протонировании и комплексообразовании (рис. 14, табл. 6) отличны от таковых для БД.

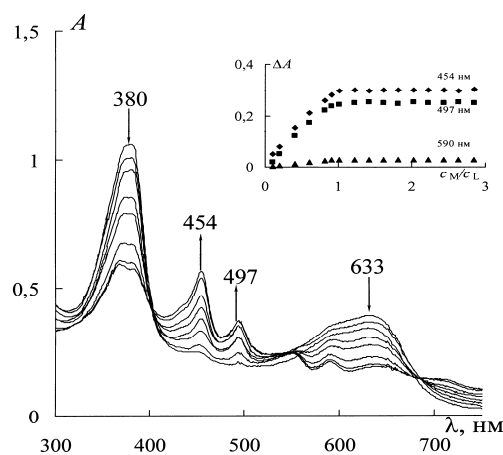


Рис. 14. ЭСП растворов $\text{HL-Cd}(\text{AcO})_2$ –ДМФА ($c_L = 2.77 \times 10^{-5}$ моль/л) и соответствующая диаграмма молярных отношений.

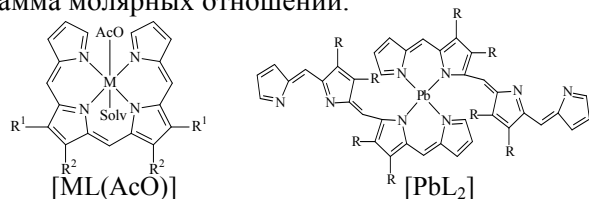


Рис. 15. Структуры комплексов билатриена.

Таблица 6. ЭСП и термодинамические константы образования хелатов $M(\text{II})$ с билатриенами **2**, **3** в ДМФА при 298.15 К

Комплекс	λ_{max} , нм (lgε)	$\lg K^\circ$
HL = 2		
$[\text{ZnL}(\text{AcO})]$	369, 456, 510, 562, 600	5.97 ± 0.17
$[\text{CdL}(\text{AcO})]$	369, 454, 497, 555, 590	5.37 ± 0.15
$[\text{CoL}(\text{AcO})]$	367, 399, 525, 568	5.98 ± 0.13
$[\text{NiL}(\text{AcO})]$	395, 551, 580	7.38 ± 0.15
$[\text{MnL}(\text{AcO})]$	405, 467	9.61 ± 0.11
$[\text{CuL}(\text{AcO})]$	408, 563	5.15 ± 0.15
$[\text{Cu}_2\text{L}(\text{AcO})_3]$	388, 530	10.77 ± 0.16
$[\text{PbL}_2]$	515	8.70 ± 0.10
HL = 3		
$[\text{ZnL}(\text{AcO})]$	369, 427, 454, 497, 596	6.08 ± 0.16
$[\text{CdL}(\text{AcO})]$	364, 454, 497, 594, 710	5.98 ± 0.16
$[\text{CoL}(\text{AcO})]$	367, 523, 567	7.28 ± 0.14
$[\text{NiL}(\text{AcO})]$	395, 553, 584	10.19 ± 0.13
$[\text{MnL}(\text{AcO})]$	407	9.71 ± 0.10
$[\text{CuL}(\text{AcO})]$	408, 564	5.61 ± 0.11
$[\text{Cu}_2\text{L}(\text{AcO})_3]$	389, 540	12.00 ± 0.17
$[\text{PbL}_2]$	515	8.76 ± 0.16

Образование металлокомплексных частиц сопровождается значительным преобразованием двухполосного спектра лиганда. Так, при образовании $[\text{ZnL}(\text{AcO})]$ и $[\text{CdL}(\text{AcO})]$ наблюдается расщепление полосы поглощения лиганда на четыре компоненты. Координация БТ исследованными ионами M^{2+} d -металлов (Mn, Co, Ni, Zn, Cd) приводит к образованию моноядерных гетеролигандных хелатов $[\text{ML}(\text{AcO})]$, в то время как двухзарядный ион p -элемента дает билигандный комплекс – $[\text{PbL}_2]$ (рис. 15). По сравнению с однотипными по составу билатриеновыми комплексами, значения констант образования хелатов БТ значительно меньше. Различия в стабилизации и

составе комплексов связаны с неэквивалентностью донорных атомов координационных центров БТ и БД – первый образует одну ковалентную связь М–N, второй – две.

ОСНОВНЫЕ ИТОГИ И ВЫВОДЫ

1. На примере алкилзамещенных биладиена-*a,c* (H_2L) и билатриена (HL) изучено влияние структурных факторов и природы органического растворителя на ЭСП, устойчивость и химическую активность различных химических форм (ассоциатов, ониевых катионов и свободных оснований) соединений в растворах.

2. Оценены концентрационные диапазоны устойчивости ассоциатов $H_2L \cdot 2HBr$ и $HL \cdot 3HBr$. Доказано резкое понижение устойчивости протонированных форм лигандов в электронодонорных растворителях вследствие их сольволитической диссоциации, которая усиливается при разбавлении раствора, замене ДМСО и Р_у на ДМФА и при переходе от биладиеновой структуры к билатриеновой. Определены константы процессов депротонирования и протонирования лигандов.

3. По результатам исследования равновесий комплексообразования H_2L и HL с ацетатами Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) и Pb(II) установлены следующие факты и закономерности:

- в зависимости от природы катиона комплексообразователя и концентраций реагентов биладиены-*a,c* образуют комплексы трех типов: $[ML]$, $[M_2L(X_2)]$ (X – ацидолиганд) и $[M_2L_2]$; координация билатриенов двухзарядными ионами M^{2+} d-металлов (Mn, Co, Ni, Zn, Cd) сопровождается образованием мооядерных гетеролигандных хелатов $[ML(X)]$, ионом Pb^{2+} – билигандного комплекса $[PbL_2]$;
- понижение способности ионов металлов к образованию биладиеновых хелатов $[ML]$ коррелирует с ростом ионных радиусов в ряду $Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+} < Cd^{2+} < Hg^{2+}$ и, в значительной степени, определяется стерическими эффектами при формировании координационных полиэдров;
- среди биладиеновых комплексов наиболее энтропийно выгодными являются процессы образования биядерных гетеролигандных хелатов Co(II), Cd(II) и Hg(II) $[M_2L(AsO)_2]$, более низкие значения констант образования биядерных гомолигандных хелатов $[M_2L_2]$ обусловлены высоким отрицательным энтропийным вкладом;
- влияние природы электронодонорного растворителя проявляется в понижении констант образования комплексов $[ML]$ в ряду: ДМФА > Р_у > ДМСО;
- показана возможность одностадийного получения комплекса Cu(II) с билатриеном по реакции окисления исходного биладиенового комплекса в пиридине в присутствии каталитических добавок соли меди;
- на примере комплексов Zn(II) с бидентатным (дипирролилметен) и тетрадентатным (биладиен) олигопирролами обоснован доминирующий вклад энтальпийной составляющей свободной энергии комплексообразования в дифференциальный полихелатный эффект;

- низкая реакционная способность протонированной формы биладиена по сравнению с молекулярной обусловлена реализацией разных механизмов начальных стадий комплексообразования.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Румянцев, Е.В. Особенности образования моно- и биядерных хелатов алкилзамещенного биладиена-а,с с ацетатами d-металлов в пиридине / Е.В. Румянцев, С.П.Макарова, Е.В. Антина // Журнал неорганической химии. – 2010. – т. 55 № 8, с. 1–6.
2. Румянцев, Е. В., Эффекты протонирования и сольватации в реакции образования цинкового комплекса 1,2,3,7,8,12,13,17,18,19-декаметилбиладиена-а,с / Е.В. Румянцев, С. П. Макарова, Е.В. Антина // Журнал общей химии. – 2009. – т. 79 Вып. 11, с. 1898–1902.
3. Макарова, С.П. Влияние структурных и сольватационных факторов на хромфорные свойства и устойчивость химических форм линейных тетрапирролов / С.П. Макарова, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина // Журнал общей химии, 2008. – т. 78 Вып. 9, с. 1539–1543.
4. Макарова, С.П. Термодинамические характеристики образования моно- и биядерных биладиеновых хелатов Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Hg(II) в диметилформамидных растворах / С.П. Макарова, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина // Журнал физической химии, 2008. – т. 82 № 12, с. 2255–2259.
5. Антина, Е.В. Термодинамическая устойчивость хелатов меди(II) и никеля(II) с биладиеном-а,с в ДМФА / Е.В. Антина, С.П. Захарова, Е.В. Румянцев // Коорд. Химия, 2006. – т. 32 № 7, с. 547–551.
6. Антина, Е.В. Электронные спектры поглощения, кислотно-основные и лигандные свойства алкилзамещенного биладиена-а,с / Е.В. Антина, С.П. Захарова, Е.В. Румянцев // Журн. общей химии, 2006. – т. 76 вып. 7, с. 1205–1212.
7. Захарова, С.П. Особенности координации алкилзамещенного биладиена-а,с ацетатами цинка(II), кадмия(II) и ртути(II) в диметилформамиде / С.П. Захарова, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина // Коорд. Химия, 2005. – т. 31 № 12, с. 895–901.
8. Захарова, С.П. Биядерные комплексы кобальта(II) в биладиеном-а,с в диметилформамиде / С.П. Захарова, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина, А.С. Семейкин // Коорд. Химия, 2005. – т. 31 № 5, с. 353–357.
9. Румянцев, Е.В. Энтальпии растворения и сольватации билирубина и его синтетических аналогов в органических растворителях / Е.В. Румянцев, С.П. Захарова, Г.Б. Гусева, Е.В. Антина., М.Б. Березин, А.С. Семейкин // Журн. физ. химии, 2004. – т. 78 № 12, с. 2188–2192.
10. Румянцев, Е.В. Тепловые эффекты растворения и электронные спектры поглощения билирубина и его синтетических аналогов в органических растворителях / Е.В. Румянцев, С.П. Захарова, Г.Б. Гусева, Е.В. Антина, М.Б. Березин, А.С. Семейкин // Рук. деп. в ВИНТИ 05.01.2004. № 14-B2004. 11 с.
11. Захарова, С.П. Электронные спектры поглощения и термодинамическая устойчивость комплексов алкилзамещенных биладиена-а,с с ацетатами Zn(II), Cd(II) и Hg(II) / С.П. Захарова, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина // Рук. деп. в ВИНТИ 30.03.2005. № 431-B2005. 16 с.
12. Захарова, С.П. Координационные взаимодействия алкилзамещенного биладиена-а,с с ацетатами Ni(II) и Cu(II) в ДМФА / С.П. Захарова, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина // Рук. деп. в ВИНТИ 28.06.2005. № 914-B2005. 9 с.
13. Румянцев, Е.В. Инфракрасные спектры гидробромидов алкилзамещенных дипирролилметена, его окса- и тиазамещенных / Е.В. Румянцев, Е.В. Антина, С.П. Захарова // Рук. деп. в ВИНТИ 20.07.2005. № 1068-B-2005. 13 с.
14. Zakharova, S.P. Study of chelate properties of linear tetrapyrroles as promising antipoisons / S.P. Zakharova, E.V. Rummyantsev, E.V. Antina, Chistyakov U.V. // Сб.: Труды V International Young Scientists Conference «Environment, Development, Enginiring, Modelling». – Cracov, Poland. – 2004 – с. 70–71.
15. Захарова, С.П. Сравнительное изучение комплексообразования ионов ряда переходных металлов с линейными тетрапиррольными лигандами в растворах / С.П. Захарова, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина // Сб.: Труды. IX Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». – Плес. – 2004 – с. 376.
16. Захарова, С.П. Моно- и биядерные металлохелаты на основе тетраденатных биладиенов-а,с / С.П. Захарова, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина // Сб.: Труды VI Школы-конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. – С-Петербург. – 2005 – с. 29.

17. Захарова, С.П. Процессы комплексообразования солей некоторых *d*-элементов с алкилзамещенным биладиена-*a,c* / С.П. Захарова, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина // Сб.: Труды XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Кишинев. – 2005 – с. 366–367.
18. Захарова, С.П. К вопросу о стандартизации констант равновесий комплексообразования в неэлектролитных системах / С.П. Захарова, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина // Сб.: Труды XV Международной конференции по химической термодинамике. Т. 1. – Москва. – 2005 – с. 73.
19. Zakharova, S. Complex Formation Processes of *d*-metals Salts with Alkylsubstituted Biladiene-*a,c* / S. Zakharova, E. Rumyantsev, E. Antina, E. Balantseva // Сб.: Труды XII Международного симпозиума «Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes». – Фрейнберг, Германия. – 2006 – с. 51.
20. Макарова, С.П. Complexing ion and solvent influence on structure and stability of linear tetrapyrroles metalcomplexes. / С.П. Макарова, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина // Сб.: Труды XVI Международной конференции по химической термодинамике (RCST-2007) совместно с X Международной конференцией «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». – Суздаль. – 2007 – с. 620.
21. Макарова, С.П. Производные биладиена и билатриена как перспективные хелатные лиганды. / С.П. Макарова, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина // Сб.: Труды XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Одесса. – 2007 – с. 611–613.
22. Макарова, С.П. Особенности координационных взаимодействий биладиенов и билатриенов с ацетатами *d*-металлов. / С.П. Макарова, Е.В. Румянцев, Е.В. Антина // Сб.: Труды VII Школы-конференции молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. – Одесса. – 2007 – с. 55–56.
23. Rumyantsev, E.V. Features of formation of complexes linear tetrapyrroles of various structure / E.V. Rumyantsev, S.P. Makarova, E.V. Antina // Сб.: Труды IV International Summer School «Supramolecular Systems in Chemistry and Biology». – Тuarpe. – 2008 – p. 114.
24. Румянцев, Е.В. Имобилизаты линейных олигопирролов как перспективные оптические сенсоры / Е.В. Румянцев, С.П. Макарова, Ю.С. Марфин, Е.В. Антина. // Сб.: Труды II Международного форума «Аналитика и аналитики». Том 1. – Воронеж. – 2008 – с. 201.

Цитируемая литература

1. Wood T.E., Thompson A. Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1831.
2. Loudet A., Burgess K. Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 4891.
3. Zhang G., Yang G., Ma J. S. Chapter 3 in book New developments in organometallic chemistry research (editor: Cato M. A.). Nova Science Publishers, Inc. 2006. P. 63.
4. Piguet C., Bernardinelli G., Hopfgarthner G. Chem. Rev. 1997. V. 97. P. 2005.
5. Zhang Z. A thesis for the degree of Dr. of philosophy. The University of British Columbia, Vancouver. 2010. 231 p.
6. Румянцев Е.В., Антина Е.В. ЖОХ. 2007. Т. 77. Вып. 8. С. 1363.
7. Березин Б.Д., Голубчиков О.А. Координационная химия сольваток комплексов солей переходных металлов. М.: Наука. 1992 г. 236 с.
8. Дулова В.И., Петраш Л.Ф. Коорд. химия. 1984. Т.10. № 1. С. 89.

Подписано в печать 00.00.2011. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 1,00. Уч.-изд. л. 1,03. Тираж 80 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