

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
Институт химии растворов им. Г. А. Крестова

Т. Н. Ломова

**АКСИАЛЬНО
КООРДИНИРОВАННЫЕ
МЕТАЛЛОПОРФИРИНЫ
В НАУКЕ
И ПРАКТИКЕ**



**URSS
МОСКВА**



*Настоящее издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
(проект № 18-13-00030), не подлежит продаже*

Ломова Татьяна Николаевна

**Аксиально координированные металлопорфирины в науке
и практике. — М.: КРАСАНД, 2018. — 700 с.**

Материал книги лежит в области координационной, физической и прикладной химии тетрапиррольных макрогетероциклических соединений. Представлена новая методология синтеза и модификации смешанных порфиринов-содержащих комплексов. Суть нового подхода состоит в использовании процессов восстановления катиона металла в сфере реакции комплексообразования простейшим из доступных методов — проведения комплексообразования в растворителе или с участием соединения металла с низкими редокс-потенциалами. В книге отражен синтез более ста новых комплексов с различным составом и строением координационных полиэдров, сэндвичевые бис- и трис- порфириновые структуры с большинством комплексообразователей Периодической системы, самым тяжелым из которых является уран. Теория реакционной способности смешанных порфиринов-содержащих комплексов рассмотрена на количественном уровне на примере процессов образования, диссоциации, окисления, супрамолекулярного комплексообразования, гомогенного и гетерогенного катализа, а также функционирования в качестве молекулярных материалов или компонентов гибридных материалов в сенсорике, катализе и преобразовании солнечной энергии.

Издание адресовано исследователям, аспирантам, преподавателям и студентам, работающим и обучающимся в области химии и применения комплексных соединений макрогетероциклических лигандов.

Рецензенты:

д-р хим. наук *М. К. Исляйкин*; д-р хим. наук *М. Б. Березин*

Издательство «КРАСАНД». 117335, Москва, Нахимовский пр-т, 56.

Формат 60×90/16. Тираж 300 экз. Печ. л. 44. Зак. № 133679

Отпечатано в АО «Т 8 Издательские Технологии».

109316, Москва, Волгоградский проспект, д. 42, корп. 5.

ISBN 978-5-396-00876-2

© КРАСАНД, 2018

23617 ID 241370



НАУЧНАЯ И УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА	
 URSS	E-mail: URSS@URSS.ru
	Каталог изданий в Интернете: http://URSS.ru
	Тел./факс (многоканальный): + 7 (499) 724 25 45

Все права защищены. Никакая часть настоящей книги не может быть воспроизведена или передана в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, будь то электронные или механические, включая фотокопирование и запись на магнитный носитель, а также размещение в Интернете, если на то нет письменного разрешения владельца.

Оглавление

Предисловие	9
Введение	14
Часть первая	
Синтез, химическое строение и спектральные свойства аксиально координированных металлопорфиринов	18
Глава I	
Стратегия синтеза и доступность порфириновых комплексов металлов переменной валентности	18
I.1. Сочетание координационных чисел и степеней окисления металлов в комплексных соединениях. Устойчивые формы металлопорфиринов	18
I.2. Реакции образования металлопорфиринов в растворах и расплавах	25
Закономерности реакций комплексообразования	26
Комплексы двухзарядных катионов металлов.....	27
Уравнение скорости реакции координации порфиринов	30
Комплексы высокозарядных катионов	32
I.3. Подходы и методики синтеза смешанных комплексов порфиринов	36
I.4. Идентификация химического строения смешанных комплексов	57

I.5. Синтез комплексов <i>мезо</i> -тетрафенилпорфина с необычным химическим строением	72
Комплексы свинца(II) и свинца(IV).....	74
Комплексы металлов подгруппы алюминия и кремния	79
Комплексы рутения и осмия.....	82
Комплексы рения и иридия	87
Комплексы благородных металлов	104
I.6. Синтез комплексов высокозамещенных порфиринов	109
Комплексы меди и палладия с β -октаалкилпорфиринами и их <i>мезо</i> -фенил-производными	109
SAC комплекс марганца(III).....	116
Комплексы марганца и рения	120

Глава II

Строение и спектры комплексов порфиринов с высокозарядными катионами *p*-, *d*- и *f*-металлов

II.1. Молекулярная структура металлопорфиринов	135
II.2. Проявление комплексообразования в спектрах поглощения	152
II.2.1. Электронные спектры поглощения	153
II.2.2. Инфракрасные спектры	171
II.2.3. Спектры ^1H ЯМР, двумерные гомоядерные спектры: ^1H - ^1H корреляция.....	189

Часть вторая

Химические реакции аксиально координированных металлопорфиринов: теория и применение

Глава III

Реакции с кислотами.....

III.1. Ион-молекулярные взаимодействия металлопорфирин – кислота в растворах	200
--	-----

III.2. Реакции диссоциации координационных центров в аксиально координированных порфириновых комплексах металлов.....	210
Элементы подгруппы алюминия	212
Элементы подгруппы кремния.....	231
3 <i>d</i> -металлы: титан, ванадий	241
Хром, марганец, железо	248
Никель, медь, цинк	266
Скандий, иттрий	283
Цирконий, ниобий	290
Гафний, тантал.....	296
Молибден, вольфрам	302
Рений.....	306
Рутений, осмий	316
Родий, палладий, иридий	317
Платина.....	330
Серебро, золото	338
4 <i>f</i> -металлы	347
Торий, уран.....	371
III.3. Периодичность в изменении кинетических параметров диссоциации металлопорфиринов <i>p</i> -, <i>d</i> - и <i>f</i> -ряда	375
III.4. Применение кинетических уравнений диссоциации и данных по устойчивости комплексов.....	385
III.5. Эффект модификации химического строения металлопорфиринов в закономерностях реакции их диссоциации.....	399
III.5.1. Влияние аксиального лиганда.....	399
III.5.2. Влияние дополнительной аксиальной координации	403
III.5.3. Функциональное замещение в <i>мезо</i> -фенильных группах.....	407
Комплексы индия(III) и оксотитана(II)	407
Комплексы меди(II)	411
Комплексы никеля(II) и палладия(II)	413
Комплексы железа(III)	416

III.5.4. Функциональное замещение в пиррольных кольцах.....	419
Комплексы марганца(III) с лигандами группы протопорфирина	420
Бром-производные марганец(III)порфиринов	426
III.6. Анализ вкладов в кинетическую устойчивость аксиально координированных металлопорфиринов	428
III.6.1. Количественная оценка эффекта макроциклического лиганда	431
III.6.2. Эффект аксиального экранирования координационного центра	439
III.7. Равновесия реакций некоторых металлопорфиринов с протонами.....	445
Глава IV	
Реакции с окислителями	459
IV.1. Одноэлектронное окисление металлопорфиринов в среде азрированных кислот.....	459
Комплексы алюминия(III).....	460
Комплексы марганца(III)	462
Комплексы рутения(IV) и осмия(II)	464
Комплексы родия(III) и иридия(III).....	469
Комплексы рения(III) и рения(V).....	479
Комплексы палладия(II).....	494
IV.2. Окисление металлопорфиринов пероксидом водорода	505
Комплексы меди(II).....	507
Комплексы марганца(III)	508
Комплексы палладия(II).....	523
IV.3. Катион-радикалы металлопорфиринов как интермедиаты каталитических реакций.....	524
Металлопорфириновые модели природных оксидоредуктаз	525
Комплексы меди(II) с мезо-тетрафенил-, β-октаэтилпорфином и аналогами с промежуточным типом замещения.....	525

Комплексы марганца(III) с порфиринами и аксиальными анионами различной природы.....	532
Комплексы палладия(II) с октаэтил-мезо- фенил-замещенными порфинами	548

Глава V

Реакции аксиальной координации молекул органических оснований	558
V.1. Количественные параметры и закономерности реакций аксиальной координации	559
Металлопорфириновые рецепторы гетероциклических компонентов пищевых продуктов, лекарств, VOCs.....	561
V.2. Металлопорфириновые имитаторы природной фотосинтетической антенны	604
V.3. Актуальность смешанных комплексов порфиринов для оптоэлектроники и аналитической химии.....	610

Часть третья

Взаимодействие аксиально координированных металлопорфиринов с магнитным полем.....	624
---	------------

Введение	624
-----------------------	------------

Глава VI

Магнитокалорические свойства высокоспиновых марганец(III)порфиринов	629
Комплексы мезо-тетрафенил- и β-октаэтилпорфиринов.....	631
Марганец(III)порфирины, содержащие 2,6-ди-трет-бутилфенольные группы	636
Замещенные марганец(III)порфиразины.....	638

Глава VII

Парамагнитные комплексы РЗЭ**различающихся структур. Магнитокалорический****эффект и теплоемкость646**

Аксиально координированные
лантанид(III)тетрафенилпорфины647

(Ацетато)(фталоцианинато)лантаниды(III)654

Двухпалубный комплекс гадолиния(III)658

Заключение664**Благодарности667****Список использованной литературы670**