

На правах рукописи

Киселева Екатерина Николаевна



ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МАРГАНЕЦ(III)ПОРФИРИНОВ С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ
ЗАМЕЩЕНИЯ В АРОМАТИЧЕСКОМ МАКРОЦИКЛЕ

02.00.04 — физическая химия

02.00.03 — органическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Иваново - 2005

Работа выполнена в Институте химии растворов РАН.

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор

Ломова Татьяна Николаевна

доктор химических наук, профессор

Клюев Михаил Васильевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Хелевина Ольга Григорьевна

доктор химических наук, старший научный сотрудник

Агафонов Александр Викторович

Ведущая организация:

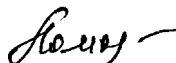
Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН

Защита состоится •«4» июля 2005 г. в 10⁰⁰ ч. на заседании диссертационного совета Д. 002.106.01, Институт химии растворов РАН, адрес: 153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии растворов РАН.

Автореферат разослан «3» июня 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Ломова Т. Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Порфирины в виде комплексов с металлами широко распространены в природе, где им отведены важные биологические функции. Уникальная ароматическая система связей порфиринов делает их очень перспективными для использования в технике, медицине, для получения модельных соединений при изучении таких биологических процессов, как фотосинтез, обратимое связывание кислорода, ферментативный катализ. В связи с тем, что марганец является важнейшим биометаллом, его порфириновые комплексы привлекают особое внимание.

Большой интерес представляет изучение реакционной способности марганецпорфиринов в химических реакциях окисления-восстановления, деструкции, отщепления металла, переноса малых молекул и протонов. Некоторые реакции с участием марганецпорфиринов исследовались на примере наиболее простых и доступных представителей — комплексах с тетрафенилпорфиринами. Однако переход от симметричных замещенных к несимметричным, на наш взгляд, более перспективен в плане обнаружения новых интересных свойств у марганецпорфиринов. Дополнительные возможности возникают при варьировании анионов в составе марганецпорфиринов со степенью окисления марганца больше двух.

Цель работы состоит в получении марганцевых производных замещенных порфиринов, в изучении устойчивости и механизмов распада при действии кислот, а также в количественной характеристике и обосновании механизмов каталитического действия в реакции диспропорционирования пероксида водорода, модельной по отношению к функционированию природных катализаторов.

Научная новизна. Обнаружена необычная реакция твердофазного распада внутрикомплексного соединения марганца(III) с несимметрично замещенным монофенилоктаметилпорфирином, реализация которой лимитируется специфическим набором заместителей в макроцикле. С использованием этой реакции получен комплекс нетрадиционной для порфиринов структуры - с молекулярным порфирином (SAT комплекс).

Определены скорости, параметры активации и обоснованы механизмы диссоциации комплексов марганца(III) с октаэтилпорфином, его моно-, 5,10- и 5,15-ди-, три- и тетра-мезо-фенилпроизводными в серной кислоте и в смесях $\text{HOAc} - \text{H}_2\text{SO}_4$. Впервые обнаружен экстремальный характер зависимости констант скорости диссоциации от концентрации H_2SO_4 при диссоциации марганец(III)октаэтилпорфинов в H_2SO_4 , связанный с изменением равновесного состава последней и близкой реакционной способностью ионов H_3O^+ и молекул H_2SO_4 в отношении органических комплексов.

Получен полный ряд кинетической устойчивости марганец(III)октаэтилпорфиринов при увеличении числа фенильных заместителей в мезо-положениях (от 1 до 4-х). Показано, что относительная кинетическая устойчивость ароматических комплексов марганца(III) определяется вкладом от электронного и стереохимического эффектов мезо-заместителей в органической части молекул, взаимным г/мс-влиянием ацидо- и порфиринового лигандов.

Измерены скорости, определены параметры активации и обоснованы механизмы реакций окисления марганец(III)порфиринов пероксидом водорода в среде ДМФА - H_2O . Показана роль органической части молекул в формировании продуктов двухэлектронного окисления и их частичного восстановления в ходе процесса, обеспечивающая легкость перехода различных форм марганецпорфиринов, их относительную устойчивость и отсутствие деструкции макроцикла при взаимодействии с H_2O_2 . Результат использован при трактовке сложных механизмов катализа марганецпорфиринами реакции разложения пероксида водорода.

Показано, что комплексы замещенных порфиринов с марганцем(III) проявляют значительную каталазную активность в среде ДМФА - H_2O в присутствии щелочи. Получено полное кинетическое описание процессов и обоснованы ион-молекулярные механизмы разложения, включающие в случае всех комплексов стадии координации H_2O_2 (или HO_2^-) марганец(III)порфирином, двухэлектронное окисление-восстановление с выделением окисленного по аромати-

ческому макроциклу и металлу марганецпорфирина и H_2O (или OH^-) и взаимодействие со второй молекулой H_2O_2 (в виде HO_2^\cdot) с выделением O_2 . Различное строение органической части катализатора обуславливает проявление специфических деталей в многостадийном каталитическом процессе путем воздействия на эффективный заряд и координационную ненасыщенность марганца.

Практическая значимость. Полученные данные о реакционной способности и механизмах реакций марганецпорфиринов с кислотами и H_2O_2 являются новым вкладом в химию комплексов с органическими лигандами и необходимы при разработке материалов на основе порфиринов. Обнаруженная каталитическая активность марганец(III)порфиринов и обоснованные механизмы катализа разложения H_2O_2 позволяют рассматривать эти соединения в качестве моделей природных катализаторов, а замещение в органической части комплексов - в качестве способа регулирования указанной активности.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Молодая наука в классическом университете» (Иваново, 2002, 2003 г.г.); V и VI школах — конференциях молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений (Звенигород, 2002; Санкт-Петербург, 2005); XXI Чугаевской конференции по координационной химии (Киев, 2003); IX Международной конференции по химии порфиринов и их аналогов (Суздаль, 2003); XXV и XXVI Российском семинаре по химии порфиринов и их аналогов (Иваново, 2004); IX Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Плёт, 2004); IV Международной конференции по порфиринам и фталоцианинам (New Orleans, USA, 2004).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 работ, в том числе 1 обзор, 2 статьи в рецензируемых журналах, 4 статьи в научных сборниках и трудах конференций, 11 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (две главы), экспериментальной части (1 глава), обсуждения

результатов (5 глав), выводов, списка цитируемой литературы (192 наименования). Материалы работы изложены на 160 страницах машинописного текста и содержит 19 таблиц, 40 рисунков и 6 схем.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

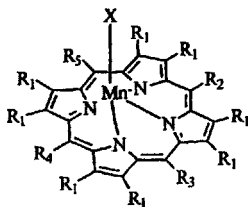
Во введении дано обоснование актуальности работы, сформулирована ее цель, определена научная новизна и практическая ценность, указан личный вклад автора в проведение исследования. Он состоит в получении всех экспериментальных данных, проведении расчетов термодинамических и кинетических параметров, обсуждении совместно с руководителями полученных новых научных результатов и выводов, апробации работы.

Обзор литературы состоит из двух глав.

Глава I. Марганецпорфирины как координационные соединения ароматических макроциклических молекул. Проанализированы литературные данные по электронному и геометрическому строению и спектральным свойствам марганецпорфиринов с центральным атомом в степенях окисления от 2 до 5. Рассмотрены данные по устойчивости марганец(III)порфиринов в протонодонорных средах и показан пробел в изучении данной темы в случае замещенных металлопорфиринов.

Глава II. Марганецпорфирины как катализаторы в окислительно-восстановительных реакциях. Содержит сведения о роли соединений марганца в биологических системах и в модельных каталитических реакциях с участием марганецпорфиринов.

Экспериментальная часть (глава III) содержит описание методик синтеза, выделения и очистки комплексов марганца(III) с тетрафенилпорфином (I, II), октаэтилпорфином (III - V) и его мезо-фенилзамещенными (VI - X), монофенилоктаметилпорфином (XI), а также комплекса SAT структуры с монофенилоктаметилпорфином. Приведены методики получения кинетических и термодинамических констант спектрофотометрическим и волюмометрическим методами и таблицы констант. Рассмотрены методики расчета истинных констант



I	X = Cl, R ₁ = H, R ₂ = R ₃ = R ₄ = R ₅ = C ₆ H ₅	(Cl)MnTPP
II	X = AcO, R ₁ = H, R ₂ = R ₃ = R ₄ = R ₅ = C ₆ H ₅	(AcO)MnTPP
III	X = Cl, R ₁ = C ₂ H ₅ , R ₂ = R ₃ = R ₄ = R ₅ = H	(Cl)MnOEP
IV	X = AcO, R ₁ = C ₂ H ₅ , R ₂ = R ₃ = R ₄ = R ₅ = H	(AcO)MnOEP
V	X = SCN, R ₁ = C ₂ H ₅ , R ₂ = R ₃ = R ₄ = R ₅ = H	(SCN)MnOEP
VI	X = Cl, R ₁ = C ₂ H ₅ , R ₂ = C ₆ H ₅ , R ₃ = R ₄ = R ₅ = H	(Cl)MnMPOEP
VII	X = Cl, R ₁ = C ₂ H ₅ , R ₂ = R ₃ = C ₆ H ₅ , R ₄ = R ₅ = H	(Cl)Mn ^{5,10} DPOEP
VIII	X = Cl, R ₁ = C ₂ H ₅ , R ₂ = R ₄ = C ₆ H ₅ , R ₃ = R ₅ = H	(Cl)Mn ^{5,15} DPOEP
IX	X = Cl, R ₁ = C ₂ H ₅ , R ₂ = R ₃ = R ₄ = C ₆ H ₅ , R ₅ = H	(Cl)MnTriPOEP
X	X = Cl, R ₁ = C ₂ H ₅ , R ₂ = R ₃ = R ₄ = R ₅ = C ₆ H ₅	(Cl)MnTetrPOEP
XI	X = Cl, R ₁ = CH ₃ , R ₂ = C ₆ H ₅ , R ₃ = R ₄ = R ₅ = H	(Cl)MnMPOMP

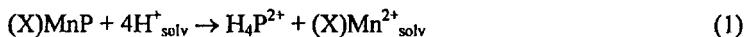
скорости, порядков реакций, числа частиц, участвующих в равновесиях, а также дана оценка погрешностей указанных параметров.

Обсуждение результатов представлено в главах IV - VIII.

Глава IV. Особенности синтеза ароматических макроциклических комплексов марганца. Комплексы I - IV, VI — XI получены по реакции соответствующего порфирина с солями марганца(II) по методу Адлера. Комплекс V получен замещением ацидוליганда в комплексе III. Особенность синтеза марганец(III)порфиринов состоит в том, что при определенном наборе заместителей, имеет место образование стабильного комплекса с молекулярным порфирином. Впервые по реакции твердофазной диссоциации (Cl)MnMPOMP синтезирован SAT комплекс [Mn(Cl)₃H₂MPOMP] (ХП), содержащий нейтральный порфириновый лиганд. Структура синтезированных металлопорфиринов подтверждена методами электронной, ИК и ПМР спектроскопии.

Глава V. Взаимосвязь строения ароматических макроциклических комплексов марганца с устойчивостью в растворах. Исследованы кинетика и механизм реакций диссоциации (I) марганец(III)порфиринов III - XI в серной кислоте и ее смесях с уксусной кислотой. Выявлена роль строения органи-

ческой части молекул, природы X и состава растворителя – реагента. Определена кинетическая устойчивость органических комплексов.



V.1 Кинетика и механизм диссоциации марганец(III)октаэтилпорфиринов в серной кислоте. По данным электронной спектроскопии поглощения продуктом диссоциации комплексов III и IV в концентрированной H_2SO_4 является H_4OEP^{2+} . Определен первый порядок реакции по концентрации металлопорфирина. Впервые получена экстремальная зависимость (рис. 1) констант скорости от начальной концентрации H_2SO_4 ($k_{\text{эф}}^T - C^0_{H_2SO_4}$).

При определении зависимости $k_{\text{эф}}^T$ от равновесных концентраций H_3O^+ и H_2SO_4 в концентрированной H_2SO_4 в различных интервалах $C^0_{H_2SO_4}$, обнаружены линейные зависимости $\lg k_{\text{эф}}^T - \lg[H_3O^+]$ (17.5 ÷ 18.1 М H_2SO_4) (рис. 2) и $\lg k_{\text{эф}}^T - \lg[H_2SO_4]$ (18.1 ÷ 18.6 М H_2SO_4) с тангенсом угла наклона, близким к двум. Соответствующие кинетические уравнения для реакции диссоциации комплексов III и IV в H_2SO_4 имеют вид:

$$-d_{(X)MnOEP} / dt = k \cdot C_{(X)MnOEP} \cdot C^2_{H_3O^+} \quad (2)$$

$$-dC_{(X)MnOEP} / dt = k \cdot C_{(X)MnOEP} \cdot C^2_{H_2SO_4} \quad (3)$$

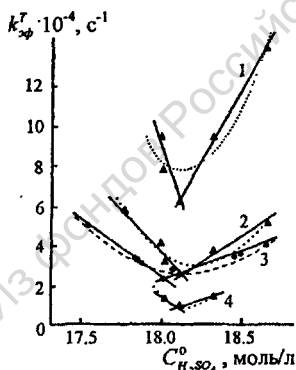


Рис. 1. Зависимость эффективных констант скорости $k_{\text{эф}}^T$ от исходной концентрации H_2SO_4 для $(Cl)MnOEP$ (1, 2, 4) и $(AcO)MnOEP$ (3). Т, К: 308 (1), 298 (2, 3), 288 (4).

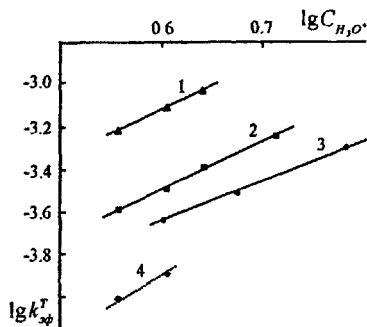


Рис. 2. Зависимость $\lg k_{\text{эф}}^T$ от $\lg C_{H_3O^+}$ в концентрированной H_2SO_4 для $(Cl)MnOEP$ (1, 2, 4) и $(AcO)MnOEP$ (3). Т, К: 308 (1), 298 (2, 3), 288 (4).

Вывод кинетического уравнения с учетом элементарных реакций (4-7), сделанный в диссертации, приводит к уравнению, идентичному экспериментальному уравнению (2) и равенству: $k = k_1 \cdot K_2$, где k - истинная константа скорости диссоциации (табл. 1).

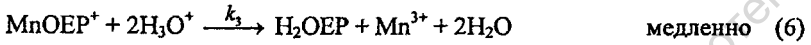
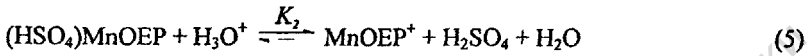


Таблица 1. Истинные кинетические параметры реакции диссоциации (X)MnP в смешанных растворителях $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{HOAc} - \text{H}_2\text{SO}_4$.

Комплекс	$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0$, моль/л	T, K	k , л ² моль ⁻² с ⁻¹	E , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/моль K
$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$					
(Cl)MnOEP	17.78 ÷ 18.12	288 298 308	$(0.77 \pm 0.01) 10^{-5}$ $(2.1 \pm 0.1) 10^{-5}$ $(4.81 \pm 0.08) 10^{-5}$	68 ± 2	-114 ± 6
	18.12 ÷ 18.66	288 298 308	$(0.05 \pm 0.01) 10^{-5}$ $(0.13 \pm 0.06) 10^{-5}$ $(0.35 \pm 0.04) 10^{-5}$	72 ± 3	-123 ± 10
(AcO)MnOEP	17.5 ÷ 18.03	298	$(1.4 \pm 0.1) 10^{-5}$		
	18.03 ÷ 18.66	298	$(0.12 \pm 0.01) 10^{-5}$		
$\text{HOAc} - \text{H}_2\text{SO}_4$					
(Cl)MnOEP	5.16 ÷ 6.44	298	$(1.6 \pm 0.2) 10^{-17}$		
(AcO)MnOEP	5.52 ÷ 6.57	298	$(4.75 \pm 0.5) 10^{-17}$		
(SCN)MnOEP	5.57 ÷ 7.21	298	$(1.3 \pm 0.2) 10^{-17}$		
(Cl)MnMPOEP	4.73 ÷ 6.05	298	$(2.5 \pm 0.6) 10^{-14}$		
(Cl)Mn ^{5,10} DPOEP	2.62 ÷ 4.26	298	$(2.7 \pm 0.5) 10^{-10}$		
(Cl)Mn ^{5,13} DPOEP	0.66 ÷ 1.97	298	$(2.5 \pm 0.3) 10^{-12}$		
(Cl)MnTriPOEP	0.019 ÷ 0.070	288	0.25 ± 0.02	61 ± 3	-53 ± 10
		298	0.55 ± 0.03		
		308	1.3 ± 0.1		
(Cl)MnTetrPOEP	0.0018 ÷ 0.0042	288	36.0 ± 2.3	48 ± 1	-56 ± 3
		298	69.0 ± 0.6		
		308	134 ± 9		

Механизм диссоциации комплексов в H_2SO_4 высоких концентраций отличается участием неионизированных молекул H_2SO_4 вместо H_3O^+ . В диссертации

ции рассматривается соответствие параметров активации предложенному механизму (реакции 4-7).

V.2 Кинетика и механизм диссоциации марганец(III)октаэтилпорфиринов в смешанном растворителе HOAc—H₂SO₄ экспериментально получено, что комплексы III—V диссоциируют с измеримыми скоростями в HOAc—H₂SO₄ при концентрациях последней 5-7 моль/л при температурах 343—363 К в соответствии с кинетическим уравнением третьего порядка (8), включающем вместо концентрации одной протогенной частицы общую кислотность раствора:

$$-dC_{(X)MnP} / dt = k \cdot C_{(X)MnP} \cdot h_0^2 \quad (8)$$

Определены различия в скоростях диссоциации (X)MnOEP (III—V), что указывает на кинетическую значимость равновесия замещения ацидолигандов X.

V.3 Влияние органической части молекулы на кинетику диссоциации марганец(III)порфиринов в смеси серной и уксусной кислот. С использованием спектрофотометрического метода установлено, что комплексы III, VI—X

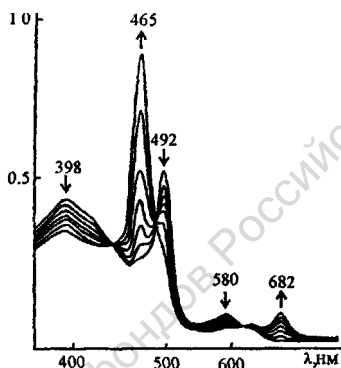


Рис. 3. Изменение ЭСП комплекса (Cl)MnTetrPOEP в процессе диссоциации в смешанном растворителе HOAc—0.002 M H₂SO₄ при 298 K.

в среде HOAc—H₂SO₄ диссоциируют с выделением H₄P²⁺ по реакции формального 1^{го} порядка в соответствии с уравнением (1) (рис. 3). Для каждого из комплексов скорость диссоциации тем больше, чем больше добавка серной кислоты. Для комплексов IX и X, диссоциирующих при C_{H₂SO₄}⁰ = 0.0018—0.07 моль/л, зависимость k_{эф}^r·f(C_{H₂SO₄}⁰) (рис. 4а) хорошо описывается уравнением степенной функции; в логарифмических координатах определен второй порядок реакции (1) для IX и X по C_{H₂SO₄}⁰.

С учетом невысоких концентраций H₂SO₄, при которых диссоциируют комплексы IX и X, кинетическое уравнение для IX и X записано в виде:

$$-dC_{(Cl)MnP} / dt = k \cdot C_{(Cl)MnP} \cdot (C_{[H_2OAc]}^+)^2 \quad (9)$$

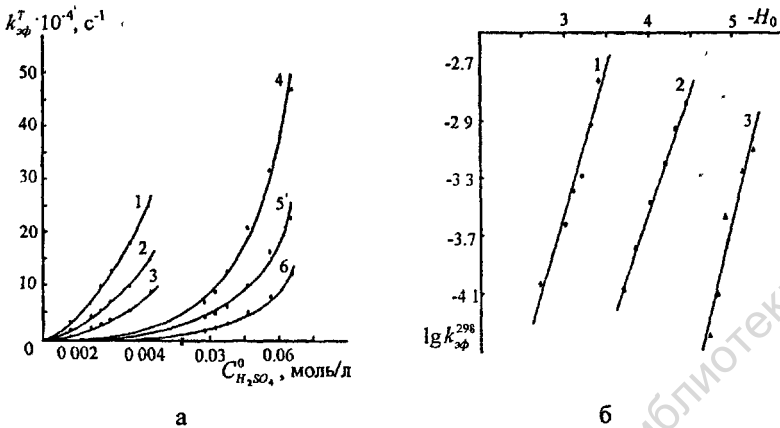


Рис. 4. а) Зависимость $k_{\text{дф}}^T$ скорости диссоциации комплексов (Cl)MnTriPOEP (1,2,3) и (Cl)MnTetrPOEP (4,5,6) от начальной концентрации H_2SO_4 в HOAc при T, K: 288 (3, 6), 298 (2, 5), 308 (1, 4);

б) Зависимость $lg k_{\text{дф}}^{298}$ при 298 K комплексов (Cl)Mn^{5,10}DPOEP (1), (Cl)Mn^{5,15}DPOEP (2), (Cl)MnMPOEP (3) от функции кислотности смешанного растворителя HOAc – H_2SO_4 .

В случае комплексов VI - VIII, реакция диссоциации которых протекает при более высокой концентрации H_2SO_4 (табл. 1), найдена линейная корреляция $lg k_{\text{дф}}^{298}$ с функцией кислотности смешанного растворителя (H_0) с тангенсом угла наклона прямых, близким к двум (рис. 4б). В кинетическое уравнение диссоциации комплексов входит общая кислотность h_0 (при допущении $\prod \gamma_i = \text{const}$) (8). Уравнения (8) и (9) третьего порядка соответствуют известному для других металлопорфиринов механизму замещения лигандов с электрофильно-нуклеофильной активацией $S_{\text{EN}3}$, а варьирование природы макроциклического лиганда и состава смешанного растворителя — реагента приводит к появлению специфических деталей механизма.

Установлен ряд кинетической устойчивости комплексов с исчерпывающим мезо-замещением, противоположный ряду изменения k диссоциации (Cl)MnOEP > (Cl)MnMPOEP > (Cl)Mn^{5,15}DPOEP > (Cl)Mn^{5,10}DPOEP > (Cl)MnTriPOEP > (Cl)MnTetrPOEP. В диссертации показано, что понижение кинетической устойчивости комплексов обусловлено электрооакцепторным действием мезо-фенильных заместителей по отношению к макроциклу. Изме-

нения энергии активации, в целом, согласуются с этим положением. Показана также роль стерического искажения макроцикла при замещении.

Глава VI. Количественная характеристика и механизм реакций окисления марганец(III)порфиринов пероксидом водорода.

VI.1 Реакции ацидотетрафенилпорфиновых комплексов марганца(II) с пероксидом водорода. Спектрофотометрическое исследование реакции (Cl)MnTPP с пероксидом водорода показало наличие трех диапазонов концентраций пероксида $0.017 \div 0.5$, $0.67 \div 1.0$ и $1.26 \div 3.98$ моль/л, где трансформация ЭСП проходит с сохранением изобестических точек (рис. 5). По ЭСП идентифицированы продукты реакции: П-катион-радикал $O=Mn^{III}(TPP^{+\bullet})$ в первом диапазоне $C_{H_2O_2}$ (рис. 4а, кривая 5) и $O=Mn^{IV}TPP$ при более высоких $C_{H_2O_2}$ (рис. 4б, 4в, кривые 5). Установлены первый порядок по $C_{(X)MnTPP}$ и порядок по $C_{H_2O_2}$: $p = 1, 0$ и $-1/2$ в первом, втором и третьем диапазоне $C_{H_2O_2}$; определены истинные кинетические параметры реакции с H_2O_2 (табл. 2) в первом и третьем диапазонах $C_{H_2O_2}$. При промежуточных значениях $C_{H_2O_2}$ в спектре исходного (X)MnTPP присутствует поглощение $O=Mn^{III}(TPP^{+\bullet})$, а прохождение линии через изобестическую точку случайное.

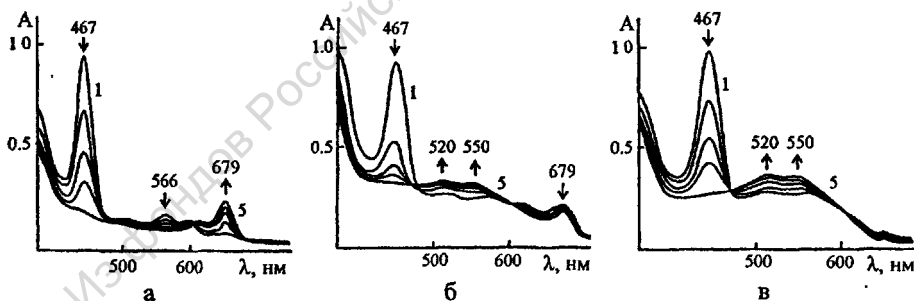


Рис. 5. Электронные спектры поглощения (Cl)MnTPP в ходе реакции с H_2O_2 при 298 К (а) $C_{H_2O_2} = 0.017$ моль/л; (б) $C_{H_2O_2} = 1.0$ моль/л; (в) $C_{H_2O_2} = 2.52$ моль/л. 1 – в начальный момент времени, 5 – по окончании реакции.

Трактовка полученных кинетических уравнений с использованием соответствующих предлагаемых ступенчатых реакций и равновесий и выводом теоре-

тических кинетических уравнений дана в диссертации, а здесь приводится в виде обобщенной схемы 1.

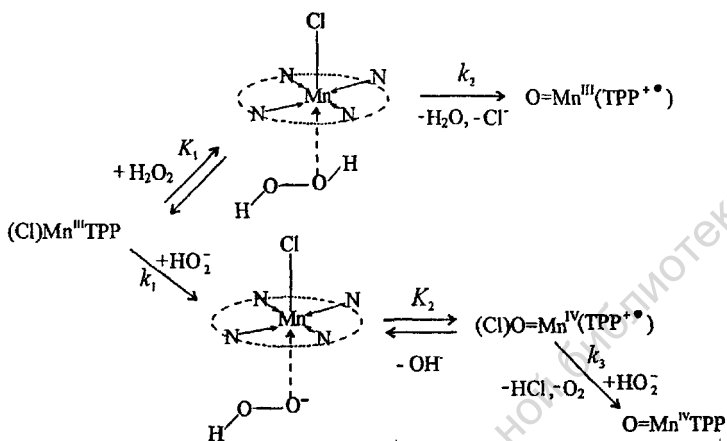


Схема 1. Суммарная схема реакции (Cl)MnTPP с H₂O₂

При низких значениях $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ реакция начинается с координации H₂O₂ и останавливается на стадии 2, при высоких - заканчивается частичным восстановлением двухэлектронно окисленной формы комплекса (Cl)O=Mn^{IV}(TPP^{+•}) второй молекулой H₂O₂ (в виде HO₂⁻).

Реакция окисления (X)Mn^{III}P пероксидом водорода чувствительна к природе ацидолиганда и органической части молекул (табл. 2). Прочное связывание AcO в (AcO)MnTPP приводит к резкому повышению реакционной способности за счет облегчения образования π-радикала, а понижение эффективного заряда Mn при (3-этильном замещении и снятии эффекта 4-х мезо-фенильных групп частично изменяет механизм реакции, детально рассмотренный в диссертации в разделе VI. 1. Исследование реакции с H₂O₂ показало легкость редокс-переходов различных форм (X)MnP и устойчивость макроцикла по отношению к H₂O₂. Этот результат использован при обосновании механизма каталазного действия марганец(III)порфиринов.

VI.2. Реакция (хлор)марганец(III)октаэтилпорфина с пероксидом водорода. Исследования, аналогичные описанному в разделе VI. 1, проведены также для комплексов марганца с HgOEP. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Истинные кинетические параметры реакции (X)MnTPP с H₂O₂ в среде ДМФА - H₂O

Комплекс	C _{H₂O₂} , моль/л	T, K	k _v · 10 ² , с ⁻¹ · моль ⁻¹ · л	E, кДж/моль	ΔS [‡] , Дж/моль·К
(Cl)MnTPP	0.017 ÷ 0.10	288	2.38 ± 0.15	64 ± 2	-61 ± 6
		298	5.5 ± 0.4		
		308	13.6 ± 1.1		
	1.26 ÷ 3.32	288	0.70 ± 0.06	49 ± 1	-124 ± 3
		298	1.3 ± 0.1		
		308	2.6 ± 0.2		
(AcO)MnTPP	0.013 ÷ 0.05	288	7.2 ± 1.0	54 ± 1	-87 ± 3
		298	15.4 ± 2.0		
		308	31 ± 5		
(Cl)MnOEP	0.01 ÷ 0.07	293	0.30 ± 0.01	63 ± 1	-85 ± 3
		298	0.46 ± 0.01		
		303	0.72 ± 0.01		
		308	1.04 ± 0.04		
		308	1.04 ± 0.04		
	1.00 ÷ 2.22	293	0.095 ± 0.002	50 ± 2	-140 ± 6
		298	0.127 ± 0.002		
		303	0.18 ± 0.01		
		308	0.255 ± 0.002		
		308	0.255 ± 0.002		

Кинетические уравнения для первого и третьего диапазонов C_{H₂O₂} имеют вид, соответственно:

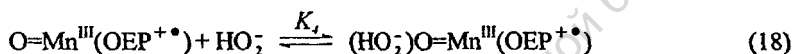
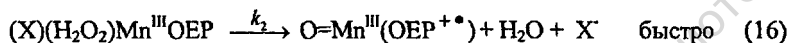
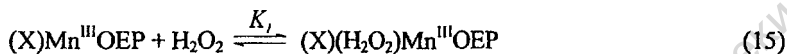
$$-dC_{(Cl)Mn^{III}OEP} / d\tau = k_{v1} \cdot C_{(Cl)Mn^{III}OEP} \cdot C_{H_2O_2}^{1/2} \quad (13)$$

$$-dC_{(Cl)Mn^{III}OEP} / d\tau = k_{v3} \cdot C_{(Cl)Mn^{III}OEP} \cdot C_{H_2O_2}^{-1/2} \quad (14)$$

Механизм окисления комплекса (Cl)MnOEP отличается тем, что восстановление π-катион-радикала (Cl)O=Mn^{IV}(OEP^{+•}). С₁ при взаимодействии со второй H₂O₂ (в виде HO₂) до относительно устойчивого O=Mn^{IV}P не происходит, а останавливается на одноэлектронно восстановленной форме O=Mn^{III}(OEP^{+•}), которая фиксируется в эксперименте как относительно устойчивый конечный продукт.

Глава VII. Механизм каталитического действия марганец(III)порфиринов как моделей природных катализ. Исследована кинетика и механизм реакции разложения пероксида водорода в смеси H₂O-ДМФА-КОН в присутствии катализаторов - комплексов I - IV, VI, VIII, XI и SAT (XII). Все марганец(III)порфирины проявляют каталитическую активность. Последняя у

комплексов VI, XI и XII приблизительно в 2 раза выше, чем у III, и в 2-3 раза выше, чем у MnCl_2 . H_2TPP не влияет на процесс разложения H_2O_2 . Каталитическая реакция имеет нулевой порядок по O_2 , первый - по катализатору и КОН и переменный (в зависимости от природы органической части молекул катализатора) по H_2O_2 . В диссертации обоснован ион-молекулярный механизм, включающий равновесные и неравновесные реакции (15-19).



Стехиометрический механизм (уравнения 15-19) записан на примере (Cl)MnOEP; при изменении природы макроциклического комплекса кинетически значимые стадии могут изменяться и становиться необратимыми. В целом, механизм разложения пероксида включает взаимодействие катализатора сначала с одной, а затем с другой (в виде двухэлектронно окисленного π -катион-радикала $\text{O}=\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OEP}^{+\bullet})$) молекулой H_2O_2 (или HO_2^-). При взаимодействии со второй H_2O_2 происходит восстановление катализатора и выделение O_2 . Обсуждается аналогия изученного каталитического процесса с функционированием природных катализ и возможность использования его в качестве модели.

VIII. Особенности реакционной способности марганец(III)порфиринов с принципиально новой природой координационного взаимодействия катиона марганца с органической частью молекулы. Обнаружена неожиданно высокая устойчивость SAT-комплекса (XII) в протон-донорных средах HOAc , CF_3COOH и H_2SO_4 . Вместо разрушения комплекс образует протонированные формы с двумя и более протонами. Высокая каталитическая активность XII в реакции разложения H_2O_2 сравнима с таковой для самого эффективного из изученных марганец(III)порфиринов (XI). Таким обра-

зом, присутствие в MnCl_2 координированного H_2P активирует ион Mn благодаря наличию подвижной ароматической системы, что хорошо согласуется с предложенным механизмом каталазного действия марганец(III)порфиринов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые обнаружена необычная реакция комплекса (хлор)марганец(III)монофенилоктаметилпорфина с соляной кислотой в твердой фазе. Полученное по этой реакции соединение представляет собой комплекс диаминового типа с молекулярным порфириновым лигандом $[\text{Mn}(\text{Cl})_3\text{H}_2\text{MPOMP}]$, так называемый SAT комплекс порфирина. Синтезированы, выделены и очищены комплексы марганца(III) с тетрафенилпорфином и октаалкилпорфиринами с исчерпывающим мезо-фенилзамещением.
2. Изучена кинетика и выявлены особенности механизма диссоциации марганец(III)октаэтилпорфиринов в концентрированной серной кислоте. Впервые обнаруженная экстремальная зависимость константы скорости диссоциации от концентрации H_2SO_4 и смена природы протонодонорной частицы в лимитирующей реакции диссоциации связей Mn-N обусловлена наличием в смешанном комплексе ароматического макроцикла.
3. Марганец(III)октаэтилпорфирины диссоциируют в смешанных растворителях $\text{HOAc-H}_2\text{SO}_4$ в соответствии с кинетическим уравнением третьего порядка, в которое вместо концентрации одной протогенной частицы входит общая кислотность раствора. Обоснованный механизм диссоциации органических комплексов включает кинетически значимые равновесие замещения ацидолиганда и лимитирующую реакцию диссоциации связей Mn-N . Различия в скоростях диссоциации марганец(III)октаэтилпорфиринов связаны с различием в величинах констант равновесия.
4. Одновременное β -октаалкильное и последовательное мезо-фенильное замещение изменяет количественные характеристики реакции диссоциации

комплексов в полученном полном ряду кинетической устойчивости марганец(Ш)октаэтилпорфиринов, а также закономерности кинетики и механизма процесса. Расположение комплексов в ряду устойчивости определяется влиянием электронных эффектов заместителей, нарушения ароматичности молекулы вследствие отклонения от копланарности в комплексах с исчерпывающим мезо-замещением, а также вкладом от изменения кислотно-основных свойств смешанного растворителя $\text{HOAc} - \text{H}_2\text{SO}_4$ при изменении его состава.

5. Получены спектрофотометрические и кинетические характеристики и обоснован механизм реакции окисления марганец(Ш)порфиринов $(X)\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPP}$ и $(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}\text{OEP}$ пероксидом водорода. При низких концентрациях пероксида водорода первой стадией является координация H_2O_2 (или HO_2^-), а лимитирующей - двухэлектронное окисление-восстановление смешанного пероксидокоординированного комплекса марганца(Ш)π-катион-радикала $\text{O}=\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP}^{+\bullet})$ и воды (или OH^-); при высоких концентрациях H_2O_2 - имеет место взаимодействие со второй молекулой в виде HO_2^- . Конечным продуктом взаимодействия с пероксидом водорода в случае $(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPP}$ является $\text{O}=\text{Mn}^{\text{IV}}\text{TPP}$, а в случае $(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}\text{OEP} - \text{O}=\text{Mn}^{\text{III}}(\text{OEP}^{+\bullet})$. Комплекс $(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPP}$ реагирует с H_2O_2 медленнее, чем $(\text{AcO})\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPP}$, но быстрее, чем $(\text{Cl})\text{Mn}^{\text{III}}\text{OEP}$. Соотношение скоростей реакций определяется электроноакцепторным действием мезо-фенильных групп и положительным электронным эффектом β-этильных заместителей и взаимовлиянием ароматического и ацидолигандов.
6. Процессы разложения пероксида водорода в присутствии марганец(Ш)порфириновых катализаторов, по данным кинетики и результатам исследования реакций комплексов с H_2O_2 , проходят по ион-молекулярному механизму. Важным является координация пероксида марганецпорфиринами и образование промежуточных окисленных по макроциклу и металлу форм катализатора. Каталитическая активность

марганец(Ш)порфиринов практически не зависит от природы ацидолиганда, а зависимость от природы порфиринового лиганда может использоваться для целевого изменения каталитической активности. Каталазное действие исследованных марганец(Ш)порфиринов имеет высокую аналогию с функционированием природных катализ, что позволяет использовать изученную каталитическую реакцию разложения пероксида водорода. в качестве модельной.

7. Для эффективного катализа реакции разложения пероксида водорода необходим β -алкилзамещенный порфириновый комплекс марганца умеренной стабильности.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Ломова Т. Н., Ключев М. В., Ключева М. Е., Киселева Е. Н., Косарева О. В. Высокозамещенные порфирины в бионеорганической химии // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), 2004. Т. XLVIII. №4. С. 35-51.
2. Киселева Е. Н., Ключева М. Е., Ломова Т. Н. Реакционная способность марганец(Ш)октаэтилпорфиринов в серной кислоте // Изв. ВУЗов. Сер. Химия и хим. технология, 2004. Т. 47. Вып. 5. С. 76-79.
3. Klyueva M. E., Kosareva O. V., Kiseleva E. N., Klyuev M. V., Lomova T. N. Structure - reactivity relationship for copper(II) and manganese(III) *meso*-phenylsubstituted octaalkylporphyrins // J. Porphyrins Phthalocyanines, 2004. V. 8. N. 6. P. 728.
4. Ключева М. Е., Киселева Е., Тимофеева О., Ломова Т. Н. Спектрофотометрическое исследование необычных реакций (хлор)марганец(Ш)-/*нез*-монофенилоктаметилпорфина // В сб. «Проблемы биологии, химии, экологии и экологического образования». Ярославль: ЯрГУ, 2001. С. 313 - 315.
5. Киселева Е. Н. Каталазная активность марганецпорфиринов // Вестник молодых ученых ИвГУ. Иваново: ИвГУ, 2002. Вып. 2. с. 24 - 26.

6. Киселева Е. Н., Ключева М. Е., Ломова Т. Н. Реакции (хлор)марганец(Ш)тетрафенилпорфина с пероксидом водорода // Труды IX Международ. конф. по химии порфиринов и их аналогов. Иваново, 2003. С. 106 - 107.
7. Киселева Е. Н., Ключева М. Е., Ломова Т. Н. Особенности кинетики диссоциации марганец(Ш)октаэтилпорфинов в зависимости от природы протолитического растворителя // Матер. Международ. конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005». Москва, 2005. С. 171.
8. Киселева Е. Н., Тимофеева О. В. Синтез и исследование марганцевых комплексов монофенилоктаметилпорфина // Тез. Междунар. студ. конф. «Фундаментальные науки - специалисту нового века». Иваново, 2002. С. 21.
9. Киселева Е. Н. Каталазная активность монофенилоктаметилпорфиновых комплексов марганца различной структуры // Тез. Всерос. науч. конф. «Актуальные проблемы современного естествознания». Иваново, 2002. С. 12.
- Ю.Киселева Е. Н., Ключева М. Е., Ломова Т. Н. Кинетика диссоциации комплекса марганца(Ш) с монофенилоктаметилпорфином // Тез. V Школы-конф. молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. Санкт-Петербург, 2002. С. 54 - 55.
- П.Клюев М. В., Киселева Е. Н., Тимофеева О. В., Ключева М.Е., Ломова Т.Н. Каталазная активность SAT комплекса МпСЬ с монофенилоктаметилпорфином // Тез. VI Российской конф. «Механизмы каталитических реакций». Новосибирск, 2002. Т. 2. С. 180.
- 12.Ключева М. Е., Косарева О. В., Киселева Е. Н. Реакционная способность комплексов монофенилоктаметилпорфина // Тез. XXI Междунар. Чугаевской конф. по координационной химии. Киев, 2003. С. 272 - 273.
- 13.Ключева М. Е., Киселева Е. Н., Косарева О. В., Ломова Т. Н. Клюев М. В. Реакции пероксида водорода с металлопорфинами // Тез. XI Междунар.

- конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов. Москва, 2003. С. 281 - 283.
- Н.Киселева Е. Н., Косарева О. В., Клюева М. Е., Ломова Т. Н. Комплексы полифункциональных замещенных порфиринов с медью и марганцем // Тез. IX Междунар. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Иваново, 2004. С. 278.
- 15.Киселева Е. Н., Клюева М. Е., Ломова Т. Н. Кинетика диссоциации марганец(III)октаэтилпорфиринов в зависимости от природы ацидолиганда и состава смешанного растворителя // Тез. XXV научн. сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов. Иваново, 2004. С. 60 - 62.
- 16.Киселева Е. Н. Некоторые аспекты бионеорганической химии марганец-порфиринов // Тез. III конф. молодых ученых ИХР РАН. Всерос. семинар «Крестовские чтения». Иваново, 2004. С. 14.
- 17.Киселева Е. Н., Клюева М. Е., Ломова Т. Н. Кинетика диссоциации комплексов марганца(III) с жезо-фенилпроизводными октаэтилпорфина // Тез. XXVI научн. сессии Российского семинара по химии порфиринов и их аналогов. Иваново, 2004. С. 18 - 19.
- 18.Киселева Е. Н., Клюева М. Е., Ломова Т. Н. Устойчивость и каталитические свойства некоторых марганецпорфиринов // Тез. VI Школы-конф. молодых ученых стран СНГ по химии порфиринов и родственных соединений. Санкт-Петербург, 2005. С. 30 - 31.

11 ИЮЛ 2005

Зав.катедры

С.В.Павлова

Подписано в печать 31.05.05г. Усл.п.л. 1.12 Уч.изд.л. 1.29
Формат 60x84 1/16 Тираж 80 экз. Заказ 71

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет. 153000 г.Иваново, пр-т Ф.Энгельса.7.

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»