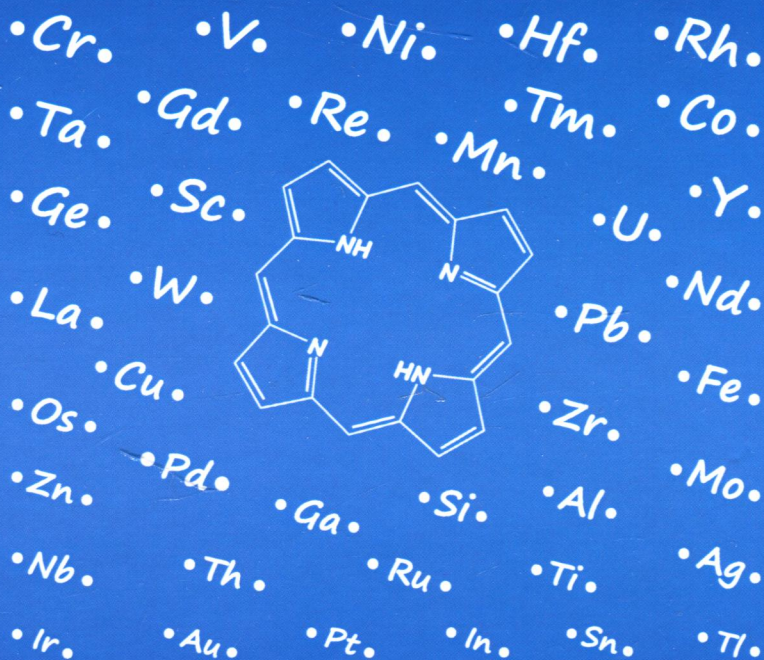


Т. Н. Ломова

# АКСИАЛЬНО КООРДИНИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛОПОРФИРИНЫ В НАУКЕ И ПРАКТИКЕ



URSS

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 порфирин-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 порфирин-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



9 785396 008762

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

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

<b>Предисловие</b> .....	<b>9</b>
<b>Введение</b> .....	<b>14</b>
Часть первая	
<b>Синтез, химическое строение и спектральные свойства аксиально координированных металлопорфиринов</b> .....	<b>18</b>
Глава I	
<b>Стратегия синтеза и доступность порфириновых комплексов металлов переменной валентности</b> .....	<b>18</b>
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 подгрупп 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 $\beta$ -октаалкилпорфинами 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

<b>с высокочарядными катионами <i>p</i>-, <i>d</i>- и <i>f</i>-металлов .....</b>	<b>134</b>
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 $^1\text{H}$ ЯМР, двумерные гомоядерные спектры: $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ корреляция .....	189

## Часть вторая

### Химические реакции аксиально координированных

<b>металлопорфиринов: теория и применение .....</b>	<b>197</b>
---	------------

## Глава III

<b>Реакции с кислотами.....</b>	<b>197</b>
---------------------------------	------------

### 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
<b>Глава IV</b>	
<b>Реакции с окислителями .....</b>	<b>459</b>
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 <i>мезо</i> -тетрафенил-, $\beta$ -октаэтилпорфином и аналогами с промежуточным типом замещения .....	525

Комплексы марганца(III) с порфиринами и аксиальными анионами различной природы.....	532
Комплексы палладия(II) с октаэтил- <i>мезо</i> - 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 <i>мезо</i> -тетрафенил- и $\beta$ -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 теплоемкость .....646**

Аксиально координированные

лантанид(III)тетрафенилпорфины .....647

(Ацетато)(фталоцианинато)лантаниды(III) .....654

Двухпалубный комплекс гадолия(III) .....658

**Заключение .....664****Благодарности .....667****Список использованной литературы .....670**