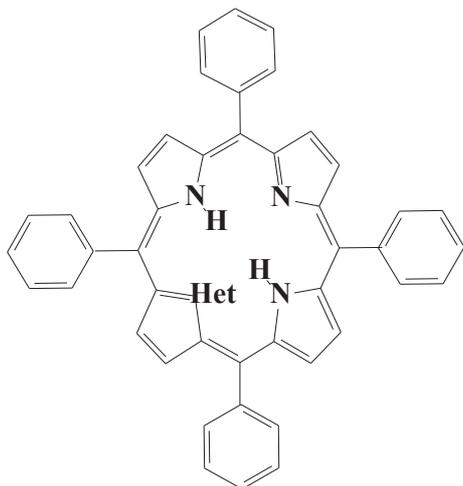


КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛ-21-ОКСО-ПОРФИРИНА И 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛ-21-ТИА-ПОРФИРИНА

Порфирины играют исключительную роль в природных биохимических и биофизических процессах [1-3]. Данный класс соединений относительно легко поддается различным модификациям таким, как замещение атомов водорода у периферически расположенных атомов углерода (β -углероды) пирроловых колец, так и замены внутрициклических атомов азота другими донорными атомами: O, S, Se и Te [4]. Такие преобразования оказывают большое влияние на электронную структуру макроцикла и приводят к соединениям с интересными свойствами, которые существенно отличаются от свойств классических порфиринов, при этом сохраняются основные свойства порфиринов: ароматический характер, стабильность, хромофорная активность, хелатирующая способность [5].

В настоящей работе впервые представлены результаты исследования координационных свойств гетерозамещённых порфиринов в сравнении с их структурным аналогом – тетрафенилпорфином (H_2TPP) (I).



- I Het =N, H_2TPP ;
- II Het =S, HTSP;
- III Het =O, HTOP;

Установлено, что скорость реакции комплексообразования порфирина (III) увеличивается по сравнению с (I), что, вероятно, связано с заменой одного из атомов азота пиррольного фрагмента макроциклического соединения на более электроотрицательный атом кислорода. Это способствует упрочнению связей с третичными

атомами азота N→M в переходном состоянии по сравнению с классическим аналогом H₂TRP.

Выявлено, что при замене пиррольного азота на атом серы наблюдается противоположное действие. За счет перераспределения электронной плотности внутри макроцикла снижает основность третичных атомов азота, и как следствие, уменьшается скорость реакции комплексообразования.

Таблица 1 – Кинетические параметры образования медных комплексов соединений I - III в ДМФА

Порфирин	$c_{\text{Cu(OAc)}_2} \cdot 10^3$, моль/л	$k_v^{298} \cdot 10^2$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	E_a , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)
НОР (III)	0.11	54± 1	8± 1	-192± 10
H ₂ TRP (I)	0.11	16± 1	20± 1	-200± 20
HSP (II)	1.08	0.15 ± 0.5	45±2	-110± 8

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-03-00214 А) с привлечением оборудования центра коллективного пользования Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Березин, Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов / Б. Д. Березин - М.: Наука. - 1978. - 208 с.
2. Аскарлов, К. А. Порфирины: структура, свойства, синтез / К. А. Аскарлов, Б.Д. Березин, Р. П. Евстигнеева, Н. С. Ениколопян, Г. В. Кириллова, О. И. Койфман, А. Ф. Миронов, Г. В. Пономарев, А. С. Семейкин, О. Г. Хелевина, К. Б. Яцимирский - М.: Наука. – 1985. - 334 С.
3. Березин, Б. Д. Металлопорфирины / Б. Д. Березин, Н. С. Ениколопян - М.: Наука, 1988. - 159 с.
4. Тарасевич М.Р., Радюшкина М.Р. Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. М.: Мир, 1982. 168 с.
5. Румянцев Е.В. Химические основы жизни/Е.В. Румянцев, Е.В. Антипа, Ю.В. Чистяков – М.: Химия, КолосС, 2007. - 560с.