

На правах рукописи



Волостных Марина Владимировна

**ПОРФИРИНИЛФОСФОНАТЫ:
ОТ СИНТЕЗА К МАТЕРИАЛАМ**

02.00.04 – Физическая химия
02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2017

**Работа выполнена в Федеральном Государственном Бюджетном Учреждении
Науки Институте Физической Химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской Академии Наук и в Институте молекулярной химии Университета
Бургундии**

Научные руководители:

Цивадзе Аслан Юсупович
Академик РАН
Лемен Алла Георгиевна
Кандидат химических наук

Официальные оппоненты:

Лисичкин Георгий Васильевич
доктор химических наук, профессор
Московский Государственный Университет
им. М.В. Ломоносова
Стужин Павел Анатольевич
доктор химических наук, профессор
Ивановский Государственный Химико-
технологический Университет

Ведущая организация:

**Институт органической и физической
химии им. А.Е. Арбузова**

**Защита состоится «18» мая 2017 года в 15.00 на заседании
диссертационного совета Д 002.259.01 в ИФХЭ РАН по адресу: 119071, ГСП-1,
Москва, Ленинский проспект, 31, корп.4.**

**С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической
литературы ИФХЭ РАН по адресу: Москва, Ленинский проспект, 31.**

Автореферат разослан «5» апреля 2017 года.

**Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук**

 **Т.Р. Асламазова**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Порфирины и супрамолекулярные системы на их основе широко распространены в природе участвуют во многих жизненно важных процессах, например, в переносе электронов и энергии (хлорофилл, феофитин), транспорте малых молекул (гемоглобин и миоглобин), каталитических реакциях (цитохром P450). Создание синтетических порфириновых ансамблей ограничивается сложностью подходов к получению соответствующих молекулярных «строительных блоков». Так, наиболее доступными являются симметричные *мезо*-замещенные порфирины A_4 и A_2 типа. Однако в природе более распространены несимметричные производные, поэтому разработка методов их получения привлекает большое внимание исследователей.

Среди значительного разнообразия функциональнозамещенных порфиринов (пиридил-, имидазол-, карбоксилато-, amino-, гидроксо-, нитро-, циано-, сульфонил-) порфиринилфосфоновые кислоты и их производные мало изучены. Однако эти соединения представляют особый интерес, так как могут быть использованы для получения молекулярных материалов разного типа. Ранее в совместных работах, проводимых нашей группой и коллегами из университета Бургундии были найдены условия Pd-катализируемого фосфонирования *мезо*-дибромпорфиринов и получена серия *мезо*-бис(диалкоксифосфорил)порфиринов A_2B_2 типа. Металлокомплексы на их основе являются удобными и эффективными строительными блоками для создания координационных полимеров за счет образования связей $P=O \cdots M$. В свою очередь, *мезо*-диалкоксифосфорилпорфирины A_2B типа и их производные (моноэфиры, силиловые эфиры и кислоты) перспективны в качестве компонентов полифункциональных материалов, так как фосфонатный заместитель может участвовать не только в образовании супрамолекулярных ансамблей, но и выступать в роли якорной группы при модификации поверхности оксидов металлов. За счет образования прочной ковалентной связи $(P)O-M$ с неорганической подложкой такие материалы могут сочетать в себе свойства порфирина со стабильностью (механической, химической и термической) неорганической матрицы. Например, при иммобилизации каталитически активных порфиринатов металлов на поверхность оксидов металлов возможно получение гетерогенных катализаторов, применение которых упростит выделение и очистку продуктов реакции, а также позволит их многократное использование. Это очень важно с экономической точки зрения и экологичности промышленных процессов.

Для получения функциональных гибридных органо-неорганических материалов интересны и симметричные полифосфорильные молекулы (типов A_4 и A_2B_2). Эти соединения содержат несколько фосфонатных групп и могут служить молекулярными блоками для получения пористых кристаллических или аморфных

материалов путем супрамолекулярной сборки на металлических кластерах или с использованием золь-гель процесса.

Таким образом, получение порфиринилфосфонатов различного типа актуально для создания новых функциональных материалов на их основе, которые могут найти применение в качестве сенсоров, катализаторов или в фотовольтаике.

Цель работы. Разработка методов направленного синтеза нового класса мезо-порфиринилфосфонатов A_2B типа, исследование самосборки металлокомплексов этих порфиринов. Получение гибридных органо-неорганических материалов на основе порфиринилфосфонатов и диоксида титана.

Научная новизна. С использованием Pd-катализируемой реакции фосфонилирования получены ранее неизвестные диэтиловые эфиры мезо-порфиринилфосфонатов A_2B типа. Разработаны подходы к получению ряда металлокомплексов (Mg(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Ru(II), Pt(II), Ga(III), In(III), Mn(III), Sn(IV)) на основе синтезированных лигандов. Методом РСА установлена структура комплексов Mg(II) и In(III) с 10-диэтоксифосфорил-5,15-бис(*n*-толил)порфирином, а также Ru(II), In(III) с 10-диэтоксифосфорил-5,15-бис[*n*-(метоксикарбонил)фенил]порфирином. Установлено, что в зависимости от природы металлоцентра и арильных заместителей, в кристаллах возможна упаковка, как дискретных молекул, так и супрамолекулярных ансамблей в виде димеров или тетрамеров, образованных за счет координационных связей $P=O \cdots M$.

Разработаны методы синтеза нового типа порфиринов, интересных для получения каркасных координационных полимеров, содержащих на периферии макроцикла одновременно диэтоксифосфорильные и карбоксильные группы. На примере комплекса Zn(II) с 10,20-бис(диэтоксифосфорил)-5,15-бис[*n*-(метоксикарбонил)фенил]порфирином показана возможность селективного гидролиза метоксикарбонильной группы до карбоксильной, не затрагивающего диэфир фосфоновой кислоты. Методом РСА установлена структура такого комплекса и показано, что наличие дополнительных карбоксильных заместителей в комплексе приводит к сборке сложного супрамолекулярного ансамбля, образованного не только за счет координационных, но и множественных водородных связей.

Впервые разработан синтетический подход к получению моноэфиров свободных порфиринилфосфоновых кислот A_2B и A_2B_2 типов, а также металлокомплексов (Zn(II), Cu(II), Ni(II), Pd(II), In(III), Ga(III), Sn(IV)) на их основе. Методом РСА установлена структура комплексов Ga(III) с 10-гидроксиэтоксифосфорил-5,15-бис(*n*-толил)порфирином и Zn(II) с 10,20-бис(гидроксиэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфирином. На примере комплекса Ga(III) показана возможность образования в кристаллическом виде супрамолекулярного димера за счет аксиального связывания аниона моноэфира фосфоновой кислоты с катионом галлия соседней молекулы порфирината. Для моноэфира комплекса Zn(II) наблюдается образование необычных 1D цепочек,

состоящих из супрамолекулярных димеров, связанных натрийсодержащими кластерами $[\text{Na}_4(\text{MeOH})_7(\text{H}_2\text{O})]$. Впервые в серии порфирилфосфонатов получены димерные структуры, стабильные в растворе при комнатной температуре. Димерный комплекс Sn(IV) с 10-гидроксиэтоксифосфорил-5,15-бис(*n*-толил)порфирином охарактеризован в растворе хлороформа методами ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии.

На примере комплексов Zn(II), Ni(II) и Mn(III) с 10-диэтоксифосфорил-5,15-бис(*n*-толил)порфирином найдены условия получения порфирилфосфоновых кислот и исследована их стабильность в растворах.

Проведена оптимизация синтеза гидратированного мезопористого диоксида титана из тетраалкоголятов титана золь-гель методом без применения структурирующих агентов. Показано, что свойства поверхности этого материала зависят от природы алкильных групп титансодержащего прекурсора. Проверена воспроизводимость метода и получен мезопористый TiO_2 с высокой удельной поверхностью (600 – 700 $\text{m}^2/\text{г}$) и объемом пор 0.6 – 1.2 $\text{cm}^3/\text{г}$, не содержащий других компонентов, кроме воды и спирта. Разработаны методы иммобилизации каталитически активных порфирилфосфонатов Ru(II), Mn(III), Sn(IV) на эту подложку. Показано, что гибридный материал на основе мезопорфирилфосфоната Mn(III) является эффективным, рециклизуемым катализатором реакции эпоксирирования циклооктена молекулярным кислородом в присутствии изобутиральдегида. Изучен альтернативный подход к получению пористых гибридных материалов путем иммобилизации 5,10,15,20-тетракис[*n*-(диэтоксифосфорил)фенил]порфирина и его металлокомплекса Mn(III) в матрицу оксида титана по золь-гель методу в органическом растворителе.

Практическая значимость работы.

Разработанные методы синтеза порфирилфосфонатов и их комплексов позволяют направленно получать новые тетрапиррольные строительные блоки для создания новых полифункциональных материалов, в том числе катализаторов и фотоактивных материалов. Варьирования природы фосфонатных групп (диэфиры, моноэфиры, кислоты), их количества и расположения, а также введение дополнительных координирующих фрагментов на периферию тетрапиррольного макроцикла позволяет регулировать тип супрамолекулярной сборки и делает этот класс соединений перспективными для создания координационных полимеров, в том числе и металлорганических каркасных структур. Получены первые примеры супрамолекулярных ансамблей порфиринов, образованных за счет аксиальной координации центральным атомом металла гидроксиэтоксифосфорильной группы соседней молекулы порфирина.

Высокая устойчивость в растворах супрамолекулярного димера на основе комплекса олова(IV) позволяет предположить потенциальное применение таких соединений при моделировании природных процессов переноса энергии и

создании новых фотоактивных материалов.

Разработанные подходы к иммобилизации порфиринилфосфонатов на поверхность и в пространственную сетку TiO_2 открывают возможности получения эффективных гетерогенных катализаторов.

Выявленная способность обратимого изменения цвета гибридного материала на основе свободного порфиринового фосфонатного лиганда и TiO_2 в присутствии влаги может быть использована в дальнейшем для разработки сенсоров на наличие следов воды в газах и органических растворителях.

Основные положения, выносимые на защиту.

- Разработка универсального метода синтеза диэтиловых эфиров *мезо*-порфиринилфосфонатов A_2B типа и ряда металлокомплексов (Zn(II) , Mg(II) , Ni(II) , Cu(II) , Pd(II) , Ru(II) , Pt(II) , Ga(III) , In(III) , Mn(III) , Sn(IV)) на их основе.

- Разработка синтетического подхода к ранее неизвестным моноэфирам *мезо*-порфиринилфосфоновых кислот и их металлокомплексам с Zn(II) , Cu(II) , Ni(II) , Pd(II) , In(III) , Ga(III) и Sn(IV) , а также металлопорфиринилфосфовым кислотам (Zn(II) , Ni(II) и Mn(III)).

- Структурные исследования самосборки полученных соединений в растворах и кристаллах с помощью физико-химических методов анализа (ЭСР, ЯМР ^1H и ^{31}P , рентгеноструктурного анализа).

- Разработка методов получения гибридных органо-неорганических материалов модификацией поверхности диоксида титана *мезо*-порфиринилфосфонатами Ru(II) , Mn(III) и Sn(IV) , потенциально интересными для проведения каталитических реакций. Исследование каталитических свойств привитого на поверхность TiO_2 комплекса Mn(III) в реакции окисления циклооктена молекулярным кислородом.

- Разработка методов получения пористых гибридных органо-неорганических материалов иммобилизацией свободного 5,10,15,20-тетраakis[*n*-(диэтоксифосфорил)фенил]порфирина и его комплекса Mn(III) в пространственную сетку диоксида титана по золь-гель методу, а также исследование структурных характеристик полученных материалов.

Личный вклад автора. Диссертантом выполнен основной объем экспериментальных исследований, их обработка и анализ, осуществлены измерения оптических и ИК-спектров, работы на газовом хроматографе, а также сформулированы положения, выносимые на защиту и выводы.

Апробация работы. Результаты исследований представлены на Дне памяти профессора Жана Тируфле (Дижон, Франция, 2012), 8-ой Международной конференции по химии порфиринов и фталоцианинов (Стамбул, Турция, 2014), 8-ой Европейской летней школе «Химия разделения и концентрирования, а также супрамолекулярных, межмолекулярных и межагрегатных взаимодействий» (Бонн, Германия, 2014), V Международной молодежной школе-конференции по

физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, Россия, 2014), XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, Россия, 2014), Национальной конференции «GECOM-CONCOORD» (Лион, Франция, 2015), 8-ом Международном симпозиуме по макроциклической и супрамолекулярной химии (Страсбург, Франция, 2015), 6-ой конференции по химии азотсодержащих лигандов «EuCheMS» (Бон, Франция, 2015), X конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Физикохимия – 2015» (Москва, Россия, 2015), XII Международной конференции «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (Иваново, Россия, 2016), XI конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Физикохимия – 2016» (Москва, Россия).

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 2 статьях и 12 тезисах докладов на Российских и Международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 276 наименований. Работа изложена на 225 страницах печатного текста и содержит 7 схем, 118 рисунков и 22 таблицы.

Работа выполнена в рамках Российско-Французской ассоциированной лаборатории LAMREM «Лаборатория макроциклических систем и материалов на их основе» при финансовой поддержке РФФИ и Национального центра научных исследований Франции (CNRS). Автор диссертации благодарит посольство Франции в Москве за предоставление стипендии для выполнения совместного исследования. Автор выражает благодарность член-корр. РАН Горбуновой Ю.Г., к.х.н. Енакиевой Ю.Ю., д-ру Брандесу С. и Мишалак Ж. за участие в выполнении работы и обсуждении полученных результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, выбор объектов исследования и сформулированы цели работы.

Глава 1. Обзор литературы состоит из 2-х основных разделов и содержит литературные данные о функциональных материалах на основе фосфонатов, способах их получения. Отдельный раздел посвящен получению пористых материалов модифицированием поверхности неорганических оксидных подложек фосфонатами, их свойствам и возможным областям использования. Также проанализированы известные данные по порфиринилфосфонатам.

Глава 2. Экспериментальная часть содержит описание примененных в работе оригинальных методик синтеза соединений и новых комплексов металлов, а также данные по их выделению в индивидуальном виде и физико-химическим свойствам. Физико-химические исследования выполнялись на оборудовании ЦКП ИФХЭ РАН, ИОНХ РАН и технологической платформе для химического анализа и молекулярного синтеза Rôle Chimie Moléculaire (Университет Бургундии, УБ).

Глава 3. Обсуждение результатов

Основные объекты исследования данной работы и подходы к их синтезу приведены на схеме 1.

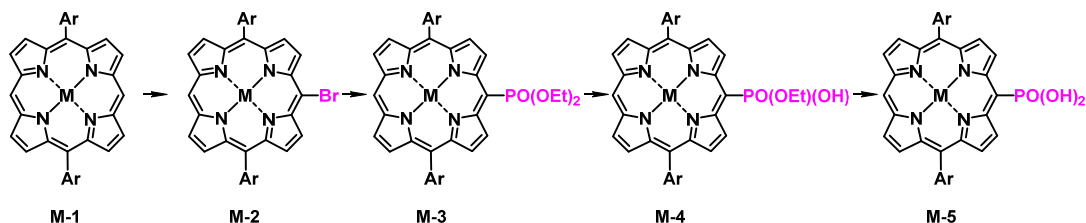


Схема 1. Схематическое представление стратегии синтеза основных типов соединений, изученных в работе ($M = H_2, Zn(II), Mg(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Ru(II), Pt(II), Ga(III), In(III), Mn(III), Sn(IV)$).

3.1. Получение мезо-диэтоксифосфорилзамещенных порфиринов цинка

Порфиринилфосфонаты **Zn-3** получали из диарилпорфиринов цинка **Zn-1** в две стадии (Схема 2). На первом этапе проводили неселективное бромирование порфиринов **Zn-1** 1.1 экв N-бромсукцинимидом. Полученную смесь целевого монобромида **Zn-2**, дибромида **Zn-6** и исходного порфирина **Zn-1** вводили в реакцию палладий-катализируемого кросс-сочетания с диэтилфосфитом. Тщательная оптимизация количеств реагентов и катализатора позволила получить целевые 10-диэтоксифосфорил-5,15-диарилпорфирины **Zn-3** с хорошими выходами (до 92% в расчете на **Zn-1**). Соединения были выделены колоночной хроматографией на силикагеле. Идентификацию осуществляли методами ЭСП, ЯМР, ИК-спектроскопии, MALDI-TOF и HR ESI масс-спектрометрии.

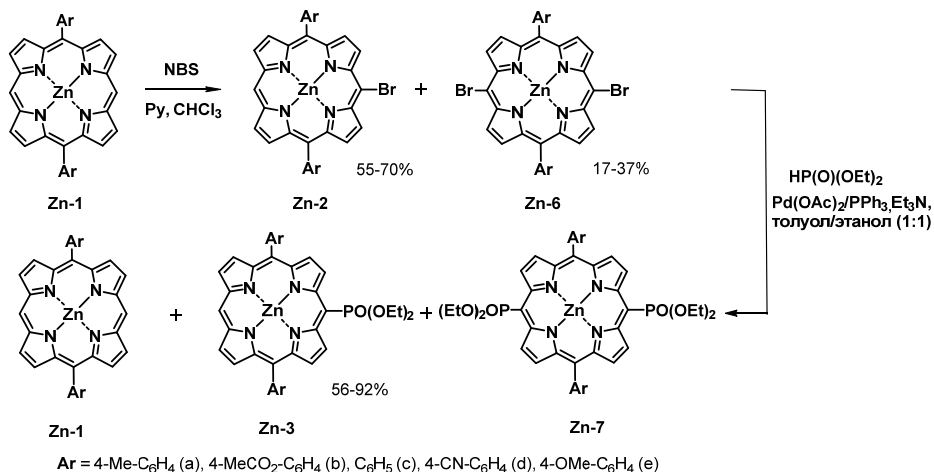


Схема 2. Схема получения мезо-диэтоксифосфорилпорфиринов **Zn-3**.

3.2. Координационные соединения на основе мезо-диэтоксифосфорилзамещенных порфиринов 2H-3

Свободные основания порфиринов **2H-3** получали обработкой раствора комплексов **Zn-3** в хлороформе конц. HCl при комнатной температуре в течение 3 ч, с выходами близкими к количественным (90–92%). Исходя из полученных порфиринов **2H-3**, осуществляли синтез соответствующих металлокомплексов **M-3** ($M = Cu(II), Ni(II), Mg(II), Pd(II), Pt(II), Ru(II), In(III), Ga(III), Mn(III), Sn(IV)$).

Условия комплексообразования были подобраны путем оптимизации стандартных методик образования соответствующих металлокомплексов с тетрафенилпорфирином (Таблица 1). Синтезированные комплексы выделяли в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии и гель-фильтрации. Идентификацию всех полученных комплексов осуществляли с привлечением набора физико-химических методов: ЭСП, ЯМР, ИК-спектроскопии, MALDI-TOF, HR ESI масс-спектрометрии, для ряда комплексов были выращены монокристаллы и выполнен РСА, результаты которого будут обсуждаться в разделе 3.4.

Таблица 1. Оптимальные условия получения металлокомплексов М-3.

| Комплекс | Исходное соединение | Растворитель | Температура, °С | Время, мин | Выход, % |
|--------------|---|-------------------------|-----------------|------------|----------|
| Pd-3a | Pd(OAc) ₂ | хлороформ/метанол (9:1) | 25 | 5 | 95 |
| Cu-3a | Cu(OAc) ₂ | хлороформ/метанол (9:1) | 25 | 30 | 95 |
| Ru-3a | Ru ₃ (CO) ₁₂ | <i>o</i> -дихлорбензол | Δ | 5 | 81 |
| Ru-3b | | | | | 70 |
| Ni-3a | Ni(AcAc) ₂ | <i>o</i> -дихлорбензол | Δ | 30 | 95 |
| Mg-3a | Mg(OAc) ₂ | диметилформамид | Δ | 120 | 70 |
| Mg-3b | | | | | 65 |
| Pt-3a | PtCl ₂ | бензонитрил | Δ | 240 | 85 |
| Ga-3a | Ga ₂ (SO ₄) ₃ | уксусная кислота | Δ | 30 | 95 |
| Ga-3b | | | | | 95 |
| In-3a | InCl ₃ | уксусная кислота | Δ | 30 | 95 |
| In-3b | | | | | 95 |
| Mn-3a | MnCl ₂ | уксусная кислота | Δ | 240 | 71 |
| Mn-3b | | | | | 66 |
| Sn-3a | SnCl ₂ | пиридин | Δ | 30 | 85 |

3.3. Химическая модификация мезо-диэтоксифосфорилпорфиринов и их металлокомплексов

Нами было показано, что диэтоксифосфорилпорфирины **Zn-3a,b** и **Zn-7a,b** могут быть использованы для синтеза разнообразных фосфонатсодержащих производных, таких как карбоксизамещенные фосфорилпорфирины **Zn-7**, моноэфиры порфиринилфосфонатов **Zn-4** и **Zn-8** и мезо-металлопорфиринилфосфоновые кислоты **Zn-5** и **Zn-9** (Рис. 1). Показано, что при взаимодействии порфирина **Zn-7b**, в состав которого помимо фосфорильных групп входят *n*-(метоксикарбонил)фенильные заместители, с избытком гидроксида натрия при комнатной температуре в смеси ТГФ/Н₂О/МеОН в течение суток происходит селективный гидролиз только метоксикарбонильных групп с образованием **Zn-7c** с выходом 80%.

Моноэфиры порфиринилфосфонатов цинка(II) **Zn-4a**, **Zn-8a**, **Zn-8c** были получены кипячением исходных порфиринов **Zn-3a**, **Zn-7a**, **Zn-7b** с избытком гидроксида натрия в смеси ТГФ/Н₂О/МеОН в течение трех суток. В случае порфирина **Zn-7b**, в состав которого помимо фосфонатных групп входят *n*-

(метоксикарбонил)фенильные заместители также происходит гидролиз сложноэфирных групп и образуется порфирин **Zn-8c**. Комплексы **Zn-8c** и **Zn-7c** являются дитопными рецепторами и могут использоваться для получения координационных полимеров. Однако работа с комплексом **Zn-8c** оказалась затруднена ввиду его низкой растворимости в органических растворителях. По этой причине взаимодействием комплекса **Pd-7b** с избытком гидроксида натрия при кипячении был получен порфирин **Pd-8c**, не склонный к самосборке с участием центрального катиона металла. Это соединение хорошо растворимо полярных органических растворителях, и интересно как молекулярный предшественник материалов.

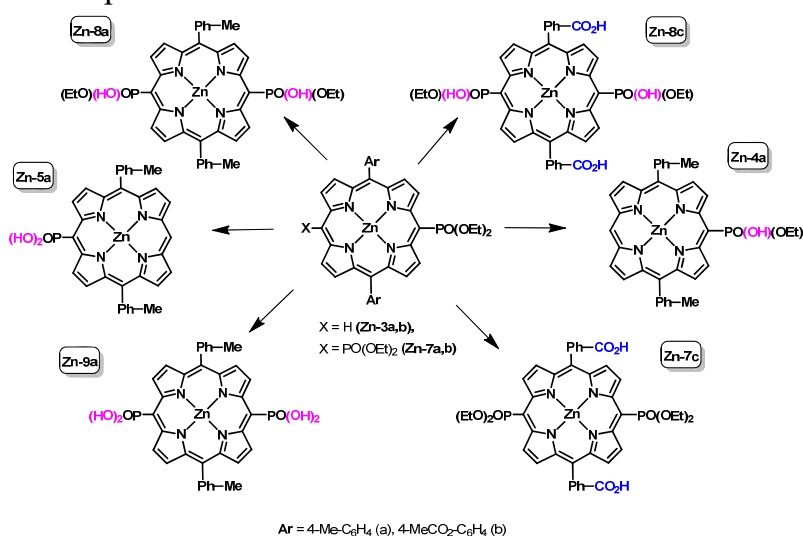


Рис. 1. Химические превращения диэтиловых эфиров порфириналфосфонатов **Zn-3** и **Zn-7**, изученные в данной работе.

Аналогичным образом щелочным гидролизом порфирина **2H-3a** был получен свободный лиганд **2H-4a**. Из него стандартными реакциями комплексообразования были синтезированы металлокомплексы Cu(II) (**Cu-4a**) и Ni(II) (**Ni-4a**). Остальные комплексы моноэфиров порфириналфосфоновых кислот **M-4a** ($M = \text{Pd(II)}, \text{Ga(III)}, \text{In(III)}$) были получены щелочным гидролизом предварительно синтезированных фосфорилпорфиринов **M-3a** (Схема 3). Стоит отметить, что комплекс цинка можно получить обоими способами. Целевые моноэфиры металлопорфириналфосфоновых кислот были получены с выходами, близкими к количественным, и проявили устойчивость в растворах и при хранении в твердом виде.

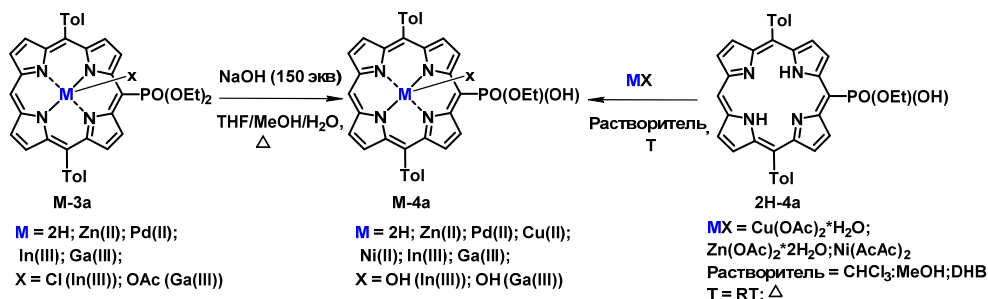


Схема 3. Получение моноэфира порфириналфосфоновой кислоты **2H-4a** и его металлокомплексов.

Фосфоновые кислоты **Zn-5** и **Zn-9** получали обработкой 10-диэтоксифосфорил-5,15-бис(*n*-толил)порфиринов **M-3a** ($M = \text{Zn(II)}, \text{Ni(II)}$ и Mn(III)) триметилсилилбромидом (TMSBr) в CH_2Cl_2 при комнатной температуре в течение 2 суток и последующем добавлением метанола. Однако, в случае комплекса цинка **Zn-3a**, в этих условиях наблюдалось образование свободного порфирина **2H-3a**. Мы предположили, что этот побочный процесс вызван наличием следов HBr в TMSBr , и провели реакцию в присутствии триэтиламина. В этих условиях был получен комплекс **Zn-5a**. Однако, в отличие от моноэфира порфиринилфосфоновой кислоты **Zn-4a**, этот комплекс оказался неустойчив в смеси хлороформа с метанолом и, согласно данным ЯМР, со временем подвергался гидродефосфонилрованию с образованием комплекса **Zn-1a**. Комплекс марганца **Mn-5a** в этих условиях выделить не удалось, хотя согласно данным MALDI-TOF масс-спектрометрии было установлено, что его дисилиловый эфир образуется и устойчив в условиях реакции. Можно предположить, что разрыв C-P связи происходит на стадии выделения кислот и эта побочная реакция катализируется самой фосфоновой кислотой, как ранее отмечалось в литературе для пиридинилфосфоновых кислот.

3.4. Особенности супрамолекулярной сборки порфиринилфосфонатов в кристаллическом виде и в растворе

Наличие фосфонатных групп в синтезированных соединениях может приводить к образованию супрамолекулярных ансамблей различной топологии. Для моделирования природных процессов особенно интересны супрамолекулярные структуры, образованные порфиринатами магния. Нами показано, что порфиринат магния(II) **Mg-3a** в кристаллическом виде образует тетрамер за счет координационного связывания атома кислорода фосфорильного заместителя и металлоцентром соседней молекулы комплекса (Рис. 2).

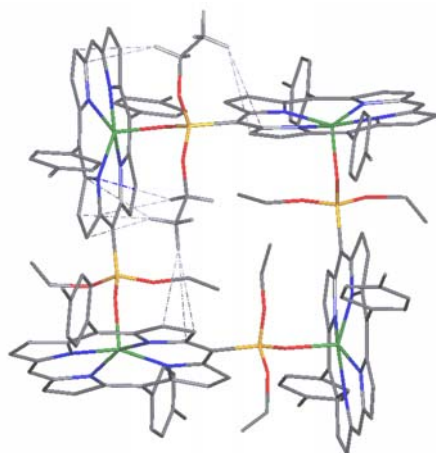


Рис. 2. Упаковка **Mg-3a** с обозначением $\text{C-H}\cdots\text{O}$ контактов (пунктирные линии). Атомы водорода не показаны.

Расстояние Mg-O составляет $1.992(4)\text{\AA}$, атом магния находится в тетраэдрическом окружении. Этоксильные группы участвуют в образовании множественных $\text{C-H}\cdots\text{O}$ контактов с порфириновыми π -системами соседних молекул, дополнительно стабилизирующих кристаллическую структуру. При переходе к соединениям на основе катионов металлов, для которых характерно координационное число, равное 6, наблюдалось образование димеров. Так, порфиринаты **Ru-3b** и **In-3b**, содержащие (метоксикарбонил)фенильные заместители, кристаллизуются в виде димеров $[\text{Ru-3b}]_2$ и $[\text{In-3b}]_2$. В этих димерах два латерально

смещенных порфириновых макроцикла связаны за счет аксиального координирования атомами металлов диэтоксифосфорильных групп соседних молекул (Рис. 3). При этом вторым аксиальным заместителем является СО группа в $[\text{Ru-3b}]_2$ и хлорид ион в $[\text{In-3b}]_2$.

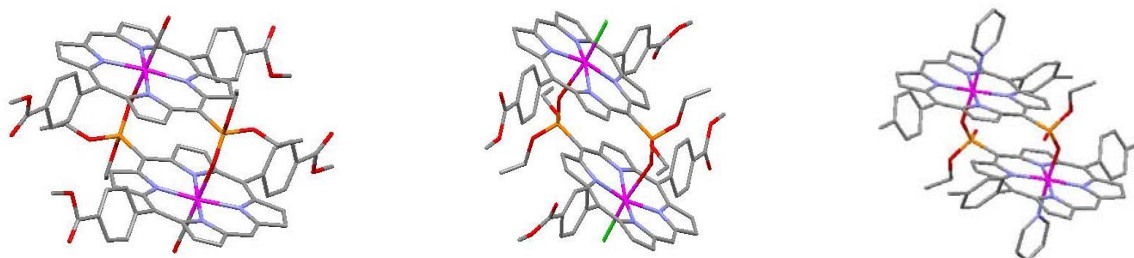


Рис. 3. Кристаллические структуры супрамолекулярных димеров $[\text{Ru-3b}]_2$ (слева), $[\text{In-3b}]_2$ (в центре), $[\text{Ga-4a}]_2\text{py}_2$ (справа). Атомы водорода не показаны.

Интересно, что для порфирина **In-3a** с *n*-толильными заместителями, супрамолекулярная сборка не наблюдается, и он кристаллизуется в виде дискретных молекул. В случае же моноэфира порфирина фосфоната галлия(III) **Ga-4a** монокристаллы, пригодные для РСА, удалось получить только в присутствии пиридина. Оказалось, что комплекс самоорганизуется в димерную структуру $[\text{Ga-4a}]_2\text{py}_2$, в которой атом кислорода аниона моноэфира мезо-порфирина фосфоновой кислоты аксиально связан с катионом металла (Рис. 3, справа). Длины связи М–О в полученных димерах составляют 2.1921(9)Å для $[\text{Ru-3b}]_2$, 2.423(6)Å для $[\text{In-3b}]_2$ и 1.9708(13)Å для $[\text{Ga-4a}]_2\text{py}_2$. Самое короткое расстояние М–О наблюдается в случае $[\text{Ga-4a}]_2\text{py}_2$, что свидетельствует о самом прочном связывании порфириновых молекул в исследованном ряду соединений и может быть связано с дополнительной стабилизацией этого комплекса за счет электростатического взаимодействия фосфонатного аниона и положительно заряженного атома Ga(III).

Введение карбоксильных групп в бис(диэтоксифосфорил)порфиринат цинка(II) (**Zn-7c**), как и ожидалось, приводит к усложнению структуры получаемых супрамолекулярных ансамблей. В этом случае в результате координации атома кислорода фосфорильного фрагмента к металлоцентру соседней молекулы комплекса происходит образование 1D координационных зигзагообразных цепей, которые за счет более слабых С–Н \cdots π (порф.) и С–Н \cdots О (карб.) контактов связаны друг с другом в слои (Рис. 4а). Посредством образования водородных связей между атомом водорода карбоксильной группы одной порфириновой молекулы и атомом кислорода свободного фосфонатного заместителя другой молекулы порфирина происходит связывание соседних слоев (длина связи P=O \cdots H_{COOH} = 1.747 Å) (Рис. 4б).

Молекулы дизамещенного 10,20-бис(гидроксиэтоксифосфорил)-5,15-ди(*n*-толил)порфирина цинка(II) (**Zn-8a**) самоорганизуются в 1D супрамолекулярные цепочки, состоящие из координационных димеров $[\text{Zn-8a}]_2$, (Zn–O 2.077Å), связанных натрийсодержащими кластерами $[\text{Na}_4(\text{MeOH})_7(\text{H}_2\text{O})]$ (Рис. 5). Каждая

молекула **Zn-8a** одной фосфонатной группой участвует в образовании супрамолекулярных димеров за счет аксиального связывания с атомом цинка соседней молекулы, а другой – координирована к одному из атомов натрия в натрийсодержащих кластерах.

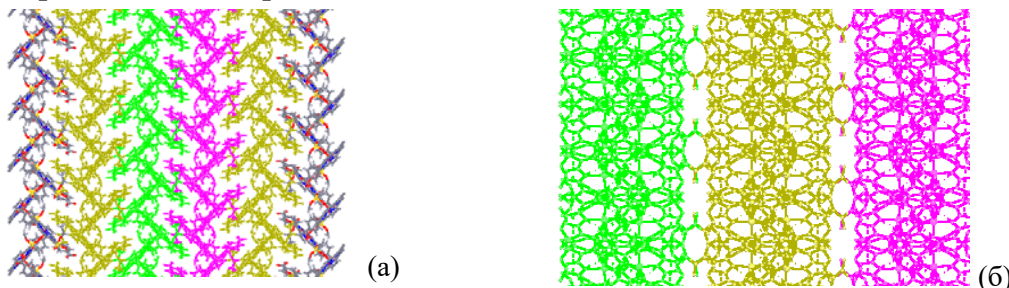


Рис. 4. Кристаллическая упаковка 1D цепочек **Zn-7c** в слое (а) и слое, образованные 1D координационными цепями **Zn-7c** (б).

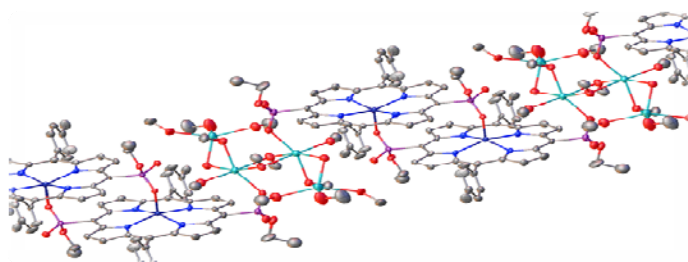


Рис. 5. Кристаллическая структура $([Zn-8a]_2 \cdot 0.5[Na_4(MeOH)_7(H_2O)]_n)$.

Все вышеописанные супрамолекулярные ансамбли оказались неустойчивыми или нерастворимыми в органических растворителях, хотя в ряде случаев в 1H ЯМР спектрах наблюдалось уширение сигналов из-за ассоциации комплексов. Это связано с малой стабильностью координационных связей, образованных с участием диэтоксифосфорильных групп. Очевидно, что стабильность супрамолекулярных ассоциатов порфиририлфосфонатов может быть увеличена в случае использования оксофильных высокозарядных катионов и анионов фосфоновых кислот или их моноэфиров, которые должны связываться в более стабильные комплексы за счет электростатического взаимодействия и/или более эффективного перекрывания молекулярных орбиталей. И действительно, нам удалось синтезировать устойчивые в $CHCl_3$ при комнатной температуре димерные порфирилаты Sn(IV). После многочисленных неудачных попыток получения комплексов **Sn-4a,b** щелочным гидролизом порфиринов **Sn-3a,b** мы провели их деалкилирование в кипящем пиридине. В этих условиях вслед за деалкилированием происходит реакция лигандного обмена и образуются димерные комплексы $[Sn-4a,b]_2$ (Схема 4).

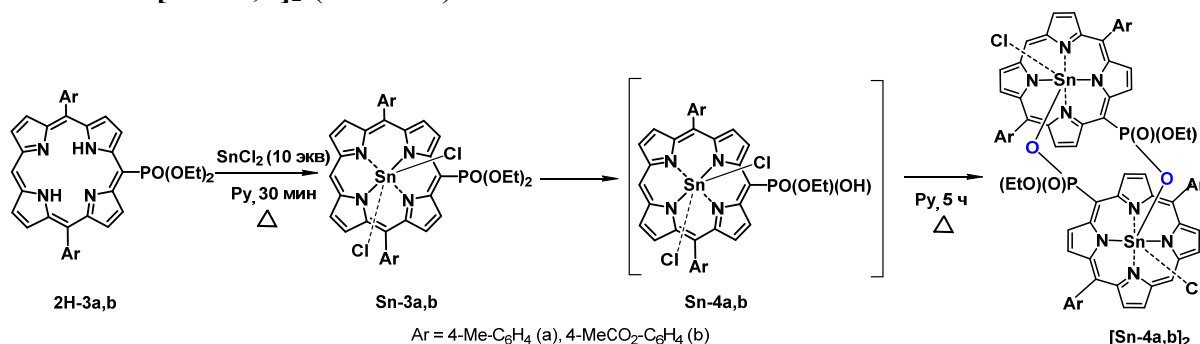


Схема 4. Получение димеров моноэфира порфиририлфосфоната олова(IV) $[Sn-4a,b]_2$.

Строение соединений $[\text{Sn-4a,b}]_2$ было установлено методами MALDI-TOF масс-спектрометрии, ЯМР ^1H и ^{31}P . В спектре ЯМР ^{31}P наблюдалось два сигнала, а в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C по два набора сигналов, отвечающих двум диастереомерам, как и следовало ожидать из-за наличия хиральных атомов фосфора в этом димере. Следует отметить, что все протоны каждого из макроциклов магнитно неэквивалентны. Их отнесение было сделано на основании двумерных спектров ЯМР ^1H - ^1H COSY (Рис. 6). Оказалось, что сигналы протонов пиррольных колец, расположенных рядом с фосфонатным заместителем, смещены в сильное поле больше, чем сигналы остальных протонов макроцикла ($\Delta\delta \sim 4$ м.д.). Это является характерной особенностью димеров, в которых два порфириновых цикла латерально смещены друг относительно друга и связаны двумя координационными связями, образованными в результате аксиального связывания катиона металла координирующей группой, расположенной на периферии макроцикла соседней молекулы. Следует также отметить большие различия в величинах химических сдвигов в парах а и а' ($\Delta\delta \sim 3.3$ м.д.), b и b' ($\Delta\delta \sim 1,4$ м.д.) в обоих диастереомерах. Это отражает разную степень перекрытия пиррольных колец в диастереомерах А и В, представленных на рис. 6 и указывает на отсутствие динамических процессов в изучаемых условиях.

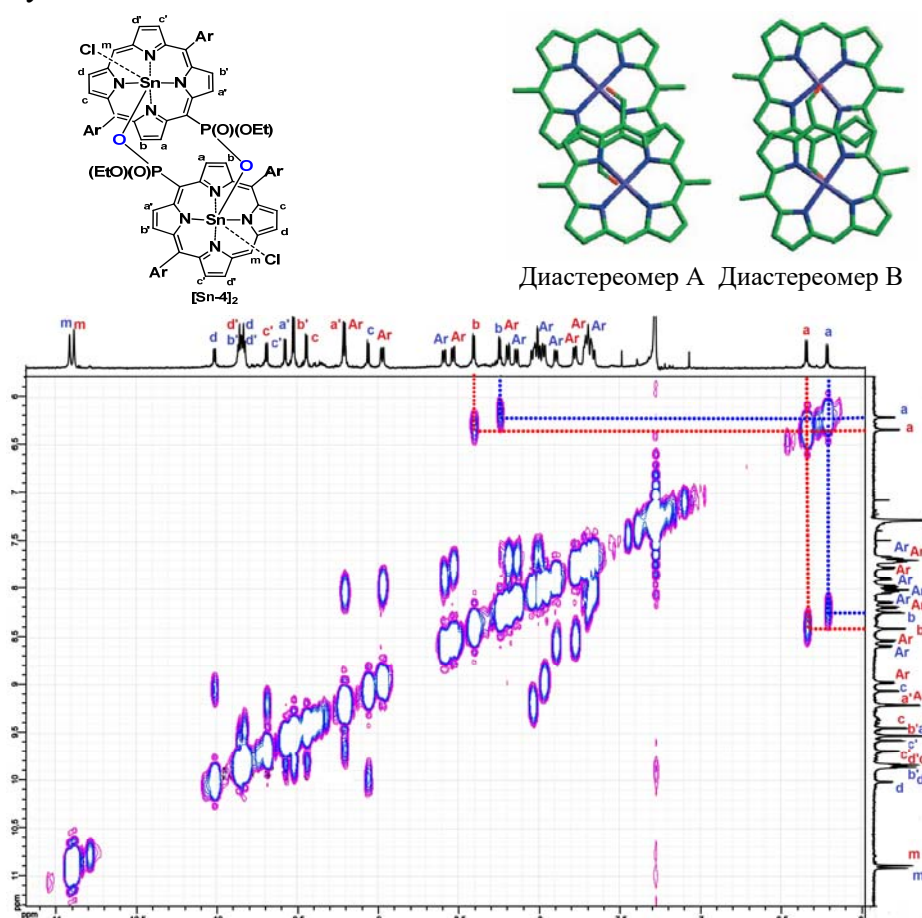


Рис. 6. Ароматическая область ЯМР ^1H - ^1H COSY спектра димера $[\text{Sn-4a}]_2$ (CDCl_3 , 500 МГц, 25 °С). Красным и синим цветом выделены сигналы диастереомеров А и В.

3.5. Гибридные органо-неорганические материалы на основе мезо-порфирилфосфонатов

Пористые гибридные органо-неорганические материалы на основе мезо-порфирилфосфонатов были получены двумя методами. Первый заключается в прививке порфириновых комплексов, содержащих в мезо-положении тетрапиррольного лиганда якорную фосфонатную группу на поверхность мезопористого диоксида титана. Согласно второму методу иммобилизация порфирилфосфонатов в пространственную сетку диоксида титана осуществлялась с использованием золь-гель процесса, с применением тетраизопропилата титана(IV) в качестве неорганического предшественника.

3.5.1. Модификация поверхности мезопористого диоксида титана мезо-порфирилфосфонатами

В этой части работы изучалась прививка комплексов Ru(II), Mn(III) и Sn(IV) с мезо-фосфорилпорфиринами A₂B типа на поверхность мезопористого диоксида титана. Порфиринаты этих металлов являются эффективными катализаторами разнообразных органических реакций (окисление, циклоприсоединение и т.д.) в гомогенных условиях. Их иммобилизация на неорганическую подложку должна приводить к увеличению активности катализатора и упрощению процессов его отделения от продуктов реакции. Кроме того, такие материалы перспективны для получения регенерируемых катализаторов.

Выбор гидратированного TiO₂ в качестве неорганической подложки обусловлен не только его высокой термической, химической и механической стабильностью, но и его способностью к образованию прочных ковалентных связей с фосфонатами. Важно также отметить, что для создания эффективных гетерогенных катализаторов неорганическая подложка должна обладать высокими значениями удельной поверхности и объема пор, что необходимо для уменьшения влияния макроскопических физических процессов переноса масс на скорость каталитических реакций. Для получения высокопористых катализаторов на первом этапе нами был оптимизирован разработанный ранее в университете Бургундии относительно дешевый и эффективный метод получения мезопористого TiO₂ золь-гель процессом, проводимом без использования темплата. Согласно этому методу, тетраизопропилат титана(IV) растворяется в ТГФ и к раствору добавляется по каплям смесь воды и ТГФ, причем вода берется в небольшом избытке по отношению к тетраизопропилату титана (20 экв). Реакционная смесь выдерживается в течение 2-х дней при комнатной температуре, промывается и высушивается при 80°C в вакууме. Нами были изучены воспроизводимость метода при увеличении количества реагентов и влияние природы алкоголята титана и его концентрации на морфологию и пористость TiO₂. Образцы, полученные в разных условиях, сравнивались на основании данных по низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (Таблица 2).

Таблица 2. Условия получения и свойства поверхности порошков TiO_2 , полученных по золь-гель технологии.

| № | Материал | Конц. $Ti(OBu)_4$ в ТГФ, ммоль/г | Конц. H_2O в ТГФ, ммоль/г | m, г | $S_{уд}^a$, $m^2/г$ | $V_{пор}^b$, $см^3/г$ | $d_{пор}^b$, $Å$ | Текстурный аспект образца |
|---|-------------------------|----------------------------------|-----------------------------|--------|----------------------|------------------------|-------------------|---------------------------|
| 1 | ТИ1 ^Г | 2.76 | 16 | 16.680 | 728 | 1.24 | 20-200 | мезо/макропористый |
| 2 | ТБ2 | 2.76 | 16 | 5.800 | 670 | 0.60 | 20-60 | микро/мезопористый |
| 3 | ТБ3 | 1.38 | 16 | 5.175 | 569 | 0.42 | 20-60 | мезопористый |
| 4 | ТБ4 | 1.38 | 16 | 4.850 | 685 | 0.89 | 20-80 | макро/мезопористый |
| 5 | ТБ5 | 0.69 | 16 | 5.094 | 680 | 0.69 | 20-80 | мезопористый |
| 6 | ТБ6 | 0.69 | 16 | 17.434 | 630 | 0.49 | 20-80 | мезопористый |

^aУдельная площадь поверхности порошков, вычисленная с использованием уравнения БЭТ, учитывающая адсорбционную ветвь изотермы. ^b Значение адсорбционного объема пор при $P/P_0=0.990$. ^ГДиаметр пор, учитывающий адсорбционную ветвь изотермы. ^ГВ качестве неорганического предшественника использовали $Ti(O^iPr)_4$.

При замене изопророксида титана(IV) на *n*-бутоксид титана(IV) (оп. 1,2) удельная поверхность полученного материала **ТБ2** осталась высокой ($670 \text{ м}^2/\text{г}$), однако распределение пор по размерам и их общий объем заметно изменились. В порошке **ТИ1**, полученном из изопророксида наблюдалось значительное количество мезопор размером более 150 Å . Материал **ТБ2**, полученный на основе *n*-бутоксид(IV) содержал микро и мезопоры размером менее 60 Å . Разбавление раствора *n*-бутоксид титана, вводимого в золь-гель процесс (оп. 3-6) приводило к мезопористым материалам, не содержащим микропор. Следует отметить, что контролировать общий объем пор в этих условиях не удается, и он варьируется в интервале $0.42\text{--}0.89 \text{ см}^3/\text{г}$, хотя высокое значение удельной поверхности ($569\text{--}685 \text{ м}^2/\text{г}$), сохраняется во всех опытах. Наблюдающееся варьирование свойств поверхности полученных образцов TiO_2 при его использовании в качестве неорганической подложки катализатора компенсируется его дешевизной.

Поверхность материалов была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Морфология всех образцов была схожа, микрофотография образца **ТБ6** приведена на рис. 7.

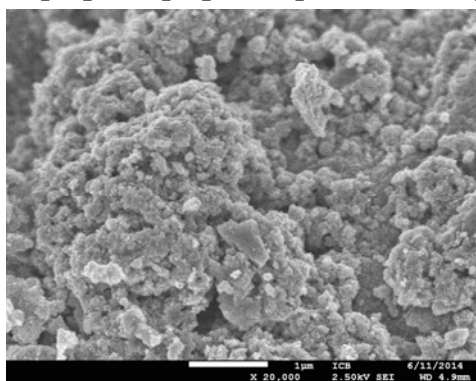


Рис. 7. Микрофотография (СЭМ) поверхности TiO_2 (порошок **ТБ6**).

Как видно на рисунке, порошок состоит из агломерированных относительно однородных сферических частиц со средним диаметром $10\text{--}20 \text{ нм}$. По данным элементного и термического анализов полученные ксерогели диоксида титана содержат значительное количество гидроксильных и алкоксильных групп, которые слегка варьируются от опыта к опыту.

Полученный мезопористый TiO_2 использовался для прививки порфирилфосфонатов **Ru-3a**, **Mn-3a** и **Sn-3a** (Схема 5). Гибридные материалы получали двухстадийным синтезом. На первом этапе диэтоксифосфорильный заместитель активировался реакцией с $TMSBr$ в хлористом метиле.

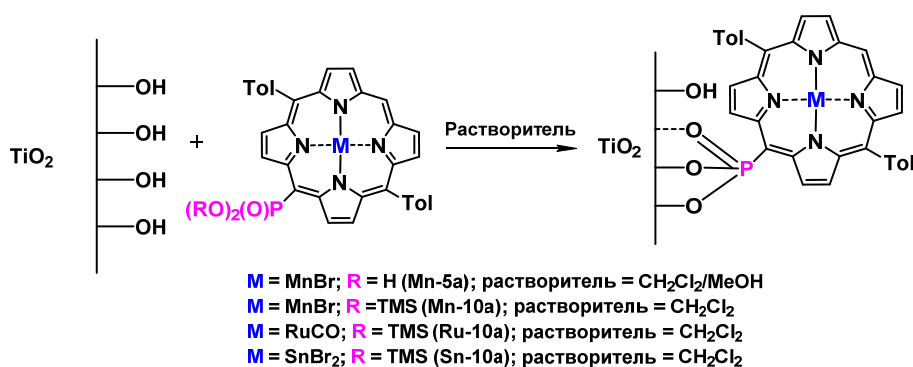


Схема 5. Схематическое представление модификации поверхности гидратированного TiO_2 порфириналфосфонатами **M-5a** и **M-10a**.

Полученный силиловый эфир легко гидролизуеться влагой из воздуха и должен быть введен в следующую стадию непосредственно после получения. Также он может быть превращен в фосфовую кислоту при обработке метанолом. Фосфовые кислоты стабильны на воздухе и тоже могут быть использованы как предшественники гибридных материалов. На второй стадии полученные комплексы, содержащие якорные группы перемешивали с суспензией TiO_2 в CH_2Cl_2 в течение двух дней. Полученные порошки центрифугировали, промывали и высушивали в вакууме при 80°C . По описанной методике была получена серия гибридных материалов (Таблица 3), различающихся природой металлокомплекса и соотношением органического и неорганического компонентов, которое для удобства будет выражено атомным отношением $\text{Ti}:\text{P}$. Прививка фосфоновой кислоты **Mn-5a** была неполной даже при использовании большого избытка TiO_2 ($\text{Ti}:\text{P} = 110:1$) (Таблица 3, оп. 1). Переход к силиловому эфиру **Mn-10a** позволил увеличить степень прививки металлокомплекса. Она составила 41% уже при использовании 25-кратного избытка диоксида титана (Таблица 3, оп. 2), а дальнейшее увеличение количества TiO_2 ($\text{Ti}:\text{P} = 110-140:1$) позволило количественно иммобилизовать комплекс (Таблица 3, оп. 3, 4).

Таблица 3. Экспериментальные условия и элементный состав материалов.

| № оп. | Материал | $\text{Ti}:\text{P}^a$ | $\text{P}_{\text{теор.}}$ (%) | $\text{P}_{\text{экс.}}$ (%) | $\text{M}_{\text{теор.}}$ (%) | $\text{M}_{\text{экс.}}$ (%) | Степень прививки ϕ (%) ^b |
|-------|----------------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--|
| 1 | Mn-5a 110TiO₂ | 110 | 0.25 | 0.06 | 0.44 | 0.14 | 28 |
| 2 | Mn-10a 25TiO₂ | 25 | 0.89 | 0.39 | 1.57 | 0.60 | 41 |
| 3 | Mn-10a 110TiO₂ | 110 | 0.24 | 0.24 | 0.42 | 0.39 | 97 |
| 4 | Mn-10a 140TiO₂ | 140 | 0.25 | 0.25 | 0.81 | 0.80 | 97 |
| 5 | Ru-10a 110TiO₂ | 110 | 0.20 | 0.20 | 0.65 | 0.59 | 99 |
| 6 | Ru-10a 140TiO₂ | 140 | 0.21 | 0.21 | 0.35 | 0.33 | 96 |
| 7 | Sn-10a 140TiO₂ | 140 | 0.20 | 0.16 | 0.76 | 0.49 | 73 |
| 8 | Sn-10a 50TiO₂ | 50 | 0.51 | 0.44 | 1.95 | 1.40 | 79 |

^aСоотношение диоксида титана и металлокомплекса, взятое для получения материала.

^bСтепень прививки металлопорфиринов рассчитана как соотношение привитого комплекса к введенному в реакцию и выражена в (%). Приведенное значение представляет среднюю величину двух значений, вычисленных из данных по элементному содержанию фосфора и металла в образцах материалов.

Эти экспериментальные условия использовали далее для получения материалов на основе комплексов **Ru-10a** и **Sn-10a**. Прививка комплекса **Ru-10a**

была полной (Таблица 3, оп. 5, 6). Интересно, что степень прививки комплекса олова(IV) не превышала 79% даже при невысоком содержании порфирина в материале (Таблица 3, оп. 7,8). Это может быть связано со склонностью комплексов Sn(IV) к самосборке в растворах, как было показано выше на примере димеров [Sn-4a,b]₂.

Состав и структуру полученных материалов исследовали методами элементного анализа, ИСП-АЭС, MAS ЯМР ³¹P, ИК- и КР-спектроскопии, а также электронной спектроскопии диффузного отражения (СДО). В спектрах СДО всех трех материалов наблюдались характеристические полосы порфиринового фрагмента, максимумы которых хорошо соответствовали значениям, наблюдающимся в ЭСП растворов аналогичных комплексов диэтиловых эфиров порфиринилфосфонатов. Это свидетельствовало о сохранении структуры металлопорфирина после прививки.

В ИК-спектрах порошков наблюдаются малоинтенсивные полосы, ввиду низкого содержания органического компонента, однако профиль спектров во всех случаях аналогичен профилю соответствующего порфирина, что тоже доказывает сохранение тетрапиррольного макроцикла в материале. В спектрах материалов присутствуют характеристические полосы колебаний связей P–O–Ti (1000–1050 см⁻¹), при этом интенсивность полос валентных колебаний P=O порфиринов (1180–1250 см⁻¹) и групп P–OH (930 – 970 см⁻¹) низкая. Это свидетельствует об участии фосфонатной группы в пришивке порфирина. Более детальная информация о типе связывания фосфонатной группы с подложкой была получена на основании анализа порошков, содержащих комплексы Sn(IV) и Ru(II) методом MAS ЯМР ³¹P спектроскопии. В случае привитого порфирина Sn(IV) наблюдался один широкий сигнал с максимумом около 11 м.д. Анализ его формы показал, что он состоит из двух сигналов $\delta = 11.2$ м.д. и 7.8 м.д. в соотношении 57% к 43%, соответственно. Эти сигналы были отнесены к резонансам фосфонатным групп, связанных с поверхностью три- и бидентатно. В случае комплекса Ru(II) наблюдался широкий несимметричный сигнал, которому соответствуют не менее 4-х разных атомов фосфора: $\delta = -10.6$ м.д. (19%), -3.0 м.д. (54.5%), 8.3 м.д. (2.5%) и 15.1 м.д. (24%). Так как фосфонатная группа может быть связана с поверхностью только тремя разными способами (моно-, би- и тридентатно), то можно сделать вывод, что прививка этого комплекса на поверхность диоксида титана происходит не только с участием фосфонатных групп, но и путем обмена аксиального лиганда на гидроксильные группы, имеющиеся на поверхности.

Стабильность полученных материалов в растворах изучали, анализируя ЭСП фильтратов, полученных после выдерживания материалов в разных растворителях в течение 24 ч и фильтрования суспензии. Было установлено, что привитые материалы на основе порфиринов Mn(III) и Sn(IV) стабильны в CH₂Cl₂ и смеси CH₃CN:H₂O, но частично вымываются с поверхности TiO₂ в CHCl₃ (2–7%) и в

спиртах (4–12%). Материал **Ru-12a_110TiO₂** оказался менее стабилен и комплекс с поверхности TiO₂ вымывался в CH₂Cl₂ и смеси CH₃CN:H₂O незначительно (10%), а в CHCl₃ и спиртах существенно больше (25%). Это согласуется с результатами MAS ЯМР ³¹P спектроскопии, так как прививка порфирина путем аксиальной координации к иону рутения должна приводить к менее стабильным материалам. Все три изученных материала при добавлении карбоната или гидроксида натрия к их суспензии в воде уже за 2 ч демонстрировали полное обесцвечивание порошков и сильное окрашивание фильтратов, что свидетельствует о вымывании комплексов с поверхности TiO₂ в этих условиях.

Пористость материалов оценивали методом низкотемпературной адсорбции азота на примере **Mn-10a_110TiO₂**. Удельная поверхность образца, рассчитанная методом БЭТ составила 660 м²/г, а общий объем пор 0.737 см³/г. Интересно, что величины удельной поверхности TiO₂ до и после иммобилизации порфирина оказались сопоставимыми, что может быть связано с малой долей органического фрагмента относительно матрицы, или с тем, что молекулы привиты в основном на внешней поверхности материала. Таким образом, материалы, полученные прививкой металлопорфиринов на поверхность TiO₂ стабильны в органических средах, но легко разрушаются в присутствии сильных оснований, что может ограничивать их использование в каталитических реакциях. Поэтому на следующем этапе мы изучили возможность получения пористых материалов с помощью золь-гель процесса, предположив, что материалы такого типа будут более стабильными.

3.5.2. Иммобилизация порфирилфосфонатов в пространственную сетку диоксида титана по золь-гель процессу

Иммобилизация порфирилфосфонатов проводилась двухстадийным золь-гель синтезом в ТГФ (Схема 6).

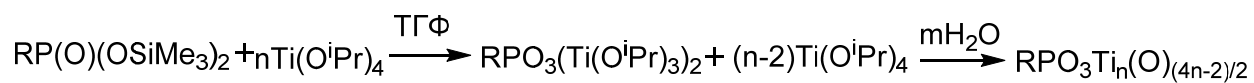


Схема 6. Схематическое представление золь-гель процесса, использованного для иммобилизации порфирилфосфонатов **2H-10d** и **Mn-10d**.

На первом этапе растворы триметилсилиловых эфиров порфирилфосфонатов (Рис. 9) в ТГФ обрабатывали тетраизопропилатом титана, взятом в избытке. Согласно общим представлениям, на этой стадии образуются связи Ti–O–P и порфирин ковалентно связывается с алкоголятом титана. На втором этапе в реакционную смесь добавляли воду, которая вызывает гидролиз алкоголятов и формирование матричной сетки оксидного материала за счет конденсации с образованием связи Ti–O–Ti. Через 2 суток осадок отфильтровывали, промывали и высушивали в вакууме при 80°C. Следует отметить, что образование ковалентных связей Ti–O–P происходит до начала гидролиза, поэтому удается достичь полной

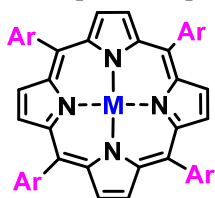
иммобилизации органического соединения. Это было подтверждено данными элементного анализа для всех полученных материалов. Кроме того этот метод позволяет связать компоненты материала в пространственную сетку с использованием нескольких фосфонатных групп, что может повысить стабильность материала. К недостаткам метода следует отнести низкую пористость образующихся материалов, так как синтез проводится без темплата. В этой работе была получена серия материалов из 5,10,15,20-тетракис(*n*-диэтоксифосфорилфенил)порфирина и его комплекса Mn(III). В этом относительно легко доступном порфирине 4 фосфонатных группы могут обеспечить прочное связывание компонентов гибридного материала. Нас интересовали в первую очередь условия получения пористых пространственных сеток, и мы использовали условия, разработанные ранее для получения мезопористого TiO₂. Свойства поверхности полученных порошков анализировали методом низкотемпературной адсорбции азота (Таблица 4).

Вначале была изучена иммобилизация свободного порфирина **2H-10d** (Рис. 9). Интересно, что инкорпорирование этого порфирина в пространственную сетку TiO₂ приводило к высокопористым материалам, удельная поверхность которых была около 450 м²/г при соотношении Ti:P от 20:1 до 70:1. Увеличение содержания порфирина в матрице сказывалось незначительно на величине удельной поверхности, но изменяло характер пористости образца и приводило к образованию большего количества микропор (Таблица 4, оп. 1,2).

Таблица 4. Текстуальные характеристики гибридных материалов, полученных золь-гель методом.

| № | Материал | Ti:P | S, ^a м ² /г | V, ^b см ³ /г | D, Å | Текстуальный аспект образца |
|---|---------------------------------|------|-----------------------------------|------------------------------------|--------|-----------------------------|
| 1 | 2H-10d@20TiO₂ | 20 | 476 ^b | 0.32 | 10-80 | мезо- и микропористый |
| 2 | 2H-10d@70TiO₂ | 70 | 417 | 1.14 | 20-150 | мезопористый |
| 3 | Mn-10d@20TiO₂ | 20 | 447 | 0.24 | 10-60 | мезо- и микропористый |
| 4 | Mn-10d@5TiO₂ | 5 | 383 | 0.21 | 10-60 | мезо- и микропористый |
| 5 | Mn-10d@50TiO₂ | 50 | 389 | 0.24 | 10-60 | мезо- и микропористый |

^aУдельная площадь поверхности порошков, вычисленная с использованием уравнения БЭТ, учитывающая адсорбционную ветвь изотермы. ^bЗначение адсорбционного объема пор при P/P₀=0.990. ^cПри повторении эксперимента удельная поверхность образца составила 405 м²/г.



M=2H; Ar=PhPO(OTMS)₂ (2H-10d)
M=MnBr; Ar=PhPO(OTMS)₂ (Mn-10d)

Рис. 9. Соединения, использованные для иммобилизации в матрицу TiO₂.

Иммобилизация комплекса **Mn-10d**, содержащего аксиальный лиганд при разных соотношениях компонентов (Ti:P от 5:1 до 50:1), также приводила к пористым материалам с удельной поверхностью 383 – 447 м²/г и объемом пор 0.21 – 0.24 см³/г, в которых присутствовали микропоры и мезопоры (Таблица 4, оп. 3-5).

Следовательно, используя эти условия, может быть получена серия пористых материалов, в которых количество каталитических центров и липофильность поверхности могут тонко подстраиваться под решаемые задачи. Состав и структуру полученных материалов исследовали методами элементного анализа, ИСП-АЭС, MAS ЯМР ^{31}P , ИК- и КР-спектроскопии, а также СДО. Заметим, что данные MAS ЯМР ^{31}P спектроскопии порошка **2H-10d@20TiO₂** свидетельствовали о том, что более 89% фосфонатных групп связаны с неорганической матрицей 3-мя атомами кислорода. Все полученные материалы были устойчивы в CH_2Cl_2 , CHCl_3 , MeOH и H_2O и окрашивание растворов не наблюдалось даже после их выдерживания в этих растворителях более недели.

Стоит отметить, что в присутствии следов воды в воздухе материал на основе свободного лиганда **2H-10d** менял цвет с розово-малинового на зеленый, что связано, по всей видимости, с протонированием тетрапиррольного макроцикла (Рис. 10). Полученный зеленый материал может быть дегидратирован длительным нагреванием в вакууме при 80°C или обработкой сухим диэтиловым эфиром. Во втором случае изменение окраски с зеленой на розовую происходит в течение нескольких секунд. Эти свойства могут быть в дальнейшем использованы для разработки сенсорных материалов на следы влаги в газовых смесях и органических растворителях.



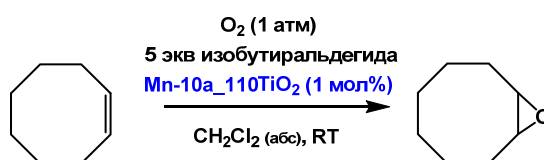
*Рис. 10. Фотографии гибридного материала **2H-10d@70TiO₂**: свежеприготовленный порошок (слева); порошок после нахождения в течение 5 ч на воздухе (справа).*

3.5.2. Применение марганецсодержащих гибридных органо-неорганических материалов в катализе

Заключительная часть работы была посвящена изучению каталитической активности и возможности рециклизации полученных материалов в каталитических реакциях окисления и была выполнена на примере порошка **Mn-10a_110TiO₂**, в котором комплекс порфирина привит на поверхность TiO_2 . В качестве модельной реакции мы выбрали эпоксидирование алкенов молекулярным кислородом в присутствии изобутиральдегида. Условия реакции и выходы продукта, определенные методом ГХ-МС, приведены в таблице 5. В отсутствие катализатора эта реакция приводит к образованию эпоксида за 5 ч с выходом 39%. Интересно, что добавление в реакционную смесь немодифицированного TiO_2 приводит к полной остановке этого радикального процесса. Использование 1 мол% **Mn-10a_110TiO₂** приводит к ускорению реакции и получению эпоксида с выходом 65% за 5 ч, причем после 24 ч наблюдается полная конверсия олефина (Таблица 2,

цикл 1). После завершения реакции катализатор и продукты разделялись центрифугированием. В ходе реакции происходит изменение цвета катализатора с зеленого на бежевый, а удельная поверхность материала, выделенного после реакции уменьшается до 298 м²/г. Это можно объяснить изменением структуры привитого комплекса Mn(III) и адсорбцией материалом органических соединений, образующихся в ходе реакции (например, изомаляной кислоты). Несмотря на это, катализатор удалось использовать в 7 последовательных реакциях и при этом не наблюдалось уменьшение его эффективности. Содержание марганца во всех фильтратах после окончания реакции проверялось методом ИСП-АЭС и не превышало 10 мкг/л, что свидетельствует о том, что в ходе реакции потери комплекса с поверхности подложки не происходит.

Таблица 2. Эпоксидирование циклооктена молекулярным кислородом, катализируемое материалом Mn-10a_110TiO₂.



| Цикл | Время, ч | Выход эпоксида ^a , % | Содержание Mn (мкг/л) в продуктах реакции ^b , |
|------|----------|---------------------------------|--|
| 1 | 5 | 65 | <10 |
| | 7 | 72 | |
| | 24 | 100 | |
| 2 | 5 | 98 | <10 |
| | 7 | 100 | |
| 3 | 5 | 76 | <10 |
| | 7 | 86 | |
| | 24 | 100 | |
| 4 | 5 | 100 | <10 |
| 5 | 5 | 55 | <10 |
| | 7 | 63 | |
| | 24 | 100 | |
| 6 | 5 | 96 | <10 |
| | 7 | 99 | |
| 7 | 5 | 98 | <10 |
| | 7 | 99 | |

^aВыход продукта определяли методом ГХ-МС.

^bСогласно данным атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС).

Полученные результаты демонстрируют перспективу использования органо-неорганических гибридных материалов на основе металлокомплексов с порфиринилфосфонатами и пористым диоксидом титана для разработки гетерогенных катализаторов.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны стратегии препаративного синтеза 10-диэтоксифосфорил-5,15-диарилпорфиринов и ряда металлокомплексов (Zn(II), Mg(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Ru(II), Pt(II), Ga(III), In(III), Mn(III), Sn(IV)) на их основе.
2. Разработаны синтетические подходы к ранее неизвестным 10-гидроксиэтоксифосфорил-5,15-диарилпорфиринам и металлокомплексам (Zn(II), Cu(II), Ni(II), Pd(II), In (III), Ga(III) и Sn(IV)) с этими лигандами.
3. Предложены методы получения комплексов Zn(II), Ni(II) и Mn(III) с ранее неизвестными 10-фосфоно-5,15-диарилпорфиринами.
4. Изучены процессы супрамолекулярной самосборки металлокомплексов с полученными порфиринилфосфонатами в растворах и твердом виде. Показано, что варьируя природу фосфонатных заместителей, их количество и расположение возможно направленно изменять структуру получаемых супрамолекулярных ансамблей. Впервые получены и структурно охарактеризованы в растворе (методом ЯМР) и кристаллическом виде (методом рентгеноструктурного анализа) супрамолекулярные архитектуры на основе металлокомплексов моно-эфиров *мезо*-порфиринилфосфоновых кислот.
5. Разработан метод получения гибридных органо-неорганических материалов на основе *мезо*-замещенных порфиринилфосфонатов, заключающийся в прививке силиловых эфиров порфиринилфосфоновых кислот на поверхность гидратированного мезопористого диоксида титана. Продемонстрирована возможность использования материалов этого типа как регенерируемых катализаторов в реакциях каталитического окисления олефинов молекулярным кислородом.
6. С использованием золь-гель процесса, впервые получены пористые молекулярные материалы на основе тетрафосфонатов, содержащих порфириновый макроцикл.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1) Enakieva Yu.Yu., Michalak J., Abdulaeva I.A., Volostnykh M.V., Stern C., Guillard R., Bessmertnykh-Lemeune A., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu., Kadish K.M. //General and Scalable Approach to A₂B and A₂BC-Type Porphyrin Phosphonate Diesters // *European Journal of Organic Chemistry*, **2016**, 2016, № 28, p. 4881-4892.

2) Enakieva Yu.Yu., Volostnykh M.V., Nefedov S.E., Kirakosyan G.A., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu., Bessmertnykh-Lemeune A., Stern C., Guillard R. // Gallium(III) and Indium(III) Complexes with meso-Monophosphorylated Porphyrins: Synthesis and Structure. A First Example of Dimers Formed by the Self-Assembly of meso-Porphyrinylphosphonic Acid Monoester// *Inorganic Chemistry*, **2017**, 56, №5, p. 3055–3070.

3) Volostnykh M.V., Gorbunova Yu.G., Enakieva Yu.Yu., Nefedov S.E., Tsivadze A.Yu., Kadish K., Lemeune A. and Guillard R. // Crystal engineering using meso-di(diethoxyphosphoryl)porphyrins as molecular blocks. (The role of electrochemistry in design of the best building blocks)// *Journee en Hommage au.Pr.Jean Tirouflet, Dijon, Decembre,14, 2012*, p.25.

4) Volostnykh M.V., Enakieva Yu.Yu., Gorbunova Yu.G., Nefedov S.E., Bessmertnykh-Lemeune A., Stern C., Tsivadze A.Yu., Guillard R.// Metal Complexes of meso-Phosphorylated Porphyrins// 8th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Istanbul, Turkey, June, 22-27, **2014**, p. 500.

5) Volostnykh M.V., Enakieva Yu.Yu., Gorbunova Yu.G., Nefedov S.E., Bessmertnykh-Lemeune A., Stern C., Tsivadze A.Yu., Guillard R.// Metal (III) Complexes of meso-phosphorylated porphyrins: synthesis and self-assembling // 8 European Summer School on Separation Chemistry and Conditioning as well as Supramolecular, Intermolecular, Interaggregate Interactions, Bonn, Germany, July, 07-09, **2014**, p. 56.

6) Волостных М.В., Енакиева Ю.Ю., Горбунова Ю.Г., Бессмертных-Лемен А., Нефедов С.Е., Росселин Я., Штерн К., Цивадзе А.Ю., Гиляр Р.// Мезо-порфиринилфосфоновые кислоты и их эфиры: синтез и самосборка// V Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, Туапсе, Россия, 15-19 сентября, **2014**, с. 31.

7) Енакиева Ю.Ю., Волостных М.В., Горбунова Ю.Г., Нефедов С.Е., Бессмертных-Лемен А., Штерн К., Цивадзе А.Ю., Гиляр Р.// Комплексы галлия(III) и индия(III) с мезо-фосфорилированными порфиринами// V Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, Туапсе, Россия, 15-19 сентября, **2014**, с. 22.

8) Volostnykh M.V., Enakieva Yu.Yu., Gorbunova Yu.G., Nefedov S. E., Bessmertnykh-Lemeune A., Stern C., Tsivadze A.Yu., Guillard R.// Synthesis and features of self-assembling of metal(III) complexes of meso-porphyrinyl phosphonic acid

derivatives // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Казань, Россия, 6-10 октября, **2014**, с. 557.

9) Lemeune A., Volostnykh M.V., Enakieva Yu.Yu., Mitrofanov A.Yu., Rousselin Y., Stern C., Guilard R., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu., Beletskaya I.P., Uvarova M., Nefedov S.E., // Supramolecular architectures based on diesters of phosphonic acids // 8th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, Strasbourg, France, April, 20-23, **2015**, Abstr. P19.

10) Lemeune A., Mitrofanov A., Volostnykh M., Guilard R., Beletskaya I., Gorbunova Yu., Tsivadze A., Guilard R. // Design and Development of Advanced Phosphonate-based Supported Catalysts // National conference GECOM-CONCOORD, Lyon, France, May, 26-29, **2015**, Abstr. O33.

11) Volostnykh M., Michalak J., Stern C., Lemeune A., Guilard R., Enakieva Yu., Gorbunova Yu., Tsivadze A. // Complexes of meso-Phosphorylated Porphyrins with Mn(III), Sn(IV) and Ru(II): Synthesis and Immobilization onto Titania // 6th EuCheMS Conference on Nitrogen Ligands, Beaune, France, Septembre, 13-17, **2015**, p. 252.

12) Волостных М.В., Енакиева Ю.Ю., Горбунова Ю.Г., Бессмертных-Лемен А.Г., Нефедов С.Е., Цивадзе А.Ю., Гиляр Р. // Мезо-моно(порфиририл) фосфоновые кислоты и их эфиры: от синтеза к материалам // X конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2015», Москва, Россия, 1-3 декабря, **2015**, с. 9.

13) Волостных М.В., Енакиева Ю.Ю., Горбунова Ю.Г., Бессмертных-Лемен А.Г., Нефедов С.Е., Цивадзе А.Ю., Гиляр Р. // Фосфор-содержащие металлопорфирины: от синтеза к материалам // XII Международная конференция «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (ICPC-12), Иваново, Россия, 8-13 ноября, **2016**, с. 53.

14) Синельщикова А.А., Енакиева Ю.Ю., Волостных М.В., Нефедов С.Е., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. // Топологический анализ супрамолекулярных ансамблей монофосфорил-порфиринатов цинка(II) // XI конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия – 2016», Москва, Россия, 6-8 декабря **2016**, с. 37.

Благодарности: автор благодарит д.х.н., проф. С.Е. Нефедова, к.х.н. К.П. Бирину, к.х.н. Г.А. Киракосян, к.х.н. Синельщикову А.А., к.х.н. Л.И. Демину, д.х.н. С.А. Козюхина, а также коллег из университета Бургундии Yoann Rousselin, Christine Stern, Marie-Jose Penouilh, Fanny Picquet, Myriam Heydel, Marcel Soustelle и Frederic Herbst за помощь в проведении физико-химических исследований.