

На правах рукописи

КАРИМОВ Дмитрий Рустамович

**СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОРРОЛОВ
С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ**

02.00.03 – Органическая химия

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Иваново – 2011

Работа выполнена на кафедре органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования “Ивановский государственный химико-технологический университет”

Научный руководитель:

доктор химических наук,
профессор

Березин Дмитрий Борисович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор

Клюев Михаил Васильевич

доктор химических наук,
профессор

Антина Елена Владимировна

Ведущая организация:

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

Защита диссертации состоится “ 28 “ ноября 2011 г. в 10 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.01 при ФГБОУ 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 библиотеке ФГБОУ ВПО “Ивановский государственный химико-технологический университет” по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 10.

Автореферат разослан “ 28 “ октября 2011 г.

Ученый секретарь совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций

Кувшинова Е.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Корролы (H_3Cor) представляют собой тетрапиррольные макроциклические соединения, родственные порфиринам (H_2P), например, природным пигментам – хлорофиллу и гему, а также корринам, в частности, витамину B_{12} , что изначально и обусловило интерес к ним. Позднее было обнаружено, что корролы зачастую превосходят H_2P по фотодинамическим характеристикам и сенсорной активности, обладают рядом необычных и перспективных с практической точки зрения свойств: повышенной NH -кислотностью, способностью стабилизировать необычно высокие степени окисления металлов в составе комплексов, выраженной каталитической активностью в процессах окисления субстратов, переноса групп, активации малых молекул и т.д. Сочетание повышенной реакционной способности корролов с широкими возможностями модификации их молекул объясняет интенсивное исследование свойств этих соединений (*The porphyrin handbook. New York: Acad. Press, 2000, 2, 201; Chem. Comm. 2007, 1987; Synlett. 2008, 2215; Coord. Chem. Rev., 2011, 717*).

Цель работы: синтез, исследование физико-химических характеристик и реакционной способности корролов с различным типом функционального замещения и их металлокомплексов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Синтез β -октаалкил- и мезо-триарилкорролов, содержащих электронодонорные или электроноакцепторные заместители, и их комплексов с d -металлами;
2. Изучение состояния синтезированных соединений в присутствии протоно- и электронодонорных реагентов с помощью современных физико-химических методов (ЭСР, ЭСИ, 1H ЯМР, калориметрия, дериватография, квантово-химические расчеты);
3. Выявление влияния природы металла, характера замещения в макроцикле и электронодонорной способности растворителя на скорость реакции образования металлокорролов;
4. Исследование спектральных характеристик комплексов мезо-замещенных корролов с Mn^{III} , Fe^{IV} , Co^{III} , Cu^{III} и Zn^{II} , их стабильности в протонодонорных средах, а также устойчивости к термоокислительной деструкции;
5. Изучение электрохимических свойств и каталитической активности комплексов корролов с d -металлами в реакции электровосстановления кислорода.

Научная новизна. С привлечением совокупности современных физико-химических методов проведено систематическое изучение NH -кислотности, а также N - и S -основности корролов, продемонстрировано влияние электронной природы заместителей в макроцикле и полярности среды на глубину протекания кислотно-основных равновесий. Впервые определены состав и термоустойчивость кристаллических H -ассоциатов NH -активных корролов с электронодонорами.

Изучены условия и кинетика реакций образования комплексов корролов с солями некоторых d -металлов и их диссоциации в протонодонорных средах, а также особенности влияния электронной природы заместителей в макроцикле, природы металла-комплексобразователя и свойств среды на скорость протекания реакций, предложены предполагаемые схемы механизмов реакций.

Впервые получены термодинамические характеристики процесса растворения 5,10,15-трифенилкоррола в органических растворителях, изучены термоустойчи-

вость и каталитическая активность замещенных лигандов H_3Co и их металлокомплексов в реакции электровосстановления молекулярного кислорода.

Научная и практическая значимость. Количественно охарактеризованы процессы сольватации, кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования корролов, а также диссоциации и термической деструкции их металлокомплексов, что важно как с позиций фундаментальной науки, так и с точки зрения прикладной химии при создании и подборе условий эксплуатации сенсоров, преобразователей энергии и катализаторов на основе H_3Co . Установлено, что по каталитической активности в реакции электровосстановления молекулярного кислорода корролы превосходят порфирины близкого строения и перспективны в плане создания химических источников тока.

Анализ совокупности полученных результатов позволяет приблизиться к пониманию зависимости “структура - свойство” для корролов и дает возможность прогнозировать получение макрогетероциклов H_3Co с заданными свойствами.

Личный вклад автора. Состоит в непосредственном участии на всех этапах выполнения работы – в постановке цели и задач исследования, планировании и проведении экспериментов, обсуждении полученных результатов.

Апробация работы. Результаты работы представлены и обсуждены на VI, VII Региональных студенческих конференциях “Фундаментальные науки – специалисту нового века” (Иваново, 2006, 2008); XVI Менделеевской школе-конференции молодых ученых (Уфа, 2006); X International conference on the problems of solvation and complex formation in solutions (Суздаль, 2007); VII, VIII школах-конференциях молодых ученых по химии порфиринов (Одесса, 2007; Гагра, 2009); 5th International conference on Porphyrins and Phthalocyanines (Москва, 2008); 38th International conference of coordination chemistry (Иерусалим, 2008); XXIV, XXV Чугаевских конференциях (Санкт-Петербург, 2009; Суздаль, 2011); X, XI Международных конференциях по физической и координационной химии порфиринов (Иваново, 2009; Одесса, 2011); XII молодежной конференции по органической химии (Суздаль, 2009); II Международной молодежной школе-конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, 2010); II международной научно-технической конференции “Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии” (Плес, 2010); Республиканской научной конференции “Химия: исследования, преподавание, технология” (Душанбе, 2010); V Региональной конференции молодых ученых “Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем” (Иваново, 2010).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009 – 2013 гг. (госконтракт 02.740.11.0253) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00020-а).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 27 печатных работ: 5 статей в рецензируемых журналах и тезисы 22 докладов.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 180 страницах, содержит 20 таблиц, 43 рисунка, состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы, включающего 182 наименования и приложения (21 страница).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** изложена актуальность темы, обоснован выбор объектов исследования, приведены цели и задачи работы.

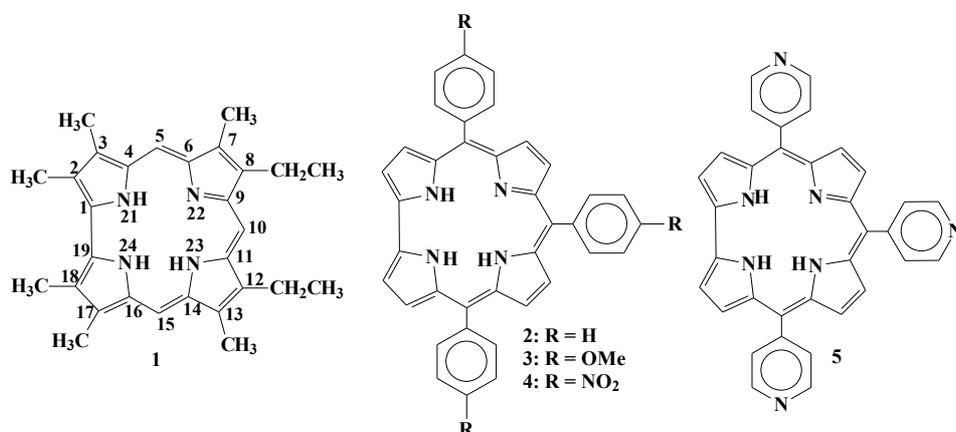
Литературный обзор состоит из трех глав. *Глава 1* посвящена рассмотрению методов синтеза корролов с β -, мезо- и смешанным типом замещения. *Глава 2* содержит сведения о спектральных характеристиках H_3Co_g (ЭСП, ЭСИ, 1H и ^{13}C ЯМР), NH-таутомерии и геометрической структуре соединений. В *главе 3* рассмотрены вопросы реакционной способности H_3Co_g – кислотно-основные и координационные свойства, а также реакции замещения на периферии и в координационном центре макроцикла.

Экспериментальная часть. Приведено (*глава 4*) описание методик синтеза корролов-лигандов и их металлокомплексов, подготовки растворителей и солей, а также методик спектрофотометрического титрования, кинетических измерений, регистрации спектров флуоресценции и 1H ЯМР, термогравиметрического и калориметрического эксперимента, электрохимических измерений, квантово-химических расчетов.

Обсуждение результатов включает *главы 5 и 6*.

Глава 5. Корролы как ароматические порфириноиды с химически активной NH-связью.

5.1. Выбор путей синтеза корролов с различным типом функционального замещения. Объекты исследования (соед. **1-5**) и их металлокомплексы синтезированы и спектрально идентифицированы (ЭСП, 1H ЯМР) в соответствии с известными методиками. β -Замещенный коррол **1** получен циклизацией гидробромида соответствующего биладиена-*a,c* в аммиачно-метанольном растворе с последующим окислением гексацианоферратом(III) калия. Мезо-замещенные корролы **2-3** получены конденсацией соответствующих альдегидов с пирролом в системе вода-метанол (1:1 об.) в присутствии концентрированной HCl (~1 об. %) с последующей экстракцией промежуточного тетрапиррола хлороформом и окислением его *n*-хлоранилом. Соед. **4-5** получали конденсацией альдегидов с пирролом в уксусной кислоте. Индивидуальность продуктов контролировали хроматографически, выходы соединений соответствовали литературным данным.



с соответствующих альдегидов с пирролом в системе вода-метанол (1:1 об.) в присутствии концентрированной HCl (~1 об. %) с последующей экстракцией промежуточного тетрапиррола хлороформом и окислением его *n*-хлоранилом. Соед. **4-5** получали конденсацией альдегидов с пирролом в уксусной кислоте. Индивидуальность продуктов контролировали хроматографически, выходы соединений соответствовали литературным данным.

5.2. Состояние в растворе и спектральные характеристики корролов.

5.2.1. Общие представления о форме существования корролов в растворе, их пространственном строении и ароматичности по спектральным данным. Корролы (H_3Co_g) по сравнению с порфиринами (H_2P) близкого строения обладают рядом особенностей геометрической и электронной структуры, обусловленных отсутствием атома углерода в одном из мезо-положений молекулы и сжатием ее координационной полости, содержащей не два, как у H_2P , а три NH-протона. Это а) π -электроноизбыточность макроцикла, б) неравномерное распределение π -электронной плотности за счет понижения симметрии молекулы ($D_{2h} \rightarrow C_{2v}$), ее поляризация,

в) нарушение планарности и снижение ароматичности корролов.

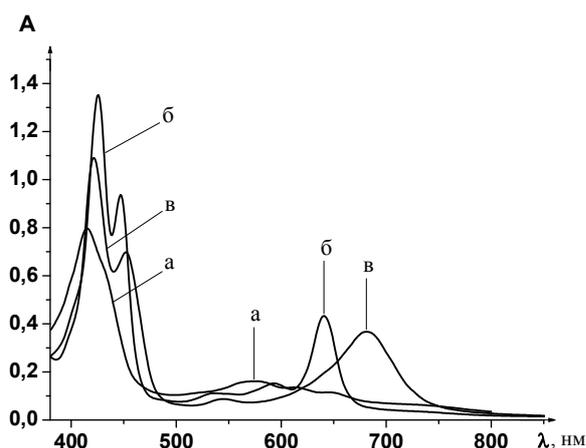
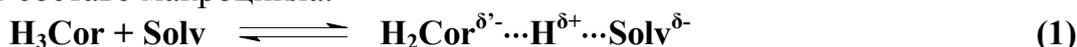


Рис. 1. ЭСП соед. 2 в хлороформе (а), ДМФА (б) и уксусной кислоте (в).

выраженным изменением структуры полос ЭСП в электронодонорных и протонодонорных средах (рис.1). Образование корролами спектрально фиксируемых кислотно-основных Н-ассоциатов, характеризующихся неполным переносом NH-протона на молекулу электронодатора (Solv, 1) позволяет отнести их к соединениям с химически активной NH-связью и зависит от электронной природы заместителей в составе макроцикла.



Так, если β -замещенный макроцикл 1 {H₃(β -Me₆Et₂)Cor} образует Н-ассоциаты только с диэтиламино (ДЭА) или пиперидином (DN \geq 50), то мезо-замещенные электроноизбыточные корролы H₃(*ms*-Ph)₃Cor 2 и H₃(*ms*-4-MeOPh)₃Cor 3 реагируют также с полярными ДМСО (DN=29,8; ϵ =46,7) и ДМФА (DN=26,6; ϵ =36,7), но не с малополярным Ру (DN=33,1; ϵ =12,3). Электронодефицитные макроциклы H₃(*ms*-4-NO₂Ph)₃Cor 4 и H₃(*ms*-4-Ру)₃Cor 5 существуют в виде Н-ассоциатов даже в среде таких слабых электронодоноров, как ацетон {(Me)₂CO, DN=17,0; ϵ =20,7} и ацетонитрил {MeCN, DN = 14,1; ϵ = 36,0}.

В сопоставимых условиях (C₆H₆) корролы в сравнении с H₂P близкого строения демонстрируют более высокие (на 100-500 см⁻¹) значения стоксова сдвига ($\Delta\nu_1^{\text{CT}}$, см⁻¹, 2) граничных полос в спектрах флуоресценции ($\lambda_1^{\text{фл}}$, нм) и поглощения ($\lambda_1^{\text{п}}$, нм) (рис. 2), что свидетельствует о большей искаженности их молекул.

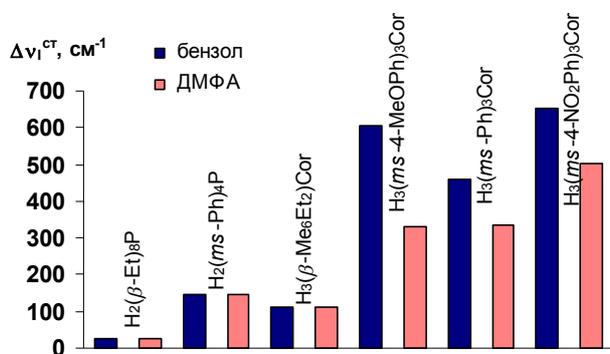


Рис. 2. Стоксовы сдвиги ($\Delta\nu_1^{\text{CT}}$) молекул H₂P и H₃Cor в среде бензола и ДМФА.

В случае слабо NH-активных корролов (например, 1), а также H₂P, не взаимодействующих с Solv, величины $\Delta\nu_1^{\text{CT}}$ в ДМФА и C₆H₆ практически одинаковы.

Спектры поглощения (ЭСП) корролов в слабосольватирующих растворителях {хлороформ (CHCl₃), бензол (C₆H₆)} содержат интенсивную уширенную полосу в области Core ($\lg\epsilon = 4,5\div 5,0$) и три полосы ($\lg\epsilon = 3,5\div 4,5$) в видимой области, родственные B- и Q-полосам порфиринов (рис. 1). ЭСП мезо-замещенных корролов 2-5 смещен батохромно по сравнению с β -замещенным 1. Сольватохромный эффект у корролов невелик (3 – 5 нм), однако они склонны к кислотно-основным взаимодействиям (КОВ) с молекулами растворителей, что сопровождается

$$\Delta\nu_1^{\text{CT}} = 10^7(\lambda_1^{\text{фл.}} - \lambda_1^{\text{п.}})/\lambda_1^{\text{фл.}}\lambda_1^{\text{п.}} \quad (2)$$

В электронодонорном ДМФА происходит уменьшение величины $\Delta\nu_1^{\text{CT}}$ на 125-275 см⁻¹, так как макроцикл становится более плоским из-за образования NH-активными корролами (2-5) Н-ассоциатов с извлечением из координационного центра одного из трех NH-

Уплотнение молекул H_3Cor подтверждается данными 1H ЯМР. Усиление π -электронного кольцевого тока в молекуле $H_3(ms-Ph)_3Cor$ **2** в результате ее уплотнения при взаимодействии с электронодонорными растворителями вызывает сильнополюный сдвиг внутрициклических NH-протонов на 0,72 м.д., при этом сигналы β -протонов, напротив, смещаются в слабое поле, в среднем, на 0,18 м.д. (рис. 3).

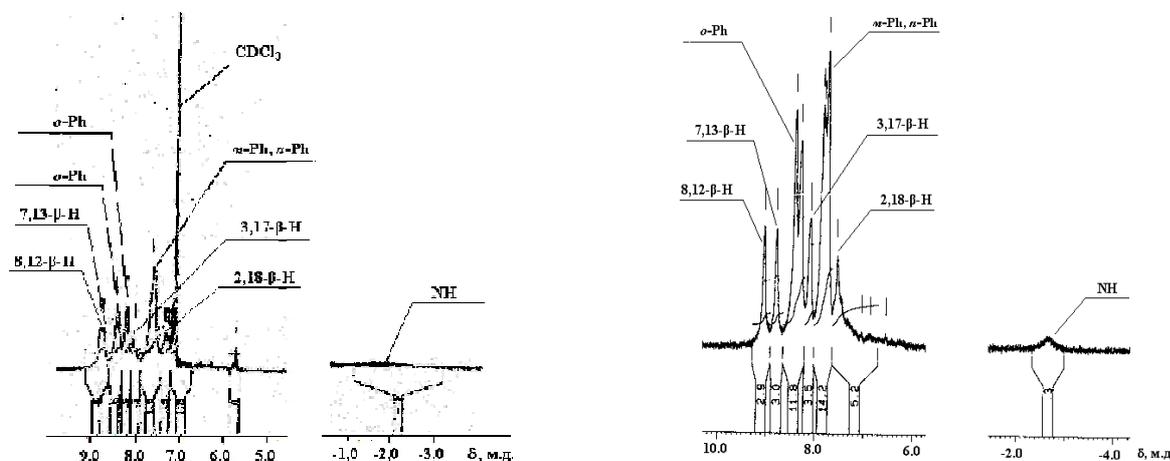


Рис. 3. 1H ЯМР 5,10,15-трифенилкоррола **2** в $CDCl_3$ (слева) и $DMSO-d_6$ (справа).

Уменьшение ароматичности H_3Cor по сравнению с H_2P близкого строения следует из слабополюного смещения сигнала NH-протонов на 0,84-0,88 м.д. и сильнополюного сдвига внешнециклических β - или мезо-CH-протонов на 1,0-1,4 м.д. в зависимости от типа замещения макроцикла (соед. **1-2**). Максимальные изменения наблюдаются вблизи $C_\alpha-C_\alpha$ -связи. Высокая асимметричность H_3Cor подтверждается значительным расщеплением сигналов ароматических CH-протонов (рис. 3).

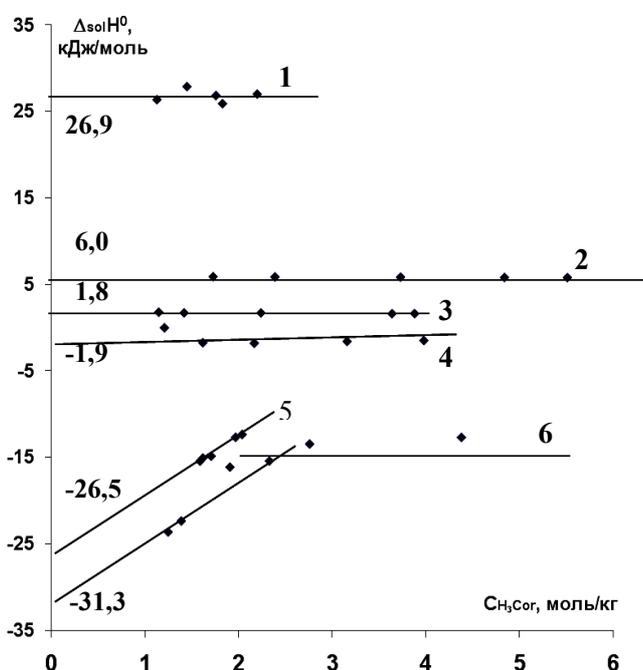


Рис. 4. Концентрационные зависимости энтальпии сольватации ($\Delta_{sol}H$, кДж/моль) соед. **2** в органических растворителях: 1 – C_6H_{12} , 2 – C_6H_6 , 3 – $CHCl_3$; 4 – n-PrOH; 5 – ДМСО; 6 – ДМФА.

5.2.2. Особенности сольватации 5,10,15-трифенилкоррола в среде органических растворителей. Впервые определены энтальпии растворения ($\Delta_{sol}H^0$) 5,10,15-трифенилкоррола **2** в среде циклогексана (C_6H_{12}), C_6H_6 , $CHCl_3$, n-пропанола (n-PrOH), ДМФА и ДМСО (рис. 4). Различие величин $\Delta_{sol}H^0$, полученных в среде неполярных C_6H_{12} ($\epsilon=1,9$) и C_6H_6 ($\epsilon=2,3$), составляющее 20,9 кДж/моль, является результатом универсальной сольватации за счет π - π -взаимодействий. Процесс растворения соед. **2** наиболее эндотермичен в неполярном C_6H_{12} . Величина $\Delta_{sol}H^0$ становится менее эндотермичной при переходе к слабым протонодонорам $CHCl_3$ ($AN = 23,1$) и n-PrOH ($AN = 37,3$) за счет специфической сольватации ими третичного N-атома молекулы. Растворение **2** в электронодонорных ДМФА и ДМСО сопровождается значительным экзо-эффектом (рис. 4),

а $\Delta_{sol}H$ зависит от концентрации $H_3(ms-Ph)_3Cor$, что соответствует образованию в этих

средах Н-ассоциатов по типу (1), особенно в области низких концентраций коррола.

5.3. *Н-ассоциаты молекул корролов с электронодонорными растворителями и их устойчивость в растворах и в твердой фазе.* По данным термогравиметрии состав выделенных в твердом виде Н-ассоциатов мезо-замещенных корролов **2-4** с ДМФА, а также Н-ассоциата соед. **2** с ДЭА отвечает стехиометрическому соотношению $\text{H}_3\text{Cor} : \text{Solv} = 1:1$. Исходя из результатов квантово-химических расчетов (АМ1) образование Н-ассоциата происходит с участием ^{24}NH -группировки H_3Cor , депротонирование которой обычно на 1-2 ккал/моль более энергетически выгодно. Термодеструкция Н-ассоциатов соед. **2-4** протекает в интервале температур 80–195 °С. Рассчитанные нами энтальпии испарения ($\Delta_{\text{vap}}\text{H}$, кДж/моль) ДМФА из Н-ассоциатов, характеризующие прочность связывания растворителя, близки или превышают усредненные значения энергии водородной связи: **3** (21,5) – **4** (38,0) – **2** (60,9).

Состав Н-ассоциатов в растворах и твердой фазе может существенно отличаться (рис. 5). В зависимости от природы электронодонора (Solv, В), корролы в растворе образуют Н-ассоциаты (1) или анионные формы (3-4), продукты полного депротонирования (табл. 1).



В малополярных низкоосновных средах (C_6H_6 – ДМФА) тангенсы угла наклона индикаторных зависимостей $\lg \text{Ind} = f(\text{C}_{\text{solv}})$, соответствующие числу молекул электронодонора n , участвующих во взаимодействии, обычно превышают единицу (табл. 1), что свидетельствует об образовании слабосвязанной “сольватной оболочки” макроцикла. В системах с низкой полярностью, содержащих основной компонент (C_6H_6 – ДЭА), или в полярных средах в отсутствие сильного основания (MeCN – ДМФА) происходит приближение стехиометрии взаимодействия к 1:1, однако низкие значения констант устойчивости продуктов КОВ свидетельствуют об образовании Н-ассоциатов и в этом случае. В полярных средах, содержащих сильное основание (MeCN – ДЭА, ДМФА – ДЭА), происходит образование спектрально различных моноанионных (H_2Cor^-), а в случае электронодефицитного коррола **4** – и дианионных (HCor^{2-}) форм (табл. 1).

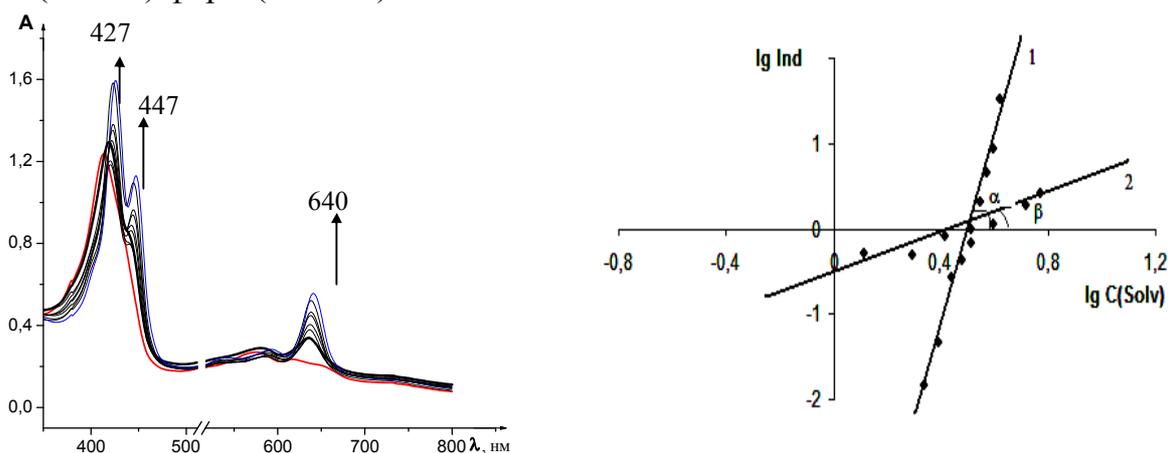


Рис. 5. Спектральные изменения в ходе титрования $\text{H}_3(\text{ms-Ph})_3\text{Cor}$ **2** в системе MeCN – (0–6,5M) ДМФА при 298 К ($\text{C}_{\text{H}_3\text{Cor}} = 1,92 \cdot 10^{-5}$ моль/л) (слева) и индикаторные зависимости для процессов образования Н-ассоциатов соед. **2** с ДМФА: 1) в C_6H_6 ($\text{tg } \alpha = n = 11$) и 2) в MeCN ($\text{tg } \beta = n = 1$) – (справа).

Сопоставление результатов спектрофотометрического титрования и расчетных данных (табл. 1) приводит к выводу о возрастании кислотных свойств корролов в

Таблица 1. Формы существования корролов **1-5**, оценочные константы устойчивости K_i * (298К) их Н-ассоциатов и анионных форм (уравнения 1, 3 - 4), а также расчетные энтальпии депротонирования ($\Delta H_{(-1)}$) молекул.

Соединение	$\Delta H_{(-1)}$, ккал/моль (AM1/PM3)	Растворитель				
		C_6H_6 - ДМФА	MeCN - ДМФА	C_6H_6 - ДЭА	MeCN - ДЭА	ДМФА - ДЭА
$H_3(\beta\text{-Me}_6\text{Et}_2)\text{Cor}$ 1	340,00/ 326,16	не образ-ся	не образ-ся	2,64 (1,3) Н-асс.	2,51 (1,0) Н-асс.	201,65 (1,5) $H_2\text{Cor}^-$
$H_3(ms\text{-}4\text{-MeOPh})_3\text{Cor}$ 3	331,53/ 318,58	$5,85 \cdot 10^{-4}$ (4,2)** Н-асс.	$3 \cdot 10^{-2}$ (2,4) Н-асс.	0,7 (1,8) Н-асс.	65,07 (1,0) $H_2\text{Cor}^-$	
$H_3(ms\text{-}Ph)_3\text{Cor}$ 2	335,53/ 321,29	$2,76 \cdot 10^{-6}$ (11) Н-асс.	0,43 (1,0) Н-асс.	0,48 (2,1) Н-асс.	$3 \cdot 10^5$ (1,0) $H_2\text{Cor}^-$	
$H_3(ms\text{-}4\text{-Py})_3\text{Cor}$ 5	328,07/ 313,46	$4,05 \cdot 10^{-2}$ *** (3,7) Н-асс.				
$H_3(ms\text{-}4\text{-NO}_2\text{Ph})_3\text{Cor}$ 4	312,57/ 303,65	0,12*** (3,1) Н-асс.	208,13 (2,0) HCor^{2-}	24,70 (1,4) $H_2\text{Cor}^-$	$3,11 \cdot 10^{10}$ (2,0) HCor^{2-}	

* - погрешность в определении констант не превышает 10%; ** - в скобках приведены значения $\text{tg}\alpha$ зависимостей $\lg \text{Ind} = f(C_{\text{sol}})$; *** - CHCl_3 - ДМФА.

ряду: **1 < 3 < 2 < 5 < 4**, что находится в согласии с изменением электронной природой заместителей в молекулах. Установлено, что Н-ассоциаты корролов в высоко полярных средах могут кинетически переходить в анионные формы. По сравнению с H_2P близкого строения корролы подвергаются депротонированию легче на 3-9 ккал/моль (AM1), что согласуется с экспериментом.

5.4. Центры основности в молекулах корролов и их реакционная способность. Корролы **1-5** – однокислотные ^{22}N -основания, образующие монокатионы ($H_4\text{Cor}^+$, 5) при взаимодействии с 0,9 - 17,5М НОАс (рис. 1) или разбавленными (10^{-5} – 10^{-2} М) растворами сильных кислот (рис. 6).

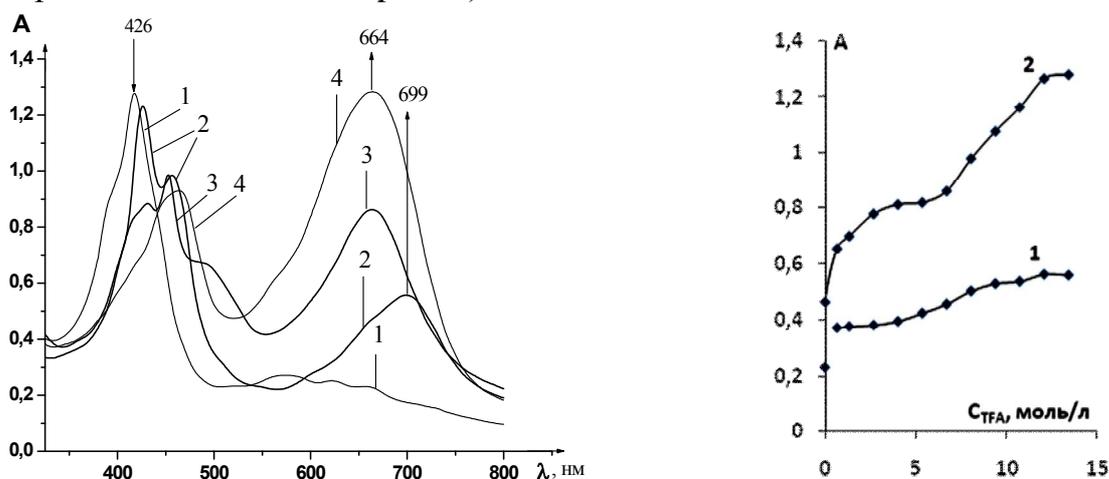
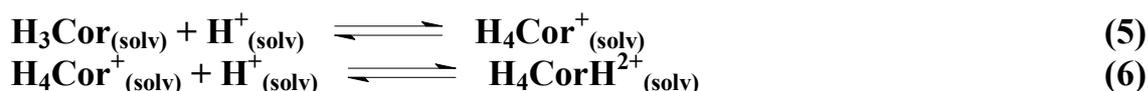


Рис. 6. ЭСП соед. **3**: $H_3\text{Cor}$ (1), $H_4\text{Cor}^+$ (2), MeO-протонированный $H_4\text{Cor}^+$ (3), дикатион $H_4\text{CorH}^{2+}$ (4) (слева) и кривые титрования соед. **2** (1) и **3** (2) (справа) в системе MeCN - TFA.

Образование $H_4\text{Cor}^+$ сопровождается bathochromным смещением Q_x -полосы на 3-45 нм в ЭСП, что свидетельствует о поляризации π -хромофора протоном кислоты. В

концентрированных растворах сильных кислот {например, 4,0-13,5 М трифторуксусной кислоте (TFA)} реализуется С-протонирование $H_4Coг^+$ (6) с нарушением ароматической π -системы молекулы.



Образование S_{meso} -протонированных форм коррола ($H_4CoгH^{2+}$) «псевдофлоринового типа» сопровождается возникновением характерного ЭСП с Q_x -полосой в области 600-690 нм и подтверждается данными 1H ЯМР, в частности, появлением сигнала $C^{sp^3}H$ -протона в области 4 м.д. (TFA d). Локализация протона в $H_4CoгH^{2+}$ окончательно не установлена, вероятны 1C , 5C и ^{10}C -положения. С позиций квантово-химического расчета С-протонирование $H_3Coг$ на второй стадии КОВ представляется вполне реальным, хотя величина протонного сродства (РА) N,N-дикатиона H_2P выше, чем для N,C-дикатиона $H_3Coг$ на 7-12 ккал/моль.

Из спектральных и расчетных данных следует, что основность корролов на стадии образования $H_4Coг^+$ уменьшается в ряду: $1 \geq 3 > 2 > 4 > 5$. Значения $tg\alpha$ индикаторных зависимостей наиболее близки к ожидаемым в полярных средах, содержащих сильную кислоту (MeCN – TFA). Согласно оценочным константам образования $H_4CoгH^{2+}$ (5-6, среда - HOAc-TFA), основность соединений на второй стадии КОВ возрастает в ряду: $H_3(ms-4-MeOPh)_3Coг$ (3, $7,32 \cdot 10^{-7}$) < $H_3(ms-4-NO_2Ph)_3Coг$ (4, $5,13 \cdot 10^{-5}$) < $H_3(ms-Ph)_3Coг$ (2, $7,76 \cdot 10^{-3}$). В случае соед. 3 С-протонирование макроцикла затрудняется, поскольку ему предшествует КОВ периферических метокси-групп, проявляющееся в ЭСП и на кривых титрования (рис. 6), и изменяющее их электронную природу на электроноакцепторную. С-протонирование соед. 5 не завершается даже в 100% TFA, а образованию его ^{22}N -монокатиона предшествует и препятствует протонирование периферических пиридиньных атомов азота. Выраженное неплоское строение монокатионов и особенно неароматических дикатионов соед. 1-5 подтверждается высокими значениями стоксова сдвига $\Delta\nu^I_{ст}$, лежащими в интервалах $900-1750 \text{ см}^{-1}$ и $1770-2400 \text{ см}^{-1}$, соответственно.

Глава 6. Влияние природы металла и типа функционального замещения на реакционную способность металлокомплексов корролов.

Корролы являются треханионными тетраденатными лигандами, образуя комплексы (MCoг) с *d*- (Cu, Ag, Mn, Cr, Co, Fe и др.) и *p*- (Al, Ga, Ge, Sn) металлами, а также некоторыми неметаллами. MCoг имеют уменьшенный по сравнению с металлопорфиринами (MP) размер координационной полости, поэтому стабилизируют высокие степени окисления металлов, в том числе Cu^{III} , Ag^{III} , Fe^{IV} , Cr^V , Mn^{VI} и др. В отличие от MP для MCoг характерен внутримолекулярный перенос электрона из π -системы макроцикла на атом металла ($M^{III}Coг \rightleftharpoons M^{II}Coг^+$), стабилизирующий, например, комплексы Cu^{III} и Ni^{III} .

6.1. Особенности реакций комплексообразования корролов с солями меди(II), цинка(II), кобальта(II), никеля(II), железа(II) и марганца(II). Исследована кинетика реакции комплексообразования соед. 1-4 с $Zn(OAc)_2$, а также соед. 2 с $Ni(OAc)_2$ и соед. 1 с $Zn(OAc)_2$ и $Co(OAc)_2$ (DMFA, $C_{соли} = 2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, T = 298-328 K). При этом образуются комплексы состава $M^{II}CoгH$ (7, M = Zn) или $M^{III}Coг$ (8, M = Cu, Co, Ni).

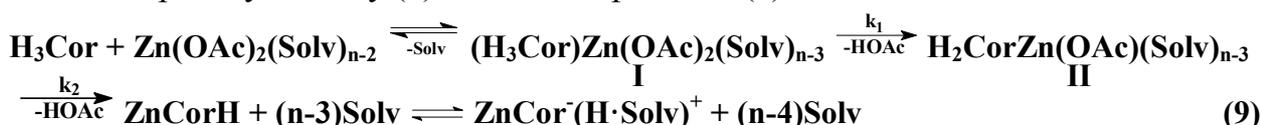
Скорость образования $ZnCoгH$ из лиганда 1 понижается по мере ослабления полярности растворителя и его электронодонорности в ряду: ДМСО, ДМФА > CH_3CN > C_6H_6 , что обусловлено повышенной NH-активностью $H_3Coг$ и происходит, несмотря

на снижение прочности сольватной оболочки соли $[MX_2(\text{Solv})_{n-2}]$ в приведенном ряду сред. Отщепление третьего протона в электронодонорных средах с образованием ионной структуры (7) обнаруживается методами ^1H ЯМР ($\nu_{\text{NH}} = 0,09$ м.д.) и термogrавиметрии по наличию в составе комплекса слабосвязанной молекулы Solv.



Результаты препаративных синтезов и кинетические данные позволяют расположить металлы-комплексообразователи в ряд по уменьшению их реакционной способности с H_3Cor : $\text{Cu}^{\text{II}} > \text{Co}^{\text{II}} > \text{Zn}^{\text{II}} > \text{Ni}^{\text{II}} > \text{Fe}^{\text{II}} > \text{Mn}^{\text{II}}$.

Совокупность установленных кинетических закономерностей позволяет предположить вероятную схему (9) механизма реакции (7).



Спектрально во всех случаях за исключением соед. 4 фиксируются две кинетические стадии реакции (рис. 7), причем скорость первой стадии выше в 30-100 раз. Порядок реакции (7) по H_3Cor в изученных системах равен единице. У β -замещенного соед. 1 первая кинетическая стадия (9, k_1) быстрая и не регистрируется в ЭСП, а вторая (9, k_2) характеризуется нулевым порядком по соли (рис. 7).

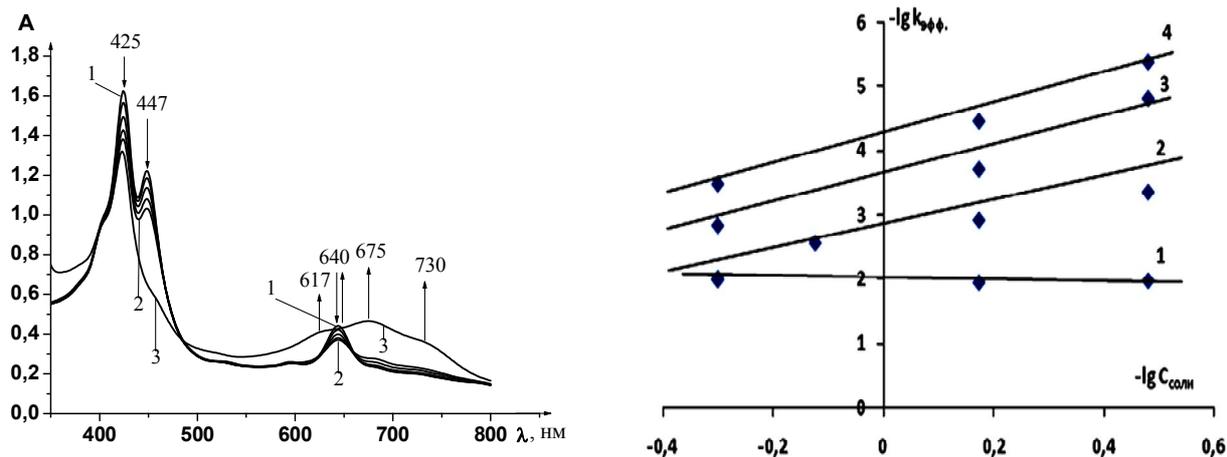


Рис. 7. Изменение ЭСП в реакции соед. 3 с $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (ДМФА, $C_{\text{соли}} = 0,667 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T = 318$ К): 1 – лиганд, 2 – интермедиат II, 3 – комплекс (слева) и графическое определение порядка реакции (7, ДМФА, 298 К) по соли: 1 – соед. 1 ($n=0$; 2 стадия); 2-4 – соед. 2-4, ($n=1,5$; 1 стадия) (справа).

По-видимому, первая стадия реакции включает быстрое предравновесие образования интермедиата I (9) аминного типа $\{(\text{Solv})_3\text{X}_2\text{Zn} \leftarrow \text{N}_{\text{MЦ}}\}$ за счет координации сольватосолью макроциклического N-атома и более медленное образование интермедиата II $\{\text{H}_2\text{CorZn}(\text{OAc})(\text{Solv})_{n-3}\}$, сопровождающееся диссоциацией химически активной NH-связи в составе H_3Cor . Вторая стадия (9, k_2) – это собственно образование комплекса MCor.

Образование комплексов мезо-замещенных корролов также протекает по схеме (9), однако, по-видимому, ее первая кинетическая стадия (k_1) здесь более сложна, что следует из порядка $n_{\text{соли}}^I = 1,5$ (рис. 7). У соед. 4, основность третичного азота в молекуле которого минимальна, образование интермедиата в реакции (7) спектрально не проявляется. Вторая стадия реакции (9, k_2) является мономолекулярной

в случае соед. **1** и бимолекулярной у мезо-замещенного соед. **3**, что позволяет предположить участие в ней второй молекулы соли.

Из сопоставления эффективных констант ($k_{\text{эфф}}^{298}$, с^{-1}) скорости реакции (7) ($C_{\text{соли}} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ДМФА), протекающей по схеме 9 (1 стадия) следует, что реакционная способность $\text{H}_3\text{Coг}$ возрастает по мере роста электронодонорной способности заместителей в ряду макроциклов: **4** ($0,32 \cdot 10^{-3}$) < **2** ($1,42 \cdot 10^{-3}$) < **3** ($10,10 \cdot 10^{-3}$) < **1** (быстро). Сочетание NH-активности и электроноизбыточности корролов приводит к повышению их координирующей способности по сравнению с H_2P близкого строения.

6.2. Строение и спектральные характеристики комплексов корролов с Cu^{III} , Mn^{III} , Co^{III} , Fe^{IV} и Zn^{II} в растворах. Комплексы корролов **2-4** с *d*-металлами получали реакцией лиганда с солями (OAc^- , Cl^-) металлов(II) в ДМФА. ЭСП и ^1H ЯМР спектры MCoг соответствовали описанному в литературе.

В ЭСП MCoг в некоординирующих средах наблюдается размытая полоса Coгe (400-445 нм) и слабое поглощение, либо полное отсутствие *Q*-полос (Co^{III} , Fe^{IV}) в видимой области. В электронодонорных растворителях (*Solv*) в видимой области ЭСП MCoг возникает выраженная *Q*-полоса (560-665 нм). Спектральные изменения при смене некоординирующего растворителя на *Solv* в случае комплексов соед. **2** с Co^{III} и Zn^{II} завершаются уже при $C_{\text{Solv}} \leq 0,1$ моль/л, что соответствует образованию экстракомплексов $\{\text{MCoг} + \text{Solv} \rightleftharpoons (\text{Solv})\text{MCoг}\}$, которые легко разрушаются при отсутствии электронодонора. Экстраординация *Solv* у комплексов Fe и Mn наблюдается только при концентрации электронодонора 6-10 моль/л и, по-видимому, сопровождается изменением валентного состояния атома металла ($\text{M}^{\text{IV}} \rightleftharpoons \text{M}^{\text{III}}$). ЭСП образующихся форм $\text{M}^{\text{III}}\text{Coг}$ с высокой устойчивостью к диссоциации в некоординирующих средах соответствуют описанному в литературе.

6.3. Термическая стабильность лигандов и комплексов корролов. Анализ термоустойчивости соед. **2** и его комплексов с *d*-металлами в атмосфере кислорода воздуха показал, что:

- $\text{H}_3\text{Coг}$ по сравнению с H_2P близкого строения почти на 150°C ($T_{\text{H}} = 260^\circ\text{C}$), менее устойчив, что согласуется с его π -электроноизбыточностью и меньшей ароматичностью; в инертной атмосфере (Ar) величина T_{H} возрастает на 58°C по сравнению с окислительной средой;

- температура начала деструкции (T_{H}) металлокорролов мало (на $10-40^\circ\text{C}$), по сравнению с MP (до 150°C), отличаются от T_{H} лиганда, т.е. термоустойчивость, определяемая в большей степени не природой металла, а чувствительностью макроцикла к термоокислению, возрастает в ряду соед.: $\text{Mn}^{\text{III}}\mathbf{2} < \text{Co}^{\text{III}}\mathbf{2} < \mathbf{2} < \text{Zn}^{\text{II}}\mathbf{2} < \text{Cu}^{\text{III}}\mathbf{2}$;

- на термограммах MCoг наблюдаются стадии ($T_{\text{H}}=103-112^\circ\text{C}$), соответствующие отщеплению координированной молекулы ДМФА, что определяет состав экстракомплекса как $\text{MCoг} - \text{Solv} = 1 - 1$.

6.4. Влияние строения комплексов корролов на реакцию их диссоциации в протонодонорных средах. Реакция диссоциации MCoг в ряде случаев – единственный способ получения соответствующих безметалльных соединений. Спектрально-кинетическое исследование реакции диссоциации комплексов мезо-фенилзамещенных корролов **2-4** с марганцем(III) в системах на основе HOAc , H_2SO_4 и TFA , соответствующих комплексов меди(III) ($\text{HOAc}-\text{H}_2\text{SO}_4$) и цинка(II) ($\text{C}_6\text{H}_6 - \text{HOAc}$) показало, что устойчивость комплексов соед. **2** к действию кислот понижается в ряду металлов $\text{Cu}^{\text{III}} > \text{Mn}^{\text{III}} > \text{Zn}^{\text{II}}$. Так, комплекс $\text{Zn}\mathbf{2}$ подвергается превраще-

ниям в среде $C_6H_6 - 2,0 \div 12,0$ М НОАс уже при 298К. Комплексы меди(III) наиболее устойчивы в приведенном ряду металлов, а концентрация H_2SO_4 (в скобках), необходимая для их разрушения в среде НОАс – H_2SO_4 , возрастает по мере электронодонорного замещения макроцикла: $Cu^{III}4 (0,2M) < Cu^{III}3 (5,0M) < Cu^{III}2 (15,0M)$. Положение $Cu^{III}3$ в этом ряду объясняется электроноакцепторными свойствами метокси-группы, возникающими при ее протонировании H_2SO_4 . Селективное образование катионных форм лигандов при действии кислот на МСог наблюдается в редких случаях. Это, в частности, связано со стабилизацией корролами металлов в высоких степенях окисления, в результате которой разрушение МСог осложняется окислением образующихся $H_3Cог$, например, до *изо*-корролов. При этом ЭСП продуктов реакции не совпадает с ЭСП протонированных лигандов. Кинетику процесса для большинства Cu^{III} -корролов изучить не удастся еще и потому, что из-за высокой координирующей способности их лигандов солями Cu^{II} даже в сильно кислых средах велика степень обратимости диссоциативных процессов $Cu^{III}Cог$.

Диссоциация комплексов Mn^{III} с соед. **2-4** (10) протекает в системе НОАс – H_2SO_4 с селективным образованием дикатиона $H_4CогH^{2+}$. Кинетическая устойчивость комплексов с марганцем(III), как и в случае $Mn^{III}P$ близкого строения, увеличивается с ростом электроноакцепторных свойств заместителей в ряду лигандов: **3** < **2** < **4**, определяясь основностью макроцикла. Стабильность $Mn^{III}2$ в 3М H_2SO_4 почти в 3000 раз ниже по сравнению с $(Cl)Mn^{III}TPP$. Так, если $(Cl)Mn^{III}TPP^1$ диссоциирует в среде НОАс - H_2SO_4 при $C_{H_2SO_4} = 3,00 \div 7,85$ моль/л с $k_{эф.} = (0,05 \div 36,0) \cdot 10^{-5} c^{-1}$, то $Mn^{III}2$ разрушается уже в интервале $0,19 \div 1,70$ М H_2SO_4 [$k_{эф.} = (2,6 \div 72,0) \cdot 10^{-5} c^{-1}$].



Реакция (10) у $Mn^{III}3$ и $Mn^{III}2$ на лимитирующей стадии имеет первый порядок по металлокомплексу и протонирующей частице, в качестве которой в среде НОАс – H_2SO_4 выступает протонированная уксусная кислота H_2OAc^+ (рис. 8).

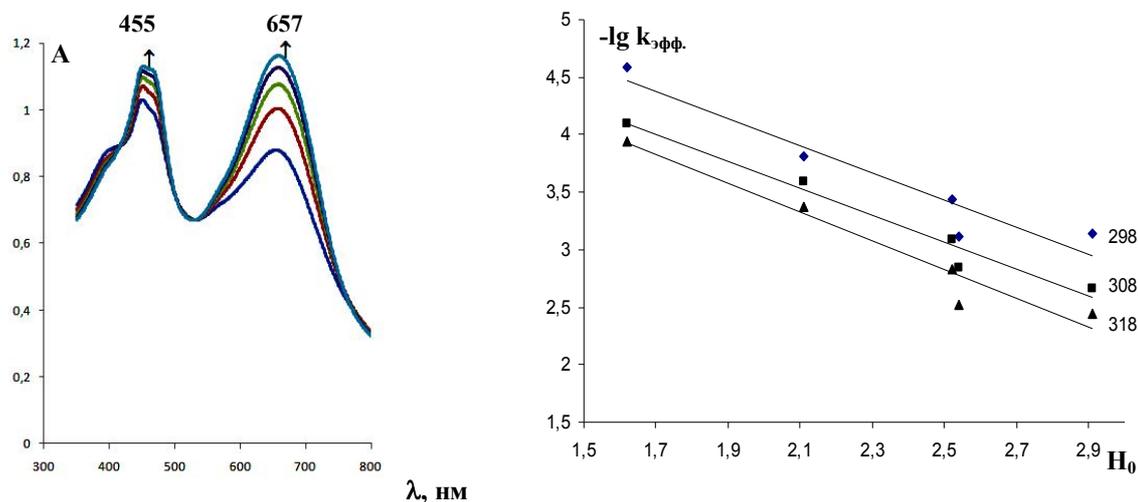


Рис. 8. Изменение ЭСП при диссоциации $Mn(ms-4-MeOPh)_3Cог$ в системе НОАс - H_2SO_4 ($C_{H_2SO_4} = 0,45$ моль/л, $T = 298K$, $\Delta t = 60c.$) (слева); зависимость $k_{эф.}$ реакции (10) соед. $Mn^{III}2$ от функции кислотности H_0 в системе НОАс – H_2SO_4 ($tg \alpha = 1,16 \div 1,25$) при 298К, 308К и 318К (справа).

Можно говорить об однотипности механизмов диссоциации изученных Мп-корролов в системе НОАс – H_2SO_4 в интервале $C_{H_2SO_4}$ от 0,03 до 1,70 моль/л.

¹ Литературные данные.

Механизм диссоциации MnCor представляет собой сложный процесс, включающий не только координационные и кислотно-основные, но и окислительно-восстановительные процессы. Исходя из бимолекулярности лимитирующей стадии реакции (10) можно предположить, что диссоциация MnCor начинается с протонирования внутрициклического третичного азота (=N-) и разрыва координационной связи M←N. По-видимому, лимитирующей в среде HOAc-H₂SO₄ является стадия C-протонирования одного из мезо-мостиков молекулы MnCor.

6.5. Электрохимические характеристики и электрокатализ металлокорролами.

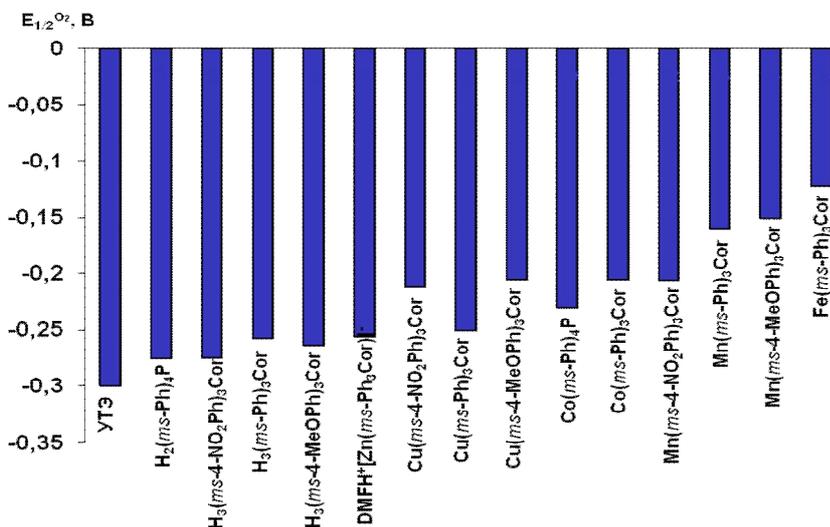


Рис. 9. Потенциалы восстановления кислорода на электроде, модифицированном 5,10,15,20-тетрафенил-порфином, 5,10,15-триарилкорролами (соед. 2 - 4) и их комплексами с *d*-металлами {стандарт – УТЭ (углерод технический элементный)}.

Показано, что по электрокаталитической активности корролы-лиганды (2-4), и, особенно, их комплексы превосходят H₂P близкого строения (рис. 9); максимальную электрокаталитическую активность корролы проявляют в виде комплексов с железом и марганцем. Повышенную электрокаталитическую активность благоприятствует наличие электронодонорных заместителей в макроцикле.

Итоги работы и выводы:

1. На основании анализа спектральных характеристик, особенностей сольватации и термической устойчивости, кислотно-основных и координационных свойств, а также электрохимических превращений синтезированных β- и мезо-замещенных корролов (H₃Cor) показано, что для этих порфириноидов характерны свойства, нетипичные для собственно порфиринов (H₂P) близкого строения, например, повышенная химическая активность NH-связей, способность к C-протонированию, стабилизация необычных степеней окисления металлов в комплексах. Установлено снижение ароматичности и рост непланарности молекул корролов по сравнению с H₂P близкого строения, а также поляризация молекул H₃Cor.
2. Установлена принадлежность корролов к тетрапирролам с химически активной NH-связью, о чем свидетельствует образование ими H-ассоциатов с электронодонорными растворителями как в растворе, так и в твердой фазе. Методами спектроскопии поглощения и испускания, а также ¹H ЯМР показано, что образование H-ассоциатов или моноанионных форм корролов приводит к уплощению и росту ароматичности их молекул. Впервые определены состав (1:1) и энергия взаимодействия мезо-замещенных корролов с ДМФА в составе кристаллических H-ассоциатов, составляющая 20-60 кДж/моль. Установлено, что наиболее эффективные специфические взаимодействия 5,10,15-трифенилкоррола, сопровождающиеся концентрационной зависимостью энтальпии растворения, наблюдаются в среде ДАР (ДМСО, ДМФА).

3. Установлено, что изменение констант устойчивости кислотно-основных форм корролов в средах с высокой полярностью и кислотностью (основностью) находится в согласии с представлениями об электронной природе заместителей и подтверждается квантово-химических расчетов.

4. Показано, что корролы являются однокислотными N- и C-основаниями. Образование C-протонированных форм соединений подтверждается результатами спектрофотометрических, флуоресцентных и ^1H ЯМР-спектральных измерений, а также результатами квантово-химических расчетов.

5. Исследование комплексообразующей способности β - и мезо-замещенных корролов с ацетатами d -металлов показало, что:

- зависимость ее от природы растворителя обусловлена НН-активностью лиганда и возрастает с увеличением электронодонорной способности среды в ряду: бензол – ацетонитрил – ДМФА;

- в ряду d -металлов: $\text{Cu}^{\text{III}} > \text{Co}^{\text{III}} > \text{Zn}^{\text{II}} > \text{Ni}^{\text{III}} > \text{Fe}^{\text{IV}} > \text{Mn}^{\text{III}}$ наблюдается понижение скорости комплексообразования (ДМФА);

- скорость координации возрастает с увеличением электронодонорных свойств заместителей в молекуле коррола в ряду соединений: $\text{H}_3(\text{ms-4-NO}_2\text{Ph})_3\text{Cor} < \text{H}_3(\text{ms-Ph})_3\text{Cor} < \text{H}_3(\text{ms-4-MeOPh})_3\text{Cor} < \text{H}_3(\beta\text{-Me}_6\text{Et}_2)\text{Cor}$;

- корролы более активны в реакциях комплексообразования, чем соответствующие H_2P , а кинетические закономерности и механизм процесса образования MCor и MP существенно отличаются. При образовании комплексов цинка(II) выявлены две стадии процесса, по-видимому, протекающего через устойчивый интермедиат «коррол – сольватосоль»;

- образование комплексов с металлами в необычных (повышенных) степенях окисления обусловлено трианионным типом лиганда и возможностью равновесия между его нейтральной и радикальной формами в составе комплекса.

6. При исследовании стабильности комплексов корролов в протонодонорных средах установлено, что:

- диссоциация MCor сопровождается не только донорно-акцепторными и кислотно-основными, но и редокс-процессами, что в большинстве случаев, за исключением комплексов марганца(III), приводит к низкой ее селективности с образованием побочных продуктов;

- устойчивость комплексов 5,10,15-трифенилкоррола к диссоциации в кислых средах в зависимости от природы металла изменяется в ряду: $\text{Cu}^{\text{III}} > \text{Mn}^{\text{III}} > \text{Zn}^{\text{II}}$;

- скорость реакции диссоциации марганцевых комплексов корролов увеличивается с ростом электронодонорности заместителей в составе макроцикла, тогда как в случае комплексов меди(III) ряд устойчивости соединений обращается;

- реакция диссоциации марганец(III)корролов в системе $\text{HOAc} - \text{H}_2\text{SO}_4$ характеризуется кинетическим уравнением второго порядка.

7. Установлено, что каталитическая активность мезо-замещенных корролов и их комплексов с d -металлами в реакции электровосстановления молекулярного кислорода выше, чем H_2P близкого строения, причем электронодонорное замещение в макроцикле усиливает электрокаталитические свойства комплексов H_3Cor в ряду: $\text{H} \approx \text{Zn}^{\text{II}} < \text{Cu}^{\text{III}} < \text{Co}^{\text{III}} < \text{Mn}^{\text{III}} < \text{Fe}^{\text{IV}}$.

Основные работы по теме диссертации:

1. Березин, Д.Б. О вероятном механизме комплексообразования солей металлов с β -замещенными корролами. / Д.Б. Березин, Д.Р. Каримов, А.С. Семейкин, Б.Д. Березин // Координац. химия. - 2007. - Т. 33. - № 11. - С. 857-864.
2. Berezin, D.V. Corrole interaction with a donating organic solvents. / D.V. Berezin, D.R. Karimov, O.V. Toldina, Yu. V. Mitasova // J. Porph. Phthal. - 2008. - V. 12. - N. 4,5&6. - P. 468.
3. Berezin, D.V. Porphyrins and porphyrin analogs interaction with coordinating organic solvents. / D.V. Berezin, D.R. Karimov // Macroheterocycles. - 2009. - Т. 2. - № 2. - С. 42-51.
4. Каримов, Д.Р. Незавершенные кислотно-основные взаимодействия корролов с электронодонорными растворителями. / Д.Р. Каримов, В.П. Баранников, О.В. Мальцева, Р.С. Кумеев, Д.Б. Березин // Известия ВУЗов. Химия и хим. технол. - 2011. - Т. 54 - В. 4. - С. 26-32.
5. Березин, Д.Б. Исследование термоустойчивости порфиринов с химически активной NH-связью и их ассоциатов с электронодонорными растворителями. / Д.Б. Березин, Д.Р. Каримов, В.П. Баранников, А.С. Семейкин // Журн. физ. химии. - 2011. - Т. 85. - № 12. - С. 2325–2330.
6. Березин, Д.Б. Сравнительная характеристика термоустойчивости мезо-замещенных коррола, порфирина и их комплексов с 3d-металлами. / Д.Б. Березин, Д.Р. Каримов, Е.В. Баланцева, С.Л. Ютанова // Тез. докл. XXIV Чугаевской конф. - Санкт-Петербург. - 2009. - С. 234.
7. Березин, Д.Б. Особенности протекания кислотно-основных взаимодействий 5,10,15-трифенилкоррола в различных средах. / Д.Б. Березин, Д.Р. Каримов, О.В. Шухто // Тез. докл. X Междунар. конф. по физич. и координац. химии порфиринов и их аналогов. - Иваново. - 2009. - С. 10-11.
8. Каримов, Д.Р. Различные синтетические подходы к получению β - и мезо-замещенных корролов. / Д.Р. Каримов, Д.Б. Березин, А.С. Семейкин // Тез. докл. XII молодежн. конф. по органической химии. - Суздаль. - 2009. - С. 30.
9. Березина, Н.М. Электрохимические и электрокаталитические свойства комплексов мезо-трифенилкоррола. / Н.М. Березина, Д.Р. Каримов, Д.Б. Березин, М.И. Базанов // Тез. докл. II междунар. научно-техн. конф. "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии". - Плес. - 2010. - С. 97.
10. Березин, Д.Б. Реакции диссоциации металлокомплексов мезо-трифенилкоррола с Zn(II), Mn(III) и Cu(III). / Д.Б. Березин, О.В. Шухто, Ву Тхи Т., Д.Р. Каримов // Тез. докл. XI Междунар. конф. по физич. и координац. химии порфиринов и их аналогов. - Одесса. - 2011.- С. 90.

Ответственный за выпуск _____ Каримов Д.Р.

Подписано в печать _____ 2011 г. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.

Усл. п.л. ____ Уч. изд. л. ____ Тираж 80 экз. Заказ _____

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

153000, г. Иваново, пр-т Ф. Энгельса, 7.

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов ФГБОУ ВПО «ИГХТУ»