

Reactivity of Transition Metal Solvatocomplexes in the Processes of Porphyrin Coordination

Oleg A. Golubchikov

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: golubch@isuct.ru

The review presents the works of the author carried out under the supervision of Professor Boris Dmitrievich Berezin and investigations inspired by my esteemed Teacher.

Keywords: Porphyrins, transition metal solvatocomplexes, coordination properties, non-aqueous solutions.

Реакционная способность сольваток комплексов переходных металлов в процессах координации порфиринов

О.А. Голубчиков

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000, Россия
E-mail: golubch@isuct.ru

Статья посвящена работам автора, выполненным под руководством Бориса Дмитриевича Берёзина, и исследованиям, идейным вдохновителем которых был мой глубоко уважаемый учитель.

Ключевые слова: Порфирины, сольваток комплексы переходных металлов, координационные свойства, неводные растворы.

Голубчиков Олег Александрович родился в 1948 г. В 1966 – 1971 гг. обучался в Ивановском химико-технологическом институте (ИХТИ, в наст. время ИГХТУ). Научной работой начал заниматься с 1968 г. С 1971 по 1974 г. обучался в очной аспирантуре ИХТИ под руководством Б.Д. Берёзина и О.И. Койфмана и в 1974 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему “Кинетические закономерности образования металлопорфиринов в индивидуальных и смешанных растворителях”. С 1974 по 1980 и с 1980 по 1995 г. работал соответственно на кафедре органической химии ИХТИ и в Отделе химии порфиринов ИХР РАН, возглавляемых Б. Д. Берёзиным. В 1985 г. защитил докторскую диссертацию на тему “Строение и реакционная способность сольваток комплексов переходных металлов при координации с порфиринами в неводных растворах”. С 1995 г. заведует кафедрой органической химии ИГХТУ и занимается исследованиями в области координационной, физической и прикладной химии порфиринов. С 1992 г. член-корреспондент, с 1999 г. академик Российской академии естественных наук. Лауреат премии Правительства РФ (2002 г.), Заслуженный деятель науки РФ (2003 г.).



Prof. Oleg Aleksandrovich Golubchikov was born in 1948. In 1968 being a student of Ivanovo Institute of Chemical Technology he started his research work in the field of porphyrin chemistry and after graduation in 1971 continued his studies as a post-graduate under the supervision of Prof. B.D. Berezin and Dr. O.I. Koifman. In 1974 he received the Degree “Candidate of Chemical Sciences” (PhD), presenting the dissertation “The kinetic regularities of metalloporphyrin formation in individual and mixed solvents”. In 1974-1980 he held teaching positions in the Department of Organic Chemistry at Ivanovo Institute of Chemical Technology and in 1980-1995 the research positions in the Department of the Porphyrin Chemistry in the Institute of Solution Chemistry of RAS which were headed by Prof. B.D. Berezin. In 1985 he defended the dissertation “Structure and reactivity of the transition metal solvatocomplexes in coordination reaction with porphyrins in non-aqueous solutions” and received the Degree “Doctor of Chemical Sciences”. In 1995 he became the successor of Prof. B.D. Berezin as a Head of Organic Chemistry Department at Ivanovo State University of Chemical Technology and currently conducts the research in the field of coordination, physical and applied chemistry of porphyrins. He is Academician of the Russian Academy of Natural Sciences (1999), Laureate of the Government Award (2002) and Honoured Science worker of Russian Federation (2003).

Введение

Судьба свела меня с Борисом Дмитриевичем более 40 лет назад и с тех пор не разводи́ла. Понятно, что за это время наши взаимоотношения приобрели товарищеский характер, старшего более опытного и младшего, этот опыт воспринимающего. Борис Дмитриевич всегда много и напряженно работал и «эту привычку к труду благородную» передал своим ученикам. Но все же не это главное. Его научил Константин Борисович Яцимирский, а он научил нас тому, что научный поиск только тогда гарантирует успех, когда он ведется не по одному локальному направлению, а по многим и максимально глубоко. Для меня главными направлениями исследований, идейным вдохновителем которых является Б.Д. Березин, стали работы в трех областях. 1. Изучение состояния солей переходных металлов в неводных растворах, завершившиеся написанием монографии «Координационная химия сольваток комплексов солей переходных металлов» (Березин Б.Д., Голубчиков О.А., М.: Наука, 1992). 2. Прикладная химия порфиринов. Итогом исследований в этой области стала Премия Правительства РФ в области науки и техники за 2002 г. Фактическим руководителем авторского коллектива я считаю Б.Д. Березина. 3. Исследование реакционной способности сольваток комплексов переходных металлов в процессах координации порфиринов, и использование этих реакций как индикаторов состояния солей в растворах. Этому направлению посвящена данная статья.

Результаты и обсуждение

В 1967-1968 гг. преподавая аналитическую химию, Б.Д. Березин заметил двух, на его взгляд, перспективных второкурсников – Андрианова и Голубчикова и пристроил их на научную работу к аспиранту О.И. Койфману. Первая, в общем-то, ученическая работа состояла в синтезе родина, пирропорфирина, филлопорфирина и исследовании кинетики реакции их координации солями меди и цинка в этанольных растворах. Первый блин, вопреки обычаю, комом не оказался. За эту работу мы с Владимиром Геннадьевичем получили медали «За лучшую научную студенческую работу в СССР» и опубликовали две первые статьи.^[1,2]

Тему моей кандидатской диссертации Б.Д. Березин определил следующим образом «Кинетические

закономерности образования металлопорфиринов в индивидуальных и смешанных растворителях». Предполагалось за счет изменения состава бинарных растворителей типа спирт (метанол, этанол) – неполярный компонент (бензол, гексан, четыреххлористый углерод) установить влияние сольватации порфиринов на их координационные свойства. Обязательным требованием было изучение температурной зависимости кинетики реакций. Для этого пришлось существенным образом изменить методику кинетических исследований и сделать термостатирующие ячейки, на смену которым только в последние годы постепенно приходят устройства, основанные на эффекте Пельтье. Надо отдать должное О.И. Койфману и Б.Д. Березину, которые целый год дожидались появления первой экспериментальной цифры. Зато потом дело пошло на лад, и диссертация была защищена в срок.^[3]

Вообще говоря, научные результаты этой работы оказались не теми, что ожидалось. Влияние добавок неполярного компонента к этанолу во всех случаях приводит к снижению скорости реакций образования металлопорфиринов (типичный пример приведен на Рисунке 1), однако оно не велико и обусловлено не стабилизацией сольватной оболочки порфиринов, а дестабилизацией сольватной оболочки переходного

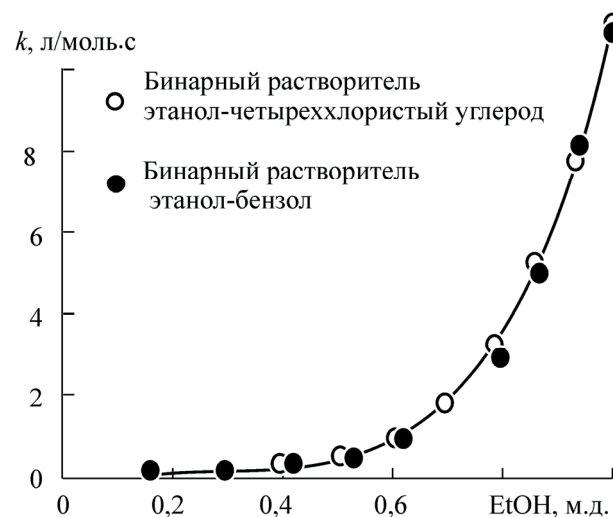
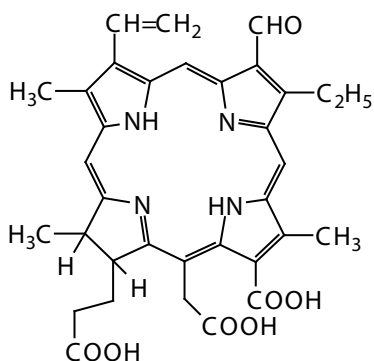
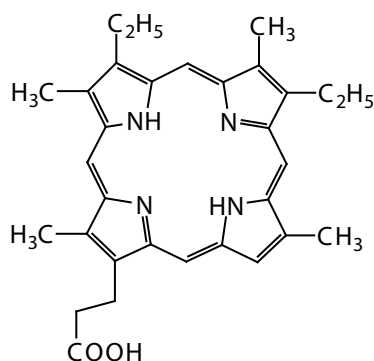


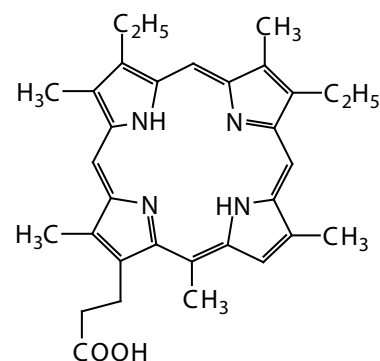
Рисунок 1. Зависимость констант скорости второго порядка реакции координации этиопорфирина II ацетатом кадмия от состава бинарных смесей этанола с бензолом и четыреххлористым углеродом.



Родопорфирин



Пирропорфирин



Филлопорфирин

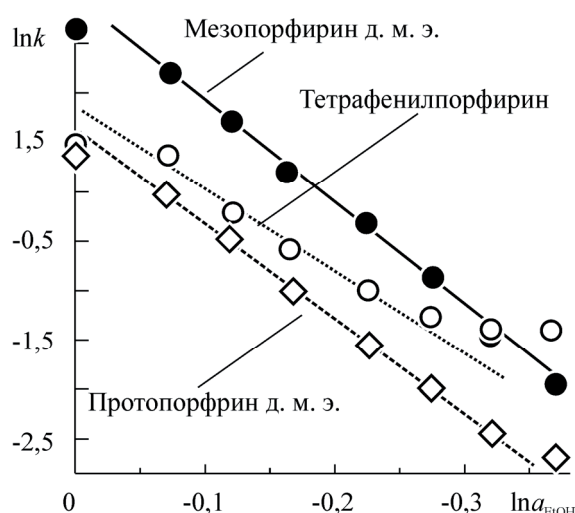


Рисунок 2. Зависимость логарифмов констант скорости координации порфиринов ацетатом кадмия (k , л/(моль·с)) от логарифма активности этанола в его смесях с бензолом.

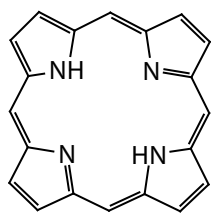
состояния. Причем этот эффект тем ниже, чем выше ковалентность связей М–N образующегося металлопорфирина. Так, при переходе от этанола к его смеси с бензолом (4:6, концентрации выражены в мольных долях) скорость комплексообразования этиопорфирина с ацетатом кадмия уменьшается в 42 раза, а с ацетатом меди только в 3,6 раза.

Более поздний анализ кинетических данных, полученных в кандидатской диссертации, показал,^[4] что в широкой области составов смешанных растворителей на основе этанола имеет место прямолинейная

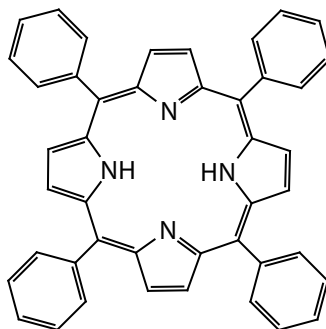
зависимость логарифма константы скорости реакции от логарифма активности спирта. Несколько типичных зависимостей такого рода представлены на Рисунке 2. Это позволило рассчитать количество молекул этанола, дополнительно сольватирующих переходное состояние в реакциях взаимодействия солей с порфиринами. Например, в системе этанол-бензол-порфирин-ацетат кадмия в зависимости от природы порфирина получены следующие значения: порфин – 5, тетрафенилпорфирин – 8, хлорофилловая кислота – 9, протопорфирин – 10, мезопорфирин – 12, этиопорфирин II – 13.

Далее была исследована кинетика комплексообразования ряда порфиринов с солями переходных металлов в серии алифатических спиртов (C_1 – C_8).^[5,6] Анализ этих данных привел к выводу, что на эффект дополнительной сольватации переходного состояния в данном случае накладывается эффект изменения состава и стабильности сольватных оболочек солей. Исследование кинетики аналогичных реакций в смесях уксусной кислоты с гексаном показало,^[7] что скорость и активационные параметры процесса комплексообразования, практически не зависят от состава растворителя. Это вполне согласуется с представленными выше выводами. С одной стороны, добавки некоординирующего гексана не могут изменить состав координационной сферы соли, с другой, – димерные ассоциаты молекул уксусной кислоты неполярны и в части дополнительной сольватации переходного состояния не отличаются от гексана.

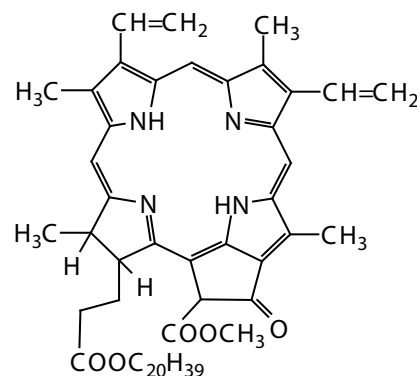
Главным результатом работ^[3–6] явилось подтверждение выводов Б.Д. Березина^[8] о том, что



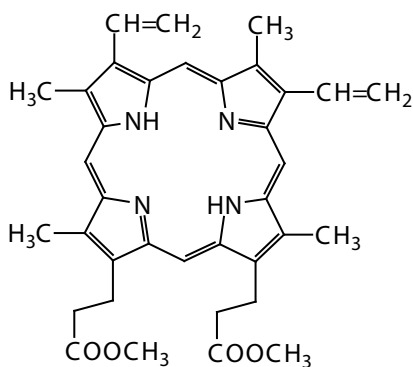
Порфин



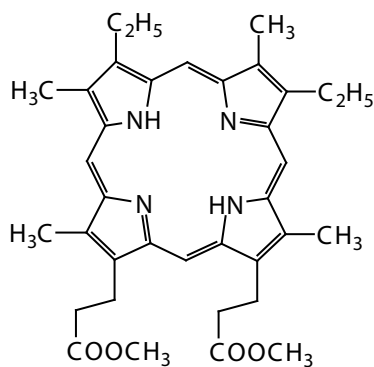
Тетрафенилпорфирин



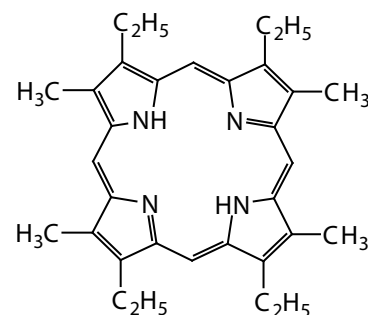
Хлорофилловая кислота



Протопорфирин IX д. м. э.



Мезопорфирин IX д. м. э.



Этиопорфирин II

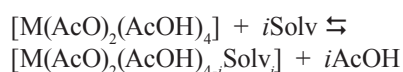
наиболее существенным фактором, определяющим особенности протекания реакций координации порфиринов, является форма существования солей переходных металлов в растворах. В связи с этим была поставлена задача систематического изучения состояния солей переходных металлов в неводных растворах и исследования реакционной способности сольваток комплексов переходных металлов в зависимости от их природы при образовании металлопорфиринов.

В качестве методов исследования состава и строения сольваток комплексов были использованы метод растворимости в сочетании со спектрофотометрией. В Таблице 1 суммированы данные о составе сольваток комплексов переходных металлов в некоторых растворителях.

Таблица 1. Строение сольваток комплексов ацетатов металлов в органических растворителях.^[4,7]

Растворитель	Сольваток комплексы	Катион металла
Py	$[M(AcO)_2(Py)_4] + [M(AcO)(Py)_3]^+ AcO^-$	Zn^{II}, Cd^{II}
EtOH	$[M(AcO)_2(EtOH)_4]$	$Co^{II}, Zn^{II}, Cd^{II}$
BuOH	$[M(AcO)_2(BuOH)_4]$	Co^{II}, Zn^{II}
Диоксан	$[M(AcO)_2(Diox)_2]$	Co^{II}, Zn^{II}
ДМФА	$[M(AcO)_2(ДМФА)_4] + [M(AcO)(ДМФА)_3]^+$	Cd^{II}
ТГФ	$[M(AcO)_2(THF)_2]$	Zn^{II}
AcOH	$[M(AcO)_2(AcOH)_4]$	$Co^{II}, Zn^{II}, Mn^{II}$
	$[M(AcO)_3(AcOH)_3]$	Mn^{III}
	$[MO(AcO)_2(AcOH)_3]$	V^V
	$[M_2(AcO)_4(AcOH)_2]$	Cu^{II}, Ni^{II}
	$M(AcO)_2 \cdot 6AcOH$	Cd^{II}

На основании исследования растворимости и электронных спектров поглощения солей переходных металлов в уксусной кислоте с относительно малыми добавками электронодонорных растворителей (0–0,05 мольных долей) был определен состав и константы устойчивости ряда смешанных сольваток комплексов. Установлено,^[4,7] что в таких бинарных растворителях состояние солей переходных металлов определяется в основном донорно-акцепторными координационными взаимодействиями катионов металлов с молекулами координирующих растворителей. По мере увеличения содержания координирующего компонента в уксусной кислоте наблюдается замещение молекул AcOH в первой координационной сфере катиона металла и образуются смешанные гетеросольватные комплексы:



Ступенчатые константы устойчивости смешанных сольваток комплексов ацетатов переходных металлов суммированы в Таблице 2.

Таблица 2. Ступенчатые константы устойчивости (k_i , мольные доли) смешанных сольваток комплексов $[M(AcO)_2(AcOH)_{4-i}Solv_i]$ в уксусной кислоте при 298,15 К.^[4,7]

Соль	Координирующий растворитель Solv	k_1	k_2
$Co(AcO)_2$	Пиридин	240 ± 15	35 ± 4
	ДМСО	15 ± 2	$8,2 \pm 0,9$
	ДМФА	$14,7 \pm 0,3$	–
	Формамид	52 ± 6	–
	Ацетонитрил	4	–
	Этилацетат	4	–
	Вода	106 ± 15	32 ± 7
	Метанол	34 ± 5	$6,8 \pm 0,9$
	Этанол	$29,0 \pm 1,2$	–
	Бутанол	24 ± 2	–
$Zn(AcO)_2$	Этиленгликоль	120 ± 20	52 ± 16
	Моноэтаноламин	60 ± 2	–
	Пиридин	1700 ± 100	560 ± 70
	ДМСО	37 ± 9	17 ± 3
	ДМФА	190 ± 40	–
	Вода	52 ± 4	34 ± 4
	Бутанол	$18,0 \pm 0,6$	$8,3 \pm 2$
	Ацетонитрил	4	–
	Вода	117 ± 6	20 ± 2
	ДМФА	$9,9 \pm 0,4$	–
$Cd(AcO)_2$	ДМФА	93 ± 6	–
$Mn(AcO)_3$	ДМФА	$5,4 \pm 0,2$	–
$Ni(AcO)_2$	ДМФА		

Далее была исследована зависимость растворимости ацетатов оксованадия(IV), марганца(II), трихлор-ацетата марганца(II), марганца(III), кобальта(II), никеля(II), цинка(II) во всей области составов смесей уксусной кислоты ДМФА и бутанолом. Во всех случаях обнаружены однотипные закономерности. Первые добавки AcOH растворимость солей снижают за счет подавления образования гидрохлоридов, образующихся за счет следов воды, присутствующей в ДМФА и BuOH.

Затем растворимость возрастает, достигая максимума при мольном соотношении растворителей AcOH:Solv примерно 3:7, при котором достигаются наиболее благоприятные условия сольватации и катиона, и аниона соли, и далее убывает. Типичный характер зависимости демонстрирует Рисунок 3.

Максимум растворимости соответствует составу смешанного растворителя, при котором обеспечиваются наиболее благоприятные условия сольватации и катиона, и аниона соли.

Обзор результатов исследования растворимости солей переходных металлов и их состояния в растворах представлен ранее.^[9]

Имея данные о составе и строении солей в растворах, впервые на примере координации порфиринов удалось установить закономерности реакционной способности индивидуальных сольваток комплексов металлов.

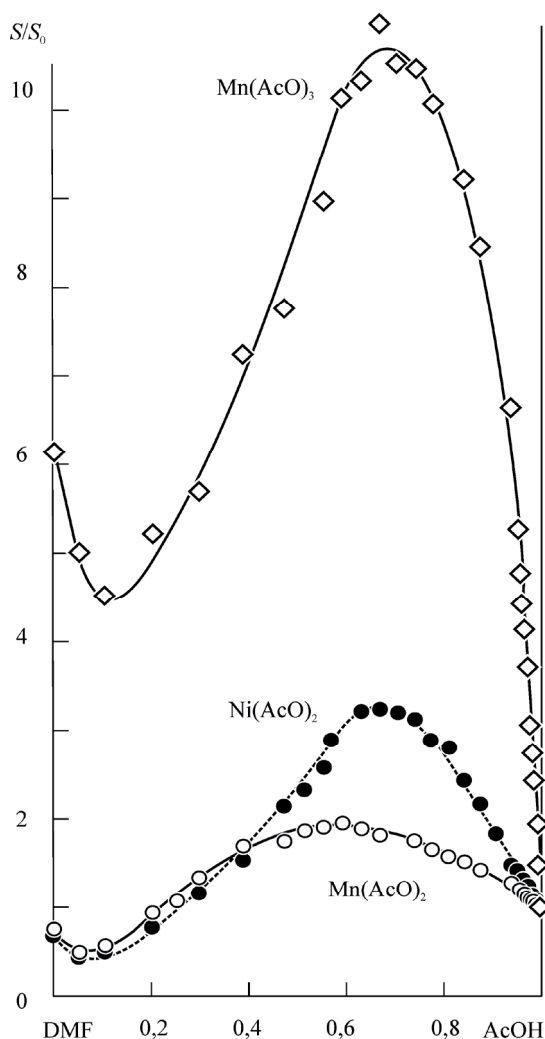


Рисунок 3. Зависимость растворимости ацетатов Mn^{II} , Mn^{III} и Ni^{II} от состава смесей уксусная кислота-диметилформамид.

Следует отметить, что анализ представленных ниже данных вполне согласуется с механизмом реакции координации порфиринов сольватокмлексами переходных металлов, предложенного Березиным.^[8] В соответствии с этим механизмом активация системы соль – порфирин происходит при бимолекулярном соударении реагентов, при котором сольватокмлекс металла теряет два *cis*-расположенных молекулярных лиганда (молекулы Solv) и происходит растяжение связей N-H порфирина. Два этих фактора в основном определяют величину активационного барьера реакции, хотя следует иметь в виду, что наряду с ними имеет место деформация оставшихся связей M-Solv, M-X и нарушается плоскостное строение порфиринового макроцикла (Схема 1).

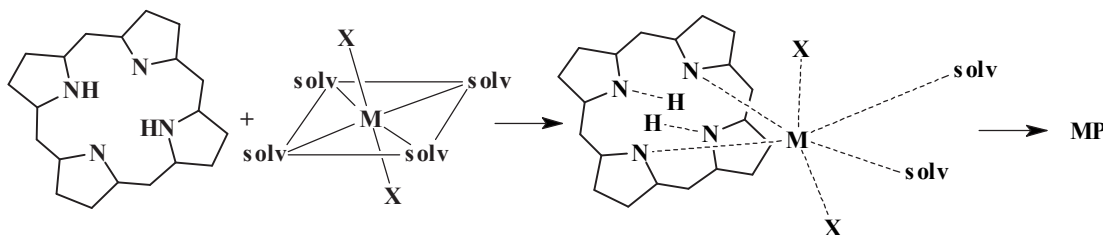


Схема 1.

Реакции координации порфиринов солями переходных металлов имеют первый кинетический порядок по порфиринам. Изменение концентрации соли в неводных растворах очень часто приводит к изменению состава и строения образующихся в растворе сольватокмлексов. Поэтому кинетический порядок реакции комплексообразования порфиринов, как правило, не равен единице. Важно, что при переходе от одного порфирина к другому закономерности изменения реакционной способности солей остаются неизменными. Высокая чувствительность кинетических параметров реакции координации порфиринов к составу и строению сольватной оболочки катиона металла стали основой для широкого применения этой реакции в качестве индикаторной, тонко отражающей изменения состояния солей в растворах и изменения структуры растворителя.^[8,10]

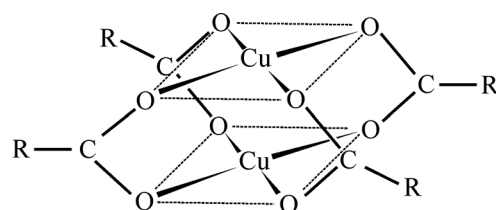


Рисунок 4. Биядерный карбоксилат меди(II).

Характерным примером являются реакции ацетата меди(II), единственной формой которого в кристаллах и доминирующей в растворителях малой и средней по величине электронодонорной способности являются димеры со структурой «китайского фонарика» (Рисунок 4).

Исследование кинетики образования порфириновых комплексов меди(II) и никеля(II) показало, что биядерные карбоксилатные комплексы Cu^{II} и Ni^{II} , доминирующие в растворителях с невысокой электронодонорной способностью, кинетически инертны в реакциях координации порфиринов.^[11–14] Поэтому кинетический порядок реакции по $Cu(AcO)_2$ и $Ni(AcO)_2$ в уксусной кислоте равен 0,5. Добавки сильнокоординирующего ДМФА (> 7 моль/л для $Cu(AcO)_2$ и 2 моль/л для $Ni(AcO)_2$) разрушают биядерные комплексы, и кинетический порядок реакции по соли увеличивается до единицы (Рисунок 5). В индивидуальном ДМФА он, однако, вновь уменьшается, практически, до 0,5 из-за слабо выраженной диссоциации солей, так как моноацетатные комплексы $[MAcO(Solv)_5]^+$, по крайней мере, на два порядка более активны при координации порфиринов, чем бисацетатные $[M(AcO)_2(Solv)_4]$.^[14] Очевидно, ацетат-ион в составе катионного сольватокмлекса $[MAcO(Solv)_5]^+$ лабили-

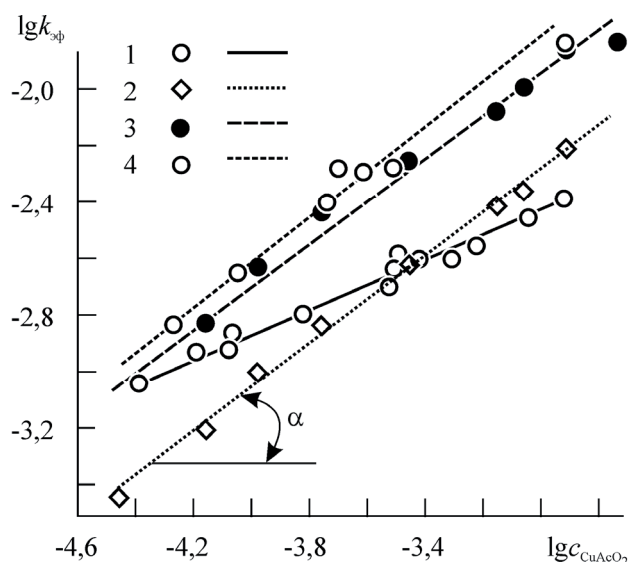


Рисунок 5. Зависимость $\lg k_{\text{эф}}$ от $\lg C_{\text{Cu(AcO)}_2}$ реакции координации тетра-(4-метоксифенил)порфирина ацетатом меди в смесях уксусной кислоты с ДМФА (моль/л): 1 – $C_{\text{ДМФА}} = 0$, $\text{tg} \alpha = 0,45 \pm 0,03$; 2 – $C_{\text{ДМФА}} = 5,17$, $\text{tg} \alpha = 0,77 \pm 0,02$; 3 – $C_{\text{ДМФА}} = 7,24$, $\text{tg} \alpha = 0,76 \pm 0,05$; 4 – $C_{\text{ДМФА}} = 7,75$, $\text{tg} \alpha = 0,81 \pm 0,08$.

зирует *транс*-расположенную связь Cu–Solv и результате этого снижает активационный барьер реакции комплексообразования.

Кинетический порядок реакции координации порфиринов по ацетатам Mn^{II} , Co^{II} , Zn^{II} в уксусной кислоте и ряде других растворителей оказался равным единице, что свидетельствует о мономерной форме существования этих солей в растворах.^[4,14] Таким образом, данные кинетических измерений и данные о растворимости солей прекрасно согласуются друг с другом.

Хлорид меди(II) в спиртовых растворах подвергается частичной ионизации.^[15] Определение зависимости эффективных констант скорости координации тетра-(2-хлорфенил)порфирина хлоридом меди от его концентрации в этаноле показало,^[16] что константы скорости второго порядка концентрационной зависимости не имеют и, следовательно, сольвато-комплексы

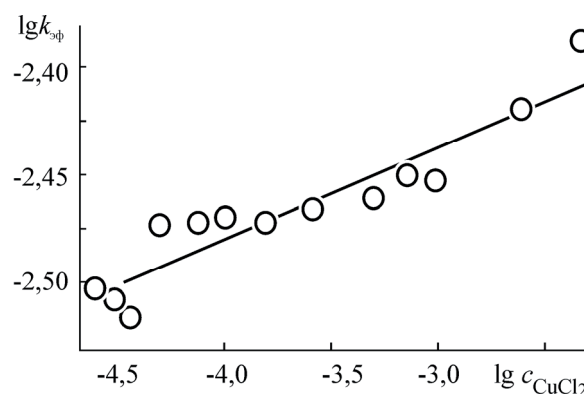


Рисунок 6. Зависимость $\lg k_{\text{эф}}$ от $\lg C_{\text{CuCl}_2}$ реакции координации тетрафенилпорфирина хлоридом меди в бинарном растворителе уксусная кислота – этанол (1:1, об.) при 298 К.

$[\text{Cu}(\text{Cl})_2(\text{ROH})_4]$, $[\text{CuCl}(\text{ROH})_5]^+$ и $[\text{Cu}(\text{ROH})_6]^{2+}$ имеют одинаковую реакционную способность при координации порфиринов (Таблица 3).

В то же время в уксуснокислых растворах эффективные константы скорости координации тетрафенилпорфирина и его тетра-*пара*-метоксипроизводного, практически, не зависят от концентрации CuCl_2 в интервале концентраций соли $(6,5 - 63) \cdot 10^{-5}$ моль/л (Таблица 3).^[17] Следует отметить, что из уксуснокислых растворов хлорид меди(II) кристаллизуется с образованием полиядерных комплексов.^[18] Существенно, что полоса переноса заряда CuCl_2 (~300 нм) в уксусной кислоте с ростом температуры (295 – 368 К) усиливается и bathochromно смещается, а ее молярный коэффициент поглощения при увеличении концентрации соли от $2,7 \cdot 10^{-5}$ до $3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л возрастает с 880 до 1880 л/(моль·см). Это позволяет предположить, что в уксуснокислых растворах хлорид меди сильно ассоциирован, причем полиядерные комплексы кинетически инертны в реакциях координации порфиринов.

Равновесие полимер – мономер сольваток комплексов можно сместить вправо путем увеличения электронодонорной способности растворителя. Действительно, в этанольных растворах кинетический порядок реакции координации по CuCl_2 равен единице.

Таблица 3. Зависимость констант скорости координации порфиринов хлоридом меди(II) от концентрации соли в этаноле, уксусной кислоте и их смеси 1:1 по объему при 298,15 К; порядок реакции по соли в AcOH равен 0,21.

EtOH, $\text{H}_2\text{TPP}(\text{Cl})_4$			AcOH–EtOH (1:1, об.), H_2TPP			AcOH, H_2TPP	
$10^3 \cdot C_{\text{CuCl}_2}$, моль/л	$10^4 \cdot k_{\text{эф}}$, с ⁻¹	$10^2 \cdot k_2$, л/(моль·с)	$10^5 \cdot C_{\text{CuCl}_2}$, моль/л	$10^4 \cdot k_{\text{эф}}$, с ⁻¹	$10^2 \cdot k_{1,21}$, л/(моль·с)	$10^5 \cdot C_{\text{CuCl}_2}$, моль/л	$10^4 \cdot k_{\text{эф}}$, с ⁻¹
0,13	0,73	0,56	3,70	26,7	2,28	1,56	11,0
1,2	4,0	0,33	5,15	40,4	3,21	3,20	9,8
2	6,6	0,33	7,40	42,1	3,10	6,40	5,92
3,25	10,4	0,32	10,3	42,5	2,92	15,6	5,59
6,5	20,2	0,31	25,7	44,0	2,50	19,4	5,77
13	31,2	0,24	51,5	44,8	2,20	25,5	6,90
			74,0	50,3	2,29	32,0	7,14
			103	50,0	2,12		
			257	67,1	2,34		
			515	90,0	2,70		

В бинарной смеси растворителей уксусная кислота – этанол (1:1, об) он увеличивается до 0,2 (Рисунок 6).

Образование галогенидных моноядерных комплексов меди(II) в уксуснокислых растворах зафиксировано на фоне избыточных количеств галогенид-ионов. При концентрациях LiCl порядка 10^{-2} моль/л хлорид меди в уксусной кислоте существует в виде равновесной смеси тетраэдрических комплексов $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ и $[\text{CuCl}_3(\text{AcOH})]^-$.^[19] Данные Таблицы 4 показывают, что в бинарной смеси уксусная кислота-этанол (1:1) при $C_{\text{LiCl}} = 10^{-2}$ моль/л кинетический порядок по CuCl_2 становится равным единице, но с ростом концентрации LiCl скорость реакции координации тетра-(*n*-метоксифенил)порфирина резко уменьшается.

Совокупность представленных данных приводит к выводу, что в уксусной кислоте хлорид меди существует в форме полиядерных комплексов, которые постепенно разрушаются под действием добавок спирта и фонового хлорида лития.^[17]

В бинарных смесях AcOH – Solv при увеличении содержания второго компонента от 0 до 2 моль/л универсальная сольватирующая способность растворителей, фактически, остается постоянной. В двухкомпонентных системах уксусная кислота – некоординирующий растворитель (бензол, гексан, циклогексан) соли переходных металлов при растворении сохраняют постоянный состав сольватных оболочек, поэтому скорость реакции образования металлопорфиринов от состава таких бинарных смесей не зависит (Таблица 5).

Донорные свойства уксусной кислоты невелики ($\text{DN} = 20^{[20]}$), поэтому даже при небольших добавках к ней таких растворителей, как Py ($\text{DN} = 33,1$), CH_3OH ($\text{DN} = 32,6$), ДМСО ($\text{DN} = 29,8$), ДМФА ($\text{DN} = 26,6$) и т.д., состав первой координационной сферы катионов металлов изменяется и образуются более стабильные сольваток комплексы по сравнению с исходными (Табли-

Таблица 4. Зависимость констант скорости реакции координации тетрафенилпорфирина (А) и тетра-(*n*-метоксифенил)порфирина (Б) хлоридом меди от концентрации CuCl_2 и LiCl в уксусной кислоте и ее смеси с этанолом (1:1 об).

А, AcOH-EtOH, 298 К, $C_{\text{LiCl}} \cdot 10^3$			Б, AcOH, 308 К, $C_{\text{CuCl}_2} \cdot 10^4$, моль/л,	
$C_{\text{CuCl}_2} \cdot 10^5$, моль/л	$k_{\text{эф}} \cdot 10^5$, с ⁻¹	k , л/(моль·с)	$C_{\text{LiCl}} \cdot 10^3$, моль/л	$k_{\text{эф}} \cdot 10^5$, с ⁻¹
0,97	$1,10 \pm 0,07$	$1,13 \pm 0,07$	0	167 ± 4
1,96	$2,45 \pm 0,12$	$1,26 \pm 0,06$	1,57	$22 \pm 0,4$
2,92	$3,81 \pm 0,16$	$1,30 \pm 0,05$	3,15	$6,9 \pm 0,5$
4,87	$5,48 \pm 0,14$	$1,12 \pm 0,02$	4,72	$6,4 \pm 0,4$
48,7	$54,7 \pm 1,1$	$1,12 \pm 0,02$	7,87	$3,4 \pm 0,1$

ца 2). Можно было ожидать, что их реакционная способность при координации порфиринов будет снижаться. Действительно в случае ацетата цинка при введении координирующих растворителей в уксусную кислоту константы скорости координации тетрафенилпорфирина (Таблица 6) и его производных уменьшаются.

В отличие от катиона цинка, имеющего закрытую d^{10} -электронную оболочку, катион кобальта(II) имеет лишь частично заполненный $3d^7$ -уровень и, следовательно, наряду с σ -взаимодействием способен образовывать дативные и обратные дативные π -связи со своим лигандным окружением. Результатом таких взаимодействий является не уменьшение, а увеличение скорости реакции координации порфиринов малыми добавками пиридина, ДМФА, ДМСО, моноэтаноламина к уксусной кислоте (Таблица 5). Добавки к уксусной кислоте ацетонитрила и этилацетата несколько ускоряют, а спиртов снижают реакционную способность ацетата кобальта при координации тетрафенил-

Таблица 5. Зависимость констант скорости (k , л/(моль·с)) координации тетрафенилпорфирина ацетатом кобальта(II) от содержания Solv в бинарных растворителях AcOH-Solv при 298,15 К (1 – бензол, 2 – циклогексан, 3 – метанол, 4 – этанол, 5 – бутанол, 6 – ДМФА, 7 – Py, 8 – ДМСО, 9 – ацетонитрил, 10 – этилацетат, 11 – этиленгликоль, 12 – моноэтаноламин).

C_{Solv} моль/л	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	10,2	10,2	10,0	10,0	10,0	10	10	10	10	–	–	–
0,05	9,7	13,3	11,5	12,7	12,0	12,5	24	12,0	11,7	11,9	8,1	21
0,10	11,3	13,9	–	9,5	–	–	–	–	–	12,4	7,4	26
0,15	13,1	12,8	11,3	–	11,3	–	–	14,2	11,3	–	7,8	40
0,20	13,2	13,3	–	–	–	13,6	39	–	–	14,5	7,2	49
0,30	–	11,1	8,6	10,9	13,8	–	44	–	–	13,2	6,9	61
0,40	–	–	–	–	–	–	–	–	–	15,0	6,3	59
0,50	11,2	13,5	10,3	–	–	–	53	24	13,8	15,0	6,3	58
0,60	–	–	–	–	–	–	–	–	–	16,0	6,6	64
0,75	–	–	–	–	–	35,5	56	–	–	15,9	5,0	66
1,00	–	–	–	–	–	–	–	–	–	15,9	4,4	60
1,20	9,5	12,5	9,6	11,0	11,1	47,2	54	42	17,1	–	–	–
1,35	–	–	–	–	–	–	43	64	–	–	–	–
1,50	–	–	–	–	–	–	–	61	–	–	4,5	–
1,75	–	–	–	–	–	–	–	59	–	–	–	–
2,00	–	–	–	–	–	144	27	57	–	–	3,5	–

Таблица 6. Зависимость констант скорости (k , л/(моль·с)) координации тетрафенилпорфирина ацетатом цинка(II) от содержания Solv в бинарных растворителях AcOH–Solv при 298,15 К.

C_{H_2O}	k	C_{Py}	k	C_{DMFA}	k	C_{DMCO}	k	C_{BuOH}	k
0	38,7	0	35,8	0	39,5	0	37,8	0	39,0
0,013	18,9	0,01	27	0,0463	30,8	0,026	33,6	0,07	32,8
0,014	18,0	0,01	27	0,0464	29,7	0,026	33,4	0,092	32,2
0,025	18,4	0,015	24,2	0,0694	27,4	0,026	33,5	0,092	31,7
0,056	16,9	0,016	22,3	0,0727	27,7	0,026	30,8	0,196	29,9
0,059	16,9	0,022	20,4	0,13	25,7	0,04	32,9	0,196	28,2
0,076	18,3	0,03	17,2	0,13	26,5	0,04	32,6	0,405	25,4
0,116	14,9	0,03	16,9	0,2	22,2	0,077	26	0,405	24,4
0,117	15,2	0,05	14,6	0,2	22,9	0,077	25,6	0,809	23
0,270	13,6	0,05	14,6	0,433	19,2	0,111	27,5	0,809	21,8
0,28	13,0	0,1	11,9	0,433	18,8	0,111	25,3	1,19	19,5
0,28	13,3	0,1	11,4	0,818	15,3	0,228	23,5	1,19	18,5
0,29	12,5	0,2	10,6	0,818	15,2	0,228	22,3	1,6	18,8
0,31	12,5	0,2	10,5	1,2	13,9	0,663	20,1	1,6	18,5
0,34	12,8	0,805	4,76	1,2	12,4	0,663	19,3	2	16,4
0,65	10,0	0,805	4,61	1,61	11	1	17	2	15,6
0,67	9,1	1,2	2,92	1,61	10,9	1	15		
0,68	8,8	1,61	1,88	2	9,4	1,69	10		
		1,61	1,6	2	9,3	1,69	9,2		
		2	1,38			2	7,4		
		2	1,36			2	7,2		

порфирина, но по сравнению с ацетатом цинка эти изменения незначительны.

Различия в отклике реакционной способности ацетатов цинка и кобальта при координации тетрафенилпорфирина на изменение состава смешанных растворителей AcOH–Solv наглядно демонстрируют Рисунки 7 и 8.

Измерив кинетику взаимодействия ряда солей d -металлов с порфиринами и располагая величинами

констант равновесия образования смешанных сольваток комплексов (Таблица 2), нам впервые удалось определить реакционную способность индивидуальных форм солей в растворах.^[21–26] Константы скорости реакции координации тетрафенилпорфирина сольваток комплексами цинка(II) и кобальта(II) состава $[M(AcO)_2(AcOH)_4]$, $[M(AcO)_2(AcOH)_3Solv]$ и $[M(AcO)_2(AcOH)_2(Solv)_2]$ в бинарных растворителях уксусная кислота–Solv представлены в Таблице 7.

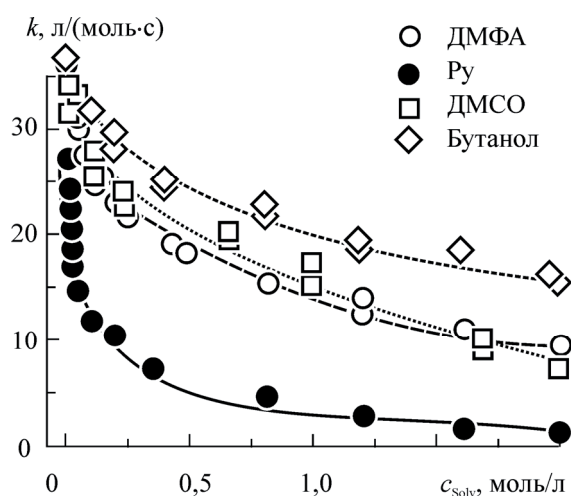
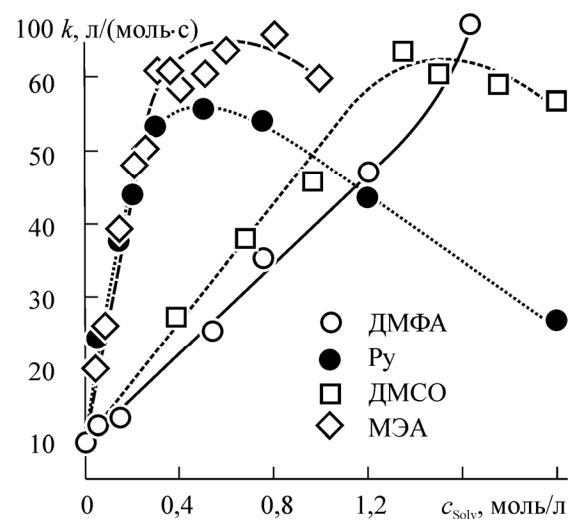
**Рисунок 7.** Зависимость констант скорости координации тетрафенилпорфирина ацетатом цинка(II) от содержания растворителей Solv в бинарных смесях AcOH – Solv при 298,15 К.**Рисунок 8.** Зависимость констант скорости координации тетрафенилпорфирина ацетатом кобальта(II) от содержания растворителей Solv в бинарных смесях AcOH – Solv при 298,15 К.

Таблица 7. Константы скорости (k , л/(моль·с)) реакции координации тетрафенилпорфирина сольватоккомплексами $[M(\text{AcO})_2(\text{AcOH})_4]$, $[M(\text{AcO})_2(\text{AcOH})_3\text{Solv}]$, $[M(\text{AcO})_2(\text{AcOH})_2(\text{Solv})_2]$ (k_1, k_2, k_3 , соответственно) в бинарных растворителях уксусная кислота-Solv при 298,15 К.

Solv	M = Zn			M = Co		
	k_1	k_2	k_3	k_1	k_2	k_3
Уксусная кислота	38,5	—	—	0,100	—	—
Вода	38,7	10,9	5,0	0,083	0,064	0,043
Метанол	—	—	—	0,096	0,096	0,096
Этанол	—	—	—	0,106	0,110	—
Бутанол-1	39,0	19,1	8,2	0,105	0,111	—
Пиридин	39,0	26,8	6,4	0,095	0,48	0,067
ДМСО	37,8	18,8	2,3	0,109	0,199	1,21
ДМФА	39,5	14,1	—	0,079	0,71	—
Этиленгликоль	—	—	—	0,105	0,90	0,037
Моноэтаноламин	—	—	—	0,100	0,97	—

Из данных этой таблицы следует, что последовательное замещение в координационной сфере катиона цинка(II) молекул уксусной кислоты молекулами электронодонорных растворителей Solv закономерно снижает реакционную способность сольватированной соли при координации тетрафенилпорфирина. По сравнению с исходным $[\text{Zn}(\text{AcO})_2(\text{AcOH})_4]$, однозамещенные сольватоккомплексы состава $[\text{Zn}(\text{AcO})_2(\text{AcOH})_3\text{Solv}]$ реагируют в 1,5 – 4 раза медленнее, а дизамещенные $[\text{Zn}(\text{AcO})_2(\text{AcOH})_2(\text{Solv})_2]$ – в 5 – 15 раз.

Реакционная способность гетеросольватных комплексов $[\text{Co}(\text{AcO})_2(\text{AcOH})_3\text{Solv}]$ и $[\text{Co}(\text{AcO})_2(\text{AcOH})_2(\text{Solv})_2]$ (Solv = Py, ДМФА, ДМСО, моноэтаноламин) существенно повышена по сравнению с уксуснокислым $[\text{Co}(\text{AcO})_2(\text{AcOH})_4]$ (Таблица 7). Это позволяет говорить о проявлении кинетического *транс*-эффекта Solv в составе сольватных комплексов кобальта(II), характерного для типичных координационных соединений.

Было интересно проследить, насколько общим является катализирующий эффект ДМФА на примере других солей 3d-ряда. Соответствующие данные представлены на Рисунке 9. В связи с тем, что константы скорости координации разных солей существенно различаются, на этом рисунке представлены относительные величины: константы скорости в смешанных растворителях, отнесенные к константе скорости реакции в индивидуальной уксусной кислоте. Это позволяет сопоставить в одном масштабе результаты кинетических измерений для разных солей, разных порфиринов и при не слишком сильно различающихся температурах.

С практической точки зрения особый интерес представляют бинарные смеси уксусной кислоты с ДМФА, ДМСО, Py и моноэтаноламином, поскольку введение небольших количеств второго компонента ускоряет образование порфириновых комплексов Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} . В наибольшей степени этот эффект проявляется при координации порфиринов солями кобальта. Так, добавка 2 моль/л ДМФА к уксусной кислоте увеличивает скорость образования Co тетрафенилпорфирина в 15 раз (Таблица 5).

Неожиданные результаты были получены при исследовании взаимодействия некоторых солей с порфиринами в ацетонитрильных растворах.

Ацетат меди(II) с порфиринами образует обычные комплексы, практически, мгновенно, за время сливания растворов. Хлорид даже при длительном нагревании растворов металлопорфирина не образует. Это указывает на качественное изменение природы образующихся сольватоккомплексов.

ЭСП продуктов взаимодействия CuCl_2 с порфиринами в ацетонитриле принципиально отличаются и от спектра исходного порфирина, и от спектра медного комплекса (Рисунок 10). Интенсивная красная люминесценция порфиринов при введении в ацетонитрильный раствор эквимольных по отношению к ним количеств CuCl_2 ($\sim 10^{-5}$ моль/л) пропадает, т.е. комплексообразование все-таки идет. Аналогичным образом реакция идет также при использовании в качестве растворителя бензонитрила и нитробензола.

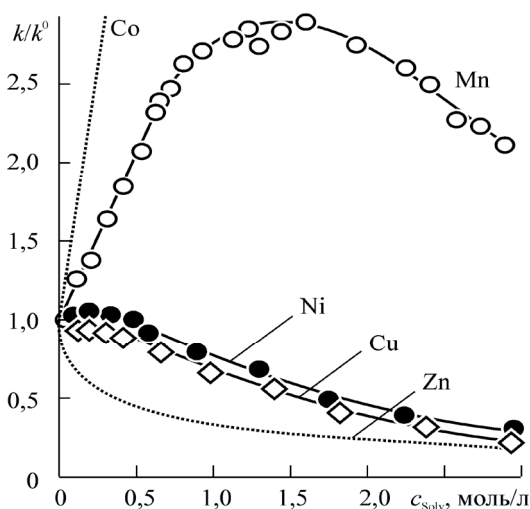


Рисунок 9. Влияние добавок ДМФА к уксусной кислоте на скорость координации тетрафенилпорфирина ацетатами Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} и Zn^{II} .

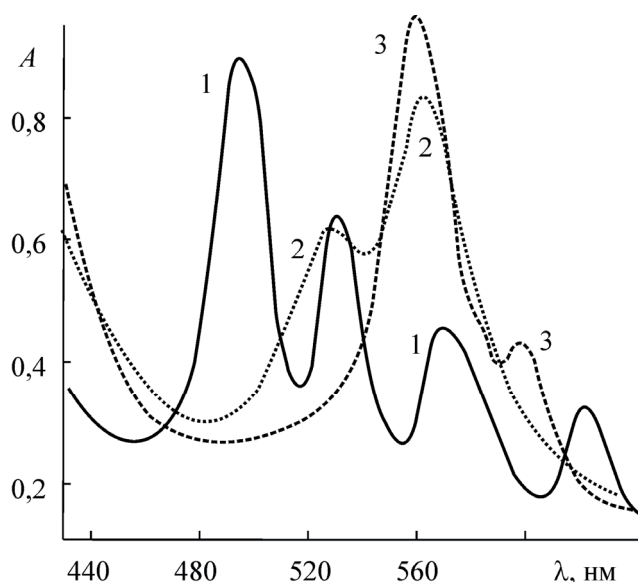
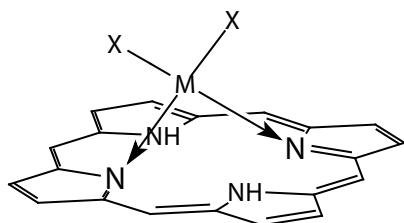


Рисунок 10. ЭСП: 1 – мезопорфирина д. м. э., 2 – его Cu^{II} комплекса и 3 – продукта взаимодействия мезопорфирина д. м. э. с избытком CuCl_2 в ацетонитриле.

В литературе^[27] можно найти предположение, что взаимодействие солей переходных металлов с порфиринами идет через образования интермедиатов, в составе которых катион металла образует две донорно-акцепторные связи с третичными атомами азота типа:



Для проверки такого предположения в ацетонитрильных растворах исследовано взаимодействие диметилового эфира мезопорфирина с шестиводным хлоридом хрома(III). Реакции внутрисферного замещения хрома(III) даже с простыми лигандами идут крайне медленно.^[28] Тем не менее, оказалось, что кинетически инертные комплексы $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ и $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+\text{Cl}^-$ при взаимодействии с порфиринами реагируют с порфиринами так же, как лабильные сольватоккомплексы меди(II). Типичный пример показан на Рисунке 11. Следовательно, CuCl_2 и CrCl_3 в ацетонитриле при взаимодействии с порфиринами образуют внешнесферные комплексы.

Внешнесферное комплексообразование водорастворимых порфиринов с гидратированными катионами металлов достаточно типичное явление.^[29] Однако спектры поглощения порфиринов при таких взаимодействиях качественных изменений не претерпевают, происходит лишь некоторый сдвиг полос поглощения. Воздействие CuCl_2 и CrCl_3 на порфирины качественно изменяет спектры (Рисунки 10, 11). Подобные спектральные изменения имеют место при протонировании порфиринов. В связи с этим исследован характер изменения кислотности ацетонитрила под воздействием рас-

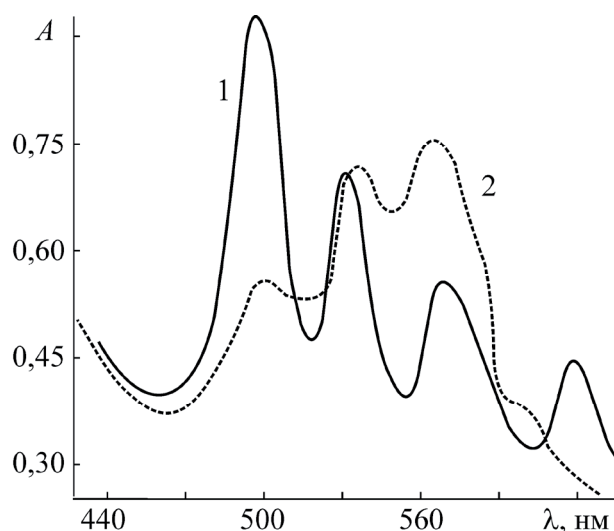


Рисунок 11. Изменение ЭСП при взаимодействии CrCl_3 ($C = 4,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л) с мезопорфирином д. м. э. ($C = 8,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в ацетонитриле: 1 – в начальный момент, 2 – через 40 мин после начала реакции.

творенного CuCl_2 . Оказалось, что кислотность ацетонитрила в процессе гидролиза CuCl_2 за счет следов воды в растворителе постепенно возрастает, в зависимости от концентрации соли ($10^{-5} - 10^{-4}$ моль/л) на 5 и даже 10 единиц pH. Синхронно изменяются ЭСП порфиринов. Таким образом, продуктами взаимодействия CuCl_2 и CrCl_3 с порфиринами являются ионные ассоциаты, образованные протонированными формами порфиринов с анионными гидроксокомплексами солей.

Самое интересное здесь состоит в том, что при концентрациях реагентов порядка 10^{-5} моль/л и различных их соотношениях получаются разные продукты реакции. При избытке соли по отношению к порфируну более чем 2:1 ЭСП раствора соответствует двукратно протонированному порфируну, при соотношении 1:2 наблюдается спектр однократно протонированной формы. Если на моль соли приходится более 2 моль порфирина, спектр конечной системы представляет собой суперпозицию спектров исходного и однократно протонированного порфирина. В интервале соотношений от 1:1 до 2:1 наблюдается суперпозиция спектров моно- и двукратно протонированного порфирина. Т.е. в апротонных растворителях, содержащих следовые количества воды (0,05 – 0,1%) в зависимости от соотношения соль – порфирин образуются соединения, состава 1:2, 1:1 и 2:1, очевидно, образованные гидроксокомплексами меди и моно- и двукратно протонированными формами порфиринов.

Вообще говоря, этот вопрос требует более детальных исследований.

Список литературы

References

1. Berezin B.D., Koifman O.I., Golubchikov O.A., Andrianov V.G. *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **1970**, 13, 517 – 520 (in Russ).

2. Koifman O.I., Golubchikov O.A., Andrianov V.G., Berezin B.D. *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **1971**, 14, 519 – 522 (in Russ).
3. Golubchikov O.A. *Kineticheskie Zakonomernosti Obrazovaniya Metalloporfirinov v Individual'nykh i Smeshannykh Rastvoritelyakh* [Kinetic Regularities of Metalloporphyrin Formation in Pure and Mixed Solvents] Diss. kand. khim. nauk. Avtoreferat. **1974**, 32 p. (in Russ).
4. Golubchikov O.A. *Stroenie i Reaktsionnaya Sposobnost' Solvatokompleksov Perekhodnykh Metallov pri Koordinatsii s Porfirinami v Nevodnykh Rastvorakh* [Structure and Reactivity of Transition Metal Solvatocomplexes in Coordination with Porphyrins in Non-aqueous Solutions] Diss. dokt. khim. nauk. Avtoreferat. Ivanovo, **1985**, 48 p. (in Russ.).
5. Berezin B.D., Golubchikov O.A., Shormanova L.P., Kuvshinova E.M. *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **1978**, 21, 208 – 212 (in Russ).
6. Golubchikov O.A., Kuvshinova E.M., Berezin B.D. *Kinetika i Kataliz* **1980**, 21, 1122 – 1129 (in Russ).
7. Berezin B.D., Golubchikov O.A. *Koordinatsionnaya Khimiya Solvatokompleksov Soley Perekhodnykh Metallov* [Coordination Chemistry of Solvatocomplexes of Transition Metal Salts] Moskva: Nauka, **1992**, 234 p. (in Russ).
8. Berezin B.D. *Koordinatsionnye Soedineniya Porfirinov i Ftalotsianina* [Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanine] Moskva: Nauka, **1979**, 280 p. (in Russ).
9. Berezin B.D., Enikolopyan N.S. *Metalloporfiriny* [Metalloporphyrins] Moskva: Nauka, **1988**, 160 p. (in Russ).
10. Golubchikov O.A. *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **2004**, 47(5), 10 – 26 (in Russ.).
11. Golubchikov O.A., Koifman O.I., Berezin B.D. *Zh. Fiz. Khim.* **1976**, 50, 1469 – 1473 (in Russ).
12. Golubchikov O.A., Ageeva T.A., Ponomareva E.L., Berezin B.D. *Koord. Khim.* **1987**, 13, 37 – 42 (in Russ).
13. Golubchikov O.A., Ageeva T.A., Ponomareva E.L., Berezin B.D. *Koord. Khim.* **1987**, 13, 886 – 891 (in Russ).
14. Golubchikov O.A., Berezin B.D., Ageeva T.A. *Koord. Khim.* **1989**, 15, 26 – 31 (in Russ).
15. Sergeeva V.F., Plyusheva S.V. *Zh. Neorg. Khim.* **1962**, 7, 2357 – 2360 (in Russ).
16. Kuvshinova E.M. *Vliyanie Prirody Individual'nykh i Smeshannykh Rastvoriteley na Kinetiku Reaktsii Solvatokompleksov Cd i Cu s Tetrafenilporfirinami* [Influence of the Nature of Pure and Mixed Solvents on the Reaction Kinetics of Cd and Cu Solvatocomplexes with Tetraphenylporphyrins] Diss. kand. khim. nauk. Avtoreferat. Ivanovo, **1983**, 24 p. (in Russ).
17. Kadykova E.L. *Koordiniruyushchaya Sposobnost' Bi- i Poliyadernnykh Solvatokompleksov Cu(II) i Ni(II) v Reaktsiyakh Obrazovaniya Metalloporfirinov* [Coordination Ability of Bi- and Polynuclear Cu(II) and Cd(II) Solvatocomplexes in the Reactions of Porphyrin Formation] Diss. kand. khim. nauk. Avtoreferat. **1988**, 24 p. (in Russ).
18. Lifschitz J., Rosenbohm E. *Z. Electrochemie.* **1915**, 22, 499 – 501 (in Germ).
19. Sawada K., Chitachy H., Tanaka M. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, 34, 3455 – 3466.
20. Gutman V. *Khimiya Koordinatsionnykh Soedinenii v Nevodnykh Rastvorakh* [Chemistry of Coordination Compounds in Non-aqueous Solutions] (Yatsimirskiy K.B., eng. transl. Ed.) Moskva: Mir, **1971**, 220 p. (in Russ).
21. Golubchikov O.A., Mamardashvili N.Zh., Klopova L.V. *Koord. Khim.* **1992**, 18, 70 – 74 (in Russ).
22. Golubchikov O.A., Berezin B.D., Shormanova L.P., Gridina N.N. *Zh. Neorg. Khim.* **1978**, 23, 102 – 107 (in Russ).
23. Berezin B.D., Golubchikov O.A., Krestov G.A. *Zh. Neorg. Khim.* **1982**, 27, 2017 – 2021 (in Russ).
24. Berezin B.D., Golubchikov O.A., Klopova L.V., Sviridov A.V. *Zh. Fiz. Khim.* **1982**, 56, 1639 – 1643 (in Russ).
25. Golubchikov O.A., Klopova L.V., Sviridov A.V., Berezin B.D. *Zh. Fiz. Khim.* **1983**, 57, 603 – 609 (in Russ).
26. Klopova L.V., Golubchikov O.A., Kazakova I.M., Berezin B.D. *Zh. Fiz. Khim.* **1984**, 58, 2489 – 2493 (in Russ).
27. Hembright R. *Uspekhi Khim.* **1977**, 46, 1207 – 1232.
28. Grinberg A.A. *Vvedenie v Khimiyu Kompleksnykh Soedinenii* [Introduction in the Chemistry of Complex Compound] Moskva: Khimiya, **1966**, 631 p. (in Russ).
29. Schneider W. *Struct. Bonding* **1975**, 23, 123 – 166.

Received 25.06.2009

Accepted 29.06.2009