

---



---

**КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ**


---



---

УДК 547.979.733

## НОВЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХЕМОСЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ НИОБИЙ(V) 5,10,15,20-(ТЕТРА-4-*трет*-БУТИЛФЕНИЛ)ПОРФИНА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ VOCs

© 2019 г. Е. В. Моторина<sup>1</sup>, Т. Н. Ломова<sup>1</sup>\*, Е. Г. Можжухина<sup>1</sup>, М. С. Груздев<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

\*E-mail: tn1@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 06.05.2019 г.

После доработки 29.05.2019 г.

Принята к публикации 17.06.2019 г.

Изучены реакции пиридина (Py) с (5,10,15,20-(тетра-4-*трет*-бутилфенил)порфинато)трихлорониобием(V) (Nb(Cl)<sub>3</sub>T<sup>i</sup>BuPP) и H<sup>+</sup>-связанным Nb(Cl)<sub>3</sub>T<sup>i</sup>BuPP (Nb(Cl)<sub>3</sub>T<sup>i</sup>BuPP...H<sup>+</sup>...Cl<sup>-</sup>) в среде толуола методами спектроскопии (УФ, видимая, ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H, масс-спектрометрия, флуоресценция), химической термодинамики и кинетики. Взаимодействие представляет собой последовательность двух- и односторонних реакций связывания двух молекул пиридина, природа которого определяется химическим строением исходного ниобий(V)порфирина. Получено полное количественное описание реакций и определены параметры спектров промежуточных и конечных продуктов, на основании чего установлена химическая структура последних. Обоснована перспектива использования Nb(Cl)<sub>3</sub>T<sup>i</sup>BuPP и Nb(Cl)<sub>3</sub>T<sup>i</sup>BuPP...H<sup>+</sup>...Cl<sup>-</sup> в качестве оптических и флуоресцентных хемосенсоров VOCs (высоколетучие органические соединения) и азотистых оснований – “строительных блоков” фармацевтических препаратов, компонентов пищи и загрязнителей окружающей среды – с параметрами: константа устойчивости комплекса с Py  $K = (1.99 \pm 0.3) \times 10^4 \text{ л}^2/\text{моль}^2$  и  $(2.8 \pm 0.5) \times 10^2 \text{ л/моль}$ , относительный оптический отклик  $A = 0.91$  и  $0.35$ , предел обнаружения Py  $1.74 \times 10^{-3}$  и  $4.05 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$  соответственно. Результаты полезны для использования при дизайне DSSCs (сенсibilизированные красителем солнечные элементы), так как изученная реакция является модельной в отношении самосборки донорно-акцепторных систем на основе металлопорфиринов и пиридинных производных наночастиц углерода.

**Ключевые слова:** *трет*-бутилзамещенный ниобий(V)порфирин, пиридин, обратимая координация, параметры равновесий и скоростей, химическая структура продуктов, хемосенсоры

DOI: 10.1134/S0044457X19120109

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время координационная химия ниобия активно изучается; в научной литературе представлено огромное количество работ по синтезу, идентификации и реакциям лигандного обмена комплексов с координационной сферой переменного состава, в структуру которых не входит порфириновый лиганд [1–7]. Описаны комплексы с сорбционной активностью по отношению к красителям [8] и способностью к встраиванию кислорода в ниобий-фосфорные связи с высвобождением синтетически значимых фосфорсодержащих молекул [9]. Особый интерес представляют смешанные порфиринсодержащие комплексы ниобия, в которых центральный атом чаще всего находится в степени окисления +5. Благодаря своим уникальным свойствам смешанные комплексы порфиринов являются мощным инструментом молекулярного распознавания. Связывание иона металла с плоским порфириновым макроциклом обеспечивает дополнительные

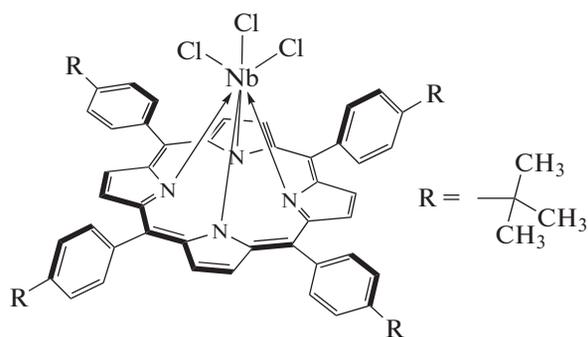
места для аксиальной координации, что можно использовать для детектирования малых органических молекул, электро- и химического катализа. Для комплексов O=Nb<sup>V</sup>LP и O=Nb<sup>IV</sup>P (P – дианионы тетрафенилпорфина (TPP), октаэтилпорфина (OEP), тетра-4-толилпорфирина (TTP), L – AcO<sup>-</sup> или Acac<sup>-</sup>) описаны механизмы окисления-восстановления в неводных растворах [10]. В обзоре [11] изучена пространственная и электронная структура Cl<sub>3</sub>NbPc (Pc – фталоцианиндианион). Описан пример использования Nb<sup>IV</sup>Pc в качестве активного слоя при разработке новых катализаторов. В [12] представлены разработки химических зондов на основе порфиринов для катионов, анионов, ионных пар, летучих органических химикатов, нитроароматических соединений, газов, активных форм кислорода.

В настоящее время в хемосенсорике, биологической химии, физиологии и медицине термин “сенсор” ассоциируется с молекулой или молекулярным устройством. В том случае, если молеку-

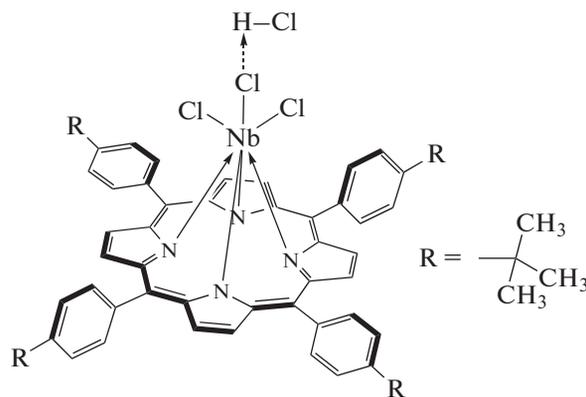
ла дает отчетливый отклик (измеримый сигнал) при связывании определяемого объекта, мы имеем дело с хемосенсором (ХС) [13]. Комплексы порфиринов, в которых не достигнуто максимально возможное координационное число центрального иона, могут быть использованы в качестве оптических ХС [14–17].

Ранее в наших работах толуольные растворы комплексов ниобия(V), молибдена(V), вольфрама(V), циркония(IV), гафния(IV), марганца(III) с порфиринами были использованы для обнаружения летучих органических соединений (VOCs) и гетероциклических компонентов пищевых продуктов [18, 19], а также при изучении самособирающихся систем с фотоиндуцированным элект-

ронным транспортом (PET) [20]. Цель настоящей работы – поиск и исследование новых химических VOCs-сенсоров на основе комплексов порфиринов. Для этого синтезированы комплексы 5,10,15,20-(тетра-4-*трет*-бутилфенил)21Н,23Н-порфина ( $H_2T^iBuPP$ ) с Nb(V) (формулы I, II), исследовано их строение, спектральные свойства и реакции с органическим основанием – пиридином (Py). Оптические характеристики в контролируемых условиях ( $C_{I,II}$ ,  $C_{Py}$ ,  $\lambda_{раб}$ ,  $T$  (К), среда – толуол) были получены путем измерения электронных спектров поглощения (ЭСП) комплексов Nb в толуоле и в смесях толуол–Py с нарастающей концентрацией последнего.



Nb(Cl)<sub>3</sub>T<sup>i</sup>BuPP, I



Nb(Cl)<sub>2</sub>T<sup>i</sup>BuPP...H<sup>+</sup>...Cl<sup>-</sup>, II

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**(5,10,15,20-(Тетра-4-*трет*-бутилфенил)порфинато)трихлорониобий(V) (Cl)<sub>3</sub>NbT<sup>i</sup>BuPP (I)** получали по известной методике: 0.03 г (0.049 ммоль) H<sub>2</sub>T<sup>i</sup>BuPP, 0.068 г (0.25 ммоль) NbCl<sub>5</sub> и 8 мл бензонитрила кипятили с обратным холодильником (464 К) в течение 1 ч. Бензонитрил отгоняли из реакционной смеси под вакуумом. Далее смесь растворяли в хлороформе и проводили двукратную хроматографию с использованием CHCl<sub>3</sub>. Вначале раствор в CHCl<sub>3</sub> помещали на колонку с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Получили три последовательно идущие зоны: коричневую, серо-коричневую (небольшие количества примесей неустановленного состава) и ярко-оранжевую (основной конечный продукт). Ярко-оранжевая зона адсорбируется в верхней части колонки и смывается смесью хлороформ–этанол (20 : 1). Вторую хроматографию вещества этой зоны проводили на колонке с силикагелем, в качестве элюента вначале использовали CHCl<sub>3</sub>, а затем смесь хлороформ–этанол (20 : 1). Выход (Cl)<sub>3</sub>NbT<sup>i</sup>BuPP – 60%. ЭСП в толуоле ( $\lambda_{max}$ , нм (lgε)): 334.0 (4.26), 419.0 (5.14), 551.0 (4.01). ИК-спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): колебания бензольных

колец 722, 741 (γ<sub>C-H</sub>); 1070, 1109 (δ<sub>C-H</sub>); 1500, 1520, 1607 (ν<sub>C=C</sub>), 2961 (ν<sub>C-H</sub>); колебания пиррольных колец 801, 812 (γ<sub>C-H</sub>); 995 (C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>, ν<sub>C-N</sub>, δ<sub>C-H</sub>); 1342 (ν<sub>C-N</sub>); 1461 (ν<sub>C=N</sub>); 1395, 1363, 1267, 1203 (–C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); Nb–Cl 438; Nb–N 528. ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц; δ, м. д.; J, Гц; CDCl<sub>3</sub>): 8.64 (с, 8H<sub>B</sub>); 7.73 (д, J = 7.9 Гц, 8H<sub>O</sub>, 8H<sub>M</sub>); 1.66 (д, J = 11.74 Гц, 36H<sub>T<sup>i</sup>Bu</sub>). MS (MALDI-TOF) (m/z): 945.81 [M–3Cl + O]<sup>+</sup>.

**H<sup>+</sup>-Связанный (5,10,15,20-(тетра-4-*трет*-бутилфенил)порфинато)-трихлорониобий(V) Nb(Cl)<sub>2</sub>T<sup>i</sup>BuPP...H<sup>+</sup>...Cl<sup>-</sup>** синтезировали по методике [21]. Пары HCl пропускали через толуольный раствор Nb(Cl)<sub>3</sub>T<sup>i</sup>BuPP в течение 30 мин. Толуол отгоняли из реакционной смеси под вакуумом. Выход Nb(Cl)<sub>2</sub>T<sup>i</sup>BuPP...H<sup>+</sup>...Cl<sup>-</sup> составил ~100%. ЭСП в толуоле ( $\lambda_{max}$ , нм): 313.0 (4.69), 426.0 (5.70), 542.0 (3.31). ИК-спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): колебания бензольных колец 722, 743 (γ<sub>C-H</sub>); 1109, 1072 (δ<sub>C-H</sub>); 1501, 1609 (ν<sub>C=C</sub>); 2962 (ν<sub>C-H</sub>); колебания пиррольных колец 801, 813 (γ<sub>C-H</sub>); 996 (C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>, ν<sub>C-N</sub>, δ<sub>C-H</sub>); 1342 (ν<sub>C-N</sub>); 1462 (ν<sub>C=N</sub>); 1394, 1363, 1268, 1204 (–C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); Nb–N 527; Nb–Cl 440 [25].

ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц;  $\delta$ , м. д.;  $\text{CDCl}_3$ ): 8.67 (с,  $8\text{H}_\beta$ ); 7.72 (уш. с,  $8\text{H}_\alpha$ ,  $8\text{H}_\text{м}$ ); 4.07 (с,  $1\text{H}_\text{н}^+$ ); 1.64 (с,  $36\text{H}_{\text{Бу}}$ ). MS (MALDI-TOF),  $m/z$ : 945.92 [ $\text{M}-3\text{Cl} + \text{O}$ ] $^+$ .

**Хлорид дихлоро(5,10,15,20-(тетра-4-трет-бутилфенил)порфинато) (дипиридин)ниобия(V)  $[\text{Cl}_2(\text{Py})_2\text{Nb}^{\text{IV}}\text{BuPP}]^+\text{Cl}^-$**  синтезировали по реакции  $(\text{Cl})_3\text{Nb}^{\text{IV}}\text{BuPP}$  с  $\text{Py}$  в толуоле при 298 К в течение 3 ч с выходом, близким к 100%. ЭСП в толуоле ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 429, 523, 584. ИК-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): колебания бензольных колец 723, 743 ( $\gamma_{\text{C-H}}$ ); 1071, 1109 ( $\delta_{\text{C-H}}$ ); 1499, 1606 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ); 2961 ( $\nu_{\text{C-H}}$ ); колебания пиррольных колец 801, 812 ( $\gamma_{\text{C-H}}$ ); 995 ( $\text{C}_3-\text{C}_4$ ,  $\nu_{\text{C-N}}$ ,  $\delta_{\text{C-H}}$ ); 1341 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ); 1462 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ); 1394, 1363, 1267, 1207 ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); Nb-N 525; Nb-Cl 440. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц;  $\delta$ , м. д.;  $J$ , Гц;  $\text{CDCl}_3$ ): 8.67 (с,  $8\text{H}_\alpha$ ); 8.64 (с,  $8\text{H}_\beta$ ,  $4\text{H}_\alpha$  ( $\text{Py}$ )); 7.72 (д,  $J = 8.4$  Гц,  $8\text{H}_\text{м}$ ,  $4\text{H}_\text{м}$  ( $\text{Py}$ )); 7.43 (уш. с,  $2\text{H}_\text{н}$  ( $\text{Py}$ )), 1.64 (с,  $36\text{H}_{\text{Бу}}$ ).

**$\text{H}^+$ -Связанный трихлоро(5,10,15,20-(тетра-4-трет-бутилфенил)порфинато)(пиридин)ниобий(V)  $\text{Cl}_3(\text{Py})\text{Nb}^{\text{IV}}\text{BuPP}\dots\text{H}^+\dots\text{Py}$**  синтезировали из  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}^{\text{IV}}\text{BuPP}\dots\text{H}^+\dots\text{Cl}^-$  по реакции с  $\text{Py}$  в толуоле при 298 К в течение 3 ч с выходом, близким к 100%. ЭСП в толуоле ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 420, 554, 592. ИК-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): колебания бензольных колец 721, 742 ( $\gamma_{\text{C-H}}$ ); 1108, 1070, ( $\delta_{\text{C-H}}$ ); 1499, 1608 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ); 2962 ( $\nu_{\text{C-H}}$ ); колебания пиррольных колец 801, 813 ( $\gamma_{\text{C-H}}$ ); 995 ( $\text{C}_3-\text{C}_4$ ,  $\nu_{\text{C-N}}$ ,  $\delta_{\text{C-H}}$ ); 1341 ( $\nu_{\text{C-N}}$ ); 1461 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ); 1394, 1363, 1267, 1203 ( $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); Nb-N 526; Nb-Cl 438. ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц;  $\delta$ , м. д.;  $J$ , Гц;  $\text{CDCl}_3$ ): 8.65 (с,  $8\text{H}_\beta$ ); 8.40 (с,  $8\text{H}_\alpha$ ,  $4\text{H}_\alpha$  ( $\text{Py}$ )); 7.72 (с,  $8\text{H}_\text{м}$ ), 7.62 (с,  $4\text{H}_\text{м}$ ,  $2\text{H}_\text{н}$  ( $\text{Py}$ )); 4.06 (с,  $1\text{H}_{\text{H}^+}$ ); 1.66 (д,  $J = 12.20$  Гц,  $36\text{H}_{\text{Бу}}$ ).

Равновесия и скорости реакций I и II с  $\text{Py}$  исследовали спектрофотометрически соответственно методами молярных отношений и избыточных концентраций. Растворы I, II и  $\text{Py}$  в свежеперегнанном толуоле готовили непосредственно перед использованием во избежание образования перекисей в среде растворителя. Оптическую плотность раствора I (II) с концентрацией  $2.45 \times 10^{-6}$  моль/л ( $2.84 \times 10^{-6}$  моль/л) и концентрацией основания  $1.74 \times 10^{-3}$ – $6.2 \times 10^{-1}$  моль/л ( $4.05 \times 10^{-4}$ – $2.7 \times 10^{-1}$  моль/л) измеряли на рабочей длине волны 417 нм (424 нм) в начальный момент времени ( $\tau = 0$ ) и во времени. Растворы термостатировали с погрешностью  $\pm 0.1$  К при 298 К в закрытых кварцевых кюветках в специальной ячейке спектрофотометра. Данные спектрофотометрического титрования в концентрационном и временном полях (метод зависимого от времени спектрофотометрического титрования [22]) использовали для определения в одной экспериментальной серии констант равновесия, скоростей односторонних реакций и времени установления равновесия (по минимальной ошибке в

численном значении константы равновесия, рассчитанной при разных значениях  $\tau$ ).

Константы равновесий двухсторонних реакций определяли по формуле (1), выведенной с использованием законов действующих масс и Бугера–Ламберта–Бера, математическое выражение которого записывали для смеси двух окрашенных соединений – I (II) и продукта его реакции с  $\text{Py}$ .

$$K = \frac{A_p - A_0}{A_\infty - A_0} \frac{1}{1 - \frac{A_p - A_0}{A_\infty - A_0} \left( C_L - C_{\text{MP}}^0 \frac{A_p - A_0}{A_\infty - A_0} \right)^n}, \quad (1)$$

где  $C_{\text{MP}}^0$ ,  $C_L$  – начальные концентрации соответственно I (II) и  $\text{Py}$  в толуоле;  $A_0$ ,  $A_p$ ,  $A_\infty$  – оптическая плотность на рабочей длине волны при  $\tau = 0$  раствора I (II), равновесной смеси при определенной концентрации  $\text{Py}$  и продукта реакции,  $n$  – число прореагировавших молекул  $\text{Py}$ .

Константы скорости односторонних реакций при различных концентрациях  $\text{Py}$  рассчитывали по уравнению формального первого порядка при условии избытка  $\text{Py}$  по отношению к ниобий(V)порфиру:

$$k_{\text{эф}} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{A_0 - A_\infty}{A_\tau - A_\infty}, \quad (2)$$

где  $A_0$ ,  $A_\tau$ ,  $A_\infty$  – оптическая плотность реакционной смеси на рабочей длине волны в моменты времени 0,  $\tau$  и по окончании реакции.

Оптимизацию величин  $K$  и  $k_{\text{эф}}$  с определением их средних квадратичных отклонений проводили методом наименьших квадратов (МНК) в программе Microsoft Excel. Относительная ошибка в определении  $K$  и  $k_{\text{эф}}$  не превышала соответственно 27 и 10%. Число присоединяемых молекул  $\text{Py}$  ( $n$  в уравнении (1)) определяли по тангенсу угла наклона прямой в координатах  $\lg I - \lg C_{\text{Py}}$ , где  $I = A_p - A_0/A_\infty - A_p$ , порядок реакции по  $\text{Py}$  – из зависимости  $\lg k_{\text{эф}} - \lg C_{\text{Py}}$ .

$\text{Py}$  “ч. д. а.” высушивали в течение 2 сут над гранулами KOH, затем перегоняли ( $t_{\text{кип}} = 115.3^\circ\text{C}$ ). Толуол осушали гидроксидом калия и перед использованием перегоняли ( $t_{\text{кип}} = 110.6^\circ\text{C}$ ). Содержание воды определяли титрованием по Фишеру, оно не превышало 0.01%.

ЭСП, ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектры записывали соответственно на спектрофотометре UV-Vis Agilent 8453, спектрометрах VERTEX 80v, AVANCE-500 и масс-спектрометре Shimadzu AXIMA Confidence. Спектры флуоресценции регистрировали в термостатируемой ячейке на основе элемента Пельтье при 298 К. В качестве источника света использовали облучатель Иволга ОМС-1 (Люмикс, Россия) с монохроматором ЛМ-4 (Люмикс, Россия).

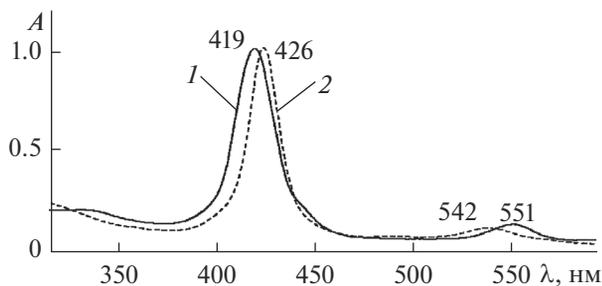


Рис. 1. Электронные спектры поглощения  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{TtBuPP}$  (1) и  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{TtBuPP}\dots\text{H}^+\dots\text{Cl}^-$  (2) в толуоле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химическое строение полученных комплексов (формулы I, II) установлено по параметрам ЭСП, ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектров. ЭСП комплексов I и II (рис. 1) относятся к спектрам “гисо-типа” [23], что подтверждает формальный заряд +5 и электронную конфигурацию  $4d^0$  центрального атома в обоих комплексах. Различие состоит в bathochromном и hypsochromном смещении полос  $B(0, 0)$  и  $Q(0, 1)$  соответственно от 419 до 426 и от 551 до 542 нм в спектре комплекса II по сравнению со спектром I. В ИК-спектрах обоих комплексов, демонстрирующих высокое сходство, проявляются сигналы характеристических колебаний

пиррольных и бензольных колец, *трет*-бутильных групп, а также связей Nb–N и Nb–Cl. Особенностью спектра комплекса II является небольшое уменьшение относительной (по сравнению с самым интенсивным сигналом в спектре с частотой  $995\text{ см}^{-1}$ ) интенсивности поглощения, отвечающего колебаниям Nb–Cl, и появление малоинтенсивного низкочастотного сигнала при  $408\text{ см}^{-1}$  (рис. 2б, кривая 1), которые указывают на различия в координационной сфере комплексов по аксиальной оси. Характерно, что в спектрах как I, так и II не обнаруживаются сигналы оксолиганда. Последний, появляется в образцах вместо трех хлорид-ионов при снятии (независимо от присутствия или отсутствия матрицы) масс-спектров (рис. 3), демонстрирующих единственный сигнал молекулярного иона  $[\text{O}=\text{NbTtBuPP}]^+$ . Это не удивительно с учетом известного факта, что лиганды слабого поля, каковым является  $\text{Cl}^-$ , всегда отсутствуют в молекулярном ионе аксиально координированных порфириновых комплексов [23]. Наконец, очень небольшое (0.02–0.03 м. д.) слабопольное смещение сигналов  $\beta$ -протонов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса II по сравнению с I и обратное – для сигналов протонов *трет*-бутильных групп, указывающее, соответственно, на усиление в магнитном поле кольцевого тока в макроцикле и уменьшение эффективного отрицательного заряда на за-

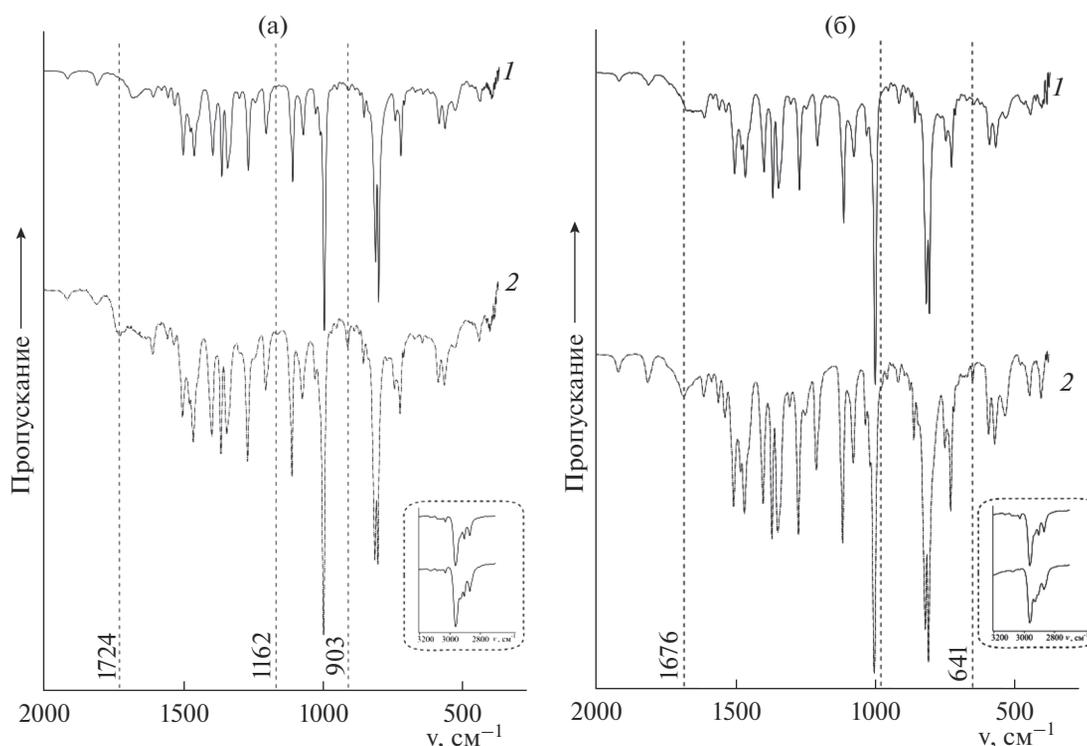


Рис. 2. ИК-спектры в таблетках с KBr до (1) и после обработки  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{TtBuPP}$  (а) и  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{TtBuPP}\dots\text{H}^+\dots\text{Cl}^-$  (б) пирридином (2).

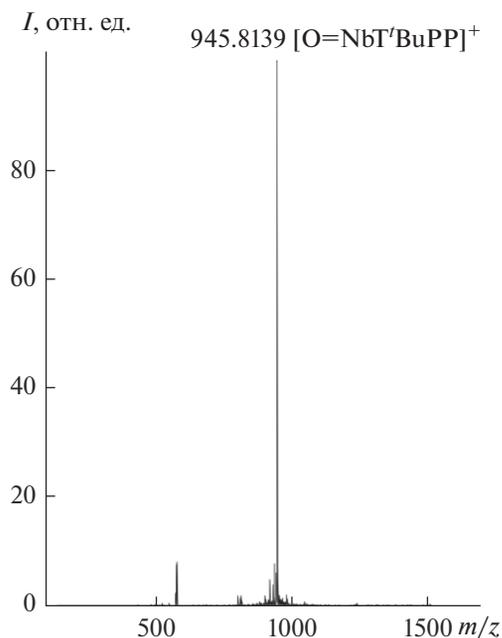


Рис. 3. Масс-спектр  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP}$  (без матрицы).

местителях в *мезо*-фенилах, является индикатором ослабления аксиальных взаимодействий в комплексе II. Об этом свидетельствует также расщепление сигнала протонов *трет*-бутильных групп в спектре I и соответствующий одиночный синглет в спектре соединения II, что является результатом существенного нарушения копланарности макроцикла из-за смещения Nb в сторону аксиальных лигандов, уменьшающегося при ослаблении аксиальных взаимодействий. С учетом получения соединения II обработкой комплекса I соляной кислотой и процедуры его выделения в твердом виде комплексу II следует приписать химическую структуру с водородно-связанным координированным хлорид-ионом ( $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP}\dots\text{H}^+\dots\text{Cl}^-$ , формула II).

Хемосенсорную активность соединений I и II в отношении Ru исследовали в свежеперегнан-

ном толуоле путем сравнения их ЭСП до и после добавления основания в различной концентрации. Отчетливый оптический отклик, который дают молекулы комплексов при связывании Ru, демонстрирует рис. 4. Видно, что оптический ответ ниобий(V)порфиринов зависит от их химического строения. В области поглощения *B*-полосы проявляются более выраженные изменения по мере увеличения концентрации Ru. Для комплекса I наблюдается bathochromное смещение полосы от 419 до 429 нм и гипсохромное от 551 до 523 нм в длинноволновой области спектра. В случае соединения II добавление Ru индуцирует гипсохромное смещение *B*-полосы от 426 до 420 нм и появление нового малоинтенсивного поглощения при 554 нм. В случае ранее изученной [19] системы с ХС  $(\text{Cl})\text{O}=\text{NbTPP}$  (III) в диапазоне низких концентраций Ru ( $4.96 \times 10^{-4}$ – $2.98 \times 10^{-2}$  моль/л) происходит лишь закономерное уменьшение интенсивности максимума при 417 нм, однако затем (концентрация Ru от  $2.98 \times 10^{-2}$  до 3.1 моль/л) картина спектрального отклика изменяется. Таким образом, важно отметить, что три комплекса ниобия(V) представляют разные оптические отклики на одно и то же основание. Относительный оптический отклик  $A_{\text{отт}}$  для соединений I, II и III составил 0.91 (диапазон концентраций Ru  $1.74 \times 10^{-3}$ – $6.2 \times 10^{-1}$  моль/л), 0.35 ( $C_{\text{Ru}} = 4.05 \times 10^{-4}$ – $2.7 \times 10^{-1}$  моль/л) и 0.42 ( $C_{\text{Ru}} = 4.96 \times 10^{-4}$ – $2.98 \times 10^{-2}$  моль/л), т.е. наиболее чувствительным ХС оказался  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP}$ .

На рис. 5, 6 и в табл. 1 приведены результаты спектрофотометрического титрования толуольных растворов I и II пиридином для соответствующих диапазонов концентраций последнего. Из этих данных следует, что реакция с Ru проходит в одну обратимую стадию с участием двух (соединение I) или одной (соединение II) молекул Ru. В равновесных смесях во времени фиксируются медленные процессы, для которых с использованием оригинальной методики сбора данных по

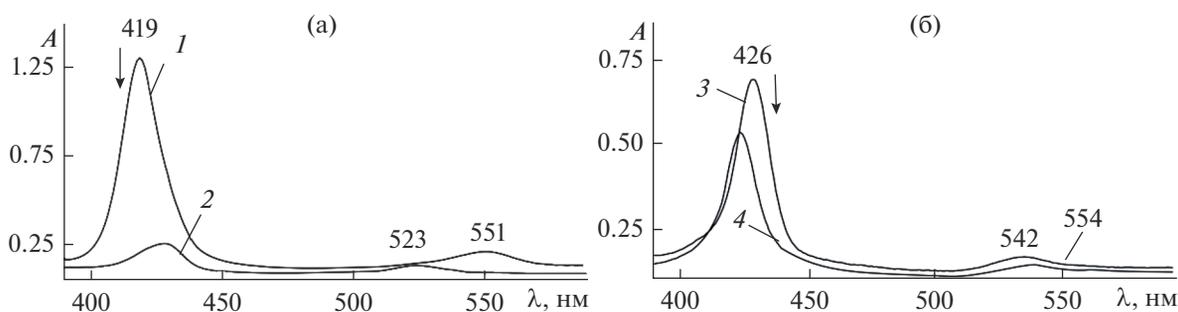


Рис. 4. Электронные спектры поглощения при  $\tau = 0$   $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP}$  ( $C = 2.45 \times 10^{-6}$  моль/л) (1) и  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP}\dots\text{H}^+\dots\text{Cl}^-$  ( $C = 2.84 \times 10^{-6}$  моль/л) (3) в толуоле и с добавками пиридина  $6.2 \times 10^{-1}$  (2) и  $2.7 \times 10^{-1}$  (4) моль/л.

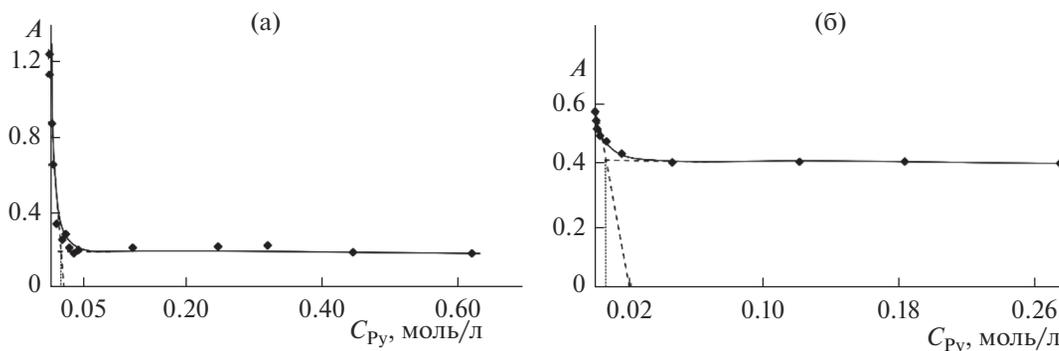


Рис. 5. Кривые спектрофотометрического титрования  $Nb(Cl)_3T'BuPP$  (а) и  $Nb(Cl)_3T'BuPP...H^+...Cl^-$  (б) с  $Pu$  в толуоле при 298 К.

зависимому от времени титрованию определены константы скорости  $k$  и порядки по  $Pu$  (табл. 1).

Спектрофотометрический мониторинг изменения оптических полос поглощения от взаимо-

действия с  $Pu$  вместе с количественными параметрами равновесий и односторонних реакций позволяет записать следующую схему рассматриваемых превращений:

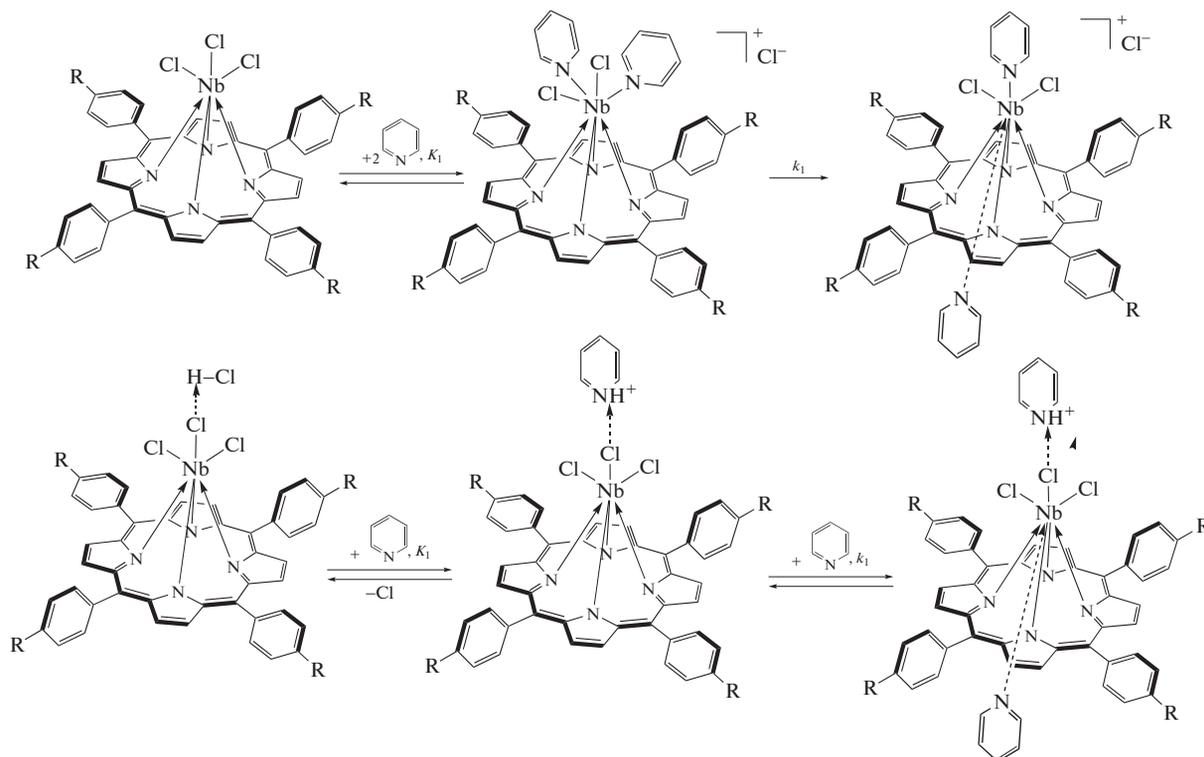


Схема 1. Простые реакции в ходе взаимодействия  $Nb(Cl)_3T'BuPP$  (верх) и  $Nb(Cl)_3T'BuPP...H^+...Cl^-$  (низ) с пиридином.

Видно, что присоединение двух молекул  $Pu$  комплексами I и II различается по природе взаимодействий и строению продукта. В комплексе I имеет место вытеснение одного из хлорид-ионов во вторую координационную сферу, в то время как в продукте реакции соединения II хлорид-ион остается в первой координационной сфере, будучи связанным водородной связью с прото-

ном сопряженной кислоты пиридина. Оба продукта, образующихся при избытке  $Pu$  – более слабого по сравнению с хлорид-ионом основания, устойчивы и могут быть выделены в твердом виде и исследованы спектрально. Образцы продуктов реакций для снятия ИК-спектров  $[Cl_2(Py)_2Nb^+BuPP]Cl^-$  (IV) и  $Cl_3(Py)Nb^+BuP...H^+...Py$  (V) были получены вакуумной отгонкой пиридина из

**Таблица 1.** Константы равновесия  $K$ , число реагирующих молекул  $\text{Py}$  ( $\text{tg}\alpha$ ), скорости  $k$  и порядки реакций по  $\text{Py}$  ( $m$ ) для  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}^t\text{BuPP}$ ,  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}^t\text{BuPP}\dots\text{H}^+\dots\text{Cl}^-$ ,  $(\text{Cl})\text{O}=\text{NbTTPP}$ . Толуол, 298 К

| MP   | $K$   | $\text{tg}\alpha$ | $k, \text{c}^{-1}$    | $m$           |
|--|---|-------------------|-----------------------|---------------|
| $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}^t\text{BuPP}$                                  | $(1.99 \pm 0.3) \times 10^4 \text{ л}^2/\text{моль}^2$      | 2.25              | $1.94 \times 10^{-4}$ | 0             |
| $(\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}^t\text{BuPP}\dots\text{H}^+\dots\text{Cl}^-)$ | $(2.8 \pm 0.5) \times 10^2 \text{ л}/\text{моль}$           | 0.99              | $2.18 \times 10^{-4}$ | $\approx 1.0$ |
| $(\text{Cl})\text{O}=\text{NbTTPP}$  | $K_1 = (2.2 \pm 0.6) \times 10^5 \text{ л}^2/\text{моль}^2$ | 2.15              | $6.92 \times 10^{-5}$ | 0             |
|  | $K_2 = 5.19 \pm 1.44 \text{ л}/\text{моль}$                 | 0.90              | $4.81 \times 10^{-5}$ | 0             |

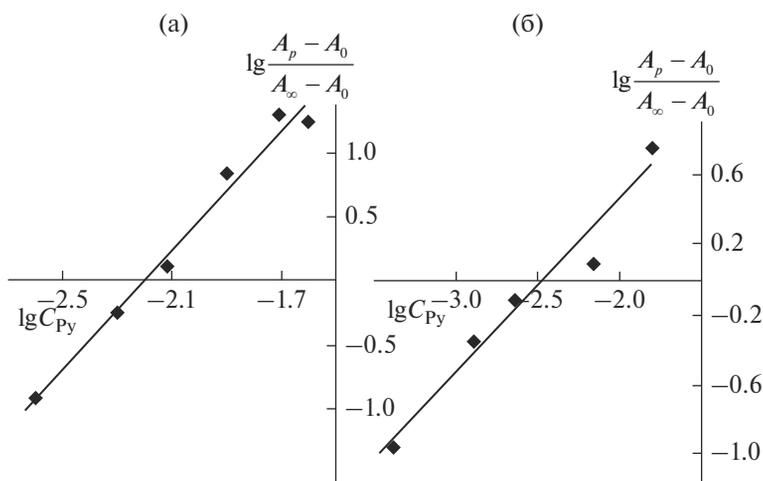
смеси состава, соответствующего точке эквивалентности при титровании (когда весь исходный комплекс оттитрован). Новые сигналы с частотами колебаний координированного  $\text{Py}$  представлены в табл. 2 (рис. 2, кривые 2) [24]. Изменение структуры координационного узла за счет связывания  $\text{Py}$  подтверждают и спектры ЯМР  $^1\text{H}$ . На рис. 7 (кривые 2) представлены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений IV и V, полученные добавлением пиридина (в концентрации, соответствующей точке эквивалентности при титровании) к растворам I и II в  $\text{CDCl}_3$ . Образование донорно-акцепторных комплексов I и II с  $\text{Py}$  сопровождается появлением в спектрах новых характерных сигналов протонов координированного  $\text{Py}$ . Так, наблюдается сильный слабопольный сдвиг *орто*-протонов фенильных заместителей от 7.73 (I) до 8.67 м. д. (IV) и от 7.72 (II) до 8.4 м. д. (V), причем новый синглет при 8.4 м. д. – общий для *орто*-протонов *мезо*-заместителей макроциклического лиганда и координированного основания. Сигналы *трет*-бутильной группы регистрируются при 1.66 м. д. в случае I, однако под воздействием основания происходит небольшой сильнопольный сдвиг до 1.64 м. д. (рис. 7а, 2). В спектре соединения V наблюдается сильнопольный сдвиг  $\text{H}_\beta$  сигналов относительно соединения II от 8.67 до 8.65 м. д.

**Таблица 2.** Сигналы координированного  $\text{Py}$  в ИК-спектрах соединений  $[\text{Cl}_2(\text{Py})_2\text{Nb}^t\text{BuPP}]^+\text{Cl}^-$  и  $\text{Cl}_3(\text{Py})\text{Nb}^t\text{BuP}\dots\text{H}^+\dots\text{Py}$  и соответствующие им частоты чистого  $\text{Py}$ 

| $[\text{Cl}_2(\text{Py})_2\text{Nb}^t\text{BuPP}]^+\text{Cl}^-$ |  | $\text{Cl}_3(\text{Py})\text{Nb}^t\text{BuP}\dots\text{H}^+\dots\text{Py}$ |  |
|---|--|--|--|
| $\nu, \text{см}^{-1} (\text{Py})$                               | $\nu, \text{см}^{-1} (\text{Py}_{\text{коорд}})$ | $\nu, \text{см}^{-1} (\text{Py})$  | $\nu, \text{см}^{-1} (\text{Py}_{\text{коорд}})$ |
| 1718  | 1724   | 1681   | 1676   |
| 1148  | 1162   | 974  | 968  |
| 940   | 903  | 701  | 641  |

Протоны *трет*-бутильной группы соединения V проявляются в спектре в виде уширенных сигналов в области 1.66–1.64 м. д. Таким образом, картина трансформации спектров ЯМР  $^1\text{H}$  комплексов I и II после взаимодействия с  $\text{Py}$  не противоречит идее более копланарного расположения  $\text{Nb}$  в плоскости экваториального лиганда за счет появления *транс*-лиганда  $\text{Py}$  и ослабления (в комплексе I) аксиального связывания и связанного с этим усиления кольцевого тока в макроцикле при регистрации спектра.

На рис. 8 представлена диаграмма чувствительности обнаружения  $\text{Py}$  с использованием ХС I, II и III и изученных ранее  $\text{O}=\text{W}(\text{OH})\text{TTPP}$ ,

**Рис. 6.** Зависимость  $\lg((A_p - A_0)/(A_\infty - A_0)) - \lg C_L$  для реакций  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}^t\text{BuPP}$  (а) и  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}^t\text{BuPP}\dots\text{H}^+\dots\text{Cl}^-$  (б) с  $\text{Py}$  в толуоле при 298 К. ( $R^2 = 0.965$  (а),  $R^2 = 0.995$  (б)).

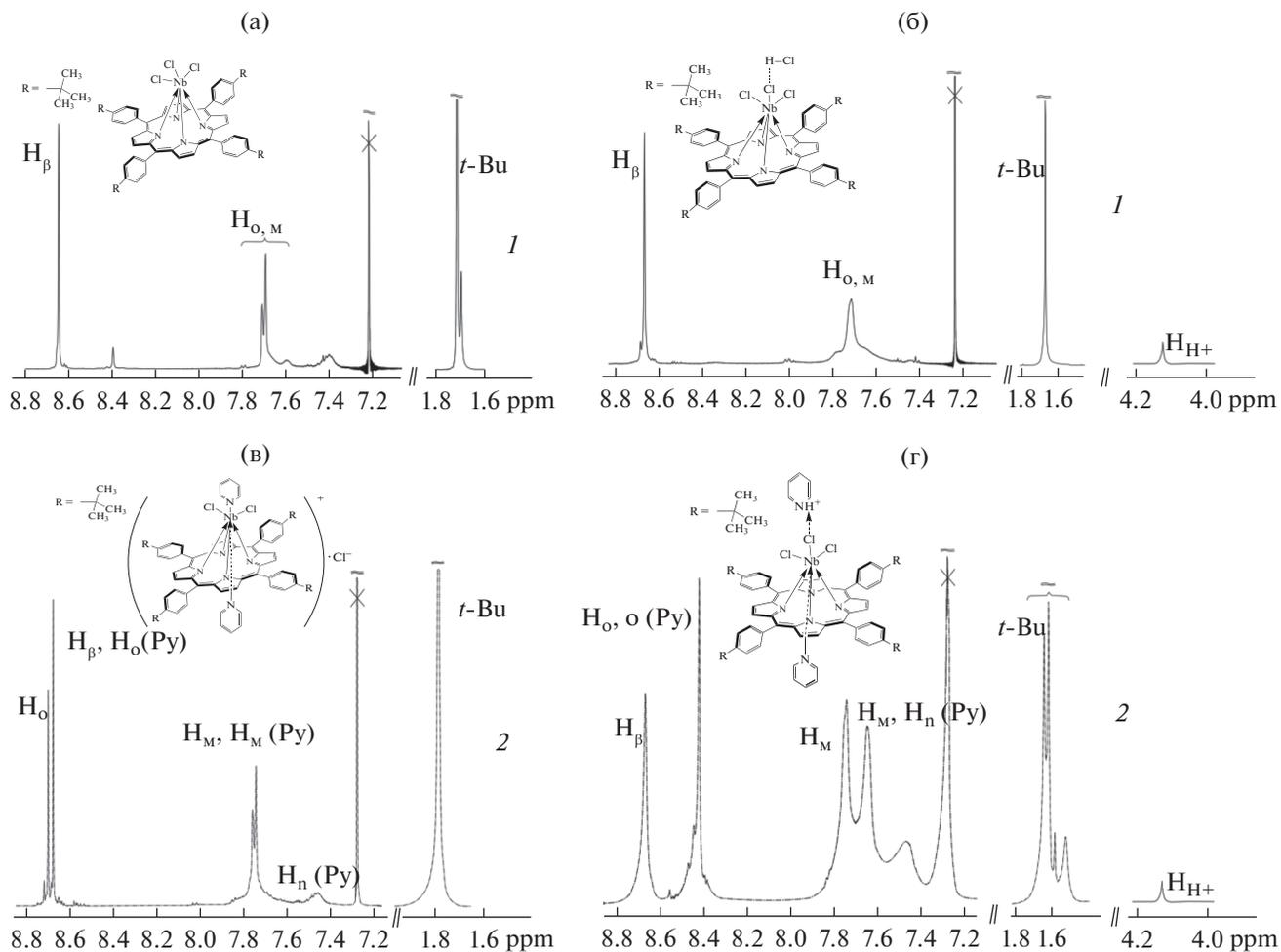


Рис. 7. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  в  $\text{CDCl}_3$  до (1) и после обработки пиридином (2) для соединений  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}^t\text{BuPP}$  (а) и  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}^t\text{BuPP}\dots\text{H}^+\dots\text{Cl}^-$  (б).

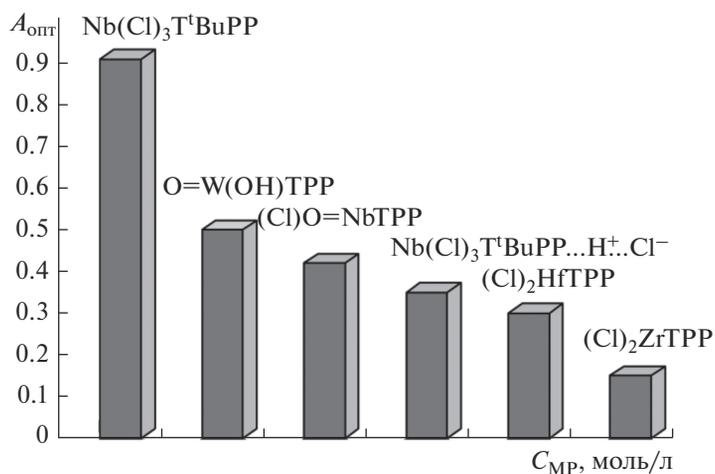
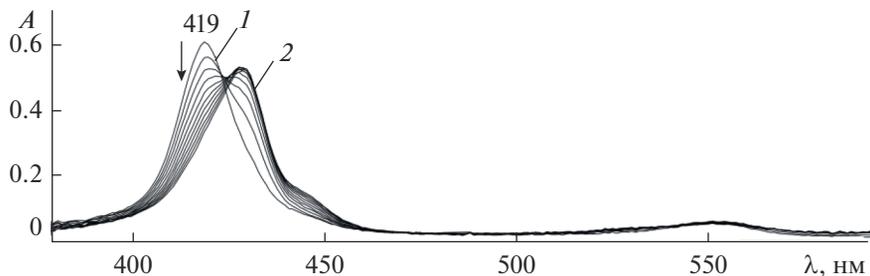
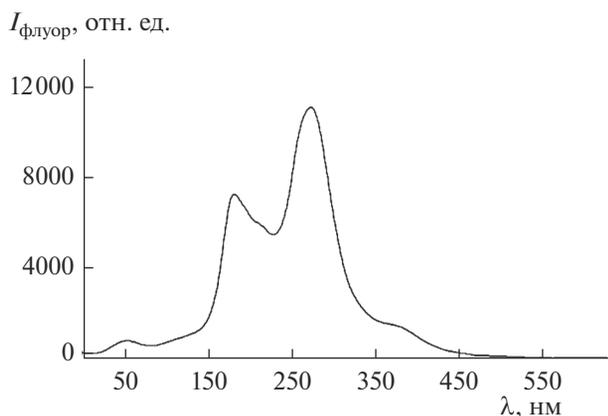


Рис. 8. Диаграмма чувствительности сенсоров  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}^t\text{BuPP}$ ,  $\text{O}=\text{W}(\text{OH})\text{TPP}$ ,  $(\text{Cl})\text{O}=\text{NbTPP}$ ,  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}^t\text{BuPP}\dots\text{H}^+\dots\text{Cl}^-$ ,  $(\text{Cl})_2\text{HfTPP}$ ,  $(\text{Cl})_2\text{ZrTPP}$  по отношению к  $\text{Py}$ .



**Рис. 9.** Электронные спектры поглощения  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP}$  ( $C = 2.7 \times 10^{-6}$  моль/л) в смеси толуол– $\text{RuF}$  при концентрации последнего  $8.75 \times 10^{-5}$  моль/л сразу после приготовления смеси (1) и через 24 ч (2). Остальные линии соответствуют промежуточным моментам времени.



**Рис. 10.** Спектр флуоресценции в толуоле  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 415$  нм,  $C = 2.45 \times 10^{-6}$  моль/л).

$(\text{Cl})_2\text{HfTPP}$  и  $(\text{Cl})_2\text{ZrTPP}$ . Видно, что повышение формального заряда от  $\text{M}^{4+}$  к  $\text{M}^{5+}$  приводит к значительному увеличению чувствительности металлорганических сенсоров и эффективности детектирования гетероциклического основания. Так, из диаграммы следует, что наиболее высокую сенсорную активность проявляют пятизарядные оксокомплексы, в то же время соединения I проявляет свойства самого эффективного ХС в отношении  $\text{Ru}$ . Минимальный предел определения концентрации  $\text{Ru}$  ( $C_{\text{lim}}$ ), найденный в соответствии с рекомендациями ИЮПАК [25–27] как абсцисса в точке пересечения линейных участков калибровочной кривой  $A-f(C_{\text{Ru}})$ , для ХС I, II и III составляет  $1.24 \times 10^{-2}$ ,  $5.0 \times 10^{-3}$  и  $4.9 \times 10^{-3}$  моль/л.

Предварительные исследования, в которых  $\text{Ru}$  был заменен на замещенный аналог 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидин ( $\text{RuF}$ ) (рис. 9), показали прохождение в смеси комплекс I– $\text{RuF}$ –толуол самосборки, что может быть использовано для получения донорно-акцепторной системы, пригодной для создания систем с РЕТ в

оптоэлектронике. Установлено также, что соединение I обладает флуоресцентными свойствами и является флуорофором (рис. 10). Известно, что для флуоресцентного ХС очень важно правильно подобрать составляющие части, самый удачный вариант – флуорофор–мостик–рецептор. В нашем случае флуорофор – макроцикл, рецептор – комплексообразователь, отвечающий за селективное распознавание  $\text{Ru}$  благодаря наличию свободных координационных мест; мостик заменяет связь  $\text{M}-\text{N}$ . Надо заметить, что его наличие не обязательно [28], так как связывание детектируемого основания может иметь другую природу.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты спектрального, термодинамического и кинетического исследования взаимодействия  $\text{Ru}$  с  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP}$  и его  $\text{H}^+$ -связанным аналогом  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP} \dots \text{H}^+ \dots \text{Cl}^-$  показали, что оно представляет собой сложную последовательность двух- и односторонних реакций связывания двух молекул пиридина, природа которого определяется химическим строением исходного ниобий(V)порфирина.  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP}$  по величине относительного оптического отклика на присутствие  $\text{Ru}$   $A_{\text{опт}} = 0.91$  является наиболее чувствительным ХС среди изученных ранее металлопорфиринов. Для характеристики возможностей методики с точки зрения количественного анализа нами определен минимальный концентрационный предел определения VOCs-основания – для сенсора  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP}$   $C_{\text{lim}} \approx 1.24 \times 10^{-2}$  моль/л, для  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP} \dots \text{H}^+ \dots \text{Cl}^-$   $C_{\text{lim}} \approx 5.0 \times 10^{-3}$  моль/л. Высокие показатели хемосенсорной активности и чувствительности позволяют рекомендовать изученные металлопорфирины для использования в качестве новых эффективных оптических и, вероятно, флуоресцентных ХС VOCs-основания  $\text{Ru}$ . Экспериментально показана также реакционная способность  $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP}$  по отношению к пиридину, модифицированному фуллеренсодержа-

щим заместителем, обещающая перспективу в создании на основе порфиринов ниобия(V) донорно-акцепторных систем со свойством РЕТ.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с Программой государственных академий наук (тема № 0092-2014-0002). Авторы благодарят кандидатов химических наук Н.Г. Бичан и Ю.А. Губарева за помощь в эксперименте. Физико-химический эксперимент выполнен на оборудовании “Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ziolk M., Sobczak I. // *Catalysis Today*. 2017. V. 285. P. 211. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.013>
2. Carmalt C.J., Dinnage C.W., Parkin I.P. et al. // *Inorg. Chem.* 2002. V. 41. № 14. P. 3668. <https://doi.org/10.1021/ic0200971>
3. Kilgore U.J., Tomaszewski J., Fan H. et al. // *Organometallics*. 2007. V. 26. № 25. P. 6132. <https://doi.org/10.1021/om7008233>
4. Matsuo T., Kawaguchi H. // *Inorg. Chem.* 2002. V. 41. № 23. P. 6090. <https://doi.org/10.1021/ic025882c>
5. Bayot D., Devillers M. // *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. № 19-20. P. 2610. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.04.011>
6. Rolf W. Berg. // *Coord. Chem. Rev.* 1992. V. 113. P. 1.
7. Poursaberi T., Ganjali M.R., Hassanisadi M. // *Talanta*. 2012. V. 101. P. 128.
8. Yuan Lv-Bing, He Yan-Ping, Zhang Lei et al. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 8. P. 4226. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03265>
9. Morello G.R., Cundari T.R. // *Organometallics*. 2016. V. 35. № 20. P. 3624. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00679>
10. Anderson J.E., Liu Y.H., Guillard R. et al. // *Inorg. Chem.* 1986. V. 25. № 21. P. 3786. <https://doi.org/10.1021/ic00241a017>
11. Wong E.W.Y., Walsby C.J., Storr T. et al. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 3343. <https://doi.org/10.1021/ic902409n>
12. Hosoowi Lee, Kyeong-Im Hong, Woo-Dong Jang. // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 354. P. 46. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.008>
13. Callan J.F., de Silva A.P., Magri D.C. // *Tetrahedron*. 2005. V. 61. № 38. P. 8551.
14. Tiening Jin, Junchao Zhou, Hao-Yu Greg Lin et al. // *Anal. Chem.* 2019. V. 91. № 1. P. 817. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b03004>
15. Colombelli A., Manera M.G., Borovkov V. // *Sensors and Actuators B: Chem.* 2017. V. 246. P. 1039. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.192>
16. Lomova T.N., Klyueva M.E., Berezin B.D. // *Russ. J. Chem. Chem. Technol.* 1988. V. 31. № 12. P. 75. [Ломова Т.Н., Ключева М.Е., Березин Б.Д. // *Изв. вузов. Серия: Химия и хим. технология*. 1988. Т. 31. № 12. С. 75.]
17. Tipugina M.Y., Lomova T.N. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2002. V. 76. № 4. P. 567. [Типугина М.Ю., Ломова Т.Н. // *Журн. физ. химии*. 2002. Т. 76. С. 653.]
18. Lomova T.N., Motorina E.V., Ovchenkova E.N. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2007. V. 56. № 4. P. 660. [Ломова Т.Н., Моторина Е.В., Овченкова Е.Н. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2007. Т. 56. № 4. С. 636.] <https://doi.org/10.1007/s11172-007-0105-1>
19. Motorina E.V., Mozhzhukhina E.G., Lomova T.N. // *J. Struct. Chem.* 2018. V. 59. № 8. P. 1880. [Моторина Е.В., Можжухина Е.Г., Ломова Т.Н. // *Журн. структур. химии*. 2018. Т. 59. Вып. 8. С. 1942.] <https://doi.org/10.1134/S0022476618080164>
20. Motorina E.V., Lomova T.N., Klyuev M.V. // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. P. 426. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.07.029>
21. Matsuda Y., Murakami Y. // *Coord. Chem. Rev.* 1988. V. 92. P. 157.
22. Ломова Т.Н. Теоретические и экспериментальные методы химии растворов (Проблемы химии растворов). М.: Проспект, 2011.
23. Ломова Т.Н. Аксиально координированные металлопорфирины в науке и практике. М.: Красанд, 2018.
24. Большаков Г.Ф., Глебовская Е.А. Таблицы частот инфракрасных спектров гетероорганических соединений. Л.: Химия, 1968.
25. Гармаш А.В., Сорокина Н.М. Метрологические основы аналитической химии. М., 2017.
26. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001.
27. Электронный ресурс // Предел обнаружения, предел определения и границы определяемых содержаний. [https://studref.com/504076/matematika\\_himiya\\_fizik/predel\\_obnaruzheniya\\_predel\\_opredeleniya\\_graniny\\_opredelyaemyh\\_soderzhaniy](https://studref.com/504076/matematika_himiya_fizik/predel_obnaruzheniya_predel_opredeleniya_graniny_opredelyaemyh_soderzhaniy)
28. Dubonosov A.D., Tsukanov A.V., Tolpygin I.E. et al. // *Bulletin of the Southern Scientific Center*. 2013. V. 9. P. 70. [Дубонос А.Д., Цуканов А.В., Толпыгин И.Е. и др. // *Вестник Южного научного центра*. 2013. Т. 9. С. 70.]