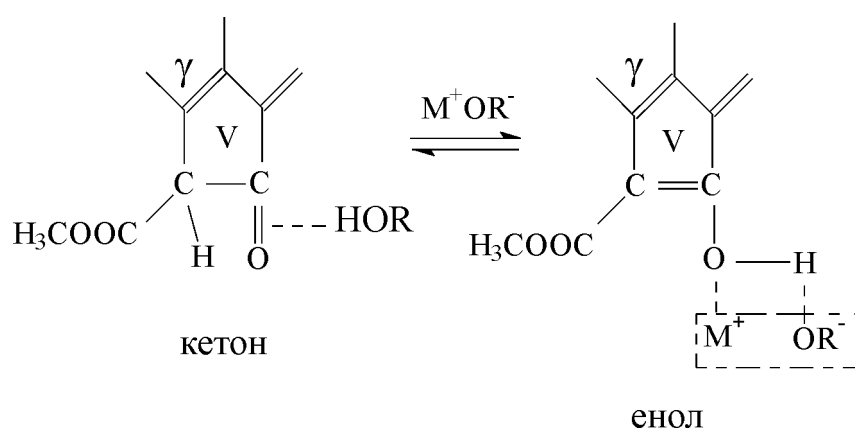


Т. Н. Ломова

**ОСНОВЫ СИНТЕЗА И МЕХАНИЗМЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
ПОРФИРИНОВ И ИХ АНАЛОГОВ**

**Часть 2**

Текст лекций



Иваново

2007

УДК 547.979.733

Т. Н. Ломова. Основы синтеза и механизмы химических превращений порфиринов и их аналогов. Часть 2: Текст лекций / ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т.- Иваново, 2006.- 77 с. ISBN

Текст лекций, в которых представлен материал по механизмам и методам исследования механизмов химических превращений порфиринов и фталоцианинов в растворах. Даны общие положения и понятия, а также в сжатой форме представлен весь объем накопленных в литературе сведений о реакциях образования комплексов с катионами металлов, реакциях диссоциации металлопорфиринов, окислительно-восстановительных процессах, реакциях замещения водорода в макроцикле, реакциях замещения лигандов в первой координационной сфере комплексов порфиринов, реакциях их ассоциации и полимеризации. Предназначено для обучающихся в магистратуре по направлению «Химия».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензент

доктор химических наук, профессор Голубчиков О. А. (Ивановский государственный химико-технологический университет)

ISBN

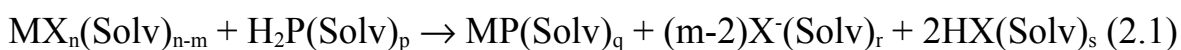
© Ломова Т. Н., 2007  
© Ивановский государственный  
химико-технологический  
университет, 2007

## МЕХАНИЗМЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОРФИРИНОВ И ИХ АНАЛОГОВ

### 2.1. Химические превращения порфиринов и металлопорфиринов в растворах (общие положения)

#### 2.1.1. Реакции образования комплексов с катионами металлов

Кинетика и механизм образования комплексов с металлами изучены на примере реакции порфирина с сольватоккомплексом соли:



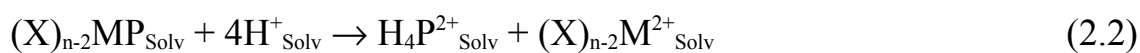
В нашем курсе лекций механизм реакции (2.1) рассматривался в разделе 6.1.1 первой главы. Порфирины резко отличаются по реакционной способности и координационным свойствам от других макроциклических соединений, так как содержат замкнутую систему чередующихся ординарных и двойных связей, отвечающих правилу ароматичности Хюккеля. Различия в свойствах и реакциях образования комплексов с предельными, непредельными и ароматическими макроциклическими соединениями связаны в основном с двумя факторами - плоскостным расположением донорных и других атомов макроцикла и высокой плотностью заряда на связях и его делокализацией в структуре последних. Если не ароматические макроциклические лиганды могут содержать только элементы жесткости в виде двойных или тройных связей или гетероатомов с несколькими неподеленными парами электронов, то в случае ароматических жестким является само макрокольцо. Другими словами жесткость лиганда достигает своего максимума в случае порфиринов и их ароматических аналогов. Катион металла уже "не способен" навязать такому лиганду стехиометрические требования при координации, отвечающие оптимальному полиэдру комплекса. С

другой стороны, ароматические лиганды могут взаимодействовать с катионами с несимметрично заполненными *d*- или *f*-орбиталями по  $\pi$ -типу, образуя дативные  $\pi$ -связи, что приводит к резкому возрастанию прочности координационных сфер. Однако прохождение реакции образования как многоцентрового взаимодействия, как наглядно демонстрирует обоснованный из опытных данных механизм реакций и вид переходного состояния, приводит к большим энергетическим затратам для преодоления потенциального барьера реагентами. Это делает порфирины и другие ароматические лиганды кинетически инертными, вступающими в реакцию комплексообразования лишь благодаря содействию процессов сольватации N-H протонов и наличию в координационной сфере катионов металлов лабильно связанных молекул растворителя. В разделе 6.1.1 в главе 1 последнее рассмотрено на конкретных примерах.

Координационная химия ароматических макроциклических соединений изучена на примере, возможно, неисчислимого класса лигандов -порфиринов, родоначальником которого является порфин ( $H_2P$ ) с ароматическим циклом в основе молекулы. Порфирины образуют с катионами металлов простые и смешанные координационные соединения (металлопорфирины). Простые комплексы могут иметь состав "катион - макроциклический лиганд" 2:1, 1:1, 1:2 и 2:3; смешанные комплексы содержат в координационной сфере дополнительно к порфирину молекулярные, ацидо или хелатообразующие лиганды.

### 2.1.2. Реакции диссоциации металлопорфиринов

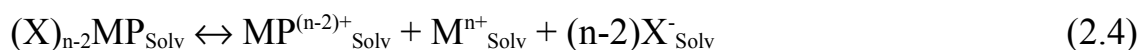
Диссоциация комплексов порфиринов со смешанной координационной сферой может проходить по двум реакциям



Оба типа реакций – образования и диссоциации относятся к реакциям замещения лигандов в первой координационной сфере комплексов: в первом случае - в координационной сфере сольватокompлекса; во втором случае - в координационной сфере металлопорфирина. Так как диссоциации (2.2 и 2.3) подвергается внутрикомплексное соединение, то в акте диссоциации комплекса по связям металл - донорный атом лиганда обязательно участие кислоты. По реакции (2.1) кислота, наоборот, выделяется. Реакции комплексообразования и диссоциации, как правило, необратимы. Комплексы очень устойчивы и не диссоциируют в условиях комплексообразования.

Таким образом, реакции диссоциации металлопорфиринов нельзя отнести к электролитической диссоциации (как в случае простых комплексов) под действием растворителя. Их нельзя отнести и к кислотно-катализируемым процессам, так как кислота в ходе реакций (2.2 и 2.3) расходуется без регенерации.

По уравнению (2.2) диссоциируют металлопорфирины, содержащие ацидолиганды, прочно связанные с металлом за счет  $\sigma$ - и дативных  $\pi$ -связей. Если лиганды X- связаны слабо с катионом металла, то имеют место реакции по уравнению (2.3): сначала ацидопорфириновый комплекс теряет ацидолиганды, затем диссоциирует металлопорфирин. В этом случае равновесие ионизации ацидолиганда (2.4) становится кинетически значимым, а константа равновесия входит в константу скорости всего процесса.



Так как порфирины и металлопорфирины имеют оптические спектры, то реакции комплексообразования и диссоциации хорошо проявляются спектрально и для их исследования наиболее удобен спектрофотометрический метод.

При исследовании скорости реакции измеряют изменение концентрации порфирина или металлопорфирина во времени. Определяют вид уравнения скорости; в простом случае - это:

$$v = -dC_1/d\tau = k \times C_1^n \times C_2^m \quad (2.5),$$

где  $C_1$  - концентрация порфирина,  $C_2$  - концентрация соли металла для реакций комплексообразования или  $C_1$  - концентрация металлопорфирина,  $C_2$  - концентрация  $H^+$  для реакции диссоциации.

Уравнения скорости реакций различных порядков по  $C_1$  в дифференциальной и интегральной форме представлены в таблице.

**Таблица 2.1.** Уравнения скорости реакций различных порядков

Порядок реакции	Дифференциальная форма уравнения скорости	Интегральная форма уравнения скорости
Нулевой	$-dC_1/d\tau = k_0$	$C_1 / C_1^0 = 1 - k_0 \tau / C_1^0$
Половинный (1/2)	$-dC_1/d\tau = k_{1/2} C_1^{1/2}$	$C_1 / C_1^0 = (1 - k_{1/2} \tau / 2(C_1^0)^{1/2})^2$
Первый	$-dC_1/d\tau = k_1 C_1$	$C_1 / C_1^0 = e^{-k_1 \tau}$
Полуторный (3/2)	$-dC_1/d\tau = k_{3/2} C_1^{3/2}$	$C_1 / C_1^0 = (1 + (C_1^0)^{1/2} k_{3/2} \tau / 2)^{-2}$
Второй	$-dC_1/d\tau = k_2 C_1^2$	$C_1 / C_1^0 = 1 / (1 + C_1^0 k_2 \tau)$

В тех случаях, когда реакция комплексообразования - диссоциации обратима, ее характеризуют константой равновесия  $K$ , определяемой отношением констант скорости прямой и обратной реакций  $k_1$  и  $k_{-1}$ . Спектрофотометрический метод изучения кинетики реакции сводится к спектральному определению концентраций реагирующих веществ в зависимости от времени и температуры.

*Условия количественного абсорбционного анализа*

- 1) соблюдение закона Ламберта - Бера
- 2) отсутствие полного перекрывания полос поглощения исходных и конечных окрашенных веществ.

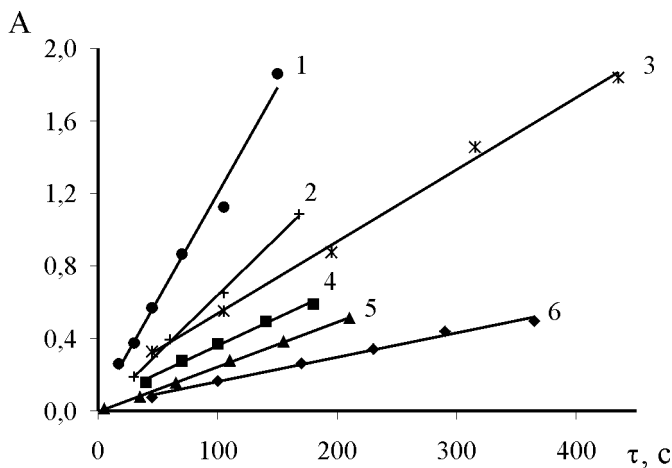
Вместо концентраций используют величину оптической плотности раствора, т. к. оптическая плотность  $A$  в любой момент времени равна:

$$A = (\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2) \times l = [\epsilon_1(C_1^0 - ax) + \epsilon_2 bx] \times l \quad (2.6),$$

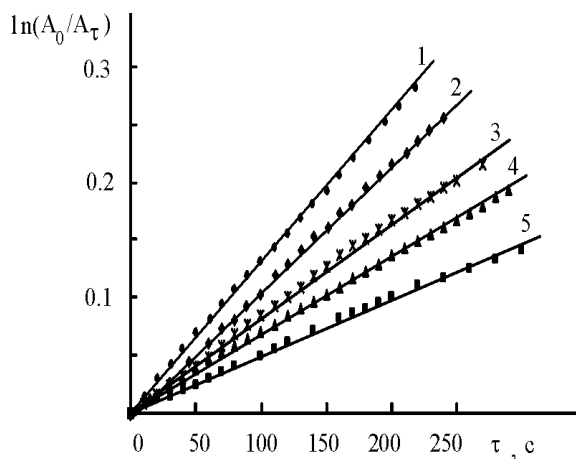
где  $C_1$  и  $C_2$  - концентрации начального и конечного окрашенного продукта,  $ax$  и  $bx$  - изменение концентрации веществ в момент времени  $\tau$ ,  $a$  и  $b$  - порядки по  $C_1$  и  $C_2$ . Из этого уравнения:

$$dA/d\tau = \lambda(dx/d\tau), \lambda - \text{const} \quad (2.7)$$

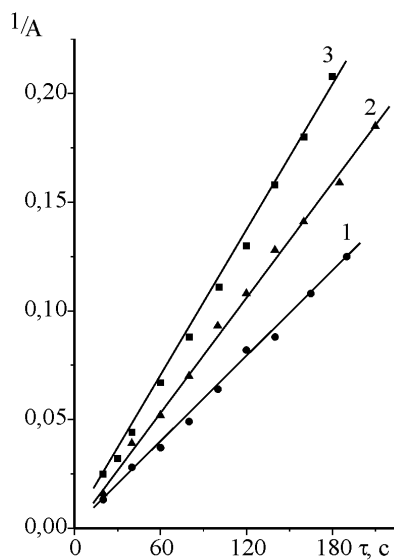
Скорость реакции находят поэтому, строя соответствующие графики зависимости оптической плотности от времени (рис. 2.1).



реакция нулевого порядка



реакция первого порядка



реакция второго порядка

**Рис. 2.1.** Зависимость  $A - f(\tau)$  для реакций различного порядка

### 2.1.3. Окислительно-восстановительные реакции

*Химическое окисление-восстановление* исследовано слабо. *Электрохимические реакции* окисления или восстановления порфиринов и металлопорфиринов можно разделить на 2 группы: 1) электрохимические превращения порфиринов; 2) электрокатализ окислительно-восстановительных реакций порфиринами. Последние могут быть предметом отдельного курса.

Электрохимическое восстановление порфиринов и металлопорфиринов имеет место в апротонных полярных растворителях.

*Электровосстановление порфиринов.* Восстановление представляет собой несколько обратимых одноэлектронных переходов, а общее число электронов при восстановлении достигает пяти ÷ шести (схема 2.1). Анион-радикалы и анионы – основания, которые протонируются в присутствии протонов в растворе.

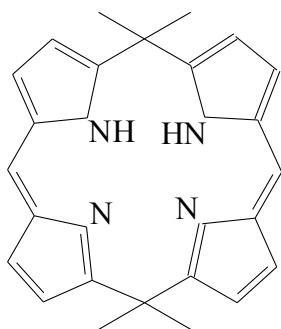


#### Схема 2.1. Схема восстановления порфиринов

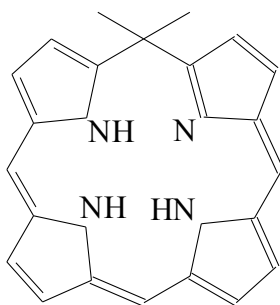
Имеются расчеты методом CNDO распределения отрицательного заряда по атомам макроцикла. В качестве промежуточных продуктов при электровосстановлении порфирина до порфириногена образуются гидропроизводные (порфодиметен **40**, флорин **41**, хлорин **42**,) и тетрагидропроизводные (порфометен **43**, хлорин-флорин **44**, бактериохлорин **45**).

Количественная характеристика потенциалов полуволн  $E_{1/2}$  дана в работе [1].

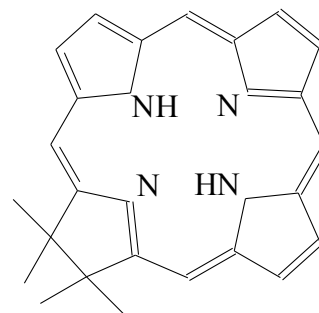
*Электровосстановление металлопорфиринов* включает два типа процессов: 1) процесс с заселением НВМО, в качестве которой выступает орбиталь



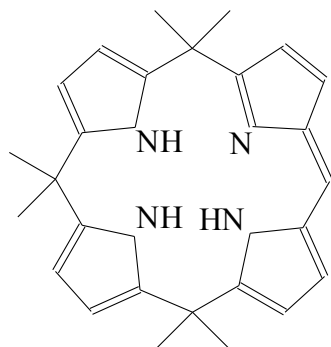
40



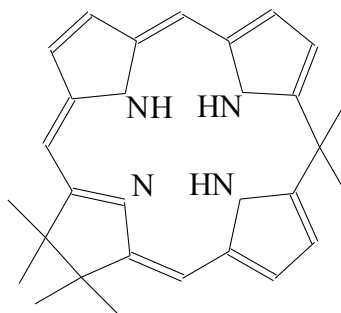
41



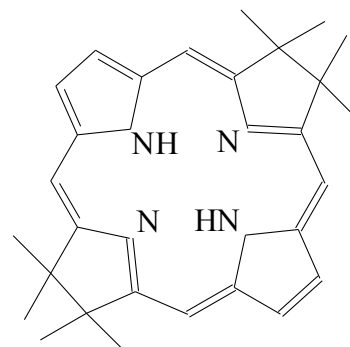
42



43



44



45

макроцикла; 2) процесс с заселением НВМО, в качестве которой выступает орбиталь металла.

Поведение металлопорфиринов 1-ой группы не отличается принципиально от поведения порфиринов: одноэлектронное восстановление дает  $\pi$ -анион-радикал  $MP^{\bullet-}$  (уравнение 2.9).



Для второй группы металлопорфиринов восстановление приводит к изменению степени окисления металла:



К 1-ой группе относятся комплексы Cu и Zn с H<sub>2</sub>OEP, H<sub>2</sub>TPP. Для них 2 первые стадии переноса  $\bar{e}$  обратимы (уравнение 2.9), анионы подвергаются протонированию слабыми донорами H<sup>+</sup> с протонированием *мезо*-положений (комплекс флорина **41**).

Сведения о металлопорфиринах, восстанавливаемых по атому металла можно найти в работе [1], стр. 146. Это - комплексы Cr, Mn, Ni, Fe, Co, Ru, Os, Mo, W.

Локализация заряда при восстановлении МР не дает представления о механизме переноса  $\bar{e}$ , так как конечный продукт может возникать из промежуточных, с другим типом локализации.

*Электроокисление порфиринов и металлопорфиринов.* Одно- и двух-электронные процессы дают соответственно катион-радикал и дикатион в обратимых процессах (уравнение 2.11). Глубокое окисление металлопорфиринов во многих случаях сопровождается диссоциацией по связям М-N.



Потенциалы полуволн окисления порфиринов определены в работе [1], стр. 154.

*Методы исследования электровосстановления и электроокисления порфиринов.* Это - вольтамперометрические методы, основанные на анализе зависимостей силы тока, как функции потенциала. В *стационарных методах* измерения проводят с возобновлением концентрационных условий в приэлектродном пространстве. Вторая группа методов - *нестационарные*.

Стационарные методы: 1) вольтамперометрия на вращающихся или вибрирующих твердых электродах; 2) полярография, в которой каждая точка вольтамперограммы получается на новом электроде - новой металлической капле (ртутный капающий электрод).