

Влияние деформации Zn-порфиринового макроцикла на его комплексообразующую способность с малыми органическими молекулами различной природы

© Куликова Ольга Михайловна, Абросимова Ольга Сергеевна
и Мамардашвили Галина Михайловна*[†]

Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова. Ул. Академическая, 1. г. Иваново, 153045.
Россия. Тел.: (4932) 33-69-90. E-mail: gmm@isc-ras.ru

*Ведущий направление; [†]Поддерживающий переписку

Ключевые слова: порфиринат цинка, аксиальные лиганды, спектрофотометрическое титрование.

Аннотация

Методом спектрофотометрического титрования изучены процессы аксиальной координации малых органических молекул порфиринатами Zn(II) с различным числом алкильных и арильных заместителей на периферии макроцикла в толуоле. Исследованы процессы комплексообразования Zn-5,15-дифенилпорфирина, Zn-5,10,15-трифенилпорфирина, Zn-5,10,15,20-тетрафенил-порфирина, Zn-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина, Zn-5-фенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина и Zn-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина с имидазолом (L1), 1-метил-имидазолом (L2), пропиламином (L3) и триэтилендиамином (L4). Рассчитаны константы устойчивости полученных комплексов и найдено соответствие между рассчитанными значениями энтальпий образования комплексов ZnP-L в газовой фазе и экспериментальными термодинамическими данными. Методами квантово-химических расчётов определены степени искажения порфиринового макроцикла по мере введения в макроцикл восьми алкильных и четырёх арильных функциональных групп. Установлено, что искажение порфиринового макроцикла за счёт одновременного арильного и алкильного замещения по мезо- и β-положениям оказывает очень существенное влияние и на устойчивость аксиальных порфириновых комплексов с монодентатными экстралигандами состава 1:1 (ZnP-L), и на способность Zn-порфиринов с малыми бидентатными лигандами на примере L4 образовывать сэндвичевые комплексы состава 2:1 ZnP-L-ZnP. Обнаружено, что если Zn-порфирины, имеющие плоскостное строение, с бидентатными лигандами образуют два типа комплексов: состава 1:1 и 2:1, то порфиринаты Zn(II) с деформированной структурой комплексов состава ZnP-L-ZnP не образуют. Показано, что искажение плоскости макроцикла в результате введения как одного фенильного кольца, так и четырёх в мезо-положения октаэтилпорфирината Zn(II) приводит, с одной стороны, к понижению избыточного положительного заряда на катионе Zn^{2+} , с другой – к появлению "внутримолекулярной" полости. В результате, связывающая способность таких деформированных порфиринатов по отношению к аксиальным лигандам уменьшается, за счёт более слабого взаимодействия Zn-L, за исключением тех случаев, когда геометрические размеры лиганда и "полости" находятся в хорошем соотношении. В этом случае, образующиеся комплексы ZnP-L являются не сколько аксиальными, сколько супрамолекулярными комплексами "гость-хозяин", образованными по типу "гнездо".