

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И
ИННОВАЦИЙ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

Сайитова Н.Н., Ибрагимова К.С.,
Тангяриков Н.С.

**Термохимия растворения и спектральные
характеристики металлоаналогов хлорофилла
в органических растворителях.**

Монография

Ташкент-2024

КБК 89.98

С-365

УДК 437.329.45

Сайтгова Нодира Нормурод кизи «Термохимия растворения и спектральные характеристики металлоаналогов хлорофилла в органических растворителях» Монография. Тошкент: «ILM-ZIYO-ZAKOVAT» нашриёти, 2024. – 98 б.

Сайтгова Нодира Нормурод кизи Докторант Ташкентского государственного технического университета.

Ибрагимова Камола Садритдин кизи Ташкентский химико-технологический институт, Старший преподаватель кафедры Технологии целлюлозы и древесины
Таняриков Нормурод Сайитович Джизакский политехнический институт д.т.н профессор.

Настоящая книга содержит обширный экспериментальный материал о свойствах растворов важнейшего из природных веществ хлорофилла, его многочисленных металлокомплексов и модифицированных близких структурных аналогов — порфиринов и хлоринов, которые получены или непосредственно из хлорофилла зелёных растений, или из извлекаемого из гемоглобина крови протопорфирина. Для исследования энергетики процессов растворения хлорофилла и его ближайших структурных аналогов, а также порфиринов группы крови, авторы использовали термохимические и спектральные методы. Исследование процессов перехода порфиринов из твёрдой фазы в растворители представляет большой самостоятельный интерес для теории растворов макроциклических соединений, обладающих высокой конформационной жёсткостью, ароматичностью и макроциклическим эффектом.

Изложенные в монографии данные по сольватации и реакционной способности указанных выше соединений представляют интерес для специалистов, работающих с хлорофиллом, его аналогами, природными и синтетическими порфиринами, их предшественниками в среде органических растворителей и жидких сред, приближающихся к биологическим.

Рецензенты:

Г.М. Самалова

Декан факультета Горно-металлургического института Таджикистана

д.т.н., доц.

Н.Х. Мусулмонов

Декан факультета Естественных наук Узбекско-Финляндского педагогического института, к.т.н., и.о., профессор

ISBN: 978-9910-9062-2-0

@ Сайтгова Н.Н. 2024 й

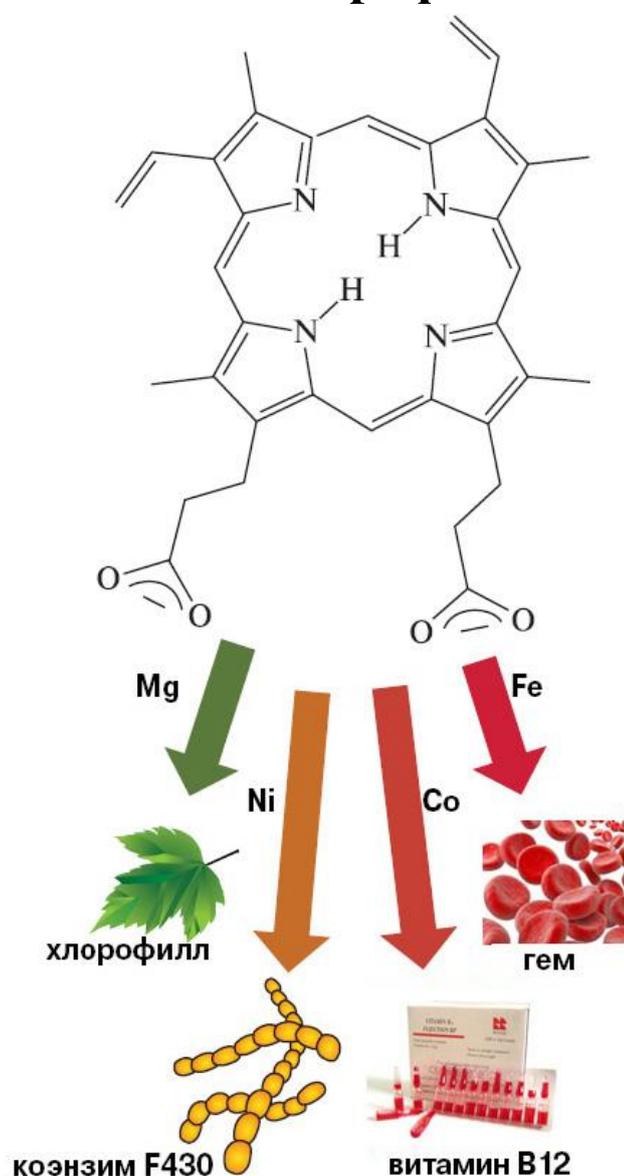
@ “ILM-ZIYO-ZAKOVAT” 2024 й

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА-I ОСОБЕННОСТИ СОЛЬВАТАЦИИ ПОРФИРИНОВ В РАСТВОРАХ.....	7
1.1 Характеристика порфиринов.....	7
1.2 Особенности сольватации порфиринов	10
1.3 Важнейшие свойства органических растворителей....	12
ГЛАВА-II ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОРФИРИНОВ И МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ.....	17
ГЛАВА-III ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ ПОРФИРИНОВ.....	26
3.1 Синтетические порфирины.....	28
3.2 Природные порфирины.....	32
Экспериментальная часть и обсуждение результатов....	37
ГЛАВА-IV Синтез, очистка, выделение порфиринов и металлокомплексов.....	38
4.1 Синтез порфиринов группы хлорофилла.....	38
4.2 Синтез порфиринов группы протопорфирина.....	42
4.3 Получение комплексов порфиринов.....	43
4.4 Калориметрическая установка.....	44
4.5 Методика исследований, обработка первичных данных и оценка погрешности эксперимента.....	47
ГЛАВА-V Термохимия растворения и сольватации металлоаналогов хлорофилла (а) и феофорбида (а).....	51
5.1 Термохимия растворения и сольватации металлоаналогов хлорофилла (а) и феофорбида(а) в некоординирующих растворителях (С ₆ H ₆ , ССl ₄ , СНСl ₃ , С ₆ H ₅ NO ₂).....	53
5.2 Термохимия растворения и сольватации металлоаналогов хлорофилла (а) и феофорбида (а) в координирующих растворителях (DMFA, C ₅ H ₅ N, C ₅ H ₁₀ NH).....	58
Электронные спектры поглощения и сольватация металлоаналогов хлорофилла (а) и феофорбида (а) в органических растворителях.....	63
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	71
ЛИТЕРАТУРА.....	73

Сайитова Н.Н., Ибрагимова К.С., Тангяриков Н.С.

Термохимия растворения и спектральные
характеристики металлоаналогов хлорофилла
в органических растворителях.

Монография



Ташкент-2024

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ,
НАУКИ И ИННОВАЦИЙ РЕСПУБЛИКИ
УЗБЕКИСТАН**

**Сайитова Н.Н., Ибрагимова К.С.,
Тангяриков Н.С.**

**Термохимия растворения и
спектральные характеристики
металлоаналогов хлорофилла в
органических растворителях.**

Монография

Ташкент-2024

Термохимия растворения и спектральные характеристики металлоаналогов хлорофилла в органических растворителях

Сайитова Нодира Нормурод кизи Докторант Ташкентского государственного технического университета,

Ибрагимова Камола Садритдин кизи Ташкентский химико-технологический институт, Старший преподаватель кафедры Технология целлюлозы и древесины

Тангяриков Нормурод Сайитович Джизакский политехнический институт д.т.н профессор

Настоящая книга содержит обширный экспериментальный материал о свойствах раствором важнейшего из природных веществ хлорофилла, его многочисленных металлокомплексов и модифицированных близких структурных аналогов — порфиринов и хлоринов, которые получены или непосредственно из хлорофилла зелёных растений, или из извлекаемого из гемоглобина крови протопорфирина. Для исследования энергетики процессов растворения хлорофилла и его ближайших структурных аналогов, а также порфиринов группы крови, авторы использовали термохимические и спектральные методы. Исследование процессов перехода порфиринов из твёрдой фазы в растворители представляет большой самостоятельный интерес для теории растворов макроциклических соединений, обладающих высокой конформационной жёсткостью, ароматичностью и макроциклическим эффектом.

Изложенные в монографии данные по сольватации и реакционной способности указанных выше соединений представляют интерес для специалистов, работающих с хлорофиллом, его аналогами, природными и синтетическими порфиринами, их предшественниками в среде органических растворителей и жидких сред, приближающихся к биологическим.

Рецензенты:

Декан факультета Горно-металлургического института Таджикистана
д.т.н., доц. Г.М. Самадова

Декан факультета Естественных наук Узбекско-Финляндского педагогического института, к.т.н., и.о., профессор Н.Х. Мусулмонов

	ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА-I	ОСОБЕННОСТИ СОЛЬВАТАЦИИ ПОРФИРИНОВ В РАСТВОРАХ.....	9
	1.1 Характеристика порфиринов.....	9
	1.2 Особенности сольватации порфиринов.....	12
	1.3 Важнейшие свойства органических растворителей.....	15
ГЛАВА-II	ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОРФИРИНОВ И МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ.....	21
ГЛАВА-III	ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ ПОРФИРИНОВ.....	30
	3.1 Синтетические порфирины.....	32
	3.2 Природные порфирины.....	37
	Экспериментальная часть и обсуждение результатов...	42
ГЛАВА-IV	Синтез, очистка, выделение порфиринов и метиллокомплексов.....	42
	4.1 Синтез порфиринов группы хлорофилла.....	42
	4.2 Синтез порфиринов группы протопорфирина.....	47
	4.3 Получение комплексов порфиринов.....	48
	4.4 Калориметрическая установка.....	49
	4.5 Методика исследований, обработка первичных данных и оценка погрешности эксперимента.....	53
ГЛАВА-V	Термохимия растворения и сольватации металлоаналогов хлорофилла (а) и феофорбида (а).....	57
	5.1 Термохимия растворения и сольватации металлоаналогов хлорофилла (а) и фосфорбида(а) в некоординирующих растворителях (C ₆ H ₆ , CCl ₄ , CHCl ₃ , C ₆ H ₅ NO ₂).....	59
	5.2 Термохимия растворения и сольватации металлоаналогов хлорофилла (а) и феофорбида (а) в координирующих растворителях (ДМФА, C ₅ H ₅ N, C ₅ H ₁₀ NH).....	65
ГЛАВА-VI	Электронные спектры поглощения и сольватация металлоаналогов хлорофилла (а) и феофорбида (а) в органических растворителях.....	71
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	79
	ЛИТЕРАТУРА.....	81

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в нашей Республике, как и во всех развитых странах мира, придаётся большое внимание рациональному использованию природных ресурсов, разработке безотходной, ресурсосберегающей технологии производства практически важных продуктов на базе местного сырья и промышленных отходов.

За годы независимости нашей Республики химическая промышленность развивалась бурными темпами. Следствием непрерывного технического прогресса в области химии, развития производительных сил является стремительный рост потребления природных ресурсов, накопление промышленных, бытовых и сельскохозяйственных отходов и связанное с этим нарастающее загрязнение окружающей среды, отчуждение и деградация ценных земель и т.п. Поэтому рациональное использование природных ресурсов и защита окружающей среды от загрязнения промышленными отходами рассматриваются сегодня как важнейшие комплексные проблемы, стоящие перед человечеством, и требующие безотлагательных решений.

В Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям Республики Узбекистан в 2017–2021 гг., утверждённой Президентом страны, указанному направлению также определена важная роль. Так, в разделе об углублении структурных преобразований, модернизации и диверсификации делается акцент на «Опережающее развитие высокотехнологических обрабатывающих отраслей, прежде всего по производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов». Кроме того, особенно важно: «Освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечение на этой основе конкурентной

способности отечественных товаров на внешних и внутренних рынках» [1].

В настоящее время Правительство Республики Узбекистан уделяет большое внимание организации производства новых продуктов отечественной химической промышленности, таких как химические средства защиты растений, лекарственные препараты, красители, экстрагенты для извлечения ионов редких и рассеянных металлов и др. Особо важное внимание уделяется развитию сбалансированного производства минеральных удобрений и химических процессов с высокоэффективными каталитическими системами, разработке научных основ технологии с преимущественным использованием замкнутых циклов, сопряжённых процессов [2].

Природные порфирины, выполняющие важнейшие биологические функции растений (фотосинтез с участием хлорофилла) и животных (обратимая фиксация и перенос кислорода гемом крови в составе гемоглобина и миоглобина, внутриклеточные окислительно-восстановительные процессы с участием цитохромов, катализ и пероксидаз), представляют большой научный интерес. Этот интерес связан с характером взаимодействия порфиринов с окружающими их органическими молекулами, изменяющими их физико-химические свойства и функции. В клетках растений и животных комплексы порфиринов с ионами металлов (Mg(II), Fe(II), Fe(III), Co(II) и др) находятся в сложном органическом окружении, которое может быть смоделировано моно и полифункциональными органическими растворителями и их смесями. Познавая характер сольватации и особенности сольватной оболочки, характер взаимодействия порфиринов с растворителями, можно приблизиться к раскрытию взаимодействия в биологических структурах порфиринов.

Исследование процессов перехода порфиринов из твёрдой фазы в растворители представляет большой самостоятельный интерес для теории растворов макроциклических соединений, обладающих высокой

конформационной жёсткостью, ароматичностью и макроциклическим эффектом. Были применены методы изотермического насыщения и термохимии. В связи с очень большой трудоёмкостью и экспериментальными тонкостями эти исследования не проводятся в других научных центрах. К настоящему времени получены первые систематические данные по термохимии растворения и сольватации порфиринов лигандов и их комплексов преимущественно группы протопорфирина и синтетических порфиринов на основе тетрафенилпорфина и его производных.

Исследования процессов сольватации хлорофилла, его многочисленных металлоаналогов и структурных аналогов практически не проводились. Не изучались асимметрично-замещенные аналоги хлорофилла, такие как пирропорфирин, родопорфирин и филлопорфирин, а также их комплексы с 3 α -металлами. Комплексы порфиринов обладают многими технически полезными свойствами. Они могут выступать в качестве гомогенных катализаторов в окислительно-восстановительных реакциях, в качестве генераторов или тушителей синглетного кислорода, активаторов газоразделительных мембран и др. Решение всех этих вопросов, а также подбора растворителей для синтеза, разделения и очистки металлопорфиринов требует исследования энергетики их взаимодействия с органическими растворителями.

Исходя из изложенного и необходимости накопления данных в этой важной области химии растворов нами в качестве объектов исследования были выбраны хлорофилл-лиганд (а) и его бесфитольной аналог-феофорбид (а), пирропорфирин, родопорфирин, мезопорфирин и их комплексы с Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Mg(II). В качестве растворителей взяты бензол, тетрахлорид углерода, хлороформ, нитробензол (некоординирующие растворители), диметилформаид, пиридин и пиперидин (координирующие растворители). В качестве основных выбраны термохимический и спектроскопический методы исследования.

Выделение биологически активных веществ из природного сырья является одной из древнейших отраслей химической технологии, Получение ядов, лекарственных веществ и психотропных средств является обязательным элементом культуры как древних, так и современных народов, находящихся на примитивном уровне развития.

ГЛАВА-I ОСОБЕННОСТИ СОЛЬВАТАЦИИ ПОРФИРИНОВ В РАСТВОРАХ

Порфирины составляют большой класс соединений, относящихся к макроциклическим ароматическим полиаминам. В их числе важнейшие биологически активные молекулы – хлорофилл и металлокомплексы, гем крови, цитохромы, катализаторы и пероксидазы. В этот класс соединений входят уникальные красители – фталоцианины, а также катализаторы многих реакций окисления – восстановления. Они находят широкое практическое применение в различных областях науки, техники и технологии, биологии и медицине.

1.1. Характеристика порфиринов

Особенности молекулярной структуры порфиринов и его координационного узла обуславливают высокую комплексообразующую способность таких соединений и позволяют причислить их к специфическим макроциклическим комплексонам. Порфин (I) является родоначальником класса порфиринов. Из формулы видно, что порфин и его производные – порфирины содержат 16-членный плоский макроцикл $C_{12}N_4$, который вследствие наличия непрерывного сопряжения по всему макроциклу придаёт порфиринам ароматический характер, химическую устойчивость к различным реагентам достаточную жёсткость, исключая появление скелетных конформаций при стандартных условиях в растворе (1-8).

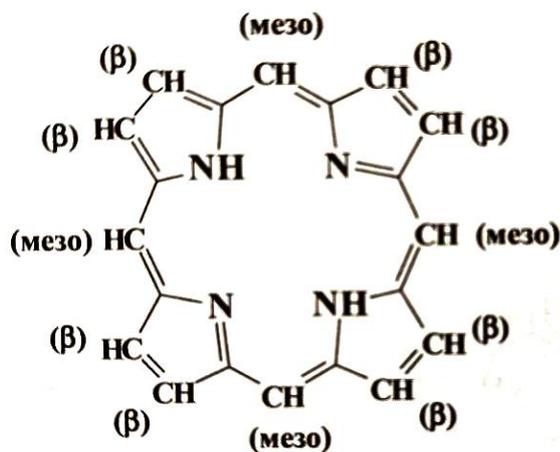


Рис. 1.1 I

Макроцикл возмущён четырьмя этиленовыми (так называемыми полуизолированными) двойными связями. Разнообразные типы пиррольного (в I-8 положениях) и мезо-, (в α - δ положениях) замещения приводят к громадному структурному разнообразию порфиринов [9-13].

Порфин и его производные (порфирины) являются тетрадентатными макроциклическими лигандами кислотного-основного типа [10,14-18]. Два именных атома водорода (\geq NH-групп) ионизируют в полярных растворителях очень слабо с полной константой ионизации $10^{-30} \div 10^{-33}$ и ниже в зависимости от структуры порфирина, а два третичных атома азот (\cong N) легко протонируются сильными кислотами с константой основности $10^{-5} \div 10^{-7}$ для первого протона в зависимости от порфирина и природы среды (1, 10, 19-24). Являясь типичными макроциклическими комплексами, они образуют с двухзарядными ионами переходных металлов чрезвычайно прочные комплексы. Металл M^{2+} находится при этом в центре макроцикла (II).

Определённые экспериментально из кинетических данных константы устойчивости в уксуснокислых растворах составляют $K_u = 10^{34} \div 10^{40}$ (1,8). По сравнению с комплексами, образуемыми обычными комплексами, устойчивость металлопорфиринов (МП) на 15-20 порядков выше (1,8). Это весьма существенно при функционировании хлорофилла в зелёном листе, гемоглобина в крови и при использовании металлопорфиринов в техническом катализе и в качестве прочных красителей.

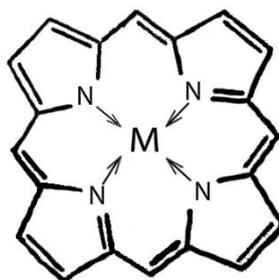


Рис. 1.2 II

Высокая устойчивость металлопорфиринов обусловлена, во-первых, хелатным (здесь полихелатным) эффектом, свойственным для всех внутрикомплексных солей. Во-вторых, макроциклическим эффектом,

важнейшим элементом которого является стерическое атомное экранирование реакционного центра, в данном случае координационного узла MN_4 , от сольволитических и сольвопротолитических реагентов. В-третьих, повышенная прочность химических связей $M-N$, возникающая за счёт высокой электронной донорности порфирина-лиганда, в способности протяжённого и весьма подвижного электронного облака макроцикла к нейтрализации локальных положительных зарядов на атомах макроцикла и рассредоточению отрицательных зарядов. В-четвёртых, наличием у многих d -металлов π -компоненты в химических связках $M-N$ и мощным π -экранированием координационного узла сопряжённым π -облаком макроцикла [25]. Литературные данные (1,8,10,26-30) свидетельствуют о том, что одна из существенных факторов стабилизации координационного узла является его экранирование дополнительными лигандами за счёт аксиальной координации.

Под аксиальной координацией или экстраординацией на металлопорфинах понимается дополнительная координация металлом одного, двух или более лигандов любой природы над и под плоскостью молекулы порфирина (1,8,9).

Если порфирин координирован ионом $M(II)$, то дополнительный лиганд-молекула растворителя, CN^- и другие ионы O_2, CO координируются слабо и практически не влияют на устойчивость комплексов. Однако, когда порфирин координирован ионами $M(III)$ (Mn, Fe, Cr и т.д.), $M(IV)$ (Sn, Ti , и т.д.) или $M(V)$ (Nb, Mo, W и т.д.), то в качестве экстралиганда выступает ковалентно-связанный анион ($O^{2-}, Cl^-, F^-, CH_3COO^-$ и т.д.), что приводит к резкому росту прочности металлопорфиринов (1,27,28). В нашей работе исследовались комплексы порфиринов с катионами в степени окисления +2 и +3.

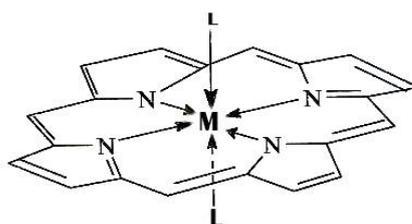


Рис. 1.3 III

1.2. Особенности сольватации порфиринов.

Рассмотренные выше важнейшие свойства порфириновой молекулы неразрывно связаны с растворителем, в котором протекают те или иные процессы с их участием. Определяющую роль здесь играет сольватация порфириновой молекулы. Согласно (31), "под сольватацией понимается сумма энергетических и структурных изменений, происходящих в процессе перехода атомно-молекулярных частиц (атомов, молекул, ионов, радикалов) в жидкую фазу растворителя с образованием однородного раствора, имеющего определённый химический состав и структуру. Из процесса сольватации следует исключить те изменения, которые сопровождается разрывом химических связей в растворяемых частицах молекулах растворителя, а также изменения, связанные с образованием ассоциатов и агрегатов в растворах".

Структурные особенности порфириновых молекул и их влияние на специфику сольватации определяются несколькими существенными элементами [32]. Среди них такие как: 1) высокая протяжённость молекулы в плоскости π ; 2) наличие сложного, замкнутого в цикл (или в циклы) сопряжения π -электронов, придающее ароматичность всей молекуле и отдельным её частям; 3) наличие гетероатомов (азота и др.) в составе контура сопряжения макрокольца, а иногда и в составе шестичленных примыкающих к нему колец; 4) наличие на периферии в качестве заместителей остатков углеводов любой природы или их функциональных производных. Растворитель по-разному взаимодействует с этими элементами. Если прибавить к этому наличие в металлопорфиринах координированные ионы металла с различной структурой валентной оболочки, способных координировать дополнительные лиганды, то получится сложная картина неоднородной сольватной оболочки этих молекул, попавших в раствор [33]. Ввиду сложности порфиринов и наличия большого числа центров межмолекулярного взаимодействия, они на очень охотно переходят в раствор. Они плохо растворяются и стремятся в неблагоприятных условиях ассоциировать и перейти в твёрдую фазу. По этой причине они легко

сорбируются на различного рода твёрдых поверхностях [34]. В этом состоянии порфирины используются в качестве гетерогенных катализаторов [35].

Некоторые, причём, важнейшие, металлопорфирины [28] присутствуют в составе ферментных систем в клетках животных и растений. Автором работы (36) при анализе состояния окружения металлопорфиринов в составе биологических аппаратов, в которых они функционируют, предложено назвать это окружение «псевдосольватной оболочкой».

Учитывая, что роль сольватных оболочек в основном и переходном состояниях простых систем молекул очень велика (37-39) и проявляется во всех типах химических реакций, можно сделать аналогичное заключение о важной сольватных и псевдосольватных оболочек металлопорфиринов во всех реакциях и процессах (в том числе фотосинтеза, фиксации и активирования малых молекул – H_2O , O_2 и т.д.) с их участием.

Существенную роль в ходе изменения свойств молекул порфиринов в растворе или псевдораствором окружении должны играть поляризация π -системы и макроциклический эффект [25]. Влияние поляризации π -системы макрокольца на сольватацию может проявляться в тех случаях, когда имеются заместители электронодонорного или электроноакцепторного типа. Особенно сильно поляризуют π -систему протонирующие агенты - сильные кислоты, слабее ионы металлов, вступающие в координацию с порфиринами. В последнем случае происходит неэквивалентный (по электронному воздействию) обмен $2H^+$ на ион металла (M^+ , M^{2+} , M^{3+} и т.д.). По возникающим при замене $2H^+ \rightarrow M^+$ электронным эффектам (электронным смещениям), которые проявляются практически во всех химических свойствах порфиринов, можно судить о разнице поляризующего действия иона металла и двух протонов. Все виды поляризации π -системы макрокольца порфирина, как на периферии, так и в центре молекулы, оказывают сильное влияние на сольватацию порфиринов.

Не менее специфичен у порфиринов макроциклический эффект [25]. Являясь следствием жёсткой ароматической π -системы и как результат этого

устойчивого атомно-электронного экранирования главного реакционного центра H_2N_4 (или MN_4) макроциклический эффект создаёт окружение из молекул индивидуального или смешанного растворителя. При этом центральные атомы пирролов экранированы от молекул растворителя соседними атомами и замкнутым облаком π -электронов. Так в работе [40] показано, что по мере формирования из пирролов (C_4H_5N) макроцикла, родственного порфириновому, понижается способность NH-связи к сольватации по протондонорному типу, а в порфирине и вовсе исчезает. Инертность связи N-H является следствием макроциклического эффекта.

В настоящее время, из-за отсутствия обширных систематических исследований по состоянию и сольватации порфиринов в растворах прямыми методами, пользуются имеющимися термодинамическими и термохимическими данными, а также косвенными результатами по кинетике реакций с участием порфиринов и по их спектроскопии в растворах.

В монографии [32] на основе экспериментального материала выдвинут ряд тезисов, позволяющие делать определённые выводы о поведении порфириновых молекул в растворе.

1. Сила межмолекулярных взаимодействий в порфиринах (прочность их кристаллической решётки) отражает способность к взаимодействию с органическим растворителем. Чем меньше склонность порфирина к переходу в раствор в стандартном растворителе (в качестве стандартного обычно выбирают "инертные" протонные растворители), тем сильнее его склонность к сольватации.

2. Возрастание подвижности связей в макрокольце упрочняет межмолекулярную связь в порфиринах, протонирует N-H-связи и уменьшает основность третичных - N = атомов. В результате этого порфирин хуже растворяется в апротонных растворителях неароматического типа. Появление бензольных ядер в молекуле (бензозамещение, фенильное замещение) благоприятствует растворению в растворителях, склонных к ароматическому π - π -взаимодействию (пиридин, хинолин, имидазол, фенол и т.д.).

3. Растворимость и сольватация порфиринов сильно зависят от функциональных (связь С-Х) и других заместителей (например, N-Х, где Х-заместитель). Причём, заместители могут соответствовать природе растворителя (участвовать с ним в сольвофобной сольватации) или противодействовать ей (участвовать с ним только в сольвофильной сольватации) [33]. При этом заместители обоих типов чаще всего снижают энергию кристаллической решётки (но не всегда).

Рассмотрев особенности порфириновой молекулы и с влияние на сольватацию, кратко остановимся на характеристике органических растворителей.

1.3. Важнейшие свойства органических растворителей

Органические растворители в отличие от воды имеют ряд особенностей.

1. Меньшую, чем у воды, структурированность большинства органических растворителей [41].

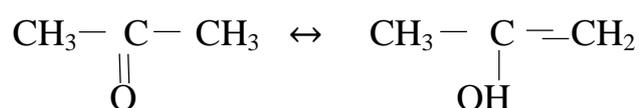
2. Органические растворители, за малым исключением, менее полярны, чем вода. В связи с этим роль электростатических взаимодействий растворителя с растворённым веществом выражена в меньшей степени. Кроме того, в органических растворителях меньше, чем в воде, проявляются процессы электролитической (сольволитической, протолитической и сольвопротолитической) диссоциации сильных и слабых электролитов.

3. Важнейшей особенностью большинства органических и смешанных растворителей является их полифункциональность, т.е. наличие по меньшей мере двух или большего числа функциональных групп различной природы (31). В этих растворителях чаще всего присутствует полярная, обычно гидрофильная функциональная группа и неполярная гидрофобная углеводородная группа. В гомологическом ряду от первых членов ряда к последующим усиливается роль неполярных взаимодействий. Полифункциональность органических и смешанных растворителей приводит к усложнению процессов сольватации.

Целесообразно для целей нашей работы классифицировать органические растворители на полярные и неполярные, протонные и апротонные, координирующие и некоординирующие [42]. Растворители делятся на слабополярные (карбоновые кислоты, простые эфиры, сложные эфиры карбоновых кислот и др.) и сильнополярные (спирты, амиды, сульфокислоты, нитросоединения и др.). Примером соединений со средней полярностью (табл., 1) служат амины, азотистые гетероциклы, кетоны.

К протонным растворителям относятся такие, которые содержат сильнополярную (протонизированную) гидридную связь Э-Н, где Э-элемент. Чем более протонизирована связь Э-Н, тем сильнее протонодонорные свойства растворителя и больше способность к образованию водородной связи.

Апротонные растворители бывают двух классов. Одни из них не содержат водорода в молекуле, а другие имеют сильноковалентную слабополярную (не протонизированную) гидридную Э-Н связь. К числу апротонных можно отнести углеводороды всех классов, простые и сложные эфиры, альдегиды, диметилсульфоксид, диметилформамид, перхлорэтилен и другие. Кетоны относят к апротонным растворителям [43]. С нашей точки зрения, это не вполне правомочно, так как кетоны склонны к кето-енольной таутомерии



со значительной константой равновесия [44]. В результате, образуется заметное количество ненасыщенного спирта, так называемого енола, который является сильно протонодонорной частицей.

К координирующим растворителям относятся такие, которые имеют незаполненные несвязывающие ϕ_n орбитали, обладающие высокой электронодонорной способностью. Обычно эти растворители содержат гетероатомы: O, N, S, P и др.

Нами для проведения исследований были выбраны три группы растворителей: I группа - инертные апротонные (бензол, четырех-

Физико-химические свойства растворителей

Растворитель	T _{пл} , К (49)	T _к , К (49)	ρ г см ⁻³ (49)	Диэлектрическая проницаемость E (полярность) (43)	Протон-донорная способность	Координационная способность DN(50)	Способность к π-π взаимодействию	Способность к образованию комплексов
Бензол	278,7	353,3	0,879	2,3	-	0,1	+	-
Четыреххлористый углерод	250,3	349,9	1,595	2,2	-		-	+
Нитробензол	278,9	483,9	1,208	34,8	-	4,4	+	+
Хлороформ	209,7	334,4	1,483	4,7	+		-	-
Уксусная кислота	289,9	391,3	1,049	6,2	+		-	-
Диметилформамид	212,2	426,1	0,945	36,1	-	26,6	+	-
Пиридин	231,6	388,5	0,983	12,3	-	33,1	+	+
Пиперидин	264,2	379,5	0,861		-	51,0	-	-

хлористый углерод, нитрофенол); II группа - протонодонорные (хлороформ, уксусная кислота); III группам протоноакцепторные (диметилформамид (DMFA), пиридин (P_y), пиперидин (P_{ip})).

Рассмотрим важнейшие структурные особенности использованных в работе растворителей.

Бензол (C₆H₆) ε =2,3; DN= 0,1. Неполярный апротонный растворитель. Ароматический углеводород, имеющий сопряжённую π- систему и далеко расположенные ВЗМО и НВМО. Обладает очень слабыми π- электронодонорными и электроноакцепторными свойствами. Координирующей способностью к большинству электронных акцепторов

не обладает [45]. Молекула бензола является совершенно плоской и симметричной, все связи С-С равноценны, а дипольный момент C_6H_6 равен нулю (46). Этим обусловлены слабые π -электронодонорные и электроноакцепторные свойства бензола и отсутствие у него координирующей способности к большинству электронных акцепторов [46]. Изучение рэлеевского рассеяния света в бензола [47] показало, что он представляет собой смесь моно, ди и тримеров. Предполагают, что образование ассоциатов происходит за счёт взаимодействия двух Н-атомов одной молекулы с электронами π -орбиталей соседней молекулы, причём введение полярных добавок приводит к разрушению ассоциатов [48].

Четыреххлористый углерод (CCl_4). Неполярный ($\epsilon=2,2$) апротонный растворитель. Координирующей способностью не обладает. Способен образовывать очень слабую водородную связь (2-4 кДж/моль) с сильными донорами протона [45].

Вследствие полярности связи С-Cl обладает слабовыраженными электроноакцепторными свойствами. Свойства CCl_4 как растворителя изучены слабо.

Нитробензол ($C_6H_5NO_2$). Сильнополярный ($\epsilon=34,8$) ($DN=4,4$) слабокоординирующий апротонный растворитель. Вследствие сильного электроноакцепторного действия нитрогруппы, поляризующей заполненные π -орбитали бензольного кольца, имеет в орто и пара-положениях высоким дефицит электронной плотности. Сильный электроноакцептор, способен к образованию комплексов с переносом заряда (КПЗ) с молекулами, имеющими проводимые π -системы (44).

Хлороформ ($CHCl_3$). Слабополярный ($\epsilon=4,7$) протондонорный, некоординирующий растворитель. Практически не ассоциирован. С протонными акцепторами вступает в сильную водородную связь. В определённых условиях способен к отщеплению HCl. Протоноакцепторными свойствами не обладает.

Уксусная кислота (CH₃COOH) - относится к протонодонорным растворителям. Она отличается слабовыраженной полярностью и невысокой координирующей способностью. Обладает протонодонорной способностью, более значительной, чем у воды и спиртов. Спектральные исследования строения кристаллов уксусной кислоты показали, что её структура представляет собой цепочечные полимерные ассоциаты (CH₃COOH)_n, образование за счёт водородных связей, а в жидкой фазе димерные ассоциаты. Константа димеризации кислоты равна 62 (м.д.)⁻¹ (51). При добавке кислорода и азотсодержащих молекул димеры легко разрушаются.

Диметилформамид ((CH₃)₂NCOH) Апротонный «сверхрастворитель», обладающий высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon=36,7$; DN=26,6). Его ϕ_n электронная пара участвует в сильном n- π сопряжении с ψ_π орбиталью связи CO. Вследствие этого атом азота практически теряет электронодонорную способность. В диметилформамиде донорами электронов становятся электронные пары атома кислорода, поэтому в большинстве сольватных комплексов солей металлов диметилформамид координирует атомом кислорода. Он склонен проявлять сильную универсальную сольватацию за счёт электростатического, диполь-дипольного и ван-дер-ваальсового взаимодействия [52].

Пиридин (C₅H₅N) является полярным протонным растворителем. Вследствие π - π -сопряжения электронной пары атома азота с НВМО ароматической системы он обладает более низкой протонодонорной и координирующей способностью, чем пиперидин (гексагидропиридин). В результате поляризации π -электронного облака атому азота является полярным растворителем ($\epsilon=12,01$; DN=33,1). Склонен в π - π -взаимодействию с органическими молекулами, содержащими сопряжённые или ароматические π -системы. Обладает высокой химической устойчивостью в нейтральных, щелочных и кислых средах (43,53).

Пиперидин (C₅H₁₀NH). Полярный протонный растворитель. Вторичный циклический амин. Структурирован слабо. Обладает очень высокими

электронодонорными свойствами ($DN = 51,0$) за счёт наличия электронной пары на ϕ_n -несвязывающей орбитали. В результате этого обладает высокой протоноакцепторной способностью и ярко выраженными свойствами. Протонодонорные свойства выражены слабо. Сложность сольватационных процессов в этом растворителе определяется наличием конформационных превращений. Имеет как и пиридин высокое сродство к воде (52).

Структурные особенности порфириновой молекулы и их специфическое поведение в растворителях различной природы оказывают сильное влияние на положение характеристичных полос в электронных спектрах поглощения.

Поэтому исследование ЭСП порфиринов и их комплексов в различных растворителях даёт хорошую информацию об их состоянии в растворах, о характере сольватации и т.д.

ГЛАВА II. ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОРФИРИНОВ И МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

Электронные спектры поглощения (ЭСП) - одна из наиболее важных и полезных характеристик порфиринов и металлопорфиринов. ЭСП видимой области является надёжным средством идентификации отдельных представителей этого класса соединений вследствие высокой характеристичности полос. Эти соединения имеют интенсивную окраску.

Спектральные методы дают информацию об отдельных деталях структуры, о состоянии π - электронного облака макрокольца и связанных с ним фрагментах, о характере молекулярных орбиталей, взаимном влиянии атомов, о характере влияния атома металла на состояние гетероатомов и функциональных групп порфиринов [28].

Метод абсорбционной электронной спектроскопии успешно применяется для исследования состояния порфиринов и красителей в растворе. Его применение для изучения порфиринов обусловлено зависимостью электронных энергетических уровней (см. рис.1.1) от сольватации их молекул в основном и возбуждённом состоянии, а также от межмолекулярного взаимодействия порфирин-порфирин в случае ассоциатов. Зависимость ЭСП от характера и глубины сольватации проявляя в сдвиге полос поглощения (особенно первой длинноволновой полосы) в растворителях различной природы (1, 54). Обычно сравнивают положения первой полосы в серии растворителей относительно наименее сольватирующего "инертного" растворителя. По мере роста сольватации молекул, содержащих ароматическую π -систему, наблюдается длинноволновый (батохромный) сдвиг, обусловленный ростом сольватации молекул в основном и, особенно, в возбуждённом состоянии [2]. Вследствие поляризации π -системы порфирина в возбуждённом состоянии полярный растворитель благоприятствует переносу электрона. Происходящее в результате этого сближение энергетических уровней $I_{A_{1g}} \rightarrow I_{B_{2u}}$ в порфиринах-лигандах и $I_{A_{1g}} \rightarrow I_{E_u}$ в их комплексах с металлами проявляется в батохромном сдвиге первой полосы

поглощения. Данное явление в спектрах окрашенных соединений известно как сольватохромный эффект [54].

В случае сольватации комплексов порфиринов, имеющих координационно ненасыщенный атом металла, электронодонорными молекулами растворителя наблюдается весьма специфический эффект экстраординации, который может проявляться в ЭСП в виде батохромного и гипохромного сдвига первой полосы, в зависимости от природы комплекса [1]. Это дает возможность чётко контролировать выход центрального атома металла из плоскости под влиянием сольватирующих молекул растворителя. Процессы ассоциации порфиринов и красителей успешно изучается по ЭСП. В случае ассоциации наблюдается не только изменение положения первой полосы поглощения в ЭСП, но и, что главное, уменьшение интенсивности полос. В результате этого при наличии ассоциация в растворах порфиринов и красителей закон Бугера-Бэра в его простейшей форме

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (2.1)$$

перестаёт соблюдаться. В результате зависимость A от C нелинейная.

Теоретическое рассмотрение ЭСП порфиринов проведено в [55]. Вопросы, связанные с происхождением спектров поглощения порфиринов и металлопорфиринов в основном рассмотрены в монографии [10]. Введённое Штерном (56-58) и проанализированное в (59, 60) деление спектров порфиринов на основные типы сыграло важную роль в синтезе, исследованиях и идентификации порфиринов.

Теоретический анализ опытных данных с использованием квантово-химических расчётов позволил авторам (10,33,61) предположить убедительную интерпретацию электронных спектров поглощения.

Порфин и родственные соединения (порфирины) имеют полосы поглощения в трёх спектральных областях: интенсивную полосу в ультрафиолетовой, предельно интенсивную полосу на границе ультрафиолетовой и видимой областей (называемую полосой $Soret$) и

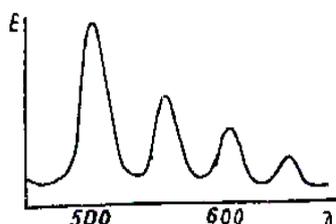
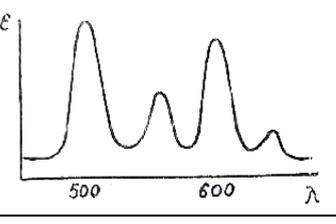
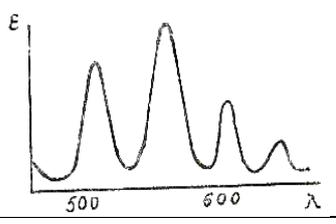
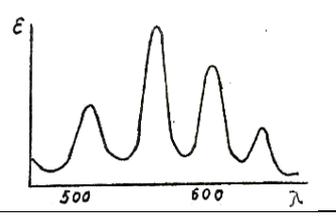
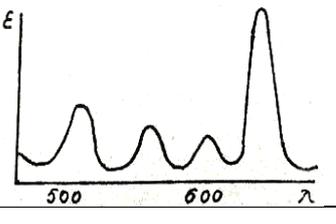
несколько полос, чаще всего четыре, в видимой области. Соотношение интенсивности полос в видимой области спектра может сильно изменяться.

Замещение в порфириновом кольце изменяет соотношение интенсивностей полос I, II, III и IV, причём часто это изменение весьма характерно. В зависимости от природы заместителей в порфириновой молекуле спектры поглощения порфиринов условно делятся на 5 типов (см. табл.2.1). Они характеризуются определенным соотношением интенсивности основных полос поглощения в видимой области спектра. Если есть или более число β - атомов пиррольных колец имеют алкильные заместители, интенсивности полос располагаются в порядке $IV > III > II > I$; такие спектры относятся к типу «этио»-порфиринов (табл.2.1).

Когда четыре или большее число β -атомов остаются незамещенными или когда есть заместитель при мостиковом метиновом атоме углерода, интенсивности полос убывают в следующем порядке: $IV > III > II > I$; такие спектры характерны для «филло»-порфиринов (см. табл.2). При наличии у макроцикла одного карбонильного ответвления наблюдается распределение интенсивностей, характерное для «родо» - порфиринов: $III > IV > II > I$ (табл.2.1) Если имеется два карбонилсодержащих заместителя у противоположащих пиррольных колец, интенсивности изменятся в порядке: $III > II > IV > I$ и спектр относится к типу "оксородо"-порфиринов.

При восстановлении одной из двойных связей в единичном пиррольном кольце образуется хлорин, который также содержит девять сопряженных двойных связей. При этом уменьшается интенсивность полосы Soret, а интенсивность "видимых" полос из-за понижения симметрии возрастает $I > IV > III > II$; такие спектры характерны для "хлорин"-порфиринов. Пигменты высших растений - хлорофиллы содержат хлориновое кольцо в

Классификация электронных спектров

Тип спектра	Вид спектра	Относительное положение полос	Структура порфирина, отвечающая типу спектра
«этио»		$IV > III > II > I$	Необходимо по крайней мере шесть алкильных или псевдоалкильных заместителей 1-8
«филло»		$IV > II > III > I$	Необходимо γ-замещение и по крайней мере четыре свободных положения 1-8
«родо»		$III > IV > II > I$	Необходимо наличие карбоксильных или карбонильных заместителей 1-8
«оксородо»		$III > II > IV > I$	Необходимо наличие циклопентанового кольца
«хлорин»		$I > IV > III > II$	Одна или более гидрированных двойных связей в кольце порфина

комплексе с магнием.

Дальнейшее восстановление приводит к двум возможным структурам тетрагидропорфиринов, которые содержат девять сопряжённых двойных связей и имеют спектры, явно относящиеся к типу порфиринов.

Другая модификация порфиринового кольца заключается в замене четырёх метиновых групп атомами азота и приводит к тетраазапорфирину.

При замещении в нем пиррольных «C=C» бензольными кольцами образуется фталоцианин-синтетический красящий пигмент, имеющий промышленное значение. Фталоцианин имеет в видимой области спектра чрезвычайно сильные полосы поглощения, интенсивность которые ещё больше возрастает при образовании комплексов с металлами.

При исследования спектров соединения порфиринового ряда иногда возникают трудности, связанные с выбором подходящего растворителя. Дело в том, что порфирины и особенно азапорфирины почти нерастворимы в обычных растворителях. С некоторыми растворителями, например, с пиридином, могут возникать взаимодействия, в результате которых в растворе образуются формы, значительно отличающиеся от исходных [62]

Существует два основных способа, позволяющих повысить симметрию порфиринов: замещение атомов водорода NH - групп пиррольных колец атомом металла или протонирование двух атомов азота, которые не имеют водородных атомов. Повышение симметрии полностью изменяет видимую часть спектра: четыре полосы поглощения заменяются двумя полосами, которые часто обозначают α и β в порядке увеличения частоты. α -полоса имеет то же происхождение, что и полосы I и III, а β -полоса связана с полосами II и IV.

Факторы, увеличивающие π -электронную плотность на периферии молекулы, например, замещение электроноакцепторными группами, вызывают, как правило, батохромные смещения. Для различных комплексов с металлами по мере уменьшения стабильности наряду с батохромным сдвигом понижается отношение интенсивности полос I и II.

Три полосы в ЭСП порфиринов-лигандов отвечают электронным переходам с основных π -уровней на возбуждённые π^* -уровни (полосы $\pi - \pi^*$ -переходов, а две - электронно-колебательным переходам [63]. Переход от порфирина-лиганда и комплексу повышает симметричность макроциклического хромофора (π -электронного облака макроцикла) от D_{2h} (лиганд) до D_{4h} (комплекс) и приводит к упрощению ЭСП (рис.1.1) [64,65]. У

молекул порфиринов, лежащих в основе хлорофиллов (а) и (б), введение металла не приводит к симметрии D_{4h} , и число полос у комплексов в видимой области становится больше двух (неполное вырождение). Наиболее слабая первая полоса у порфиринов становится наиболее сильной у хлоринов. Из схемы видно происхождение полос в спектрах испускания (эмиссионные переходы 1 и 2) и ЭСП порфиринов и их комплексов. При комплексообразовании (а также за счёт ионизации H_2 П образования ионных форм $П^{2-}$ и $H_2П^{2+}$) происходит двухкратное вырождение вакантных уровней возбуждённой молекулы B_{2U} и B_{3U} и возникновение на их основе уровня E_u , двухкратное вырождение колебательных подуровней \bar{B}_{2u} , и \bar{B}_{3u} , с образованием близлежащие колебательных подуровней \bar{E}_u и \bar{E}_u'' соответствующих электронных состояний [10].

Полоса Сорс при комплексообразовании изменяется мало. Таким образом, как следует из схемы рис. 1, в видимой области спектра металлопорфирины (МП) имеют две полосы поглощения: полосу I, соответствующую ${}^1A_{1g} \rightarrow E_u$ электронному переходу, и полосу II, соответствующую электронно-колебательному переходу ${}^1A_{1g} \rightarrow \bar{E}_u(\bar{E}_u'')$. Экспериментально установлено [10], что положение уровня E_u в металлопорфиринах зависит от типа и прочности

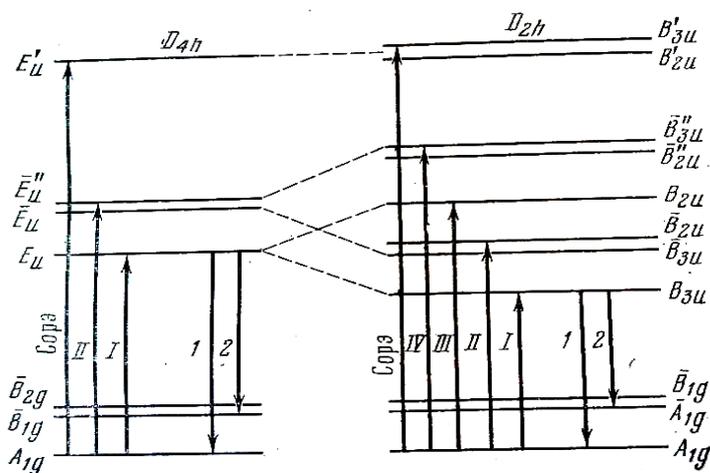


Рис. 2.1 Схема энергетических уровней порфиринового кольца $H_2П$ и МП (28) химической связи катиона металла (M^{2+}) с анионом порфирина ($П^{2-}$).

Следовательно, энергия электронного перехода в полосу и положение в спектре самой полосы (λ_1) могут служить критерием прочности и типа химической связи М – N в металлопорфиринах. По мере возрастания прочности координационной σ –связи М $\overset{\sigma}{\text{---}}$ N вследствие понижения электронной плотности на заселённых π -орбиталях порфирина энергия уровня E_u повышается, и I полоса в ЭСП сдвигается в коротковолновую область (так называемый гипохромный сдвиг полосы).

То же самое происходит при образовании прямой дативной π -связи М $\overset{\leftarrow{\pi}}{\text{---}}$ N, которая образуется в том случае, когда у координированного металла имеются незаполненные α - орбитали π -симметрии (d_{xy} , d_{yz} , d_{xy}) . Если в металлопорфирине образуется обратная дативная π -связь

М $\overset{\pi}{\text{---}}$ N, то энергия E_u понижается и происходит длинноволновый (батохромный) сдвиг полосы.

Уровень E_u оказывается очень чувствительным к характеру заместителей в пиррольных ядрах, к величине эффективного (истинного) заряда на координированном атоме металла и к искажению плоской конфигурации макроцикла при координации металлом и при других взаимодействиях. Установлено, что два последних фактора вызывают гипсохромный сдвиг I полосы в ЭСП [28]. Эффекты координации впервые обнаружены для металлофталоцианинов [66,67] (табл. 3.) Специфическое проявление этих факторов установлено не только в ЭСП [68,69], по которым можно судить о характере и силе их воздействия на макроцикл, но и в кинетической, термодинамической устойчивости комплексов [70-72], в кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойствах меметаллопорфиринов [73-75].

Выход металла из плоскости металлопорфирина отлично контролируется ЭСП по сдвигу I полосы комплекса. Удаление металла из плоскости вызывает длинноволновый сдвиг полосы, а движение к плоскости – коротковолновый сдвиг. Непременным условием достоверности этого

контроля является сохранение исходной конфигурации порфиринового макроциклического хромофора и преимущественно σ -характер химической связи М- N

Комплексообразование меняет видимый четырехполосный спектр на двухполосный со специфическим положением первой полосы, которое коррелирует с устойчивостью однотипных комплексов МП. Гипсохромный сдвиг полос поглощения, обнаруживаемый по мере стабилизации металлопорфиринов, свидетельствует о преимущественной роли

Таблица 2.2

Электронные эффекты координации и их отражение в ЭСП
металлопорфиринов (28)

Процесс	Отражение электронного эффекта на положении 1 полосы	Изменение интенсивности 1 полосы
Комплексообразование и протонирование в центре молекулы	Гипсохромный сдвиг	Сильно возрастает
Упрочнение σ -связи М \leftarrow N (σ -эффект)	То же	Не меняется
Упрочнение π -связи М \leftarrow N (π -эффект)	То же	То же
Упрочнение обратной π -связи М \rightarrow N (обратный π -эффект)	Батохромный сдвиг	То же
Рост эффективного заряда на М (эффект заряда)	Гипсохромный сдвиг	Уширение полосы
Выход металла из плоскости координационного узла N ₄ (эффект экстраординации)	Батохромный сдвиг	Мало меняется
Рост планарности макроцикла (стерический фактор)	То же	Возрастает
Нарушение планарности макроцикла (стерический фактор)	Гипсохромный сдвиг	Заметно уменьшается
Поляризация макроцикла заместителем (эффект замещения)	Батохромный сдвиг	То же

донорно-акцепторных σ -связей по сравнению с π -дативными связями при комплексообразовании [1,76].

Таким образом, ЭСП являются надёжным средством исследования типа и прочности координационной связи в металлопорфинах.

Количество полос поглощения в видимой области у хлоринов и их комплексов то же, что и у порфиринов. Однако гидрирование и, особенно появление циклопентанонного кольца у хлорофилла и его многочисленных производных приводит к появлению ряда особенностей в спектрах (I).

Однако до настоящего времени задачи интерпретации спектров хлоринов, особенно содержащих циклопентанонное кольцо, полностью не решены.

Данные, полученные методом абсорбционной спектрофотометрии для природных порфиринов и их комплексов будут обсуждены в главе VI.

ГЛАВА III. ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ ПОРФИРИНОВ

Основным направлением современного учения о растворах является их исследование на количественной основе. При этом термодинамические метод, вследствие его универсальности, находит широкое применение [77-81]. К числу важнейших термодинамических характеристик, дающих сведения об энергетике межчастичных взаимодействий в растворах, относятся энтальпийные характеристики, наиболее точно определяемые калориметрическим методом.

Термохимический метод в исследовании разнообразнейших свойств порфириновых молекул (влияния природы металла функциональных заместителей на способность металлопорфиринов к дополнительной координации молекулярных лигандов, электронных эффектов координации функциональных заместителей, геометрии контура сопряжения и др.) является достаточно быстро и надёжном.

В то же время термохимическое исследование процессов растворения и сольватации порфиринов является необходимым для развития представления о формировании сольватных оболочек сложными полифункциональными органическим соединениями, для выявления механизмов функционирования порфиринов в биологических, каталитических и других системах.

Впервые термохимический метод в исследовании процесса растворения порфиринов был применён в Институте химии неводных растворов [82,83].

Кратко остановимся на результатах работ, имеющих по термохимии синтетических и природных порфиринов.

Переход порфиринов ($H_2\Pi$) из твёрдого состояния в раствор можно представить следующим термодинамическим циклом:

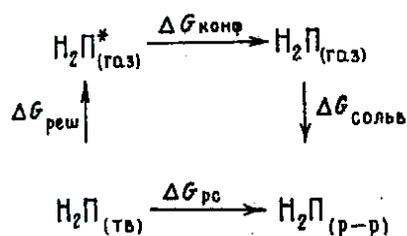


Рис. 3.1

В соответствии с термодинамическим циклом (3.1) тепловой эффект растворения порфиринов (ΔH_{pc}) определяется следующими параметрами:

$$\Delta H_{pc} = \Delta H_{кр} + \Delta H_{сольв.} + \Sigma \Delta H_{конф.} \quad (3.1)$$

где $\Delta H_{кр}$ - энергия кристаллической решётки; $\Delta H_{сольв.}$ - энтальпия сольватации; $\Sigma \Delta H_{конф.}$ - энтальпия конформационных изменений, связанная с различными конформациями макроцикла и его функциональных групп в кристалле и в жидкой (газовой) фазе.

Энергии молекулярных кристаллических решёток порфиринов, за небольшим исключением, неизвестны. Учитывая большие размеры молекул порфиринов и значительные межмолекулярные взаимодействия [54], следует ожидать достаточно больших абсолютных значений энергий кристаллических решёток. Эта их особенность обуславливает низкую растворимость порфиринов в большинстве органических растворителей. В качестве факторов, компенсирующих энергию разрушения кристаллической решётки в процессе растворения порфиринов, выступают энтальпия сольватации и энтальпия конформационных изменений [84]. Энтальпия сольватации имеет всегда отрицательный знак (экзотермический процесс). Она в случае порфиринов складывается из двух составляющих - энтальпии сольватации макроцикла порфирина и энтальпии сольватации функциональных заместителей. Энтальпия конформационных изменений имеет также отрицательный знак в связи с тем, что переход от кристалла к раствору связан с освобождением напряжённых фрагментов макроцикла и снятием напряжённых конформаций функциональных групп. В связи с этими особенностями растворения крупных органических молекул обсуждение экспериментальных данных по энтальпиям растворения порфиринов ведут, рассматривая энтальпии переноса из стандартного растворителя в исследуемый ($\Delta H_{пер.}$), тем самым исключая неизвестные составляющие процесса растворения $\Delta H_{кр.}$ и $\Sigma \Delta H_{конф.}$:

$$\Delta H_{пер.} = \Delta H_{pc(i)} - \Delta H_{pc(ст)} \quad (3.2)$$

где $\Delta H_{pc(i)}$ и $\Delta H_{pc.(ст)}$ -соответственно энтальпии растворения в исследуемом и стандартном растворителях. В качестве стандартных обычно выбирают инертные протонные слабосольватирующие растворители.

Имеющиеся в порфириновой молекуле различные центры универсальной и специфической сольватации обуславливают особенности ее поведения в растворе. Наличие пиррольных атомов водорода ($>N-H$) предполагает сольватацию реакционного центра молекулы порфирина электрокодонорными (протоноакцепторными) растворителями. Электронные пары у третичных атомов азота ($=N-$) способствуют взаимодействию молекулы порфирина с протонодонорными растворителями. Наличие сопряжённой π -связей макрокольца создаёт благоприятные условия для сольватации молекулы порфирина различными типами растворителей. Наличие функциональных заместителей в I-8 и мезоположениях (см. формулу 1) порфириновой молекулы усложняют картину сольватации за счёт влияния их электронных эффектов на макроцикл

Практически термохимия растворов порфиринов находится в начальной стадии развития, о чем свидетельствует небольшое число работ в этой области к настоящему времени.

3.1. Синтетические порфирины

Одним из наиболее доступных и поэтому излюбленных синтетических порфиринов является тетрафенилпорфин ($H_2TФП$) (IV) ближайший аналог порфина. В таблице 4 приведены термодинамические величины энтальпии растворения и энтальпии (ΔH_{pc}) и энтальпии сольватации ($\Delta H_{сольв.}$), полученные калориметрическим методом (83). Данные таблицы по энтальпиям сольватации оценочные, поскольку для их расчёта использовалось ориентировочное значение энергии кристаллической решётки (85).

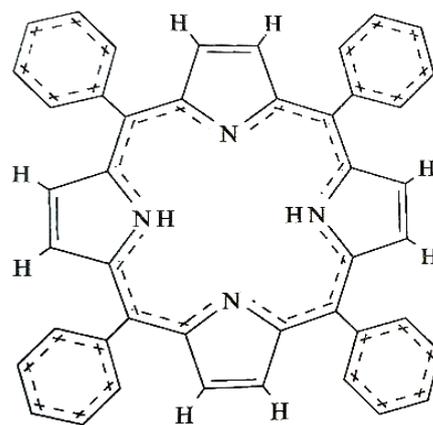


Рис. 3.2 Хромофорная система тетрафенилпорфина

Тем не менее интересны относительные значения $\Delta H_{\text{сольв.}}$ в различных растворителях. Несмотря на то, что процесс физического переноса тетрафенилпорфина из кристалла в раствор всегда эндотермичен (в кислых средах CH_3COOH , CF_3COOH и т.д. он сопровождается частичным или полным протонированием координационного центра порфирина:



и поэтому может быть экзотермичным), энтальпии сольватации отрицательны и достаточно велики по абсолютной величине. Это обусловлено наличием

Таблица 3.1

Стандартные значения энтальпий растворения и сольватации $\text{H}_2\text{ТФП}$ (83)

Растворитель	$\Delta H_{\text{рс}}^0 \pm 0,3$ кДж моль ⁻¹	$\Delta H_{\text{сольв.}}^0$ кДж моль ⁻¹	Растворитель	$\Delta H_{\text{рс}}^0 \pm$ 0,3 кДж моль ⁻¹	$\Delta H_{\text{сольв.}}^0$ кДж моль ⁻¹
C_6H_6	20,7	-125,7	CCl_4	16,8	-129,6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	17,6	-126,7	CHCl_3	9,9	-136,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	13,7	-132,7	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	10,3	-136,4
$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$	19,2	-127,2	$\text{OS}(\text{CH}_3)_2$	10,4	-136,0
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$	21,9	-124,5	$\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	7,6	-138,8
$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$	12,6	-133,8	CH_3COOH	-32,8	-179,2
$(\text{CH}_2)_3\text{CO}$	12,5	-133,9	CF_3COOH	-134,0	-280,4

большого числа центров сольватации. Поэтому даже слабые взаимодействия (с бензолом, пиперидином и т.д.) складываются в значительную величину.

Здесь имеется аналогия с силами межмолекулярного взаимодействия в крупных молекулах (54).

По мере поляризации бензольного ядра (бензол-толуол-нитро-бензол) сольватация $H_2TФП$ все более усиливается. Как видно из данных табл.4 сольватация минимальна в пиперидине ($C_5H_{10}NH$), с которым нет π - π взаимодействия, неожиданно велика в циклопентаноле $(CH_2)_4CO$, по-видимому, вследствие полярности $C=O$ связи и наличия π -орбиталей. Величина $\Delta H_{\text{сольв.}}$, полученная для пиридина C_5H_5N – отвечает как сильной полярности молекулы, так и π - π -молекулярному взаимодействию с порфирином.

Все растворители с почти семиполярной связью: ДМФА- $(CH_3)_2 N-CH=O$; ДМСО - $(CH_3)_2 N-CH=O$; гексаметилфосфортриамид (ГМФТА)- $[(CH_3)_2 N]_3 P^+-O^-$ эффективно сольватируют тетрафенилпорфин, особенно же активен ГМФТА. Протонодонорные растворители, такие как хлороформ - $(CHCl_3)$, уксусная кислота - (CH_3COOH) и, особенно, трифторуксусная кислота (CF_3COOH) активно растворяют тетрафенилпорфин $H_2TФП$. Четыреххлористый углерод – (CCl_4) в акте сольватации напоминает толуол – $(C_6H_5CH_3)$.

В работе [86,87] термохимическим методом определены энтальпии растворения и энтальпии переноса пиррола (V), октаметилпорфиногена (VI) и $H_2TФП$ (IV). Данные приведены в таблице 5.

Таблица 3.2

Энтальпии растворения и переноса пиррола и октаметилпорфиногена (кДж моль⁻¹) (87)

Растворитель	Пиррол		Мезо-октаметилпорфиноген	
	$\Delta H_{\text{рс}}^0 \pm 0,01$	$\Delta H_{\text{пер}}^0$	$\Delta H_{\text{рс}}^0 \pm 0,2$	$\Delta H_{\text{пер}}^0$
C_6H_6	3,4	0	16,4	0
CCl_4	-	-	12,4	-4,0
$CHCl_3$	0,5	-2,9	1,0	-15,4
$C_6H_5NO_2$	-	-	-7,7	-8,7
ДМФА	8,5	-11,9	18,1	34,5
C_5H_5N	-7,9	-11,3	-3,9	-20,3
$C_5H_{10}NH$	-13,9	-17,3	-22,1	38,5

В работе (86) по данным энтальпий переноса из бензола в другие растворители (табл.4,5) на примере пиррола, октометилпорфиногена и тетрафенилпорфина показано, как влияет формирование макроцикла (макроциклический эффект) на протонодонорную способность пиррольных NH-групп и их роль в сольватации незамкнутых, замкнутых неароматических и ароматических замкнутых систем.

В той же работе [81] показано, что наращивание длины алкоксигрупп ($-OR$) резко понижает энергетику взаимодействия при растворении этих производных в бензоле, нитробензоле, тетрахлорметане, хлороформе, в пиридине и пиперидине по сравнению с незамещенным тетрафенилпорфином. Лучшими нейтральными растворителями для порфиринов типа $H_2TФП(-OR)$

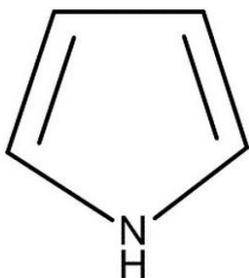


Рис. 3.3 V

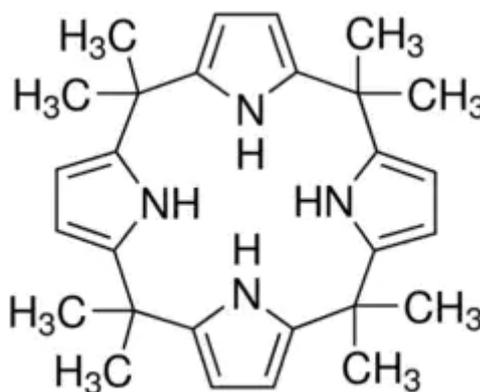


Рис. 3.4 VI

нитробензол и хлороформ. Первый эффективно сольватирует поляризованные $-C_6H_4OR$ группы, а второй взаимодействует с ϕ_n -орбиталями кислорода и азота. Показано [81], что в нейтральных растворителях сольватация комплексов $H_2TФП$ убывает в ряду $CuTФП > NiTФП > ZnTФП$, тогда как в сильнокоординирующих растворителях порядок обратный.

Анализ данных, полученных термодинамическим методом для порфиринов-лигандов и их комплексов с металлами в некоординирующих и координирующих растворителях позволил авторам (88) предложить метод расчёта энергетических параметров образования аксиальных комплексов порфиринов. Предложенный метод является непосредственным, а величина

$\Delta H^0_{ак}$ относится к процессу аксиальной координации, не осложнённого явлением пересольватации:

$$\Delta H^0_{ак} = \Delta H^0_{пер(к)} - H^0_{пер(L)} \quad (3.6)$$

где $\Delta H^0_{пер(к)}$ и $H^0_{пер(L)}$ – энтальпии переноса комплекса и лиганда, соответственно.

В [88] в результате изучения термодинамики растворения тетрафенилпорфиринов и их комплексов с цинком найдено, что функциональное замещение в фенильных кольцах приводит к уменьшению $\Delta H^0_{ак}$ по сравнению с Zn ТФП. Введение в параположение фенильных колец Zn ТФП алкильных и оксиалкильных групп снижает энтальпию аксиальной координации (экстраординации) тем в большей степени, чем длиннее алкильная группа.

Найдено [81], что природа функциональных заместителей оказывает очень сильное влияние на координирующую способность металлопорфиринов. Так координационно-насыщенный атом Cu(II) в составе комплекса с β -формилтетрафенилпорфином активно координирует электронодонорные растворители.

Термохимический метод позволяет в ряде случаев определить направленность и количественно оценить электронные эффекты функциональных заместителей в комплексах порфиринов. Суть метода, предложенного в работе [81], заключается в проведении серии термохимических измерений процессов аксиальной координации молекул органических растворителей металлопорфиринами, содержащими различные заместители. Реакции проводят в одинаковых условиях. Разницу в энтальпиях аксиальной координации между металлопорфирином, содержащим заместители, и незамещённым металлопорфирином рассматривают как количественную характеристику электронных эффектов, обусловленных влиянием заместителей в исследуемом ряду комплексов порфиринов.

Все исследования модельных синтетических порфиринов в конечном итоге сводятся к расшифровке сложных физико-химические характеристик природных порфиринов.

3.2. Природные порфирины

В литературе имеются немногочисленные данные по термохимии растворения природных порфиринов.

Исследованы тепловые эффекты растворения важнейших природных порфиринов - протопорфирина IX и его ближайших структурных аналогов – мезопорфирина IX, дейтеропорфирина IX в виде диметилловых эфиров (д.м.э.) и тетраметиллового эфира (т.м.э.) гематопорфирина IX, а также некоторых хлорофилла – феофитина (а), феофорбида (а и в) [82,89-92].

Исследование концентрационной зависимости $\Delta H_{pc}^0 = f(m)$ для всех природных порфиринов, также как и для синтетических, показало, что ΔH_{pc}^0 не зависит от концентрации растворённого пигмента (82,83).

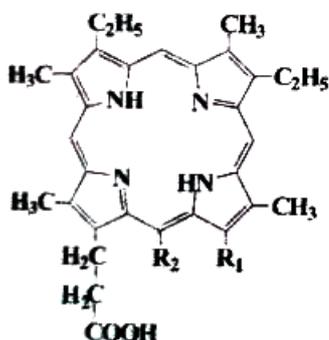


Рис. 3.5 Протопорфирин

УП. протопорфирин IX д.м.э.; R = - CH=CH₂ УШ мезопорфирин IX д.м.э.; R = - C₂H₅ IX. дейтеропорфирин IX д.м.э.) R = - H X. гематопорфирин IX т.м.э.; R = - CH(OCH₃) CH₃

В таблице 6 приведены ΔH_{pc}^0 и $\Delta H_{пер}^0$ порфиринов группы протопорфирина в серии органических растворителей, взятые из [91]. Исследованные порфирины (см. формулу УП-Х) отличаются друг от друга наличием в 2,4-положениях различных заместителей. Следовательно, изменения энергетические характеристик растворения и переноса обусловлены влиянием этих заместителей на кристаллическую решётку

исследуемых порфиринов, а также их влиянием на энергетические параметры сольватации,

Из данных, таблицы 6 видно, что в бензоле эндотермичность растворения растёт в ряду $H_2ГП < H_2ДП < H_2ПП < H_2МП$. Эти различия обусловлены, в основном, разницей в энергиях кристаллической решётки порфиринов. Наиболее низкие значения ΔH_{pc}^0 для $H_2ГП$ связаны с разрыхляющим действием объёмистых заместителей - $CH(OCH_3)CH_3$ на $\Delta H_{кр}^0$. В этом же ряду следует ожидать увеличения энергии межмолекулярных взаимодействий в кристаллической решётке. Подтверждением этому является уменьшение растворимости в этом ряду порфиринов группы протопорфирина в ДМФА [91].

Таблица 3.3

Стандартные изменения энтальпий переноса и растворения порфиринов группы протопорфирина. (кДж моль⁻¹) [91]

Растворители	ΔH_{pc}^0	$\Delta H_{пер}^0$	ΔH_{pc}^0	$\Delta H_{пер}^0$
	$H_2ГП$	$H_2ГП$	$H_2ДП$	$H_2ДП$
C_6H_6	$13,6 \pm 0,2$	0	$35,2 \pm 0,1$	0
CCl_4	$10,8 \pm 0,2$	-2,8	$31,7 \pm 0,1$	-3,5
$C_6H_5CH_3$	$11,5 \pm 0,2$	-2,1	$31,9 \pm 0,3$	-3,3
CH_3NO_2	$18,3 \pm 0,4$	4,7	$35,6 \pm 0,4$	0,4
$C_6H_5NO_3$	$3,8 \pm 0,1$	9,8	$22,2 \pm 0,2$	-13,0
$CHCl_3$	$-18,8 \pm 0,1$	-32,4	$10,1 \pm 0,1$	-25,1
ДМФА	$4,0 \pm 0,1$	-9,6	$20,8 \pm 0,1$	-14,4
ДМСО	$16,8 \pm 0,3$	3,2	$28,1 \pm 0,3$	-7,1
C_5H_5N	$8,5 \pm 0,2$	-5,1	$26,3 \pm 0,1$	-9,8
$C_5H_{10}NH$	$23,1 \pm 0,2$	9,5	$40,2 \pm 0,4$	5,0
	$H_2ПП$	$H_2ПП$	$H_2МП$	$H_2МП$
C_6H_6	$44,3 \pm 0,5$	0	$53,2 \pm 0,4$	0
CCl_4	$34,2 \pm 0,3$	-10,1	$40,4 \pm 0,1$	-12,8
$C_6H_5NO_2$	$21,5 \pm 0,2$	-22,8	$27,8 \pm 0,4$	-25,4
$CHCl_3$	$15,5 \pm 0,4$	-28,6	$16,5 \pm 0,1$	-36,7
ДМФА	$26,3 \pm 0,6$	-18,0	$20,9 \pm 0,5$	-32,3
C_5H_5N	$30,6 \pm 1,0$	-13,7	$31,5 \pm 0,7$	-21,7

Для остальных растворителей наблюдается существенные различия, обусловленные спецификой их действия на порфирины.

Изученные соединения, как правило, имеют кислородсодержащие группировки. Здесь растворимость и сольватация определяется в первую очередь протонодонорной способностью растворителя. Для лигандов протопорфирина (УП), дейтеропорфирина (УШ), мезопорфирина (ІХ) и гематопорфирина (Х) она составляет ряд. $\text{CHCl}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 > \text{DMFA} > \text{Py} > \text{CCl}_4 > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 > \text{бензол} > \text{DMCO} > \text{C}_6\text{H}_{10}\text{NH}$. Этот ряд соответствует эффективной сольватации φ_n – орбиталей = N– и O-атомов карбоксильных групп хлороформом, (Однако ΔH_{pc}^0 кроме гематопорфирина все эндотермичины), сольватации полярных группировок порфиринов полярными молекулами $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$; ДМФА, Р_у взаимодействию с диполями С-Сl и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. Макроциклический эффект (86) делает неэффективными φ_n –орбиталями пиперидина в отношении пиррольных NH – групп.

Анализ данных табл.6 позволил авторам [81,91] предположить, что основной вклад в энергетику сольватации порфиринов обусловлен их электронодонорной способностью, с одной стороны, и электрофильностью растворителя, с другой, а увеличение экзотермичности энтальпий переноса исследуемых порфиринов в ряду $\text{H}_2 \text{ГП} < \text{H}_2 \text{ДП} < \text{H}_2 \text{ПП} < \text{H}_2 \text{МП}$ (табл. 6) позволяет, учитывая сказанное выше, сделать вывод, что в этом же ряду возрастает электронодонорная способность порфиринов, то есть их основность. Это может быть связано только с влиянием функциональных заместителей в положении 2,4. Несоблюдение данного ряда для растворов порфиринов в хлороформе обусловлено образованием дополнительных водородных связей с (-ОСН₃)- гематопорфирина.

Измерены энтальпии растворения комплексов порфиринов группы протопорфирина [81,93]. Оказалось, что ΔH_{pc}^0 для комплексов в бензоле практически всегда принимает более экзотермичные значения по-сравнению с исходными лигандами. Это связывается с более слабой сольватацией сопряжённой π - системы макрокольца комплексов порфиринов. При растворении координационно-ненасыщенных комплексов порфиринов в

растворителях с высокой электронодонорностью экзотермичность растворения значительно увеличивается.

В работах [81,88,89,92] предложен метод расчёта энтальпий экстраординации молекул электронодонорных растворителей центральным атомом металла порфириновых комплексов из данных термохимического эксперимента. Для комплексов порфиринов группы протопорфирина с цинком (П) склонность к экстраординации растёт в ряду $ZnMP < ZnPP < ZnDP < ZnGP$, что соответствует росту энтальпий экстраординации ($\Delta H_{a.k.}^0$) в этом ряду [92].

В [93] измерение энтальпии растворения порфиринов-лигандов группы хлорофилла-феофитина (а), феофорбида (а) и феофорбида (б).

Таблица 3.4

Стандартные изменения энтальпий растворения и переноса порфиринов лигандов группы хлорофилла (кДж моль^{-1}) (93)

Растворитель	$H_2Xл$ (а)		$H_2Фδ$ (а)		$H_2Фδ$ (б)	
	ΔH_{pc}^0	$\Delta H_{пер}^0$	ΔH_{pc}^0	$\Delta H_{пер}^0$	ΔH_{pc}^0	$\Delta H_{пер}^0$
C_6H_6	$30,6 \pm 0,3$	0	$16,9 \pm 0,2$	0	$14,4 \pm 0,3$	0
$C_6H_5NO_2$	$20,3 \pm 0,3$	-10,3	$5,7 \pm 0,2$	-11,2	$4,8 \pm 0,1$	-9,6
$CHCl_3$	$1,3 \pm 0,1$	-29,3	$-9,2 \pm 0,3$	-26,1	$-9,8 \pm 0,2$	-24,2
ДМФА	$23,6 \pm 0,3$	-7,0	$8,0 \pm 0,1$	-8,9	$4,4 \pm 0,2$	-10,0
C_5H_5N	$16,4 \pm 0,2$	-14,2	$8,6 \pm 0,1$	-8,3	$3,8 \pm 0,2$	-10,6

Данные табл.7 показывают, что наиболее эндотермичные значения ΔH_{pc}^0 у $H_2Xл$ (а). Наличие крупного фитольного остатка ($-C_{20}H_{39}$) препятствует растворению во всех растворителях апротонных (полярных и неполярных), протоноакцепторных и протонодонорных. Аналогичная зависимость ΔH_{pc}^0 от длины алкильной цепи отмечалась для алкоксипроизводных $H_2ТФП$ [81]. Такая последовательность позволяет предположить, что алкильные заместители в порфиринах сольватируются гораздо хуже самого макроцикла. Анализ величин показывает, что характер сольватации и тип взаимодействия хлорофилловых лигандов в указанных растворителях близки к тем, которые были установлены для на H_2GP , H_2DP , H_2PP , H_2MP . Очевидно, что

циклопентанное кольцо хлорофилла не оказывает существенного влияния на процессы растворения и сольватации порфиринов. Различие в сольватации бесфитольных производных хлорофилла $H_2Фб$ (а) и $H_2Фб$ (б), отличающихся только $-CH_3$ и $-CHO$ группами в положении, практически не ощущается.

Таким образом из рассмотренного литературного материала следует, что термохимический подход в исследовании физико-химических свойств растворов порфиринов и их комплексов является исключительно плодотворным. Дальнейшее развитие этого подхода применительно к синтетическим и природным порфиринам является перспективным и актуальным.

В настоящей работе термохимический метод применён для изучения состояния порфиринов-лигандов группы хлорофилла и их комплексов с 3d - металлами в индивидуальных органических растворителях различной природы.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов
ГЛАВА IV. Синтез, очистка, выделение порфиринов и
метиллокомплексов

В настоящей работе калориметрическим методом при 298,15 К измерены тепловые эффекты растворения 35 природных соединений - порфиринов (см. табл.8) и их металлокомплексов в серии индивидуальных органических растворителей различной природы. Рассчитаны энтальпии относительной сольватации.

Растворители, использованные в работе, очищали и осушали по известным методикам (94-97). Содержание воды (контролировали титрованием по Фишеру) не превышало 0,05%.

Природные порфирины-лиганды, изученные в работе, делятся на две группы: хлорофилла и протопорфирина. Все исследуемые порфирины и их комплексы синтезированы по известным методикам.

4.1. Синтез порфиринов группы хлорофилла

В данной работе для исследования тепловых эффектов растворения нами получены хлорофилл-лиганд (а-ряда), метилфеофорбид (а-ряда), пирропорфирин-Ху (метиловый эфир), родопорфирин –ХУ (диметиловый эфир), а также и их металлокомплексы (см. табл.8).

Для структурной модификации хлорофилла использована смесь хлорофиллов (а + b).

В качестве исходного продукта для получения смеси хлорофиллов (а + b) использовали ВТШ (выделения тутового шелкопряда). В работах [8, 97-99] подробно описан способ получения и использования ВТШ, а также выделение хлорофилла-лиганда и его аналогов из ВТШ.

Таблица 4.1

Порфирины, выбранные для исследований

№	Порфирин	Условное обозначение	Формула	Молекулярная масса
1	Хлорофилл-лиганд(а)	H ₂ Хл(а)	C ₅₅ H ₇₄ O ₅ N ₄	871,23
2	Cu – хлорофилл (а)	MgХл	MgC ₅₅ H ₇₄ O ₅ N ₄	893,52
3	Ni – хлорофилл (а)	CuХл	CuC ₅₅ H ₇₄ O ₅ N ₄	932,76
4	C – хлорофилл (а)	NiХл	NiC ₅₅ H ₇₄ O ₅ N ₄	927,78
5	Co – хлорофилл (а)	CoХл	CoC ₅₅ H ₇₄ O ₅ N ₄	928,02
6	Zn – хлорофилл (а)	ZnХл	ZnC ₅₅ H ₇₄ O ₅ N ₄	934,47
7	Cd – хлорофилл (а)	CdХл	CdC ₅₅ H ₇₄ O ₅ N ₄	981,50
8	AcFe – хлорофилл (а)	AcFeХл	AcFeC ₅₅ H ₇₂ O ₅ N ₄	983,98
9	AcMn – хлорофилл (а)	AcMnХл	AcMnC ₅₅ H ₇₂ O ₅ N ₄	983,07
10	Феофорбид (а) (м.э.)	H ₂ Фδ(а)	C ₃₆ H ₃₈ O ₅ N ₄	606,73
11	Cu-феофорбид (а) (м.э.)	CuФδ	Cu C ₃₆ H ₃₆ O ₅ N ₄	668,26
12	Ni -феофорбид (а) (м.э.)	NiФδ	Ni C ₃₆ H ₃₆ O ₅ N ₄	663,40
13	Co-феофорбид (а) (м.э.)	CoФδ	Co C ₃₆ H ₃₆ O ₅ N ₄	663,65
14	Zn-феофорбид (а) (м.э.)	ZnФδ	Zn C ₃₆ H ₃₆ O ₅ N ₄	671,13
15	Cd-феофорбид (а) (м.э.)	CdФδ	Cd C ₃₆ H ₃₆ O ₅ N ₄	717,13
16	AcFe- феофорбид (а) (м.э.)	AcFeФδ	AcFe C ₃₆ H ₃₆ O ₅ N ₄	719,61
17	AcMn- феофорбид (а) (м.э.)	AcMnФδ	AcMn C ₃₆ H ₃₆ O ₅ N ₄	718,70
18	Пиррофипорфирин (м.э.)	H ₂ ПиП	C ₃₂ H ₃₇ O ₂ N ₄	509,67
19	Cu-пирропорфирин (м.э.)	CuПиП	Cu C ₃₂ H ₃₇ O ₂ N ₄	571,20
20	Ni-пирропорфирин (м.э.)	NiПиП	Ni C ₃₂ H ₃₇ O ₂ N ₄	566,35
21	Co-пирропорфирин (м.э.)	CoПиП	Co C ₃₂ H ₃₇ O ₂ N ₄	566,60
22	Zn-пирропорфирин (м.э.)	ZnПиП	Zn C ₃₂ H ₃₇ O ₂ N ₄	573,10
23	Cd-пирропорфирин (м.э.)	CdПиП	Cd C ₃₂ H ₃₇ O ₂ N ₄	620,04
24	Родопорфирин (д.м.э.)	H ₂ РП	C ₃₄ H ₃₉ O ₄ N ₄	567,70
25	Cu-родопорфирин д.м.э.)	CuРП	Cu C ₃₄ H ₃₇ O ₄ N ₄	629,22
26	Ni-родопорфирин (д.м.э.)	NiРП	Ni C ₃₄ H ₃₇ O ₄ N ₄	624,40
27	Co-родопорфирин д.м.э.)	CoРП	Co C ₃₄ H ₃₇ O ₄ N ₄	624,50
28	Zn-родопорфирин д.м.э.)	ZnРП	Zn C ₃₄ H ₃₇ O ₄ N ₄	630,94
29	Cd- родопорфирин д.м.э.)	CdРП	Cd C ₃₄ H ₃₇ O ₄ N ₄	678,00
30	Мезопорфирин (д.м.э.)	H ₂ МП	C ₃₆ H ₄₂ O ₄ N ₄	594,76
31	Cu-мезопорфирин д.м.э.)	CuМП	Cu C ₃₆ H ₄₂ O ₄ N ₄	656,24
32	Ni- мезопорфирин(д.м.э.)	NiМП	Ni C ₃₆ H ₄₂ O ₄ N ₄	651,40
33	Co- мезопорфирин д.м.э.)	CoМП	Co C ₃₆ H ₄₂ O ₄ N ₄	651,63
34	Zn- мезопорфирин д.м.э.)	ZnМП	Zn C ₃₆ H ₄₂ O ₄ N ₄	658,08
35	Cd- мезопорфирин д.м.э.)	CdМП	Cd C ₃₆ H ₄₂ O ₄ N ₄	705,10

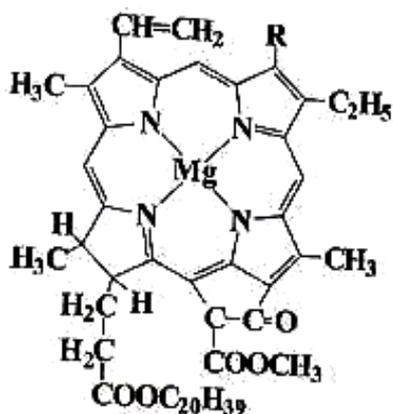


Рис. 4.1

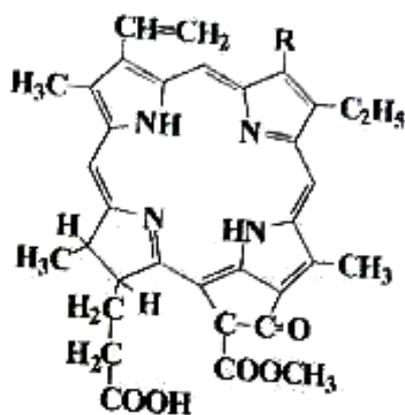


Рис. 4.2

XI Хлорофилл-лиганд(а) $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{C}_{20}\text{H}_{39}$;

XII Хлорофилл-лиганд(в) $R_1 = \text{CHO}$; $R_2 = \text{C}_{20}\text{H}_{39}$;

XIII Феофорбид (а) $R_1 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}$;

XIV Феофорбид (в) $R_1 = \text{CHO}$; $R_2 = \text{H}$;

XV Родопорфирин $R_2 = -\text{COOCH}_3$; $R_1 = \text{H}$

XVI Пирропорфирин $R_1 = R_2 = \text{H}$

XVII Филлопорфирин $R_1 = \text{H}$; $R_2 = \text{CH}_3$

Для синтеза природных порфиринов группы хлорофилла удобно использовать ВТШ, накапливающиеся в огромных количествах при вскармливании гусеницы тутового шелкопряда листьями тутовника (шелковицы) [98].

Получение концентрата пигментов из ВТШ включает ряд стадий. Сырье ВТШ собирали, очищали от остатков листьев, просеивали и высушивали в сухом тёмном месте при комнатной температуре. Далее ВТШ промывали горячей водой 3-5 раза, для очистки от минеральных компонентов, и высушивали на воздухе при 25-35°C. Время сушки 3-4 дня. Приготовленные в сначала экстрагировали этанолом в течение суток. Зелёную массу отфильтровывали на воронке Бухнера и экстракт пигментов упаривали на ротационном испарителе досуха под вакуумом. Таким образом получали пастообразную смесь хлорофиллов (а+в). Выход составляет 4-5 %.

В последние годы для полной экстракции ВТШ широко используются смеси растворителей ацетон-уксусная кислота (соотношение 1:1) с

одновременной деме­тал­ли­за­цией его в фео­фитин (a+b). После кон­цен­три­ро­ва­ния ук­су­сой ки­сло­ты смесь фео­фити­нов оса­жда­ется во­дой, ней­тра­ли­зу­ется ам­ми­а­ком, филь­тру­ется и вы­су­ши­ва­ется. Та­ким об­ра­зом смесь пиг­мен­тов в ви­де па­сты на­ра­ба­ты­ва­ли в нуж­ном ко­ли­че­стве и хра­ни­ли в тем­но­те, в су­хой ат­мо­с­фе­ре.

Хлорофилл-лиганд (a) (XI) и феофорбид (b) (XIV) по­лу­ча­ли по ме­то­ди­ке (8,100). Кон­цен­тра­т пиг­мен­тов из ВТШ (25 г) рас­тво­ря­ли в хлоро­фор­ме (400 мл) и на­гре­ва­ли 1 час с об­рат­ным хо­ло­ди­ль­ни­ком с рас­тво­ром ре­ак­ти­ва Же­ра­ра "Т" в ме­та­но­ле (500 мл) и ук­су­сой ки­сло­те (70 мл). Рас­тво­р упаривали под ва­ку­умом, до­ба­в­ля­ли то­лу­ол и по­вто­ря­ли упаривание до уда­ле­ния следов ук­су­сой ки­сло­ты.

Твёр­дые ос­та­ток рас­тво­ря­ли в хлоро­фор­ме (50 мл), филь­тро­ва­ли че­рез филь­тр Шота для то­го, что­бы уда­лить избы­ток ре­ак­ти­ва Же­ра­ра "Т" и хро­ма­то­гра­фи­ро­ва­ли на Al_2O_3 IV сте­пени ак­тив­но­сти. Сна­ча­ла элюи­ро­ва­ли ко­лон­ку бен­зо­лом для уда­ле­ния ке­ра­ти­нов, за­тем хлоро­фор­мом. Упаривание элю­ата да­ёт чёр­ное, слег­ка на вяз­кое ве­ще­ство.

По­вто­р­ную очи­стку про­во­ди­ли хро­ма­то­гра­фией на си­ли­ка­ге­ле. Элю­ент хлоро­фор­м- аце­тон (10:1). Пе­ре­кри­стал­ли­за­ция из смеси хлоро­фор­мме­та­но­л да­ёт чи­стый хлоро­филл-ли­ган­д (a) в ви­де чёр­ных мяг­ких кри­стал­лов. Вы­ход 5,7 г. Спектр по­гло­ще­ния в бен­зо­ле име­ет сле­ду­ю­щие по­ло­сы (нм): I - 670,2; II - 62,7; III - 537,6; IV – 508,1; V-414,6.

По­сле смывания с ко­лон­ки с Al_2O_3 зо­ны, со­дер­жа­щей фео­фитин (a) в верх­ней ее ча­сти оста­ётся чёр­но-ко­ри­че­вая по­ло­са, ко­то­рую элюи­ро­ва­ли смесью хлоро­фор­м-ме­та­но­л (20:1). Элю­ат со­дер­жит жел­то­ко­ри­че­вые про­из­вод­ные (a)-ря­да. Рас­тво­р упаривали, а твёр­дый ос­та­ток пе­ре­ме­ши­ва­ли в смеси: ме­та­но­л (200 мл), аце­тон (20 мл), кон­цен­три­ро­ван­ная на H_2SO_4 (6,5 мл) в те­че­ние 15 ча­сов. За­тем со­дер­жи­мое раз­ба­в­ля­ли хлоро­фор­мом, про­мы­ва­ли во­дой и ор­га­ни­че­ский слой упаривали. Твёр­дый ос­та­ток рас­тво­ря­ли в хлоро­фор­ме и хро­ма­то­гра­фи­ро­ва­ли на Al_2O_3 , элюи­руя хлоро­фор­мом. Ме­тил­фео­фор­бид (b) элюи­ру­ется зо­ной тём­но-ко­ри­че­вого цве­та. По­сле

повторной хроматографии на Al_2O_3 метилфеофорид (в) кристаллизовали из смеси хлороформ-метанол. Выход 1,5 г. ЭСП имеет полосы поглощения (нм) в бензоле: I – 657,9; II – 603,9; III – 561,8; IV – 527,4; V-439,4

Феофорбид (а) (XIII) получали согласно (8,100). 1г феофитина помещали в раствор 15 мл концентрированной H_2SO_4 в 100мл метанола и перемешивали в темноте в течение 15 часов. Затем порфирин переводили в хлороформ, промывали дистиллятом для удаления кислоты и хроматографировали на Al_2O_3 IV степени активности.

Метилфеофорбид (а) кристаллизовали из смеси хлороформ метанол. Выход 80 %. Продукт имеет полосы поглощения в ЭСП в бензоле (нм): I – 670,2; II – 612,7; III – 537,6; IV – 508,1; V-413,9

Реактив Жирара «Т» получали согласно (101) 400 мл абсолютного этанола и ампулу, содержащую 100 г триметиламина тщательно охлаждали в смеси льда с $NaCl$.(Триметилан кипит при 276 К). Затем ампулу вскрывали и содержимое смешивали с этанолом. Половину полученного раствора переносили в литровую колбу, снабжённую термометром, капельной воронкой и отводом с хлоркальциевой трубкой. Колбу охлаждали на водяной бане и постепенно добавляли 98 г предварительно охлаждённого до 273 К этилхлорацетата. Перемешивание смеси достигалось встряхиванием содержимого колбы. Температура в процессе прибавления этилхлорацетата не должна превышать 283 К. Смесь оставляли стоять на ночь.

В реакционную массу в течение 10-15 минут носили 4 г 90% - ного гидразингидрата. После часовой выдержки массу охлаждали до полной кристаллизации продукта. Продукт отфильтровывали, промывали абсолютным этанолом и сушили в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Выход 100 г.

Хлорофилл (а) можно получить разделением смеси хлорофиллов (а+b) на сахарной пудре. Этот метод относится к классическим и описан в литературе (8,10,24,102,103). Для получения хлорофилла (а) мы пользовались предложенной нами методикой разделения хлорофиллов. 5г хлорофиллового

концентрата из ВТШ растворяли в 100мл бензола. Хроматографическую колонку ($d=38\text{мм}$, $l=670\text{мм}$) заполняли суспензией силикагеля (384г) в бензоле (750 мл). Силикагель обязательно должен иметь нейтральную реакцию. Раствор концентрата сорбировали на колонке и промывали бензолом для удаления каротинов. Затем хлорофиллы элюировали смесью бензол-ацетон (10:1). Хлорофилл (а) движется зелено-голубой зоной. Для окончательной очистки хроматографирование повторяли.

Элюат упаривали на ротационном испарителе при пониженном давлении и хлорофилл (а) высаждали метанолом. Выход 200 мг. Электронный спектр поглощения имеет следующее положение полос в эфирном растворе (нм): I – 660,1; II – 614,2; III – 576,0; IV – 532,0; V-429,2; VI-410,3.

4.2. Синтез порфиринов группы протопорфирина

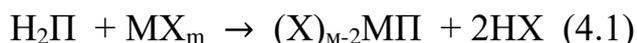
К порфиринам группы протопорфирина относятся протопорфирин-IX, мезопорфирин- IX, дейтеропорфирин- IX и гематодорфирин- IX. В качестве исходного продукта для получения порфиринов использовали кристаллический гемин, выделенный из крови крупного рогатого скота.

Мезопорфирин IX (диметиловый эфир) получали, взяв на основу методику (106). 10г протогемина измельчали и суспендировали в 800 мл 90%-ной муравьиной кислоты в круглодонной колбе объёмом 1л с обратным холодильником, затем прибавляли свежеприготовленную окись палладия (в расчёте на 3 г PdCl_2). Колбу нагревали до кипения массы и кипятили в течение часа. Раствор охлаждали и катализатор отфильтровывали. Фильтрат вливали в 1л 30%-ного водного раствора ацетата натрия при сильном перемешивании. После получасового стояния осадок отфильтровывали, промывали и сушили в вакуум-эксикаторе. Полученный мезопорфирин этерифицировали раствором хлористого ацетила в метаноле в течение двух часов. Хлороформный раствор порфирина упаривали и хроматографировали на Al_2O_3 IV степени активности, используя в качестве элюента смесь хлороформ - метанол (20:1). Элюат упаривали до минимального объёма и диметиловый эфир мезопорфирина

высаждали гексаном. Выход 82 %. ЭСП в бензола имеет полосы поглощения с максимумами (нм): I - 624,2; II-570,1 ; III – 532,5; IV -499,5; V-401,9.

4.3. Получение комплексов порфиринов

При взаимодействии порфиринов-лигандов с солями металлов образуются их комплексы, так называемые металлопорфирины. Замещение двух атомов водорода на металл в координационном центре молекулы происходит по общему уравнению



Синтез комплексов с марганцем, кобальтом, медью, никелем осуществляли кипячением исходных реагентов: порфирина-лиганда и соли металла в среде уксусная кислота хлороформ (1:1), а комплексы с цинком и кадмием получали в среде метанол(этанол) -хлороформ (1:1). Комплексы железа (III) с хлорофилл-лигандом и метилфеофорбидом получали кипячением порфирина-лиганда и порошка Fe в уксусной кислоте, до исчезновения полос поглощения лиганда в ЭСП.

0,5-1 г порфирина-лиганда и 5-10г ацетата соответствующего металла помещали в круглодонную колбу с обратным холодильником, содержащую 200 мл смешанного растворителя и нагревали при температуре кипения в течение 40-60 минут. Полноту протекания реакции контролировали спектрально по исчезновению полос поглощения порфирина-лиганда в ЭСП. Полученный раствор охлаждали и метиллопорфирин экстрагировали хлороформом. Избыток соли и кислоты удаляли промыванием хлороформного раствора водой и очищали хроматографически на силикагеле до постоянного значения молярного коэффициента погашения (ξ) (эюлент хлороформ-этанол в объёмном соотношении (10:1)).

Исходя из вышеизложенного видно, что для калориметрических исследований нами получено 3 порфиринов-лигандов, хлорофилл (а) и 18 металлокомплексов порфиринов. Порфирины после очистки и выделения измельчали, высушивали в вакууме в течение 4-6 часов при 80-100⁰С и хранили в темноте в вакуумированных запаянных ампулах.

4.4. Калориметрическая установка

Выбор конструкции калориметрической установки определялся условиями проведения эксперимента и необходимой точностью измерений.

Исходя из этого, нами для изучения тепловых эффектов растворения порфиринов в различных органических растворителях сконструирован и собран прецизионный изотермический калориметр переменной температуры.

Собранная калориметрическая установка позволяет измерять малые тепловые эффекты (порядка 0,1 Дж).

Схема калориметрической ячейки показана на рис.2. Основная ее часть реакционный сосуд (I) с рабочим объёмом 65 мл, выполненный из титана. Размеры реакционного сосуда выбраны в соответствии с рекомендациями (107). В кольцевую выточку крышки (5) реакционного сосуда вставлена прокладка из силиконовой резины или фторкаучука, в зависимости от выбранного растворителя, обеспечивающая герметизация сосуда. К крышке прикреплены два чехла для датчика температуры (4) и нагревателя (3), выполненные из титана, и ампулодержатель (12). Имеются два ввода для ампулоразбивателя (II) и мешалки (13). Ввод мешалки герметизирован ртутным затвором (7), а ампулоразбивателя - трубкой из силиконовой резины.

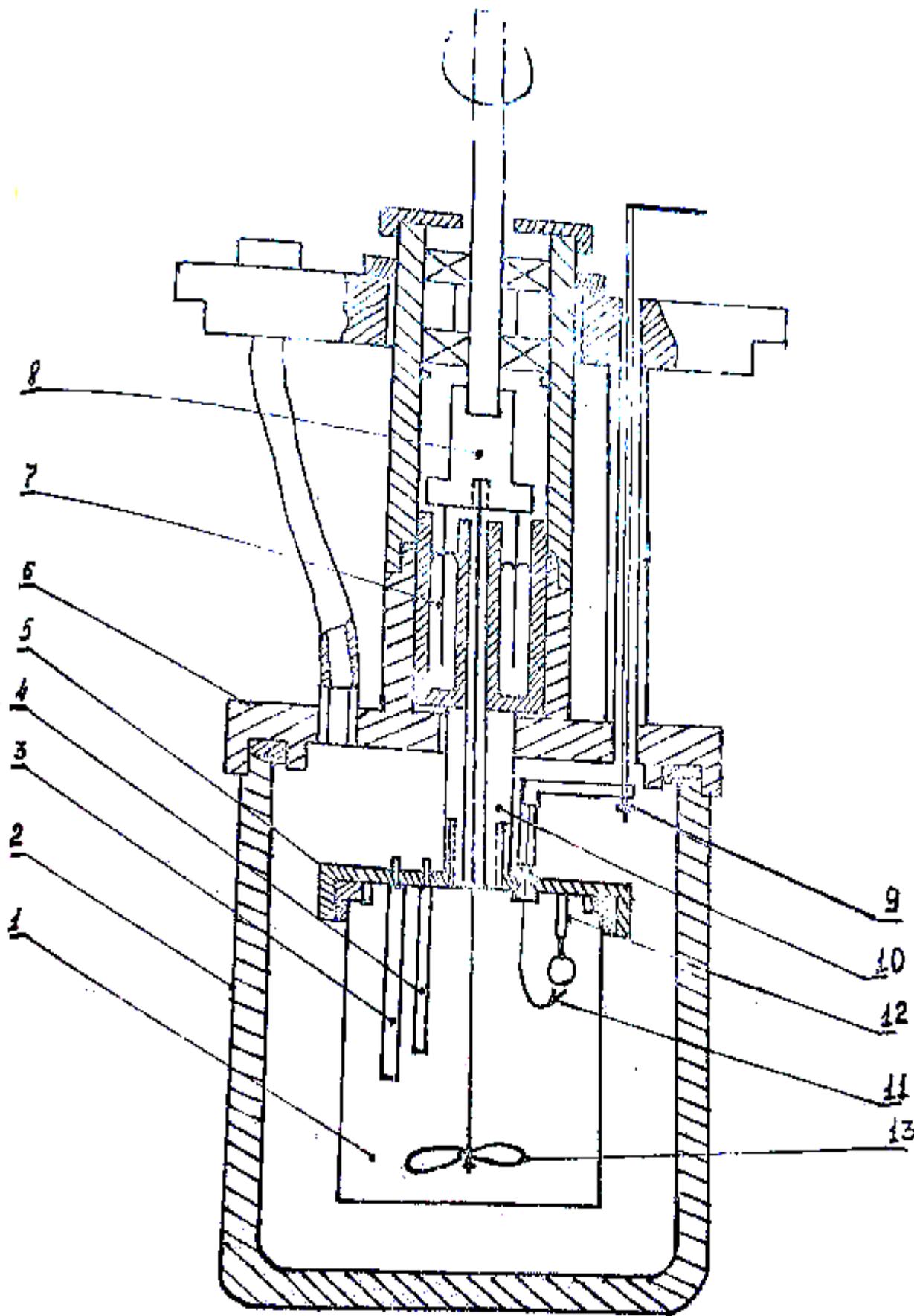


Рис. 4.3 Схема калориметрической ячейки.

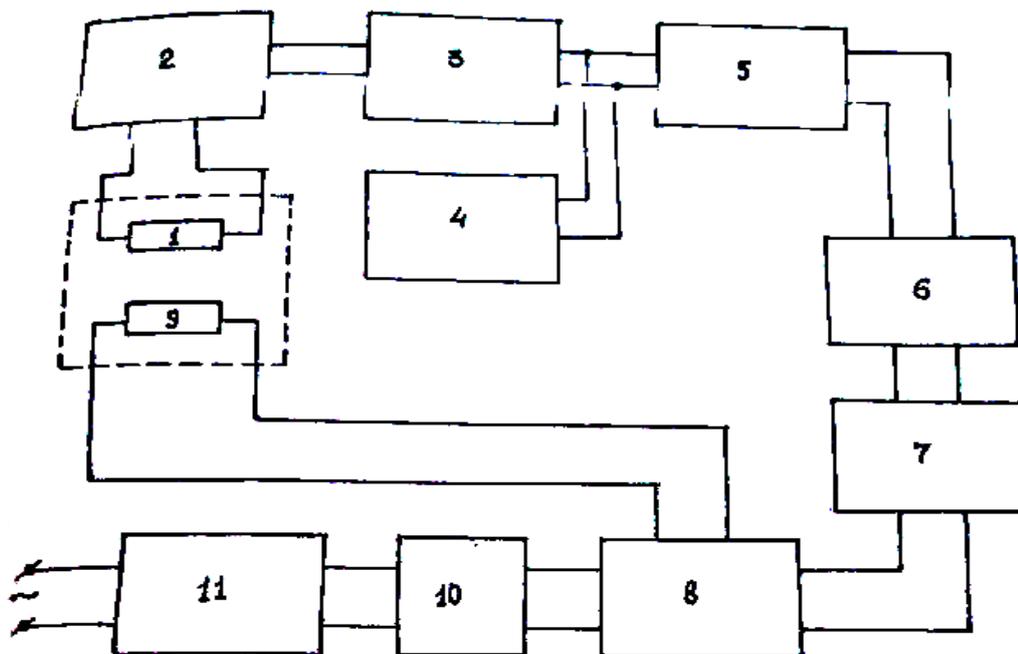


Рис. 4.4 Блок-схема автоматического поддержания температуры термостата

1. Термистор МТ-54, 2. Мост постоянного тока Р-39, 3. Фотокомпенсационный усилитель Ф-118, 4. Магазин сопротивлений МСР-60, 5. Блок У-102 ВРТ-3, 6. Блок У-111 ВРТ-3, 7. Блок УТ-01 ВРТ-3, 8. Тристорный блок, 9. Безинерционный нагреватель термостата, 10. Разделительный трансформатор, 11. Автотрансформатор.

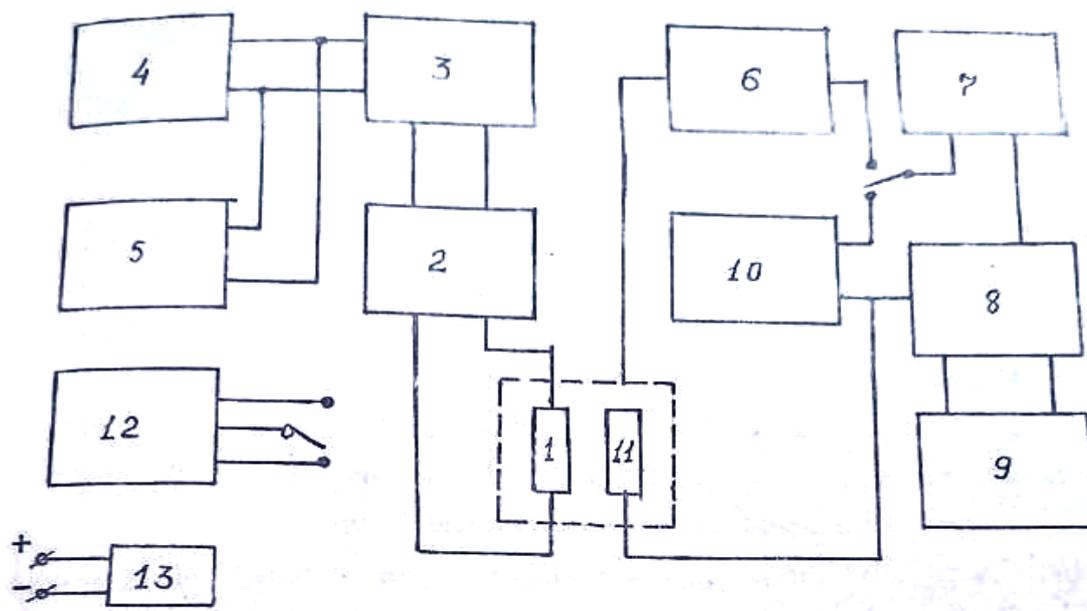


Рис. 4.5 Блок-схема регистрации теплового эффекта и калибровки в калориметрическом опыте

1. Термистор МТ-54, 2. Мост постоянного тока Р-3009, 3. Нановольтамперметр Р-341, 4. Регистрирующий прибор КСП-4, 5. 6, 10. Магазин сопротивлений МСР-60 М, 7. Стабилизатор постоянного напряжения П-4105, 9. Вольтметр цифровой Щ-302, 11. Калибровочный нагреватель, 12. Частотомер электроносчетный Ф-5041, 13. Герконовое реле.

Реакционный сосуд изолирован от других деталей калориметра тепловыми на разъёмами (8,9,10), выполненными из капролона.

Нагреватель реакционного сосуда выполнен из состаренного манганивого провода ($\alpha=0,12\text{мм}$; $R=14,05\text{ Ом}$), пропущенного бифилярно в чехол (3), заполненный силиконовым маслом для увеличения быстродействия нагревателя. Датчиком температуры служит термистор типа МТ -54 (производства АФНИИ, г.Ленинград). Его термочувствительный элемент помещён в чехол (4), заполненный сплавом Вуда. Реакционный сосуд в сборе помещён в оболочку (2) с крышкой (6). В собранном виде калориметрическая ячейка помещается в водяной термостат ёмкостью 15 л, снабжённый мешалкой имеллерного типа холодильником в виде змеевика, вода которой подается из ультратермостата УТ-2 с температурой воды на 0,2 градуса ниже температуры в основном термостате. В основном термостате тепловой режим поддерживается с помощью схемы регулирования (рис.3). Датчиком температуры служит термистор тита МТ-54. Термостатирующая жидкость подогревается малоинерционным нагревателем. При правильно настроенном ВРТ-3 (промышленный высокоточный регулятор температуры), а также подобранных режимах нагрева и охлаждения термостатирующей жидкости точность поддержания температуры составляет $\pm 2 \cdot 10^{-4}\text{К}$ в точке установки термистора.

Водяной термостат помещается в воздушный, температура в котором поддерживается с точностью $\pm 0,5\text{ К}$. На рис.4 представлена схема измерения теплового эффекта в калориметрическом опыте. Рабочая тепловая чувствительность калориметра составляет $1 \cdot 10^{-3}\text{ Дж/мм}$ шкалы регистрирующего (КСП-4).

4.5. Методика исследований, обработка первичных данных и оценка погрешности эксперимента

В калориметрических исследованиях применялся сравнительный метод измерения [107].

Каждый опыт по измерению теплового эффекта процесса растворения включает в себя последующую калибровку электрическим током. Калибровка заключается в измерении теплового импульса, подаваемого в реакционный сосуд при протекании тока через калибровочный нагреватель.

Исследуемое вещество помещали в стеклянные ампулы, которые изготавливали с минимальной толщиной стенки и таких размеров, чтобы незаполненное веществом пространство было минимальным. Ампулы запаивали и взвешивали на весах WA -34 с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г.

Заполненные ампулы устанавливали в ампулодержателе калориметрической ячейки, в реакционный сосуд загружали растворитель, количество которого определяли весовым методом, калориметрическую ячейку собирали и устанавливали в термостат. В зависимости от установленного предела чувствительности калориметра ячейку термостатировали в течение двух-трех часов для достижения минимального температурного хода, затем проводили опыт.

Изменение энтальпии при растворении веществ (ΔH_{pc}^m) рассчитывали по уравнению

$$\Delta H_{\text{раст.}}^m = \frac{q_{\text{н}} \cdot M}{P_{\text{в}}} \cdot \frac{\Delta l_{\text{оп}}}{\Delta l_{\text{н}}} = \frac{J^2 \cdot R_{\text{н}} \cdot \tau \cdot M}{P_{\text{в}}} \cdot \frac{\Delta l_{\text{оп}}}{\Delta l_{\text{н}}}$$

$q_{\text{н}}$ - количество теплоты, выделившееся в системе при калибровке током (Дж); M -молекулярная масса вещества; J - калибровочный ток (А); $P_{\text{в}}$ -навеска вещества (г); $R_{\text{н}}$ -сопротивление нагревателя (Ом); τ -время пропускания тока (сек); $\Delta l_{\text{н}}$ и $\Delta l_{\text{оп}}$ - изменение температуры в условных градусах (в мм диаграммы регистрирующего прибора) с учетом поправки на теплообмен, вызванное соответственно эффектом растворения вещества в опыте и тепловым импульсом нагревателя.

Ниже дан пример расчета ΔH_{pc}^m Cd Фб(а) в диметилформамиде.

$$P_B = 0,01993 \text{ г.} \quad P_{\text{ДМФА}} = 60,02 \text{ г,} \quad m = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг}$$

$$\tau = 23,19904 \text{ сек,} \quad J = 0,05000 \text{ А,} \quad \Delta I_{\text{оп}} = 53,5 \text{ мм}$$

$$\Delta I_{\text{оп}} = 53,5 \text{ мм}$$

По формуле (4.1)

$$\Delta H_{\text{раст.}}^m = \frac{0,05000^2 \cdot 15,26988 \cdot 23,19904 \cdot 717,13}{0,01993} \cdot \frac{53,5}{86,5} = 19910 \text{ Дж/моль}$$

Для проверки работы калориметрической установки и оценки надежности проводили калибровку калориметра. Для этого определяли тепловой эффект растворения KCl в воде при 298, 15 К. Препарат квалификации "о.с.ч." высушивался до постоянной массы. По результатам калориметрических измерений с использованием данных по тепловым эффектам разведения хлорида калия в воде (108) рассчитывали стандартные энтальпии растворения KCl в воде.

Среднеквадратичную погрешность результата серии измерений определяли в соответствии с (109) по формуле (4.2):

$$\Delta S\bar{a} = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (a_i)^2}{n(n-1)}} \quad (4.2)$$

где $\Delta a_i = a_i - a$ - отклонение измеряемой величины a_i от среднего значения a ; n - число опытов.

Подставляя в формулу (4.2) данные таблицы 9, получим величину

$$\Delta S\bar{a} = \pm 5 \text{ Дж/моль}$$

Относительная ошибка, измерений, определенная из выражения (4.3) составляет 0,03%.

$$\frac{\Delta S\bar{a}}{\bar{a}} \cdot 100$$

Таблица 4.2

Изменение энтальпии при растворении KCl в воде при 298,15 К

$m_{\text{KCl}} \cdot 10^3$ моль/кг H ₂ O	ΔH_{pc} Дж/моль	$q_{\text{оп}}$ Дж	ΔH_{pc} Дж/моль	Δa_i
14.83	17431	18.121	17226	-9
14.58	17447	17.832	17242	+7

29.29	17493	35.917	17246	+11
21.00	17485	25.739	17259	+24
19.82	17451	24.246	17226	-9
20.10	17481	24.631	17225	+20
15.08	17426	18.421	17221	-14
30.19	17460	36.951	17213	-22
15.27	17426	18.653	17221	-14
15.02	17447	18.369	17242	+7
Среднее значение $\Delta H_{pc} = 17235 \pm 5$ Дж/моль				

Среднее значение $\Delta H_{pc} = 17235 \pm 5$ Дж/моль

В настоящей работе определяли тепловые эффекты растворения порфиринов, которые имеют невысокую растворимость в большинстве растворителей и малые тепловые эффекты в единичном опыте. В связи с этим возникает необходимость оценить надёжность работы калориметра на объектах исследования. В табл. 10 приведены экспериментальные данные по энтальпиям растворения хлорофилла-лиганда(а) в пиридина, где достигались концентрации порфирина до 10^{-3} моль/кг, и ZnМП в бензоле с концентрацией не выше $5 \cdot 10^{-5}$ моль/кг.

Подставляя табличные данные в формулу (4.2), получаем среднеквадратичную погрешность результата серии измерений ± 94 Дж/моль и ± 1813 Дж/моль для $H_2X(a)$ в пиридине и ZnМП в бензоле соответственно. Относительная ошибка измерений (4,3) составила 0,6% для $H_2X_{л}(a)$ в пиридине и 3,5% для ZnМП в бензоле соответственно.

Таблица 4.3

Изменение энтальпии при растворении $H_2X_{л}(a)$ в пиридине и ZnМП в бензоле при 298,15 К

$m_{H_2X_{л}(a)} \cdot 10^4$ моль/кг	$q_{оп}$ Дж	ΔH_{pc} Дж/моль	Δa_i
3,97	0,3990	16143	-333
4,46	0,4651	16742	+266
5,12	0,5162	16218	-258
7,40	0,7644	16605	+129
8,25	0,8560	16573	+97
8,84	0,9134	16579	+103
9,44	0,9451	16145	-331

10,67	1,1120	16802	+326
Среднее значение $\Delta H_{pc} = 16470 \pm 94$ Дж/моль			
$M_{ZnMP} * 10^4$ моль/кг C_6H_6	$q_{оп}$ Дж	ΔH_{pc} Дж/моль	Δa_i
0,34	0,0968	50557	-1687
0,39	0,1077	49563	-2681
0,42	0,1231	52264	+20
0,53	0,1642	55413	+3169
0,67	0,1958	53024	+780
0,70	0,2063	53034	+790
0,78	0,2207	51142	-1102
0,80	0,2374	52952	+708
Среднее значение $\Delta H_{pc} = 52244 \pm 1813$ Дж/моль			

Из данных, приведённых в табл.10. следует, что в изученной области канценраций энтальпии растворения не зависят от концентрации растворённого порфирина (рис.5), что характерно для растворов порфиринов [81,82]. Поэтому за стандартное значение энтальпии растворения (ΔH_{pc}^o) принимается среднее из ряда экспериментальных значений (ΔH_{pc}^m). Принимая во нив по тот факт, что в работе исследуется широкий круг соединений, обладающих различными средством растворителям, а также анализируя первичные экспериментальные данные (табл. 10), общая погрешность полученных стандартных значений энтальпий растворения оценивается в $\pm 5\%$.

ГЛАВА V. Термохимия растворения и сольватации металлоаналогов хлорофилла (a) и феофорбида (a)

В научной программе Узбекистана по преобразованию световой энергии при фотосинтезе [110] в качестве одной из главных ставится задача исследования структуры реакционного центра фотосинтетического аппарата живой клетки растений и фотосинтезирующих бактерий. Решение этой задачи невозможно без моделирования соответствующего окружения молекул хлорофилла, которое можно осуществить первоначально в условиях раствора. Таким образом можно проследить за характером взаимодействия хлорофилла с донорно-акцепторным окружением, начиная с индивидуальных органических растворителей различной электронной и протонной природы и кончая многокомпонентными растворами хлорофилла, моделирующими состав сольватного окружения реакционного центра хлорофилла. В первую очередь следует изучить энергетику сольватации и оценить взаимодействие хлорофилла с окружением, а также возможные центры локализации взаимодействий, установить влияние типа химической связи металлов с хлорофилловым лигандом на сольватацию (III).

Термодинамика процессов растворения и сольватации порфиринов аналогов хлорофилла представляет значительный интерес для изучения особенностей сольватной оболочки порфириновой молекулы, т.е. выявления основных факторов взаимодействия в системе порфирин растворитель [112]. Полученные нами экспериментальные данные позволяют получить некоторые ответы на поставленные вопросы.

Прежде чем начать обсуждение результатов эксперимента по энтальпиям растворения хлорофилла и его аналогов в серии индивидуальных органических растворителей, рассмотрим подробнее строение молекулы хлорофилла и возможные центры её сольватации.

В фотосинтетическом процессе основным центром химических превращений является комплекс Mg^{2+} с хлорофилл-лигандом (феофитином).

Хлорофилл-лиганд (формула ХУШ) имеет очень подходящий координационный центр (N_4) для достаточно прочного ионно-ковалентного связывания магния. Циклопентанное кольцо (У) хлорофилла необходимо для изменения электронной структуры порфирина в таком направлении, при котором он максимально поглощает свет в красной области видимого спектра (662-720 нм) и создает возможность изменять строение π -системы за счёт кета-энольного превращения: $-CH-C=O \rightarrow C=C-OH$ в цикле (V)

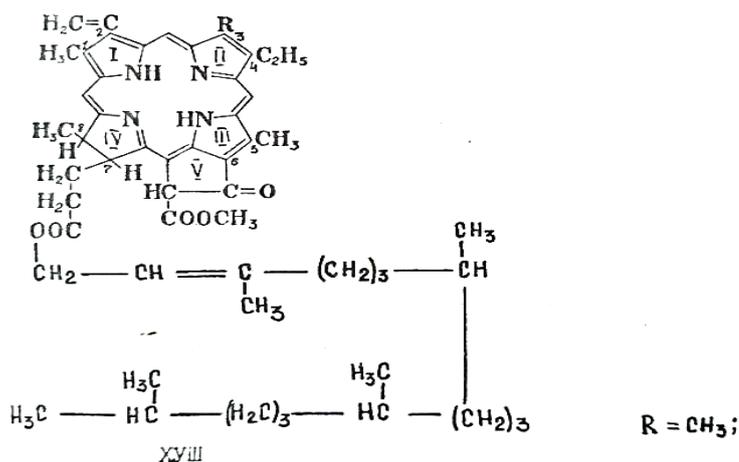


Рис. 5.1

Последнее влияет на все свойства хлорофилла. Циклопентанное кольцо создаёт дополнительные возможности внедрения хлорофилла в белково-липидную структуру фотосинтетического аппарата, увеличивает число различных видов координационной связи этой молекулы с отдельными компонентами цепи переноса электрона от H_2O к CO_2 .

По-видимому, винильная (положение 2) и алкильные группировки (положения 1,3,4,5,8) в хлорофилле оказывают сильное влияние на состояние координационного узла MgN_4 регулируют скорости внедрения Mg^{2+} в порфирин и координационную способность Mg^{2+} , а также влияют на характер сольватации хлорофилла [1,37].

В молекуле хлорофилла-лиганда, кроме гидрированной пиррольной двойной связи в IV цикле, появляются ещё два существенных структурных элемента - замещённое метилкарбоксилем (положение 10) циклопентанонное кольцо (У) и остаток пропионовой кислоты CH_2CH_2COOH (положение 7),

этерифицированный высшим ненасыщенным спиртом-фитолом $C_{20}H_{39}OH$ (см. формулу ХУШ).

В настоящей работе калориметрическим методом при 298,15 К нами впервые были получены стандартные значения изменения энтальпий при растворении (ΔH_{pc}°) хлорофилла (а), его лиганда и семи металлоаналогов хлорофилла и феофорбида с Cu (II), Ni (II), Co (II), Zn (II), Cd (II), Fe (III), Mn (III), (итого 14 комплексов) в серии индивидуальных органических растворителей различной природы: инертных апротонных CCl_4 , C_6H_6 , $C_6H_5NO_2$; протонодонорном – $CHCl_3$ и протоноакцепторных ДМФА, C_6H_5N , $C_5H_{10}NH$. Из данных по ΔH_{pc}° (табл. 11, 12, 15, 16, рассчитаны энтальпии переноса $\Delta H_{пер}^{\circ}$ (табл. 13, 14, 17, 18) из бензола в растворители. Выбор бензола как стандартного растворителя диктовался, как правило недостаточной растворимостью изучаемых объектов в гексане, циклогексане, CCl_4 и т.д.

Результат исследования концентрационной зависимости энтальпий растворения ΔH_{pc}^m , хлорофилла-лиганда (а), феофорбида (а) и 14 их комплексов показал, что энтальпия растворения в области рабочих концентраций, $10^{-5} \div 10^{-3}$ моль/кг не зависит от концентрации порфирина (рис. 5). Исходя из этого за стандартное значение энтальпии растворения принимаем среднее из ряда (не менее пяти) экспериментальных значения ΔH_{pc}^m

Значения ΔH_{pc}° для хлорофилл-лиганда и феофорбида были получены в работе [93]. Нами эти данные проверены и дополнены.

В связи с тем, что в работе изучены и координационно насыщенные и ненасыщенные комплексы хлорофилл-лигандов, имеет смысл рассматривать термодинамические данные отдельно для этих двух групп растворителей.

5.1. Термохимия растворения и сольватации металлоаналогов хлорофилла (а) и фосфорбида(а) в некоординирующих растворителях (C_6H_6 , CCl_4 , $CHCl_3$, $C_6H_5NO_2$)

Из данных табл. 13, 14 видно, что все энтальпии переноса ($\Delta H_{пер}^{\circ}$) хлорофилла-лиганда, феофорбида и его комплексов являются

отрицательными величинами. Следовательно бензол сольватирует эти макроциклы слабее всех изученных нами растворителей, т.е. выбор бензола, как инертного стандартного растворителя, в данной серии опытов вполне оправдан. Рассмотрим особенности сольватации изученных макроциклов по энтальпиям переноса их из бензола в конкретный растворитель.

Наиболее трудно лиганды хлорофилла растворяются в бензоле. Процесс эндотермичен. Наличие крупного фитольного остатка ($-C_{20}H_{39}$) препятствует растворению во всех растворителях - апротонных (полярных и неполярных),

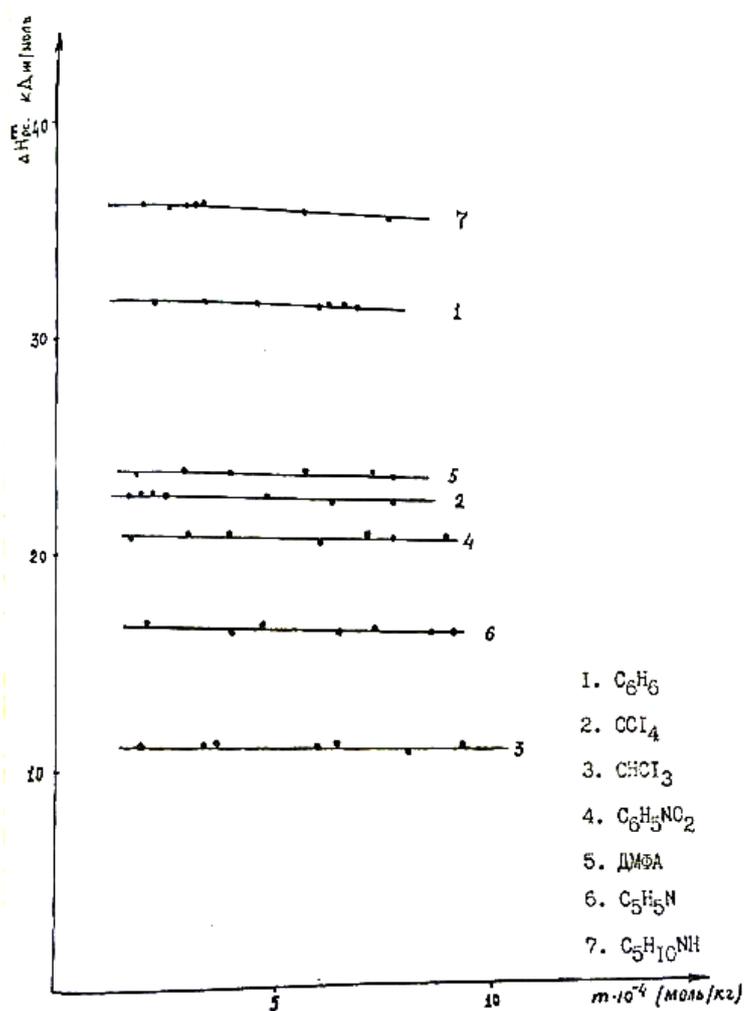


Рис. 5.2 Зависимость изменения энтальпии (H^m) от концентрации ($m \cdot 10^{-4}$ мол/кг) $H_2Xл^{(a)}$ при растворении в органических растворителях.

протоноакцепторных и протонодонорных. Разница в энтальпиях растворения лиганда хлорофилла(а)-ряда $H_2Xл^{(a)}$ и беофитольного лиганда $H_2Фδ^{(a)}$ составляет $10 \div 15$ кДж/моль. По-видимому, фитольный остаток сольватируется значительно труднее самого макроцикла и этот эффект

перекрывает разрыхление им кристаллической решётки и вклад деформационной составляющей.

Из данных табл. 11, 12 следует, что эндотермичность растворения ΔH_{pc} хлорофилл-лиганда возрастает в ряду $CHCl_3 > C_6H_5NO_2 > CCl_4 > C_6H_6$

Таблица 5.1

Энтальпии растворения (ΔH_{pc}) хлорофилл-лиганда(а) и его комплексов в некоординирующих растворителях (кДж/моль)

Порфирины	Растворители			
	C_6H_6	CCl_4	$CHCl_3$	$C_6H_5NO_2$
$H_2Xл(a)$	$30,6 \pm 0,5$	$22,5 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,1$	$20,3 \pm 0,5$
$Cu Xл(a)$	$19,8 \pm 0,3$	$11,8 \pm 0,4$	$-8,4 \pm 0,4$	$11,9 \pm 0,4$
$Ni Xл(a)$	$16,1 \pm 0,5$	$7,7 \pm 0,5$	$-14,7 \pm 0,4$	-
$Co Xл(a)$	$16,6 \pm 0,9$	$11,2 \pm 0,8$	$-15,3 \pm 0,3$	-
$Zn Xл(a)$	$14,4 \pm 0,5$	$6,4 \pm 0,2$	$-15,6 \pm 0,5$	-
$Cd Xл(a)$	$16,7 \pm 0,3$	$7,0 \pm 0,3$	$-21,5 \pm 0,5$	-
$Mg Xл(a)$	$22,9 \pm 0,4$	-	$-17,2 \pm 0,1$	-
$AcFe Xл(a)$	$7,5 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,4$	$-30,0 \pm 0,5$	-
$AcMn Xл(a)$	$-35,9 \pm 0,4$	-	$-68,6 \pm 0,3$	-

Аналогичная картина сохраняется у бесфитольных соединений. Как видно из табл. 11 и 12, комплексообразование лигандов хлорофилла с металлами почти во всех случаях снижает эндотермичность их растворения в бензоле, т.е. по-видимому, уменьшает энергию кристаллических решёток

Таблица 5.2

Энтальпии растворения (ΔH_{pc}) метилфеофорбида(а) и его комплексов в некоординирующих растворителях (кДж/моль)

Порфирины	Растворители			
	C_6H_6	CCl_4	$CHCl_3$	$C_6H_5NO_2$
$H_2Ф\delta(a)$	$16,9 \pm 0,2$	$11,9 \pm 0,4$	$-9,2 \pm 0,3$	$5,7 \pm 0,2$
$Cu Ф\delta(a)$	$19,7 \pm 0,7$	$13,2 \pm 0,5$	$-8,0 \pm 0,7$	-
$Ni Ф\delta(a)$	$17,3 \pm 0,6$	$12,7 \pm 0,6$	$-10,1 \pm 0,4$	-
$Co Ф\delta(a)$	$10,3 \pm 0,4$	$7,5 \pm 0,5$	$-17,4 \pm 0,5$	-
$Zn Ф\delta(a)$	$14,8 \pm 0,5$	$10,3 \pm 0,4$	$-11,0 \pm 0,5$	$10,2 \pm 0,4$
$Cd Ф\delta(a)$	$6,2 \pm 0,4$	$0 \pm 0,5$	$-30,4 \pm 0,3$	-
$AcFe Ф\delta(a)$	$4,7 \pm 0,5$	$5,8 \pm 0,5$	$-23,8 \pm 0,7$	-
$AcMn Ф\delta(a)$	$14,6 \pm 0,4$	-	$-14,9 \pm 0,8$	-

металлоаналогов хлорофилла. Аналогичен процесс растворения в тетрахлорметане.

Наиболее эффективно сольватирует лиганды хлорофилла хлорофора. В нем H_2Xl (а) растворяется не с отрицательным, а почти с нулевым тепловым эффектом, тогда как бесфитольный лиганд-с экзотермическим эффектом. Высокое сродство $CHCl_3$ к лигандам хлорофилла обусловлено образованием водородных связей растворителя с атомами кислорода псевдоалкильных заместителей порфирина и третичными атомами азота макрокольца (сильная специфическая сольватация).

Из полученных нами данных по энтальпиям растворения порфиринов (ΔH_{pc}°) и металлокомплексов в бензоле и четыреххлористом углероде (табл. 11 и 12) следует, что комплексообразование во всех случаях приводит к разрыхлению кристаллической решётки молекулы, так как энтальпии растворения уменьшаются на $7 \div 30$ кДж/моль для хлорофилла и на $2 \div 12$ кДж/моль для феофорбида.

Из $\Delta H_{пер}^\circ$ видно (табл. 13 и 14), что с молекулами типа хлорофилла со взаимодействует заметно сильнее, чем бензол, причём как с лигандами, так и с металлокомплексами практически одинаково. Это, по нашему мнению, свидетельствует в пользу универсальной сольватации изученных соединений четыреххлористым углеродом вследствие диполь-дипольного (связи макроцикла и $-C-Cl$) взаимодействия, которое оказывается несколько благоприятнее, чем взаимодействия по $\pi-\pi$ типу с бензолам. Можно полагать, что многочисленные заместители в хлорофилл-лиганда создают известные стерические помехи для $\pi-\pi$ взаимодействия с бензолом, тогда как этого нет с CCl_4 , взаимодействующим о диполь-дипольному типу. Комплексообразование не изменяет условий сольватации хлорофилло-подобных молекул четыреххлористым углеродом (табл. 11-14).

Таблица 5.3

Энтальпии переноса ($\Delta H^0_{\text{пер}}$) хлорофилл-лиганда(а) и его комплексов из бензола в некоординирующие растворители (кДж/моль)

Порфирины	Растворители		
	CCl_4	CHCl_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
$\text{H}_2\text{Хл(а)}$	-8,1	-29,3	-10,3
Cu Хл(а)	-8,0	-28,2	-7,9
Ni Хл(а)	-8,4	-30,8	-
Co Хл(а)	-5,4	-29,9	-
Zn Хл(а)	-8,0	-30,0	-
Cd Хл(а)	-9,7	-40,2	-
Mg Хл(а)	-	-40,1	-
AcFe Хл(а)	-6,2	-37,5	-
AcMn Хл(а)	-	-32,7	-

Таблица 5.4

Энтальпии переноса ($\Delta H^0_{\text{пер}}$) метилфеофорбида и его комплексов из бензола в некоординирующие растворители (кДж/моль)

Порфирины	Растворители		
	CCl_4	CHCl_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
$\text{H}_2\text{Ф}\delta(\text{а})$	-5,0	-26,1	-11,2
$\text{Cu Ф}\delta(\text{а})$	-6,5	-27,7	-
$\text{Ni Ф}\delta(\text{а})$	-4,6	-27,4	-
$\text{Co Ф}\delta(\text{а})$	-2,8	-27,7	-
$\text{Zn Ф}\delta(\text{а})$	-4,5	-25,8	-4,6
$\text{Cd Ф}\delta(\text{а})$	-6,2	-36,6	-
$\text{AcFe Ф}\delta(\text{а})$	-1,1	-28,5	-
$\text{AcMn Хл Ф}\delta(\text{а})$	-	-29,5	-

Хлороформ, как полярная молекула и протонодонор, сольватирует хлорофилл-лиганд и все его производные очень сильно (табл. 13и14). Энтальпии их переноса в CHCl_3 в среднем на 20÷ 30 кДж/моль выше, чем в CCl_4 . Разницы в сольватации лиганда и ковалентных комплексов Cu(II) , Ni(II) , Zn(II) , Co(II) нет.

У комплексов Cd(II) и Mg(II) с преимущественно ионной связью M-N , и частично у комплексов Fe(III) , имеющих ионную связь $\text{Fe}^+ \dots \text{OOCCH}_3$ и $\text{M}^+ \dots \text{X}^-$ (в качестве X^- могут выступать Cl^- , CH_3COO^- и др.), экзотермичность

переноса возрастает на 10 кДж/моль. Следовательно, центрами наиболее сильной сольватации хлороформам, в сравнении с бензолом и четыреххлористым углеродом, являются атомы кислорода алкилкарбокисильных групп и карбонила циклопентанонного кольца (У) (см. формулу XVIII), а также сильно полярные ионные связи M^+X^- , M^+N^- . Одинаковые энтальпии переноса $H_2X_{л}$ (а) и $MX_{л}$ ($M=Zn, Co, Ni, Cu$) позволяют заключить, что макроциклический эффект создаёт помехи для сольватации третичных атомов азота $=N-$ лиганда).

Как следует из экспериментальных данных (табл.13,14), бензол, четыреххлористый углерод и хлороформ в заметной степени не способны к экстраординации центральными атомами металлов, которая отчётливо проявляется у электронодонорных растворителей пиридина (Py), пиперидина (Pip) и ДМФА.

5.2. Термохимия растворения и сольватации

металлоаналогов хлорофилла (а) и феофорбида (а) в координирующих растворителях (ДМФА, C_5H_5N , $C_5H_{10}NH$)

Биологически активные металлопорфирины осуществляют свои функции в живой природе за счет высокой и разнообразной химической реакционной способности [28]. При этом особое значение имеют кислотно-основное взаимодействие и комплексообразование, окислительно-восстановительные превращения и переход в ассоциированное и агрегированное состояния, образование сольватоккомплексов.

Исследование влияния природы атома металла, изменение структуры молекулы хлорофилл лиганда, за счёт наличия (хлорофилл-лиганд) или отсутствия (феофорбид) фитольного остатка – $C_{20}H_{39}$ на энергетику взаимодействия металлопорфирана с координирующим растворителем является одной из задач нашего исследования.

Энтальпии растворения (ΔH_{pc}^0) и переноса ($\Delta H_{пер}^0$ хлорофилл-лиганда, феофорбида и их комплексов с переходными d-металлами $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Mg(II)$, $Fe(III)$ и $Mn(III)$ в координирующих растворителях

определяется электродонорностью растворителя и природой металла (табл. 15-18). Используемые нами растворители отличаются друг от друга полярностью и величиной протонного сродства.

В координирующих растворителях (табл. 15, 16) фитольный остаток хлорофилл-лиганда также затрудняет процесс перехода порфирина в раствор. При удалении фитола энтальпии растворения в ДМФА и пиридине уменьшается почти вдвое. Очень низкие значения ΔH_{pc}^0 лигандов в пиперидине, экзотермичная энтальпия переноса, по-видимому, обусловлены специфической сольватацией атомов кислорода и третичных атомов азота =N- за счёт водородной связи N-H группировки пиперидина. При переходе от лиганда к координационно насыщенному комплексу с Cu(II) экзотермичность растворения и переноса резко падает, поскольку у комплексных соединений исчезает способность двух= N – групп к образованию H- связи, так как электронная пара на ϕ_n -орбитали вступает в координационную связь с ионом металла.

Таблица 5.5

Энтальпии растворения (ΔH_{pc}^0) хлорофилл-лиганда(а) и его комплексов из бензола в координирующие растворителях (кДж/моль)

Порфирины	Растворители		
	ДМФА	C ₅ H ₅ N	C ₅ H ₁₀ NH
H ₂ Хл(а)	23,6 ± 0,2	16,4 ± 0,4	-35,9 ± 0,6
Cu Хл(а)	14,6 ± 0,4	0 ± 0,5	-13,2 ± 0,4
Ni Хл(а)	7,4 ± 0,2	-25,8 ± 0,1	-57,4 ± 0,7
Co Хл(а)	-16,0 ± 0,2	-81,8 ± 0,1	-222,1 ± 0,1
Zn Хл(а)	-10,1 ± 0,2	-30,1 ± 0,2	-61,9 ± 0,4
Cd Хл(а)	-23,5 ± 0,5	-35,5 ± 0,3	-63,8 ± 0,4
Mg Хл(а)	-1,6 ± 0,1	-24,9 ± 0,2	-
AcFe Хл(а)	-316,2 ± 0,1	-148,2 ± 0,2	-616,5 ± 0,5
AcMn Хл(а)	-97,0 ± 0,1	-114,1 ± 0,1	-679,4 ± 0,2

Энтальпии растворения (ΔH_{pc}^0) метилфеофорбида(а) и его комплексов в координирующих растворителях (кДж/моль)

Порфирины	Растворители		
	ДМФА	C ₅ H ₅ N	C ₅ H ₁₀ NH
H ₂ Фδ(а)	8,0 ± 0,1	8,9 ± 0,1	-53,8 ± 0,6
CuФδ(а)	6,8 ± 0,5	-3,0 ± 0,4	-19,5 ± 0,4
NiФδ(а)	2,3 ± 0,3	-23,0 ± 0,6	-59,5 ± 0,3
CoФδ(а)	-22,0 ± 0,5	-27,5 ± 0,5	-118,8 ± 0,6
ZnФδ(а)	-7,1 ± 0,5	-22,7 ± 0,3	-68,8 ± 0,6
CdФδ(а)	-19,9 ± 0,1	-57,6 ± 0,4	-103,2 ± 0,3
AcFeФδ(а)	-97,2 ± 0,3	-106,7 ± 0,3	-406,7 ± 0,8
AcMnФδ(а)	-39,3 ± 0,8	-41,2 ± 0,7	-403,8 ± 0,3

Рассматривая величины энтальпий растворения комплексов хлорофилла и феофарбида с двухзарядными ионами металлов (табл. 15,16) можно заметить, что независимо от природы металла экзотермичность растворения растёт в ряду ДМФА < C₅H₅N < C₅H₁₀NH вместе с увеличением в том же ряду электронодонорных свойств растворителя.

Анализ энтальпий переноса комплексов металлоаналогов хлорофилла табл. 17 из бензола в координирующие растворители показывает, что сольватация комплексов увеличивается в следующем порядке для отдельно взятого растворителя:

ДМФА; CuXл < Ni Xл < Zn Xл ≈ Mg Xл < Ca Xл < Cd Xл < AcMn Xл < AcFe Xл;

C₅H₅N; CuXл < Ni Xл < Zn Xл < Mg Xл < Cd Xл < AcMn Xл < CoXл < AcFe Xл;

C₅H₁₀NH; CuXл < Ni Xл < Zn Xл < Cd Xл < CoXл < AcFe Xл < AcMn Xл;

Полученные ряды имеют практически одинаковы ход для всех трёх координирующих растворителей.

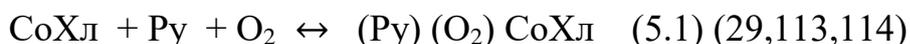
Анализ данных табл. 16 для метилфеофарбида приводит к рядам увеличения сольватации, практически аналогичным тем, что получены для комплексов с хлорофилл-лигандом:

ДМФА; CuФδ < Ni Фδ < Zn Фδ < Cd Фδ < Co Фδ < AcMn Фδ < AcFe Фδ;

C_5H_5N ; $Cu\Phi\delta < Ni\ \Phi\delta < Zn\ \Phi\delta < Mg\ \Phi\delta \approx Cd\ \Phi\delta < AcMn\ \Phi\delta < AcFe\ \Phi\delta$;

$C_5H_{10}NH$; $Cu\Phi\delta < Ni\ \Phi\delta < Zn\ \Phi\delta < Cd\ \Phi\delta < Co\Phi\delta < AcMn\ \Phi\delta < AcFe\ \Phi\delta$;

Миграция $CoXл(a)$ и $Co\Phi\delta(a)$ в этих рядах обусловлена, вероятно, способностью Co -комплексов порфиринов обратимо связывать молекулярный кислород:



Обратимое связывание кислорода зависит от природы растворителя.

Для выяснения влияния природы лиганда и иона металла на энтальпийные характеристики растворения металлоаналогов хлорофилла и феофориды выделим специфику взаимодействия ион металла - электронодонорный растворитель, т.е. оценим величины энтальпий экстраординации ($\Delta H^0_{ак}$)

$$\Delta H^0_{ак} = \Delta H^0_{(K)пер} - \Delta H^0_{(L)пер} \quad (5.2)$$

Таблица 5.7

Энтальпии переноса ($\Delta H^0_{пер}$) хлорофилл-лиганда(а) феофорбида и их комплексов с металлами из бензола в координирующие растворители (кДж/моль)

Порфирины	Растворители		
	ДМФА	C_5H_5N	$C_5H_{10}NH$
$H_2Xл(a)$	-7,0	-14,2	-66,5
$Cu\ Xл(a)$	-5,2	-19,8	-33,0
$Ni\ Xл(a)$	-8,6	-41,9	-73,5
$Co\ Xл(a)$	-32,6	-98,4	-238,7
$Zn\ Xл(a)$	-24,6	-44,5	-76,3
$Cd\ Xл(a)$	-40,2	-52,2	-80,5
$Mg\ Xл(a)$	-24,5	-47,8	-
$AcFe\ Xл(a)$	-323,7	-155,7	-623,0
$AcMn\ Xл(a)$	-61,1	-78,2	-
$H_2\Phi\delta(a)$	-8,9	-8,0	-70,7
$Cu\Phi\delta(a)$	-12,9	-22,7	-39,2
$Ni\Phi\delta(a)$	-19,6	-40,3	-76,8
$Co\Phi\delta(a)$	-32,3	-37,8	-128,3
$Zn\Phi\delta(a)$	-21,9	-37,5	-83,6
$Cd\Phi\delta(a)$	-26,1	-63,8	-109,4
$AcFe\Phi\delta(a)$	-101,9	-111,4	-411,4
$AcMn\Phi\delta(a)$	-53,9	-55,8	-418,4

$\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$ (к) и $\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$ (L) энтальпии переноса комплекса и лиганда соответственно [81].

Рассчитанные указанных способом энтальпии дополнительной координации молекул электронодонорных органических растворителей на металлопорфиринах представлены в табл. 18. Склонность изученных комплексов порфиринов и дополнительной и координации молекул растворителей определяется величиной энтальпии образования сольватоконплекса с молекулами, электронодонорных растворителей [81]. У координационно-насыщенных комплексов с Cu(II) и Ni (II) с хлорофилл-лигандом и феофорбидом образование сольватоконплекса начинает проявляться в случае пиридина. При этом склонность комплексов Ni (II) дополнительно координировать молекулы электронодонорных растворителей более сильно выражена. Это, по-видному, обусловлено большей склонностью Ni (II) к образованию октаэдрических комплексов в сравнении с комплексами Cu(II).

Таблица 5.8

Энтальпии специфического взаимодействия ($\Delta H_{\text{ак}}^0$) комплексов хлорофилла и феофорбида с координирующими растворителями (кДж/моль)

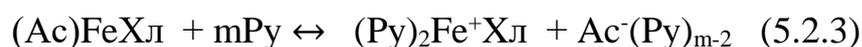
Порфирины	Растворители		
	ДМФА	C ₅ H ₅ N	C ₅ H ₁₀ NH
Cu Хл(а)	1,8	-5,6	33,5
Ni Хл(а)	-1,6	-27,7	-7,0
Co Хл(а)	-25,6	-84,2	-172,2
Zn Хл(а)	-17,6	-30,3	-9,8
Cd Хл(а)	-33,2	-38,0	-14,0
Mg Хл(а)	-31,5	-33,6	-
AcFe Хл(а)	-316,7	-141,5	-556,5
AcMn Хл(а)	-54,1	-64,0	-577,0
CuФδ(а)	-4,0	-14,7	31,5
NiФδ(а)	-10,7	-32,3	-6,1
CoФδ(а)	-23,4	-29,8	-57,6
ZnФδ(а)	-13,0	-29,5	-12,9
CdФδ(а)	-17,2	-55,8	-38,7
AcFeФδ(а)	-93,0	-103,4	-340,7
AcMnФδ(а)	-45,0	-47,8	-347,7

Метод расчета $\Delta H_{\text{ак}}^0$ правомерен в тех случаях, когда энтальпии переноса лиганда из стандартного растворителя в исследуемый не слишком велики, т.е. когда нет сильного специфического взаимодействия электронодонорного растворителя с реакционным центром H_2N_4 , [81]. В случае пиперидина, как следует из спектральных данных (глава VI), имеет место сильное специфическое взаимодействие кислотно-основного типа. Следовательно данные по $\Delta H_{\text{ак}}^0$, рассчитанные из уравнения 3,7 для пиперидина, ориентировочные.

Для координационно-ненасыщенных ковалентных. Zn (II), Co(II), Fe(II), Mn(III) и ионно-ковалентных Cd (II) и Mg(II) образование сольватоккомплексов проявляется наиболее ярко.

Высокое значение специфического взаимодействия CoXл (а) пиридином, как уже упоминалось, связано с обратимым связыванием O_2 , что даёт, по-видимому, дополнительный выигрыш в ΔH . По данным [114] энтальпия присоединения O_2 составляет

≈ 43 кДж/моль. Механизм сольватации (Ac) Fe Xл (а) и (Ac) FeФδ (а), по-видимому, сложен и связан с предварительным удалением аниона во внешнюю сферу и сольватацией возникающих ионов:



возможно с этим связаны очень высокие значения $\Delta H_{\text{ак}}^0$ пиперидина.

ГЛАВА VI. Электронные спектры поглощения и сольватация металлоаналогов хлорофилла (a) и феофорбида (a) в органических растворителях

В главе III упоминалось, что спектральные методы могут дать ценную информацию об отдельных деталях структуры, о состоянии π -электронного облака макрокольца и связанных с ним фрагментах, о характере молекулярных орбиталей, взаимном влиянии атомов, о характере электронных влияний металла на состояние гетероатомов и функциональных групп порфиринов [28]. ЭСП порфиринов и их комплексов также позволяют сделать определённые выводы о сольватации и состоянии порфиринов в растворах [2,3].

В настоящей главе с целью изучения сольватационных эффектов взаимодействия порфирин-растворитель использованы и обсуждаются электронные спектры поглощения (ЭСП) хлорофилл-лиганда (a) (табл.1), его бесфитольного аналога ($C_{20}H_{39}$) – феофорбида (табл.2) и их комплексов с Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Fe(III), Mn(III) в серии индивидуальных органических растворителей различной природы. В качестве растворителей использовали бензол, четыреххлористый углерод (инертные неполярные растворители), хлороформ, уксусную кислоту – (протонодонорные растворители), ДМФА, пиридин, пиперидин (электронодонорные растворители).

В связи с тем, что физико-химические воздействия реагентов, в том числе растворителей, на молекулы порфиринов и их комплексов наиболее сильно проявляются в положении наиболее длинноволновой – первой (1) полосы поглощения в ЭСП, нами приведены в табл. 19 и 20 и обсуждаются только положения длин волн в максимуме первой полосы поглощения (λ_1).

Из всех растворителей, использованных в работе, ДМФА является, по-видимому, самым слабодействующим по отношению к лиганду хлорофилла, как апротонный растворитель со слабой электронодонорной функцией. Он осуществляет сольватацию по диполь-дипольному механизму с включением

дисперсионных взаимодействий. Примем, $\lambda_1=668,4$ нм и $IgE=4,62$ в ДМФА за стандартные значения.

Считают, что бензол и пиридин вступают в π -электронное взаимодействие с порфиринами как акцепторы электронов. Возможно местом их слабой локализации являются I, II, III пиррольные π -системы хлорофилл-лиганда. Слабый сольватохромный эффект (54) с батохромным сдвигом первой полосы $\Delta\lambda_1= 1,8$ нм может быть обусловлен большей сольватацией возбуждённого состояния в бензоле и пиридине. Молекулы CCl_4 , имеют полярные связи C-Cl (дипольный момент связи $\mu=2$ кл*м), которые сильнее сольватируют более полярное возбуждённое состояние ($H_2Xл^*$) по всем полярным группам и связям. Батохромный сдвиг $\Delta\lambda_1= 3,6$ нм в CCl_4 .

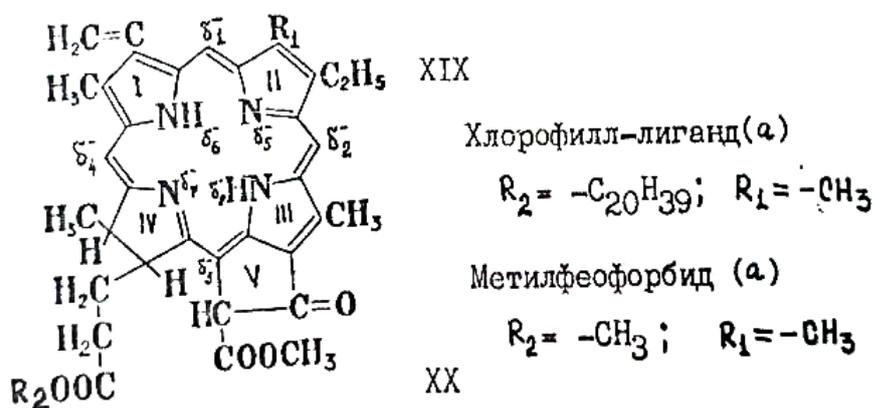


Рис. 5.3

Хлорофилл-лиганд(а) $R_2=-C_{20}H_{39}$; $R_1=-CH_3$

Метилфеофобид (а) $R_2=-CH_3$; $R_1=-CH_3$

На основании исследования (7) можно ориентировочно записать распределение электронной плотности по мезо- и аза-положениям лиганда хлорофилла: $\delta_6^- > \delta_5^- > \delta_8^- \approx \delta_7^- > \delta_1^- > \delta_2^- > \delta_3^- > \delta_4^-$

Отрицательные полюса диполей молекул растворителей могут взаимодействовать преимущественно с этими центрами. Молекула хлороформа сольватирует хлорофилл по атомам кислорода за счет образования Н-связи, однако она не оказывает более сильного воздействия на хромофор хлорофилл-лиганда, чем ДМФА.

В отличие от других растворителей, представленных в табл. 10, пиперидин вызывает гипсохромный сдвиг с $\Delta\lambda_1=4$ нм. Этот эффект может быть обусловлен сильным воздействием N -Н связей P_{ip} по кислотно-основному типу. Комплексообразование H₂Xл (а) с Cu²⁺ выравнивает распределение зарядов в лиганде хлорофилла, поэтому спектры по всех растворителях, кроме Ру, остаются одинаковыми как по положению λ_1 , так и по силе осциллятора

(lgE=4,80). Положением λ_1 в ЭСП за исключением Mn (III) соответствует спектральному критерию прочности комплексов, предложенному для металлопорфиринов автором работы [1]. В некоординирующих растворителях C₆H₆ и CCl₄ они практически одинаковы. Хлороформ также не взаимодействует и не сольватирует центральные атомы стабильных металлопорфиринов. Однако в ионных комплексах (CdXл) он, по-видимому, активно сольватирует отрицательно заряженные центры (N⁻) преимущественно ионной связи Cd^{+δ} - N^{-δ}. Аналогичное явление было замечено в растворах CHCl₃ для хлорофилла (а) [93]. Все координирующие растворители (ДМФА, Ру, P_{ip}) сольватируют центральный атом металлоаналогов хлорофилла, если эти атомы координационно ненасыщенны (Zn²⁺, Cd²⁺, Co²⁺). Причём пиридин сольватирует даже координационно насыщенный атом меди в Си Хл(а). Неактивность сильного электронодонора P_{ip} в растворах Си Хл(а) по сравнению с Ру позволяет заключить о преимущественно π-электронном характере связи (Ру ← CuXл(а)). Никель, несмотря на свою координационную насыщенность, в NiXл(а) испытывает сильное воздействие со стороны всех трёх координирующих растворителей. Учитывая зависимость положения λ_1 в ЭСП от характера экстраординации растворителя ионом металла в металлопорфиринах [28], можно сделать вывод, что Ni в NiXл координирует две молекулы ДМФА и P_{ip}, оставаясь в плоскости макроцикла и одну молекулу Ру, выходя из плоскости. Аналогичная картина спектральных изменений (табл.20) у феофорбида никеля (NiФδ), не имеющего фитольного остатка C₂₀ H₃₉

Центральные атомы (ионы) Zn (II), Cd (II), Co (II) в МХл координационно не насыщены. Из них максимальное стремление повысить свое координационное число сверх четырёх - у кадмия. При этом Zn Хл(а) и CdХл(а) присоединяют, судя по батохромному сдвигу $\Delta\lambda_1$, по одной молекула Ру и по две Рір. Координация пиридина вызывает сильный гипсохромный сдвиг. При этом в Ру ион металла удерживается от плоскости N₄, а в Рір остается в плоскости. В обоих случаях ковалентность связи М-порфирин изменяется противоположно. Пиридин дестабилизирует связи Zn - Хл и Cd - Хл, а пиперидин их сильно стабилизирует. Можно предположить, что при экстраординации двух молекул рір резко возрастает ковалентность связей хлорофилл-лиганда с Zn (II) и Cd(II) (табл. 29, 20).

Спектральная картина Со Хл(а) в различных растворителях осложнена возможной экстраординацией кислорода. Из сравнения данных табл. 19 и 20 видно, что фитольный остаток в растворах органических растворителей сам участвует в автосольватации макроциклов и в ряде растворителей создает помехи для сольватации, а также изменяет характер взаимодействия СоХл(а) с кислородом воздуха.

В молекулах (Ас)FeХл(а) и (Ас)MnХл(а) присутствует экстралиганд (СН₃СООН или Ас), который более сильно взаимодействует с Fe (III), чем с Mn (III). Он занимает пятое координирующее место в растворителях имеет λ_1 ,

Таблица 6.1

Положение первой полосы (λ_1) в ЭСП и IgE хлорофилл-лиганда (а) и его комплексов

порфирины	растворители					
	C ₆ H ₆	CCl ₄	CHCl ₃	ДМФА	C ₅ H ₅ N	C ₅ H ₁₀ NH
H ₂ Хл(а)	670,2	672,0	668,4	668,4	670,2	664,4
	4,68	4,71	4,64	4,62	4,64	4,58
Cu Хл(а)	650,6	650,6	650,6	650,6	654,0	650,6
	4,79	4,80	4,80	4,80	4,82	4,78
Ni Хл(а)	651,0	650,6	651,0	645,5	656,2	634,5
	4,46	4,73	4,68	4,48	4,41	4,21
Co Хл(а)	655,2	657,9	657,2	647,7	668,9	642,7
	4,08	4,27	4,33	4,11	4,02	3,79

Zn Хл(а)	658,1	658,1	658,1	658,1	661,6	647,2
	4,34	4,31	4,29	4,32	4,33	4,42
Cd Хл(а)	660,9	660,9	664,4	664,4	664,4	647,2
	4,50	4,27	4,84	4,46	4,60	4,38
AcFe Хл(а)	626,5	624,6	627,5	611,7	615,3	627,7
	3,95	4,14	4,13	3,48	3,72	3,48
AcMnХл(а)	715,2	-	693,2	682,5	689,5	473,9
	3,38		3,36	3,40	3,83	3,96

Таблица 6.2

Положение первой полосы (λ_1) в ЭСП и IgE метилфеофорбида (а) и его комплексов

Порфирины	растворители					
	C ₆ H ₆	CCl ₄	CHCl ₃	ДМФА	C ₅ H ₅ N	C ₅ H ₁₀ NH
H ₂ Фδ(а)	670,2	672,0	668,4	668,4	670,2	665,7
	4,66	4,67	4,62	4,60	4,61	4,31
Cu Фδ(а)	653,0	651,2	652,3	650,7	658,1	654,5
	4,48	4,78	4,79	4,51	4,57	4,47
Ni Фδ(а)	651,2	651,8	651,2	646,7	656,2	635,4
	4,47	4,71	4,67	4,48	4,46	4,40
Co Фδ(а)	649,4	658,5	652,7	644,9	657,4	651,6
	4,39	4,41	4,63	4,26	3,84	3,44
Zn Фδ(а)	660,9	660,9	660,9	660,9	664,2	660,9
	4,66	4,65	4,68	4,72	4,69	4,50
Cd Фδ(а)	660,9	660,0	661,4	660,9	664,4	647,2
	4,38	4,28	4,65	4,49	4,37	4,30
AcFe Фδ(а)	621,4	621,5	624,6	637,6	637,3	630,4
	3,78	3,93	4,01	3,77	3,80	3,19
AcMnФδ(а)	672,9	-	671,5	668,1	670,6	665,7
	4,25		4,44	4,18	4,23	3,69

смешенную гипсохромно на 11-15 нм, с одновременным сильным понижением силы осциллятора. Для достоверного установления причин такого действия растворителей необходимо знание геометрической структуры координационного центра (CH₃COOH) FeN₄. Для МХл и (Х) Мхл в литературе вообще нет рентгеноструктурных данных. Для модельных тетрафенилпорфинов железа (III) такие данные имеются [29]. Выход атома Fe из плоскости макроцикла составляет для (Ру) (СО) FeТФП 0,002 нм; для (Im)₂Fe⁺ТФП (где Im -имидазол) 9*10⁻⁴ нм; для О (FeТФП)₂ 0,05 нм.

Учитывая высокое сродство CH_3COO^- к Fe(III) , можно предположить, что в $(\text{Ac})\text{FeXл}$ атом железа выходит из плоскости на 0,04-0,05 нм и может быть вытеснен сильно координирующими лигандами за пределы внутренней координационной сферы с достаточно большими ($\geq 10^3$) константами устойчивости $(\text{L})_2\text{FeXлCl}^-$ (29). Вхождение Fe(III) в плоскость макроцикла должно сопровождаться упрочением координационной π -связи $\text{Fe} - \text{N}_4$ и сильным гипсохромным сдвигом (28). При этом ДМФА и Ру плохо сольватируют анион, который остаётся во внешней координационной сфере:



Пиперидин может сольватировать внешнесферный анион. Однако отсутствие сольватохромного эффекта остается неясным.

Аналогично $(\text{Ac})\text{FeXл}$ ведёт себя $(\text{Ac})\text{MnXл}$. Сильное изменение спектра в Pip может быть обусловлено восстановлением Mn(III) в Mn(II) исчезновением полосы переноса заряда λ_1 . [115]

Спектроскопические характеристики сольватации феофорбида и его комплексов (табл. 20) свидетельствуют об аналогичном характере влияния иона металла и природы растворителя в данном ряду. Исключение составляет $(\text{Ac})\text{FeФ}\delta(\text{a})$, обладающий большей спецификой, по сравнению с $(\text{Ac})\text{FeXл}$.

Некоординирующие растворители не должны оказывать существенного влияния на прочность химической связи M-N в металлопорфиринах, т.к. они не взаимодействуют существенно ни M ни N -атомами. Спектральный критерий прочности $\Delta\lambda_1$, как разность положения первых полос лиганда, λ^{L} и комплекса λ^{K} , не должен зависеть от природы таких растворителей. Из табл.21 видно, что в C_6H_6 , CCl_4 , CHCl_3 порядок прочности комплексов, определенный по спектральному критерию прочности

$$\Delta\lambda = \lambda_1^{\text{K}} - \lambda_1^{\text{L}} \quad (6.2)$$

один и тот же.

В координирующих растворителях положение резко осложняется в результате координационного взаимодействия одной или двух молекул растворителя (S) с центральным атомом металла. При этом спектральный

результат ($\Delta\lambda$) будет зависеть от числа присоединенных молекул (одна или две молекулы S), от типа иона металла. Присоединение одной или двух S ослабит σ -связь $M \xleftarrow{\sigma} N$ и ослабит (одно S) или упрочит (2S) π -связь $M \rightarrow N$. В результате спектральный критерий оценки прочности комплексов в координирующих растворителях перестанет быть простым и надежным инструментом.

Из табл. 21 видно, как меняются «ряды прочности» в МДФА, пиридине, пиперидине. Очевидно, что в этих растворителях спектральным критерием для оценки прочности связи M – N пользоваться нельзя.

Аналогичные выводы следуют из данных табл.22. Кроме того, видно, что спектральные проявления прочность связи M – N сильно зависят от природы порфирина и различны у хлорофилл-лиганда, феофорбида, пирропорфирина, родопорфирина и мезопорфирина. Однако детальное обсуждение обнаруженных фактов выходит за рамки настоящей работы.

Таблица 6.3

Спектральный критерий прочности (λ_1) комплексов M^{2+} с хлорофилл-лигандом(а)

Растворитель	Порфирины					
	CuXл	NiXл	CoXл	ZnXл	CdXл	
C ₆ H ₆	19,7	19,2	15,0	12,1	9,3	Cu > Ni > Co > Zn > Cd
CCl ₄	21,4	21,4	14,1	13,9	11,1	Cu ≈ Ni > Co > Zn > Cd
CHCl ₃	17,8	17,4	11,2	10,3	4,0	Cu > Ni > Co > Zn ≫ Cd
ДФФА	17,8	22,9	20,7	10,3	4,0	Ni ≈ Co > Cu > Zn ≫ Cd
C ₅ H ₅ N	16,2	14,0	1,3	8,6	5,8	Cu > Ni > Zn > Cd > Co
C ₅ H ₁₀ NH	13,8	29,9	21,7	17,2	17,2	Ni > Co > Zn > Cd > Cu

Таблица 6.4

Спектральный критерий прочности комплексов пирро-, родо- и мезопорфирина $\Delta\lambda_1$, комплексов $H_2\Pi\Pi\Pi$

Растворитель	Порфирины					
	Cu\Pi\Pi\Pi	Ni\Pi\Pi\Pi	Co\Pi\Pi\Pi	Zn\Pi\Pi\Pi	Cd\Pi\Pi\Pi	Ряды прочности
C ₆ H ₆	62,5	71,4	70,4	53,8	44,5	Ni > Co > Cu > Zn > Cd
CCl ₄	61,6	69,1	77,3	54,8	47,2	Co > Ni > Cu > Zn > Cd
CHCl ₃	58,4	58,3	66,9	50,6	41,3	Ni > Co > Cu > Zn > Cd
ДМФА	60,9	70,7	61,9	45,4	35,9	Ni > Co > Cu > Zn > Cd
C ₅ H ₅ N	58,4	68,3	59,4	42,8	33,2	Ni > Co > Cu > Zn > Cd
C ₅ H ₁₀ NH	56,4	48,6	40,2	43,2	33,5	Cu > Ni > Zn > Co > Cd
$\Delta\lambda_1$, комплексов $H_2\Pi\Pi$						
	Cu\Pi\Pi	Ni\Pi\Pi	Co\Pi\Pi	Zn\Pi\Pi	Cd\Pi\Pi	
C ₆ H ₆	53,4	63,9	63,9	45,7	36,7	Ni \approx Co > Cu > Zn > Cd
CCl ₄	53,3	63,9	50,6	48,4	36,7	Ni > Cu > Co > Zn > Cd
CHCl ₃	52,8	62,0	61,3	38,1	31,2	Ni > Co > Cu > Zn > Cd
ДМФА	52,8	63,9	58,7	39,7	31,2	Ni > Co > Cu > Zn > Cd
C ₅ H ₅ N	47,4	39,7	62,5	36,9	28,3	Co > Ni > Zn > Cd > Cd
C ₅ H ₁₀ NH	47,9	42,9		37,2	28,6	Cu > Ni > Zn > Cd
CH ₃ COOH	54,0	64,6	59,4	43,7	-	Ni > Co > Cu > Zn
$\Delta\lambda_1$, комплексов $H_2\Pi\Pi$						
	Cu\Pi\Pi	Ni\Pi\Pi	Co\Pi\Pi	Zn\Pi\Pi	Cd\Pi\Pi	
C ₆ H ₆	61,8	70,5	72,9	54,1	45,4	Ni > Co > Cu > Zn > Cd
CCl ₄	62,1	72,1	73,7	55,7	47,0	Co > Ni > Cu > Zn > Cd
CHCl ₃	58,7	67,4	69,0	51,0	40,2	Co > Ni > Cu > Zn > Cd
ДМФА	61,2	69,8	61,6	45,7	38,1	Ni > Cu \approx Co > Zn > Cd
C ₅ H ₅ N	59,0	70,2	60,7	44,0	38,0	Ni > Co > Cu > Zn > Cd
CH ₃ COOH	33,2	41,8	33,6	24,3	-	Ni > Co \approx Cu > Zn

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По усовершенствованным автором методикам с улучшенным выходом синтезированы порфирины-лиганды группы хлорофилла и мезопорфирин, их комплексы с Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Cd(II), Fe(III), Mn(III), а также хлорофилл (всего 21 соединений). Все полученные соединения идентифицированы и очищены до спектральной степени чистоты. Сняты и количественно обработаны электронные спектры поглощения изученных порфиринов и их комплексов в серии органических растворителей различной природы.

Впервые определены изменения энтальпии при растворении порфиринов группы хлорофилла и их комплексов в органических растворителях, апротонных (бензол, CCl₄, C₆H₅NO₂); протонодонорных (CHCl₃, CH₃COOH), протоноакцепторных (ДМФА, C₅H₁₀NH). Рассчитаны энтальпии переноса изученных порфиринов из стандартного растворителя (бензол) в исследуемый, энтальпии дополнительной координации молекул растворителя комплексами порфиринов. Термохимическим методом определены количественные характеристики влияния электронных эффектов функциональных заместителей в комплексах порфиринов.

На основе полученных результатов выявлены основные закономерности энергетики сольватации порфиринов и их комплексов.

При этом обнаружено, что

-при растворении порфиринов-ли их комплексов во всей области изученных концентрации ΔH_{pc}^M не зависит от концентрации порфирина;

-выявлена роль отдельных структурных элементов молекул фитольного остатка, циклопентанонного кольца, остатков метилированной пропионовой кислоты, метилкарбоксильной группы и ионов металлов в процессе растворения и сольватации вышеперечисленных порфиринов;

-определены ряды эндотермичности растворения лигандов и комплексов в серии растворителей. Обсуждён характер взаимодействия растворителей с отдельными центрами сольватации порфиринов;

-показано, что комплексообразование с α -металлами и Mg (II) благоприятствует переходу макроцикла хлорофиллового лиганда в раствор не только в координирующих, но даже и в некоординирующих растворителях, что связано с понижением энергии кристаллической решётки;

-впервые показано, что протонодонорные растворители типа CHCl_3 принимают активное участие в сольватации компонентов ионной связи ($\text{Cd}^{\delta+}$ - $\text{N}^{\delta-}$, $\text{Mg}^{\delta+}$ - $\text{N}^{\delta-}$) металлопорфиринов, Эффект составляет около 10 кДж/моль;

-впервые однозначно показано, что в Ni-порфиринах сильно координирующие растворители (Py, Pip и др.) являются дополнительными лигандами;

-показано, что, по-видимому, в результате сложного влияния конформационной составляющей энергии Гиббса и её энтальпийной составляющей ($\Delta H_{\text{конф}}$) не просматривается структурного различия одной и двух $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ групп в пирро – и мезопорфирине и их комплексах.

-установлена однотипность рядов энтальпий сольватации металлопорфиринов в зависимости от природы металла в координирующих растворителях ДМФА, Py и Pip. Наличие фитольного остатка не влияет на ряды сольватации. Из общей сольватации выделена доля, приходящаяся на сольватацию металла;

-впервые исследовано влияние природы растворителя на применимость спектрального критерия прочности металлопорфиринов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асқаров Қ.А., Холмуродова Д.К., Тонгяриқов Н.С. Пилла курти чиқиндиларидан хлорофилл, металлопорфиринлар, биологик ва каталитик фаол моддалар олишнинг илмий асослари. Тошкент, 2014. 200 б.
2. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. - М.: Наука, 1978. - 280 с.
3. Березин Б.Д., Койфман О.И. Образование и диссоциативный распад хлорофилла и его синтетических аналогов в растворах// Успехи химии.1973. - Т.42. - № II. С. 2007-2037.
4. Schneider W. Kinetics and Mechanism of Metalloporphyrin Formation// Structure and bonding. -1975.-v.23.p123-166
5. Hombright P. The Coordination chemistry of metalloporphyrin //Coord. Chem. Rev.-1971.-v.6-p.247-268.
6. The Porphyrins //Ed. by D. Dolphin-N.Y.: Acad. Press, v.5,p. 1978 p.548.
7. Вудворд Р. Исследование ароматических свойств циклической системы в природных пигментах. Журнал ВХО им Д.И.Менделеева, 1962. №7. С.384-390.
6. The Porphyrins //8d. by D. Dolphin-.7. Acad. Press, v.5, p. 1978 p.548.
7. Вудворд Р. Исследование ароматических свойств циклической системы в природных пигментах. Журнал ВХО им.Д.И.Менделеева, 1962. 7. С.384-390.
8. Порфирины: Структура, свойства, синтез/ К.А.Асқаров, Б.Д.Березин, Р.П.Евстигнеева и др. Отв. ред. Н.С.Ениколопян. М. :Наука, 1987. - 384 с.
9. Falk J. E. Porphyrins and Metalloporphyrins.-Amsterdam:Elsevier Publishing Co., 1964.-366р.
10. Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединения, - М.: Наука и тех, 1968. -517 с.
11. Porphyrins and Metalloperhyrins / Ed. By.K.M. Smith –Amsterdam: Elsevier, 1975.-910 p.
- 12.Smith K.M. Porhyrins and related compounds. - Chem. Sos. Quart. Rev., 1973, v.1,p. 350-362

13. Phillips J. N. The ionization and coordination behaviour of porphyrins. -Revs. Pure and Appl. Chem., 1960, v, 10, n.1,
14. Walter R. J. Simultaneous Dissociation of Two Protons. The Acid-Base Equilibria of Porphine-J. Am. Chem. Soc., 1973, v.75.n.15, p. 3860-3862.
15. Березин Б.Д., Койфман О.И., Андрианов В.Г. Определение констант кислотной ионизации хлорофилловых кислот методом растворимости // Журн. физ. химии. 1973. - Т.4. - №6. - С. 1464-1470.
16. Березин Б.Д., Андрианов В.Г. Кислотно-основные свойства порфиринов. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1977, т.20, №6, с.807-816.
17. Шейнин В.Б. Исследование кислотно-основной ионизации некоторых природных и синтетических порфиринов: Автореф. дисс. канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1981.-30с.
18. Neuberger A., Scott J. The Basicities of The Nitrogen Atoms in The Porphyrin Nucleus. Their Dependence on some Substituents of the Tetrapyrrolic Ring.-Proc. Roy. Soc., London.
19. Березин Б.Д., Сосникова Н.И. Кинетика образования аналогов хлорофилла феофитинов металлов// Журн. физ. химии. - 1965.-Т.39. - №6. - С.1348-1355.
20. Березин Б.Д., Койфман О.И. Влияние заместителей на реакционную способность феофитина в реакциях с солями металлов в этаноле //Журн. физ. химии. 1970. - Т.44. №5. - С. 1219-1223.
21. Березин Б.Д., Койфман О.И. Кинетика образования медных и цинковых комплексов диметилловых эфиров меропорфирина и протопорфирина в этаноле //Журн. физ. химии. 1971. - Т.45. -№6.- С.1452-1453.
22. Койфман О.И., Голубчиков О.А., Андрианов В.Г., Березин Б.Д. Кинетика образования комплексов пирропорфирина и филлопорфирина в этаноле.//Изв. вузов. Химия и хим.технология. 1971.- Т.14. -№ 4. - С.519-522.
23. Березин Б.Д., Сосникова Н.И. Влияние особенностей структуры внутренней координационной сферы катиона на кинетику образования феофитинов в этаноле// Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 1967. - Т. 10. - №11. с.1216-1221.

24. Дробышева А.Н., Березин Б.Д. Об устойчивости металлоаналогов хлорофилла (а). – Журн. неорганической химии. -1972. - Т.17. -№9, С.2468-2473.
25. Березин Б.Д., Березин М.В. Макроциклический эффект как особый вид пространственного экранирования//Журн. физ.химии.1989. - Т.69. №12. С. 3166-3181.
26. Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д. Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев: Наукова думка, 1985. 256 с.
27. Ломова Т.Н., Волкова Н.И., Березин Б.Д. Спектрофотометрическое изучение комплексов молибдена и вольфрама с тетрафенилпорфирином в протондонорных растворителях// Журн. неорганической химии. –Т.30. - №3.-1985 . –С.626-629
28. Березин Б.Д., Ениколопян Н.С. Металлопорфирины. - М.: Наука,1988. - 160 с.
29. Березин Б.Д., Койфман О.И. Образование, устойчивость и свойства экстракомплексов порфиринов. -Успехи химии, 1980, Т.49. №12. С.2389-2417.
30. Березин Б.Д., Хелевина О.Г., Батов Д.И. Влияние природы протондонорной среды на устойчивость механизм протолитической диссоциации магниевого комплекса октафенилтетраазапорфина/ Изв. вузов. Химия и хим.технология, 1981, т.24. №10С. 1222-1226.
31. Крестов Г.А., Березин Б.Д. Основные понятия современной химии. - Л.: Химия, 1983. - 96 с.
32. Березин Б.А., Березин М.Б. Комплексообразование и сольватация порфиринов в растворах. В кн. "Комплексообразование в неводных средах". Отв. ред. Г.А. Крестов. - М.: Наука, 1989. -С.190-223.
33. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение./К.А. Аскарлов, Б.Д.Березин, Е.В.Быстрицкая и др. Отв. ред. Н.С.Ениколопян. М.: Наука, 1987. -384с
34. Борисенкова С.А., Руденко А.П. Вестник МГУ. Сер. 2: Химия,1976. Т.17. – Т.17. - С.3-15.

35. Тарасевич М.Р., Радюшкина К. А. Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. М.: Наука. -1982. -168с.
36. Басоло Ф., Персон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир. -1971. -592 с.
37. Березин Б.Д. Координационные, сольватационные свойства и функции важнейших биопорфиринов. – Изв. вузов Химия и хим. технология. -1984. – Т.27. -№3. – С. 259-271
38. Базилевский М.В., Герасимов Г.Н., Петроченко С.И. Механизмы влияния среды при полимеризации кристаллических диацетиленов//Журн.физ химии. 1987. - Т.61. - № 3. - С. 721-733.
39. Городынский В.Д., Кротнюкова И.Ю. СольватокINETический метод определения в растворах доли реакционно способных частиц, специфически взаимодействующих с молекулой растворителя//Журн.физ химии, 1986. Т. 60. - №8. с. 1895-1902.
40. Смирнов В.И. Термохимия растворения и сольватации производных тетрафенилпорфина и их комплексов: Автореф. дисс....канд. хим. наук. Иваново: ИХНР , 1987. - 16 с.
41. Березин Б.Д. Реакционная способность комплексов и механизмы комплексообразования в неводных растворах. - Журнал ВХО им. Д.И.Менделеева 1984. Т. 29. № 5. - С.34-41.
42. Крестов Г.А. Современное состояние и проблемы химии неводных растворов. -Журнал ВХО им. Д.И.Менделеева. 1984. - Т.29. №5. С.2-9.
43. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир. - 1971.-220 с.
44. Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1966. - 470 с.
45. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. -М.: Химия, 1970. Т.2.-824 с.
46. Краткая химическая энциклопедия. М.: Наука, 1961.

47. Шахпаронов М.И., Калитин Б.Г., Левин В. В. О диэлектрической релаксации в полярных жидкостях и ее молекулярном механизме Журн. физ. химии. 1972. - Т.46. - №2.-с.498-500
48. Меринов Ю.А., Барышников Ю.Н. Исследование ассоциации и межмолекулярного взаимодействия в ароматических углеводородах и двухкомпонентных растворах методом вискозиметрии // Журн. физ. химии - 1984. -Т.8. - №3.-С. 619-622
49. Химический энциклопедический словарь. Гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Сов. энциклопедия, 1983. - 792 с.
50. Mauer V. Gutman V. Gerger W. The Accoprot Number-A Quanitaive Empirical Parameter for the Electrophilic Properties of solents.-Monatshefte fur Chemil, N.106, 1975, p. 1235-1257
51. Freedman E. On the use of ultros onic aleorption for the determination of vorj rapid reabtion rates of equilibrium: application to the liquid phase association of carboxilis
52. Зверев В.А. Термохимия растворения солей в диметилформамиде. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ.1977. - 21 с.
53. Робертс Д., Кассерио М. Основы органической химии. - М.: Мир, 1978. - Т.1. - 842 с.
54. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных соединений. Л.: Наука, 1967. - 616 с.
55. Gouterman M. Optical Spectra and Electronic Strusture of Porphyrins and Related Rings.-In: The Porphyrins / Ed. ву D. Dolphin. N. Y. San. Francisco L., 1978, V.III, p. 1-166.
56. Stern A., Wenderlein H. Uber die Lichtabsopction der Porp-hyriue-z. Phys. Chem. 1935, Bd. 174, s.81-102
57. Stern A., Wenderlein H. Uber die Lichtabsorption der Porp-hyne IV.-Z. Phys. Chem. 1936, Bd. 175, s.405-437.
58. Stern A., Wenderlein H., Molwig H.-Z. Phys. Chem., 1936, Bd. 177, p. 40-81.

59. Lemlerg R., Falk J. E. Comparison of Haema, the Dichroic Haem of Heart Muscbe, and of Porphyrina With Compounds of Known Strusture.-Biochem. J., 1951.v.49.n.5.p.674-683
60. Treibs A, On the chromophores of porphyrin Sustems.-Ann. N. Y. Acad. Sci., 1973, v.206, p. 97-115.
61. Соловьев К.Н., Гладков Л.П., Старухин А.С., Шкирмэн С.Ф. Спектроскопия порфиринов: Колебательные состояния. М: Наука и техника. - 1985.-415 с.
62. Whelley. J. Chem. Soc., 1961, p.866.
63. Савченко А.Н., Гуринович Г.П., Соловьев К.Н. О симметрии молекул порфиринов. 1959. - Т. 128. - № 3. -С.510-513.
64. Anex B. G. Vmans R. S. The absolute assignment of the electronic transitions of В -tetraphenylporphine.- J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, n.122, p.5026-5027.
65. Соловьев К.Н. Интерпретация электронных спектров порфиринов на основании соображений симметрии. -Опт. и спектр., 1961. Т. 10, вып. 6. С.737-744.
66. Березин Б.Д. Изучение фталоцианинов металлов в растворах. Кислотно-основное взаимодействие фталоцианинов некоторых металлов в сернокислых растворах. -Изв. вузов. Химия и хим.технология. 1959. Т. 11. № 2, с.165-172.
67. Березин Б.Д. Изучение фталоцианинов металлов в растворах. IV. Влияние заряда центрального иона и заместителей на свойства фталоцианинов. -Изв. вузов. Химия и хим.технология. 1961. - Т.4. - №3. - С.379-386.
68. Березин Б.Д. Изучение фталоцианинов металлов в растворах. III. Спектры поглощения фталоцианинов в сернокислых растворах. -Изв. вузов. Химия и хим.технология, 1961. Т.4. - №1. С.45-52.
69. Березин Б.Д. Электронные спектры поглощения и стабильность однотипных комплексов// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1964. Т.7, №2. - С.202-208.

70. Березин Б.Д. Изучение фталоцианинов в растворах. VI. Влияние природы центрального иона на прочность макрокольца фталоцианина в сернокислых растворах// Журн. физ.-химии, 1962. Т.36. № 3. - С.494-501.
71. Березин Б.Д. Кинетика диссоциации стабильных фталоцианинов металлов в сернокислых растворах //Журн. физ. химии, 1963. Т.37. - №11 С.2474-2482.
72. Березин Б.Д., Дробышева А.Н. О прочности в ряду комплексных соединений феофитина//Журн. неорган. химии. 1968. - Т.13.- №10. с.2720-2726.
73. Березин Б.Д. Синтез и свойства фталоцианинов галлия.//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1964. - Т.7. - №6. - С.982-988.
74. Березин Б.Д., Сенникова Г.В. Кинетика окислительной деструкции фталоцианинов в реакции с перекисью водорода. Кинетика и катализ. 1968. - Т.9. № 3. - С.528-534.
75. Березин Б.Д. О некоторых свойствах фталоцианинов платины и палладия // Журн. неорган. химии, 1962. - Т.7. №11. - С.2507- 2513.
76. Weiss G., Kobayashi H., Cousterman H, Spectra of porphyrins. Part III. Self-consistent molecular orbital calculations of porphyrin and related ring systems- J. Mol. Spectrosc.,- 1955,v.16.p.415-428.
77. Крестав Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л. Химия, 1984. -304 с.
78. Биохимическая термодинамика: Пер. с англ. М.: Мир, 1982, - 440 с.
79. Современные проблемы химии растворов / Г.А.Крестов, В.И. Виноградов, Ю.М.Кесслер и др. М. : Наука, 1986. - 264 с.
80. Белоусов В.Л., Морачевский А.Г., Попов М.ю. Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1981. - 264 с.
81. Вьюгин А.И., Крестов Г.А. //В кн. Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука. 1989. - С. 137-181
82. Березин М.Б., Семейкин А.С., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. Термохимия растворения порфиринов группы протопорфирина - IX в диметилформамиде

и пиридине. -Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1984. - Т.27. - № 7. - С. 786-790.

83. Вьюгин А.И., Смирнов В.И., Крестов Г.А. Особенности сольватации тетрафенилпорфина// Журн.физ.химии, 1986. Т.60. В.7. С. 1707-1709.

84. Березин Б.Д., Койфман О.И., Никитина Г.Е. Термодинамика растворения порфиринов группы протопорфирина в этаноле. Журн. физ химии, 1980. Т.54. № 10. с.2481-2484.

85. Edwards L., Dolphin D., Gouterman // J. Molecular Spectros- копу. 1974.v.38, p. 16-32.

86. Вьюгин А.И., Крестов Г.А. Макроциклический эффект сольватации порфиринов. - В кн.: Тез. докл. I Всесоюзн. конф. «Химия и применение неводных растворов". Иваново: ИХНР , 1986. - С. 146

87. Вьюгин А.И., Крестов Г.А. Термодинамика сольватационных процессов макрогетероциклических соединений. - В кн.: Тез. докл. I Всесоюзн. конф. Химия и применение неводных растворов". Иваново, ИХНР . 1986. - 51

88. Вьюгин А.И., Смирнов В.И., Крестов Г.А. Термодинамическое исследование процессов вторичной координации в растворах на некоторых синтетических порфиринах //В кн.: Тез. докл. 15 Всесоюзн. Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Киев. 1985. - 400 с.

89. Березин М.Б., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. Термохимическое исследование процессов растворения протопорфирина и его структурных аналогов в органических растворителях. // в кн.: Тез. докл. VI Менделеевской дискуссии "Результаты эксперимента и их обсуждение на молекулярном уровне". Харьков, 1983. 274 с.

90. Березин М.Б., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. Термодинамика растворения и сольватации соединений группы протопорфирина в органических растворителях.// в кн.: Тез. докл. III Всесоюзн. совещания по проблемам сольватации и комплексообразования в растворах. Иваново, 1984. - 20 с.

91. Березин М.Б., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. Особенности растворения и сольватации порфиринов группы протопорфирина в органических

растворителях. -Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т.28. - № 3. - С. 41-45.

92. Березин М.Б., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. Сольватация хлорофилла, гемина и модельных соединений. // В кн.: Тез. докл. XVI Всесоюзн. Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Красноярск, 1987. - 50 с.

93. Березин М.Б. Термохимия растворения и сольватации природных порфиринов и их комплексов. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХНР 1985. - 22 с.

94. Тангяриков Н.С. Термохимия растворения и спектральные характеристики аналогов хлорофилла в неводных растворителях: Дисс. Канд. Хим. Наук. Иваново: ИХТИ. 1990.-190 с

95. Тангяриков Н.С., Березин М.В., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. Термодинамика растворов пирропорфирина и его металлокомплексов. В кн.: Тез. докл. VI Всесоюзн. конф. "Термодинамика органических соединений". Минск, 1990. С. 204.

96. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир, 1976. - 447 с.

97. Аскарлов К.А. Выделение, модификация и пути эффективного применения порфиринов и биологически активных веществ из отходов шелководства. Автореф. дисс. докт. хим. наук. Москва, 1984. - 38 с.

98. Березин Б.Д., Аскарлов К.А., Рашидова С.Т. и др. Извлечение и переработка хлорофилла из выделения тутового шелкопряда Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т.26. - №7. - С.874-877.

99. Рашидова С.Т. Переработка хлорофилла из выделений тутового шелкопряда на металлопорфирины и исследование их физико химических свойств: Дисс. канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ. 1983. - 135 с.

100. Kenner G. W. McCombie S. W. Smith K. M. Pyrroles and of Related Compounds. Part XXIV. Section and Oxidative Dagraton of Chlorophyll Derivatives.- J. Chem. Soc. Chem. Commun. Perkin., 1973, p.2512-2523.

101. Chakravarti R. N. Mitra M. N. Simlified procedure for preparation of Girards reagent. T-J. of Indian Chem. Inst. 1957.v.29, p. 158-160

102. Голубчикова Н.Л. Закономерности образования и некоторые свойства ассоциатов порфиринов. Автореф. дисс. ... канд. хим.наук. – Иваново: ИХТИ 1979.-24с
103. Zseheile F., Comar C. Influence of preparative procedure on the purity of Chlorophyll components as shown by absorption Spectra.-Bot. Gaz., 1941, v.102, p.463-466.
104. Способ получения диметилового эфира родопорфирина XV // Королева Т.А., Рашидова С.Т., Койфман О.И. и др. / А.С. №1119331, 1983.
105. Ушакова Л.В. Синтез, основные и координационные свойства пирропорфирина XV, родопорфирина XV, филлопорфирина XV. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1989. ... 16 с.
106. Caughey W. S. Alben J. O., Eujimoto W. X. York J. L. Substituted Deuteroporphyrins. I. Reactions at the periphery of the porphyrin Rings.-J. Org. Chem., 1966.v.31,p.2631-2640.
107. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. I М.: МГУ, 1964. - 302 с.
108. Parker v. Thermal Properties of Aqueous Uniivalent Electrolutes.-V. S. Department of Commerce National Bureau of Standarts, W., 1965,
109. Кассандрова О.А., Лебедев В.В. Обработка результатов наблюдений. М.: Наука, 1970. - 104 с.
110. Преобразование энергии света при фотосинтезе. Пушино, 1979. - 21 с.
111. Березин М.Б., Тангяриков Н.С., Крестов Г.А. Термохимические характеристики процессов растворения и сольватации металлоаналогов хлорофилла и феофорбида // Институт химии неводных растворов. - Иваново.1990. - 12 с. Деп. в ВИНТИ. 2.04.20. №1735-890.
112. Тангяриков Н.С., Березин М.В., Вьюгин А.И., Крестов Г.А. Термодинамика растворов пирропорфирина и его металлокомплексов. В кн.: Тез. докл. VI Всесоюзн. конф. "Термодинамика органических соединений". Минск, 1990. С. 204.

113. Братушко Ю. И. Координационные соединения переходных металлов с молекулярным кислородом. Киев: Наукова Думка, 1987. 1688 с.
114. Jones R., Summerville D., Basolo F. // Chem. Revs. 1979, v.72, N.2.,p. 139-179.
115. Карманова Т.В., Койфман О.И., Березин Б.Д. Исследование термодинамики цинк-тетрафенилпорфина с лигандами различной природы// Координационная химия. 1983. - Т.9. - №6. с.772-776.
116. Мамаев В.М., Пономарев Г.В., Евстигнеева Р.П. Электронная структура порфиринов с электроотрицательными заместителями. Химия гетероцикл. соедин. 1968. - №6 с. 1018-1024
117. Полинг П. Природа химической связи. М.-Л.: ГХИ, 1947, С.76.
118. Вьюгин А.И., Смирнов В.И., Крестов Г.А., Писулина Л.П. Термохимический метод количественно оценки влияния заместителей в порфиринах // Тез. докл. I Всесоюзн. Конф. «Химия и применение неводных растворов». Иваново: ИХТИ, 1986. С. 294

Приложение

Таблица 1

Изменение энтальпии (ΔH_{pc} кДж/моль) при растворении порфиринов в органических растворителях (m моль/кг) при 298,15К

$m \cdot 10^4$	q Дж	ΔH_{pc}^m	ΔH°
1	2	3	4
$H_2X_{Л(a)}$ в C_6H_6			
3,90	0,6683	30,5	
4,41	0,7408	29,9	
4,52	0,7765	30,6	
4,79	0,8380	31,2	
5,11	0,8805	30,7	$30,6 \pm 0,5$
$H_2X_{Л(a)}$ в CCl_4			
1,82	0,3887	22,3	
1,86	0,4211	22,7	
1,87	0,4300	23,0	
1,93	0,4308	22,3	
2,20	0,4462	22,5	$22,5 \pm 0,5$
$H_2X_{Л(a)}$ в $CHCl_3$			
3,07	0,0388	1,3	
3,69	0,0508	1,5	
4,87	0,0530	1,2	
5,25	0,0718	1,5	
6,10	0,0737	1,3	$1,3 \pm 0,1$
$H_2X_{Л(a)}$ в $C_6H_5NO_2$			
2,97	0,4634	20,3	
3,84	0,6132	20,8	
4,71	0,7175	19,8	
5,51	0,8444	20,0	
5,92	0,9410	20,7	$20,3 \pm 0,5$
$H_2X_{Л(a)}$ в ДМФА			
3,87	0,5468	23,8	
4,63	0,6671	23,8	
4,71	0,6682	23,5	
5,92	0,8384	23,4	
6,14	0,8819	23,8	$23,6 \pm 0,2$
$H_2X_{Л(a)}$ в C_5H_5N			
3,97	0,3990	16,1	
4,46	0,4651	16,7	
5,12	0,5162	16,2	
7,40	0,7644	16,6	

8,25	0,8560	16,6	16,4 ± 0,3
H ₂ XЛ (a) в C ₅ H ₁₀ NH			
2,08	-0,4056	-35,4	
2,13	-0,4120	-35,3	
2,2	-0,4317	-36,2	
2,3	-0,4533	-35,9	
2,5	-0,5056	-36,6	-35,9 ± 0,6
H ₂ Φδ (a) в C ₆ H ₆			
3,77	0,3604	17,0	
4,56	0,4308	16,8	
4,58	0,4230	16,7	
5,34	0,5064	16,9	
6,57	0,6330	17,2	16,9 ± 0,2
H ₂ Φδ (a) в CCl ₄			
1,35	0,1565	11,6	
1,60	0,1983	12,4	
2,32	0,2830	12,2	
3,17	0,3772	11,9	
3,71	0,4264	11,5	11,9 ± 0,4
H ₂ Φδ (a) в CHCl ₃			
3,06	-0,2779	-9,6	
3,89	-0,3379	-9,2	
4,62	-0,3807	-8,7	
5,14	-0,4263	-8,8	
6,84	-0,6173	-9,6	-9,2 ± 0,3
H ₂ Φδ (a) в C ₆ H ₅ NO ₂			
2,62	0,1189	5,9	
3,14	0,1359	5,6	
3,97	0,1791	5,9	
5,06	0,2147	5,5	
5,47	0,2408	5,7	5,7 ± 0,2
H ₂ Φδ (a) в ДМФА			
1,99	0,0963	8,0	
2,46	0,1180	7,9	
3,54	0,1736	8,1	
4,65	0,2250	8,0	
6,13	0,2987	8,0	8,0 ± 0,1
H ₂ Φδ (a) в C ₅ H ₅ N			
4,36	0,2374	8,7	
5,19	0,2789	8,6	
6,46	0,3446	8,5	
7,68	0,4191	8,7	
11,99	0,6405	8,6	8,6 ± 0,1

H ₂ Φδ (a) в C ₅ H ₁₀ NH			
3,03	-0,9091	-54,5	
3,06	-0,8917	-53,0	
3,45	-1,026	-54,0	
3,84	-1,132	-53,7	
4,23	-1,250	-53,8	-53,8 ± 0,6
CuXЛ в C ₆ H ₆			
3,49	0,3593	19,6	
3,54	0,3941	20,2	
5,91	0,6511	19,5	
6,29	0,7039	20,1	
7,02	0,7700	19,7	19,3 ± 0,3
CuXЛ в CCl ₄			
1,56	0,1857	11,9	
2,14	0,2526	11,8	
2,27	0,2781	12,2	
2,71	0,3153	11,6	
3,28	0,3729	11,4	11,8 ± 0,4
CuXЛ в C ₆ H ₅ NO ₂			
3,37	0,2491	12,3	
4,30	0,2968	11,5	
4,74	0,3507	12,3	
5,07	0,3721	11,8	
5,87	0,4159	11,8	11,9 ± 0,4
CuXЛ в CHCl ₃			
2,46	-0,1850	-8,0	
2,49	-0,2044	-8,8	
2,90	-0,2334	-8,6	
3,54	-0,2839	-8,5	
4,40	-0,3410	-8,2	8,4 ± 0,4
CuXЛ в ДМФА			
2,93	0,2509	14,3	
2,95	0,2568	14,5	
3,53	0,3184	15,0	
4,00	0,3591	15,2	
4,88	0,4173	14,1	14,6 ± 0,4
CuXЛ в C ₅ H ₁₀ NH			
2,34	-0,1759	-13,6	
3,26	-0,2294	-12,7	
4,10	-0,2940	-13,1	
5,11	-0,3787	-13,5	
6,43	-0,4609	-13,0	13,2 ± 0,4
NiXЛ в C ₆ H ₆			

4,23	0,3857	16,4	
5,00	0,4269	15,4	
5,07	0,4588	16,3	
5,79	0,5171	16,1	
6,41	0,5791	16,3	16,1 ± 0,5
NiX _Л в CCl ₄			
1,94	0,1383	7,1	
2,00	0,1542	7,7	
2,01	0,1623	8,1	
2,80	0,2231	8,0	
3,84	0,2890	7,6	7,7 ± 0,5
NiX _Л в CHCl ₃			
2,48	-0,3378	-14,5	
2,66	-0,3636	-14,5	
3,02	-0,4237	-14,9	
3,10	-0,4412	-15,1	
3,56	-0,4763	-14,3	-14,7 ± 0,4
NiX _Л в ДМФА			
2,54	0,1102	7,2	
2,55	0,1157	7,6	
2,75	0,1224	7,5	
3,76	0,1689	7,5	
4,75	0,2053	7,2	7,4 ± 0,2
NiX _Л в C ₅ H ₅ N			
2,63	-0,4255	-25,9	
3,71	-0,5964	-25,8	
3,73	-0,6008	-25,8	
4,10	-0,6573	-25,9	
4,56	-0,7297	-25,6	-25,8 ± 0,1
NiX _Л в C ₅ H ₁₀ NH			
2,22	-0,7188	-58,0	
3,06	-0,9720	-56,7	
3,20	-1,0500	-57,5	
3,49	-1,1120	-57,4	
5,04	-1,6219	-57,4	-57,4 ± 0,7
Co X _{Л(a)} в C ₆ H ₆			
4,72	0,4471	16,9	
5,32	0,5153	17,2	
5,80	0,5223	16,4	
5,90	0,5309	16,1	
6,01	0,5400	16,5	16,6 ± 0,9
Co X _{Л(a)} в CCl ₄			
2,43	0,2915	12,2	

2,96	0,3243	10,9	
3,07	0,3410	11,1	
3,44	0,3731	10,8	
3,53	0,3802	10,8	$11,2 \pm 0,6$
Со Хл(а) в CHCl_3			
2,47	-0,3620	-15,6	
2,58	-0,3713	-15,3	
2,81	-0,3985	-15,1	
3,21	-0,4497	-15,0	
3,80	-0,5532	-15,5	$-15,3 \pm 0,3$
Со Хл(а) в ДМФА			
3,63	-0,3548	-16,2	
3,65	-0,3550	-16,0	
3,78 б	-0,3621	-15,9	
4,20	-0,4051	-16,0	
5,00	-0,4782	-15,9	$16,0 \pm 0,1$
Со Хл(а) в $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$			
2,16	-1,0971	-81,6	
2,70	-1,4199	-81,8	
2,84	-1,4454	-81,8	
2,95	-1,5017	-82,0	
3,14	-1,5980	-81,9	$-81,8 \pm 0,1$
Со Хл(а) в $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$			
3,38	-4,1414	-222,3	
4,06	-4,9681	-222,1	
4,11	-5,0293	-222,2	
4,18	-5,1123	-222,0	
4,26	-5,1985	-222,0	$-222,1 \pm 0,1$
Zn Хл(а) в C_6H_6			
2,60	0,2132	14,7	
3,23	0,2602	14,6	
3,60	0,2909	14,4	
4,21	0,3281	14,2	
4,67	0,3617	14,0	$14,4 \pm 0,5$
Zn Хл(а) в CCl_4			
1,65	0,1130	6,8	
2,27	0,1457	6,4	
2,55	0,1608	6,3	
2,82	0,1785	6,3	
3,08	0,1923	6,2	$6,4 \pm 0,2$
Zn Хл(а) в CHCl_3			
0,87	-0,1259	-15,5	
1,32	-0,1899	-15,2	

1,71	-0,2471	-15,4	
2,2	-0,3242	-15,4	
2,8	-0,4057	-15,0	-15,3 ± 0,3
Zn ХЛ(а) в ДМФА			
1,6	-0,0982	-10,0	
1,7	-0,1011	-10,1	
2,00	-0,1239	-10,3	
2,43	-0,1474	-10,1	
3,16	-0,1993	-10,4	-10,2 ± 0,2
Zn ХЛ(а) в C ₅ H ₅ N			
0,70	-0,1317	-30,3	
1,16	-0,2156	-30,1	
1,58	-0,2942	-30,0	
2,05	-0,3841	-30,2	
2,69	-0,4987	-29,9	-30,1 ± 0,2
Zn ХЛ(а) в C ₅ H ₁₀ NH			
0,51	-0,1730	-61,5	
0,86	-0,2935	-61,8	
1,28	-0,4385	-62,1	
1,97	-0,6733	-62,0	
2,67	0,9159	-62,1	-61,9 ± 0,4
Cd ХЛ(а) в C ₆ H ₆			
1,25	0,1127	16,4	
1,36	0,1266	16,9	
1,47	0,1351	16,7	
1,96	0,1921	17,9	
2,63	0,2556	17,6	17,1 ± 0,8
Cd ХЛ(а) в CCl ₄			
0,75	0,0335	7,0	
1,30	0,0957	7,3	
1,43	0,1013	7,1	
1,9	0,1296	6,8	
2,00	0,1351	6,8	7,0 ± 0,2
Cd ХЛ(а) в CHCl ₃			
1,14	-0,2356	-21,9	
1,68	-0,3438	-21,8	
1,95	-0,3901	-21,3	
2,26	-0,4527	-21,3	
2,66	-0,5294	-21,2	-21,5 ± 0,3
Cd ХЛ(а) в ДМФА			
1,52	-0,2151	-23,5	
1,74	-0,2492	-23,9	
2,04	-0,2879	-23,5	

2,50	-0,3452	-23,0	
3,11	-0,4417	-23,6	-23,5 ± 0,5
Cd Хл(а) в C ₅ H ₅ N			
2,10	-0,4574	-35,2	
2,22	-0,4843	-35,2	
2,42	-0,5361	-35,9	
2,68	-0,5938	-35,8	
3,10	-0,6792	-35,4	35,5 ± 0,3
Cd Хл(а) в C ₅ H ₁₀ NH			
1,96	-0,6842	-63,4	
2,32	-0,8181	-64,1	
2,62	-0,9221	-64,0	
2,88	-1,0121	-63,8	
3,19	-1,1163	-63,7	-63,8 ± 0,4
AcFe Хл(а) в C ₆ H ₆			
1,12	0,0436	7,1	
1,14	0,0494	7,8	
1,42	0,0592	7,6	
1,76	0,0759	7,9	
2,51	0,1002	7,2	7,5 ± 0,4
AcFe Хл(а) в CCl ₄			
0,80	0,0216	2,7	
1,21	0,0265	2,2	
1,38	0,0281	2,0	
1,58	0,0345	2,2	
1,78	0,0419	2,4	2,3 ± 0,4
AcFe Хл(а) в CHCl ₃			
1,78	-0,5035	-30,0	
1,80	-0,5348	-29,8	
1,94	-0,5792	-29,8	
2,57	-0,7864	-30,6	
3,23	-0,9631	-29,8	-30,0 ± 0,5
AcFe Хл(а) в ДМФА			
1,80	-3,4293	-316,2	
2,19	-4,1605	-316,2	
2,54	-4,8990	-316,2	
1,56	-4,9517	-316,3	
2,69	-5,1009	-316,1	-316,2 ± 0,1
AcFe Хл(а) в C ₅ H ₅ N			
1,92	-1,7756	-148,4	
2,07	-1,9015	-148,2	
2,09	-1,9133	-148,1	
2,19	-2,013	-148,1	

2,27	-2,1015	-148,2	-148,2 ± 0,2
AcFe Хл(a) в C ₅ H ₁₀ NH			
1,89	-6,4123	-615,0	
2,01	-6,7977	-615,9	
2,03	-6,8821	-615,6	
2,07	-7,0121	-615,5	
2,20	-7,4529	-615,5	-615,5 ± 0,5
AcMn Хл(a) в C ₆ H ₆			
0,67	-0,1369	-36,5	
0,70	-0,1378	-35,5	
1,10	-0,2173	-35,8	
1,36	-0,2655	-35,6	
1,61	-0,3189	-36,1	-35,9 ± 0,4
AcMnХл(a) в CHCl ₃			
0,55	-0,3540	-68,8	
0,69	-0,4396	-68,3	
0,93	-0,5963	-68,6	
1,22	-0,7813	-68,3	
1,48	-0,9631	-69,1	-68,6 ± 0,3
AcMnХл(a) в ДМФА			
0,46	-0,2661	-96,9	
0,87	-0,5063	-97,0	
1,10	-0,6371		
1,30	-0,7532	-96,9	
1,42	-0,8315	-97,1	-97,0 ± 0,1
AcMnХл(a) в C ₅ H ₅ N			
0,95	-0,6712	-114,0	
1,44	-1,0257	-114,2	
1,59	-1,1236	-114,1	
1,71	-1,2231	-114,2	
1,89	-1,3359	-114,0	-114,1 ± 0,1
AcMnХл(a) в C ₅ H ₁₀ NH			
1,01	-3,7886	-679,6	
1,06	-3,9519	-679,2	
1,08	-4,029	-679,3	
1,10	-4,1002	-679,7	
1,11	-4,1508	-679,2	-679,4 ± 0,3
Mg Хл(a) в C ₆ H ₆			
1,36	0,1712	22,7	
1,83	0,2315	23,0	
2,37	0,2978	22,8	
2,94	0,3752	23,2	
3,51	0,4514	23,8	22,9 ± 0,3

Mg Хл(a) в CHCl ₃			
1,19	-0,1937	-17,3	
1,46	-0,2354	-17,1	
1,71	-0,2783	-17,3	
1,84	-0,3294	-17,3	
2,47	-0,3981	-17,1	-17,2 ± 0,1
Mg Хл(a) в ДМФА			
1,91	-0,0217	-1,5	
2,70	-0,0271	-1,7	
3,16	-0,0315	-1,7	
3,64	-0,0339	-1,6	
3,90	0,0361	-1,5	-1,6 ± 0,1
Mg Хл(a) в C ₅ H ₅ N			
1,28	-0,1975	-24,9	
1,61	-0,2467	-24,8	
1,90	-0,2935	-24,9	
2,43	-0,3720	-24,7	
2,75	0,4297	-25,2	-25,9 ± 0,2
CuФδ(a) в C ₆ H ₆			
3,42	0,3633	19,1	
3,95	0,4116	19,0	
4,01	0,4534	20,5	
4,30	0,4748	19,1	
5,10	0,5591	19,7	19,7 ± 0,7
CuФδ(a) в CCl ₄			
1,23	0,1562	12,7	
1,38	0,1893	13,7	
1,72	0,2256	13,1	
1,95	0,2571	13,2	
2,24	0,2995	13,3	13,2 ± 0,5
CuФδ(a) в CHCl ₃			
1,99	-0,1723	-8,5	
2,56	-0,1994	-8,2	
2,87	-0,2206	-8,2	
3,58	-0,2578	-7,7	
4,50	-0,3168	-7,5	-8,0 ± 0,5
CuФδ(a) в ДМФА			
2,62	-0,1124	-7,1	
3,24	-0,1351	-6,9	
4,13	-0,1597	-6,5	
4,54	-0,1729	-6,3	
5,09	-0,2178	-7,2	-6,8 ± 0,5
CuФδ(a) в C ₅ H ₅ N			

4,79	-0,0957	-3,2	
4,95	-0,1002	-3,3	
6,01	-0,1094	-2,9	
6,27	-0,1120	-2,9	
7,96	-0,1357	-2,7	$-3,0 \pm 0,3$
Cu $\Phi\delta$ (a) в C ₅ H ₁₀ NH			
3,73	-0,4017	-19,5	
4,27	-0,4492	-19,1	
4,63	0,4951	-19,5	
5,17	0,5659	-19,9	
5,95	0,6363	-19,4	$-19,5 \pm 0,4$
Ni $\Phi\delta$ (a) в C ₆ H ₆			
3,14	0,3028	17,4	
4,06	0,3770	16,6	
5,20	0,5151	17,8	
5,83	0,5763	17,8	
6,60	0,6234	17,0	$17,3 \pm 0,6$
Ni $\Phi\delta$ (a) в CCl ₄			
2,10	0,2624	13,1	
2,21	0,2710	12,3	
2,30	0,3100	13,4	
2,86	0,3549	12,4	
3,26	0,3992	12,3	$12,7 \pm 0,5$
Ni $\Phi\delta$ (a) в CHCl ₃			
2,73	-0,2615	-10,2	
2,97	-0,2935	-10,0	
3,67	-0,3572	-10,3	
4,97	-0,4439	-9,5	
5,38	-0,5313	-10,5	$-10,1 \pm 0,4$
Ni $\Phi\delta$ (a) в ДМФА			
3,84	-0,0541	-2,3	
4,31	-0,0672	-2,6	
4,43	-0,05187	-2	
5,42	-0,0839	-2,6	
7,09	-0,0994	-2,3	$-2,3 \pm 0,3$
Ni $\Phi\delta$ (a) в C ₅ H ₅ N			
2,92	-0,4153	-23,0	
3,77	-0,5419	-23,2	
4,74	-0,6936	-23,6	
5,43	-0,7541	-22,4	
6,00	-0,8407	-22,8	$-23,0 \pm 0,6$
Ni $\Phi\delta$ (a) в C ₅ H ₁₀ NH			
4,10	-1,3490	-59,4	

4,42	-1,4377	-59,9	
5,7	-1,8484	-59,2	
6,16	-2,015	-59,3	
6,42	-2,1093	-59,7	$-59,7 \pm 0,3$
CoΦδ(a) в C ₆ H ₆			
2,71	0,1622	10,7	
2,80	0,1611	10,4	
3,12	0,1694	9,9	
3,41	0,1895	10,1	
4,2	0,2478	10,6	$10,3 \pm 0,4$
CoΦδ(a) в CCl ₄			
1,49	0,1195	8,0	
1,89	0,1436	7,6	
2,41	0,1743	7,2	
3,30	0,2323	7,0	$7,4 \pm 0,5$
CoΦδ(a) в CHCl ₃			
1,60	-0,2695	-18	
1,71	-0,2734	-17,3	
1,92	-0,3043	-17,0	
2,40	-0,3941	-17,4	
3,18	-0,5198	-17,4	$-17,4 \pm 0,5$
CoΦδ(a) в ДМФА			
2,31	-0,3091	-22,1	
2,54	-0,3268	-21,3	
2,55	-0,3403	-22,2	
3,25	-0,4371	-22,3	
4,28	-0,5692	-22,1	$-22,0 \pm 0,5$
CoΦδ(a) в C ₅ H ₅ N			
2,72	-0,4593	-27,2	
3,19	-0,5431	-27,5	
3,67	-0,6398	-28,1	
4,67	-0,7912	-27,3	
5,75	-0,9780	-27,4	$-27,5 \pm 0,5$
CoΦδ(a) в C ₅ H ₁₀ NH			
3,02	-1,9569	-117,9	
3,11	-2,1260	-118,6	
3,40	-2,2015	-117,7	
3,54	-2,2976	-118,0	
4,17	-2,7013	-117,8	$-117,8 \pm 0,2$
ZnΦδ(a) в C ₆ H ₆			
1,50	0,1229	14,9	
2,56	0,2013	14,2	
3,36	0,2836	15,2	

3,93	0,3312	15,2	
4,95	0,3987	14,5	14,8 ± 0,5
ZnΦδ(a) в CCl ₄			
1,06	0,1121	10,6	
1,42	0,1457	10,3	
1,84	0,1794	9,8	
2,17	0,2159	9,9	
2,45	0,2617	10,7	10,3 ± 0,4
ZnΦδ(a) в CHCl ₃			
1,85	-0,1925	-11,1	
2,55	-0,2751	-11,5	
3,29	-0,3247	-10,5	
3,59	-0,3582	-10,6	
4,02	0,4296	-11,4	-11,0 ± 0,5
ZnΦδ(a) в C ₆ H ₅ NO ₂			
2,48	0,1533	10,3	
3,05	0,1851	10,1	
3,89	0,2492	10,6	
5,03	0,2978	9,8	
5,45	0,3341	10,2	10,2 ± 0,4
ZnΦδ(a) в ДМФА			
2,51	-0,1154	-7,7	
3,28	-0,1435	-7,3	
4,64	-0,1879	-6,7	
5,17	-0,2152	-6,9	
6,19	-0,2594	-6,9	-7,1 ± 0,5
ZnΦδ(a) в C ₅ H ₅ N			
1,38	-0,1959	-22,9	
2,06	-0,2913	-22,6	
3,16	-0,4381	-22,4	
4,73	-0,6725	-23,0	
6,78	-0,9563	-22,7	22,7 ± 0,3
ZnΦδ(a) в C ₅ H ₁₀ NH			
1,97	-0,7549	-69,1	
3,22	-1,2155	-68,0	
4,18	-1,5941	-68,8	
5,32	-2,015	-69,0	
7,16	-2,7194	-69,1	-68,8 ± 0,6
CdΦδ(a) в C ₆ H ₆			
2,55	0,0935	6,6	
2,61	0,0846	5,8	
2,69	0,0927	6,2	
2,97	0,0987	6,0	

3,14	0,1106	6,4	$6,2 \pm 0,4$
Cd $\Phi\delta$ (a) в CHCl ₃			
1,66	-0,4708	-30,1	
2,08	-0,5998	-30,7	
2,64	-0,7914	-30,4	
3,44	-0,9753	-30,1	
3,88	-1,1208	-30,7	$-30,4 \pm 0,3$
Cd $\Phi\delta$ (a) в ДМФА			
3,91	-0,4685	-20,0	
4,21	-0,5450	-19,8	
4,77	-0,5713	-20,0	
5,17	0,6179	-19,9	
5,80	-0,6891	-19,8	$-19,9 \pm 0,1$
Cd $\Phi\delta$ (a) в C ₅ H ₅ N			
2,81	-1,0051	-57,3	
2,92	-1,0519	-57,8	
3,15	-1,1143	-57,1	
3,40	-1,2214	-57,9	
4,73	-1,6988	-58,9	$-57,6 \pm 0,4$
Cd $\Phi\delta$ (a) в C ₅ H ₁₀ NH			
3,54	-2,0130	-103,5	
3,81	-2,1903	-103,0	
4,38	-2,5172	-103,5	
5,23	-2,9867	-103,0	
5,82	-3,2941	-103,0	$-103,2 \pm 0,2$
AcFe $\Phi\delta$ (a) в C ₆ H ₆			
2,13	0,0581	4,9	
2,53	0,0699	5,0	
3,54	0,0821	4,2	
3,64	0,0872	4,3	
3,81	0,1083	5,1	$4,7 \pm 0,5$
AcFe $\Phi\delta$ (a) в CCl ₄			
8,62	0,0539	6,2	
9,10	0,0488	5,4	
10,1	0,0619	5,7	
13,1	0,0801	6,1	
17,4	0,0978	5,6	$5,8 \pm 0,4$
AcFe $\Phi\delta$ (a) в CHCl ₃			
2,32	-0,5124	-23,5	
3,42	-0,7931	-24,6	
3,92	-0,8693	-23,5	
4,28	-0,9364	-23,3	
5,09	-1,1524	-24,1	$-23,8 \pm 0,6$

AcFeΦδ(a) в ДМФА			
2,93	-1,7114	-97,4	
3,17	-1,8527	-97,3	
3,34	-1,9582	-97,5	
3,62	-2,1019	-96,9	
4,00	-2,3102	-96,9	-97,2 ± 0,3
AcFeΦδ(a) в C ₅ H ₅ N			
2,74	-1,8211	-106,6	
3,03	-2,007	-106,8	
3,66	-2,4163	-106,4	
4,36	-2,8861	-106,8	
4,72	-3,1237	-106,6	-106,6 ± 0,2
AcFeΦδ(a) в C ₅ H ₁₀ NH			
2,73	-6,1251	-407,0	
2,77	-6,1975	-407,3	
2,82	-6,2794	-405,6	
2,90	-6,4967	-406,5	
3,06	-6,8593	-406,6	±406,6 ± 0,8
AcMnΦδ(a) в C ₆ H ₆			
2,20	0,1702	14,0	
2,40	0,1991	14,9	
2,85	0,2351	14,9	
3,18	0,2611	14,8	
3,57	0,2837	14,4	14,6 ± 0,3
AcMnΦδ(a) в CHCl ₃			
2,47	-0,2516	-14,2	
2,72	-0,3727	-14,7	
3,20	-0,5185	-15,8	
4,41	-0,6250	-15,1	
5,57	-0,7714	-14,7	-14,9 ± 0,8
AcMnΦδ(a) в ДМФА			
3,03	-0,7170	-39,6	
3,21	-0,8212	-39,1	
4,03	-1,0301	-39,1	
4,85	-1,1212	-39,3	
5,26	-1,2437	-39,3	-39,3 ± 0,3
AcMnΦδ(a) в C ₅ H ₅ N			
3,02	-0,8216	-40,9	
3,61	-0,9506	-42,0	
4,14	-1,1394	-40,6	
5,00	-1,2297	-41,3	
5,23	-1,3412	-41,2	-41,2 ± 0,7
AcMnΦδ(a) в C ₅ H ₁₀ NH			

3,42	-7,5842	-403,7	
3,49	-7,7582	-404,0	
3,52	-7,8297	-404,0	
3,61	-8,019	-403,9	
3,74	-8,1782	-403,8	$-403,8 \pm 0,3$
2,38	0,6972	31,1	
2,99	0,8726	31,0	$30,8 \pm 0,5$