
**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. Моторина¹, Т. Н. Ломова¹*, Е. Г. Можжухина¹, М. С. Груздев¹¹Институт 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)₃TⁱBuPP) и H⁺-связанным Nb(Cl)₃TⁱBuPP (Nb(Cl)₃TⁱBuPP...H⁺...Cl⁻) в среде толуола методами спектроскопии (УФ, видимая, ИК-, ЯМР ¹H, 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)₃TⁱBuPP и Nb(Cl)₃TⁱBuPP...H⁺...Cl⁻ 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 $(2.8 \pm 0.5) \times 10^2 \text{ л}/\text{моль}$, относительный оптический отклик $A = 0.91$ и 0.35 , предел обнаружения Py 1.74×10^{-3} и $4.05 \times 10^{-4} \text{ моль/л}$ соответственно. Результаты полезны для использования при дизайне DSSCs (сенсibilizированные 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

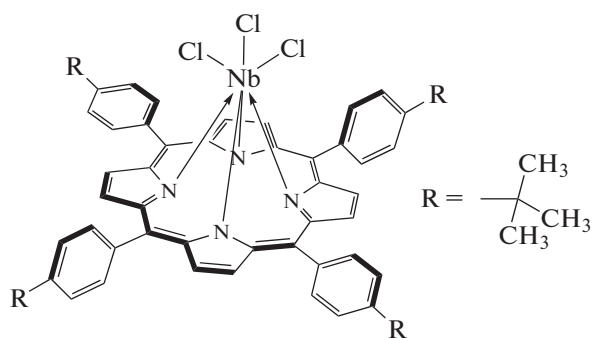
места для аксиальной координации, что можно использовать для детектирования малых органических молекул, электро- и химического катализа. Для комплексов O=Nb^VLP и O=Nb^VP (P – дианионы тетрафенилпорфина (TPP), октаэтилпорфина (OEP), тетра-4-толилпорфирина (TTP), L – AcO⁻ или Acac⁻) описаны механизмы окисления-восстановления в неводных растворах [10]. В обзоре [11] изучена пространственная и электронная структура Cl₃NbPc (Pc – фталоцианиндианион). Описан пример использования Nb^VPc 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-

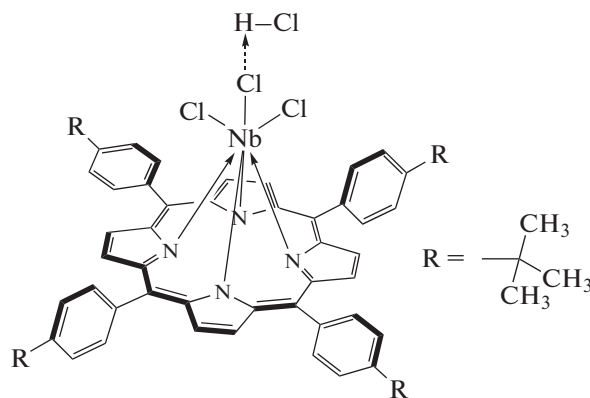
ла дает отчетливый отклик (измеримый сигнал) при связывании определяемого объекта, мы имеем дело с хемосенсором (ХС) [13]. Комплексы порфиринов, в которых не достигнуто максимально возможное координационное число центрального иона, могут быть использованы в качестве оптических ХС [14–17].

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)₃TⁱBuPP, I



Nb(Cl)₂TⁱBuPP...H⁺...Cl⁻, II

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

(5,10,15,20-(Тетра-4-*трет*-бутилфенил)порфинато)трихлорониобий(V) (Cl)₃NbTⁱBuPP (I) получали по известной методике: 0.03 г (0.049 ммоль) H₂TⁱBuPP, 0.068 г (0.25 ммоль) NbCl₅ 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 CHCl₃. Вначале раствор в CHCl₃ помещали на колонку с Al₂O₃. 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 CHCl₃, а затем смесь хлороформ–этанол (20 : 1). Выход (Cl)₃NbTⁱBuPP – 60%. ЭСП в толуоле (λ_{max} , нм (lgε)): 334.0 (4.26), 419.0 (5.14), 551.0 (4.01). ИК-спектр (KBr, ν , см⁻¹): колебания бензольных

колец 722, 741 (γ_{C-H}); 1070, 1109 (δ_{C-H}); 1500, 1520, 1607 ($\nu_{C=C}$), 2961 (ν_{C-H}); колебания пиррольных колец 801, 812 (γ_{C-H}); 995 (C₃–C₄, ν_{C-N} , δ_{C-H}); 1342 (ν_{C-N}); 1461 ($\nu_{C=N}$); 1395, 1363, 1267, 1203 (–C(CH₃)₃); Nb–Cl 438; Nb–N 528. ЯМР ¹H (400 МГц; δ , м. д.; J, Гц; CDCl₃): 8.64 (с, 8H_B); 7.73 (д, J = 7.9 Гц, 8H_O, 8H_M); 1.66 (д, J = 11.74 Гц, 36H_{TⁱBu}). MS (MALDI-TOF) (m/z): 945.81 [M–3Cl + O]⁺.

H⁺-Связанный (5,10,15,20-(тетра-4-*трет*-бутилфенил)порфинато)-трихлорониобий(V) Nb(Cl)₂TⁱBuPP...H⁺...Cl⁻ синтезировали по методике [21]. Пары HCl пропускали через толуольный раствор Nb(Cl)₃TⁱBuPP в течение 30 мин. Толуол отгоняли из реакционной смеси под вакуумом. Выход Nb(Cl)₂TⁱBuPP...H⁺...Cl⁻ составил ~100%. ЭСП в толуоле (λ_{max} , нм): 313.0 (4.69), 426.0 (5.70), 542.0 (3.31). ИК-спектр (KBr, ν , см⁻¹): колебания бензольных колец 722, 743 (γ_{C-H}); 1109, 1072 (δ_{C-H}); 1501, 1609 ($\nu_{C=C}$); 2962 (ν_{C-H}); колебания пиррольных колец 801, 813 (γ_{C-H}); 996 (C₃–C₄, ν_{C-N} , δ_{C-H}); 1342 (ν_{C-N}); 1462 ($\nu_{C=N}$); 1394, 1363, 1268, 1204 (–C(CH₃)₃); Nb–N 527; Nb–Cl 440 [25].

ЯМР ^1H (400 МГц; δ , м. д.; CDCl_3): 8.67 (с, 8H_β); 7.72 (уш. с, 8H_α , $8\text{H}_\text{м}$); 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 Py в толуоле при 298 К в течение 3 ч с выходом, близким к 100%. ЭСП в толуоле (λ_{max} , нм): 429, 523, 584. ИК-спектр (KBr, ν , 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 (C_3-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 ^1H (400 МГц; δ , м. д.; J , Гц; CDCl_3): 8.67 (с, 8H_α); 8.64 (с, 8H_β , 4H_α (Py)); 7.72 (д, $J = 8.4$ Гц, $8\text{H}_\text{м}$, $4\text{H}_\text{м}$ (Py)); 7.43 (уш. с, $2\text{H}_\text{н}$ (Py)), 1.64 (с, $36\text{H}_{\text{Бу}}$).

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 Py в толуоле при 298 К в течение 3 ч с выходом, близким к 100%. ЭСП в толуоле (λ_{max} , нм): 420, 554, 592. ИК-спектр (KBr, ν , 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 (C_3-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 ^1H (400 МГц; δ , м. д.; J , Гц; CDCl_3): 8.65 (с, 8H_β); 8.40 (с, 8H_α , 4H_α (Py)); 7.72 (с, $8\text{H}_\text{м}$), 7.62 (с, $4\text{H}_\text{м}$, $2\text{H}_\text{н}$ (Py)); 4.06 (с, 1H_{H^+}); 1.66 (д, $J = 12.20$ Гц, $36\text{H}_{\text{Бу}}$).

Равновесия и скорости реакций I и II с Py исследовали спектрофотометрически соответственно методами молярных отношений и избыточных концентраций. Растворы I, II и Py в свежеперегнанном толуоле готовили непосредственно перед использованием во избежание образования перекисей в среде растворителя. Оптическую плотность раствора I (II) с концентрацией 2.45×10^{-6} моль/л (2.84×10^{-6} моль/л) и концентрацией основания 1.74×10^{-3} – 6.2×10^{-1} моль/л (4.05×10^{-4} – 2.7×10^{-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 ± 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 τ).

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

Константы скорости односторонних реакций при различных концентрациях Py рассчитывали по уравнению формального первого порядка при условии избытка 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_τ , A_∞ – оптическая плотность реакционной смеси на рабочей длине волны в моменты времени 0, τ 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 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 Py – из зависимости $\lg k_{\text{эф}} - \lg C_{\text{Py}}$.

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 ^1H 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).

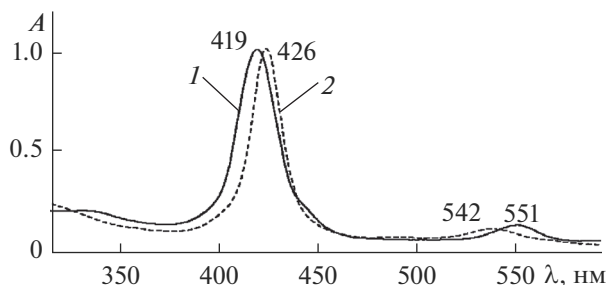


Рис. 1. Электронные спектры поглощения $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{TtBuPP}$ (1) и $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{TtBuPP}\dots\text{H}^+\dots\text{Cl}^-$ (2) в толуоле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химическое строение полученных комплексов (формулы I, II) установлено по параметрам ЭСП, ИК-, ЯМР ^1H 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 см^{-1}) интенсивности поглощения, отвечающего колебаниям Nb–Cl, и появление малоинтенсивного низкочастотного сигнала при 408 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 Cl^- , всегда отсутствуют в молекулярном ионе аксиально координированных порфириновых комплексов [23]. Наконец, очень небольшое ($0.02\text{--}0.03\text{ м. д.}$) слабопольное смещение сигналов β -протонов в спектре ЯМР ^1H 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-

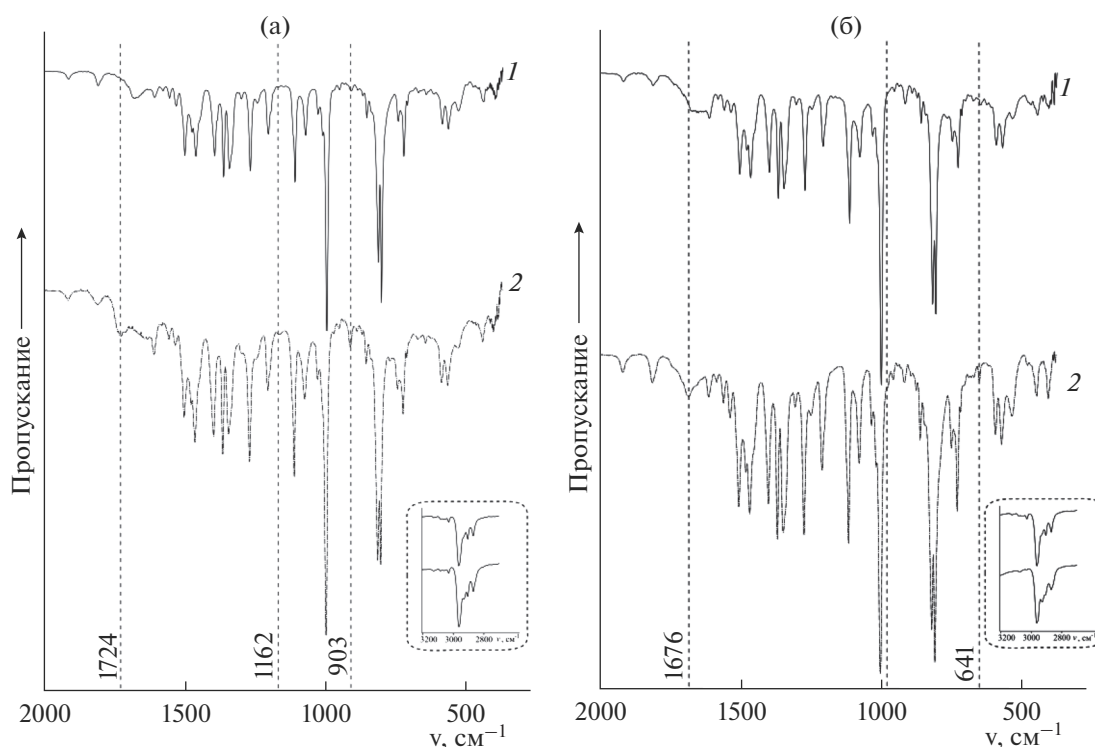


Рис. 2. ИК-спектры в таблетках с KBr до (1) и после обработки $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{TtBuPP}$ (а) и $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{TtBuPP}\dots\text{H}^+\dots\text{Cl}^-$ (б) пирридином (2).

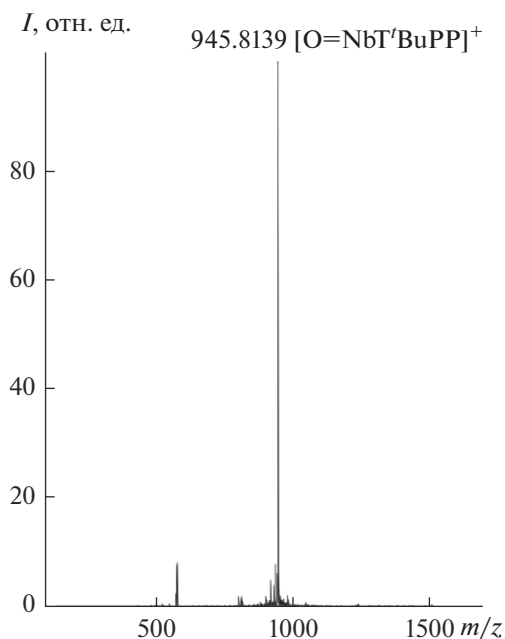


Рис. 3. Масс-спектр $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP}$ (без матрицы).

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 батохромное 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 (4.96×10^{-4} – 2.98×10^{-2} моль/л) происходит лишь закономерное уменьшение интенсивности максимума при 417 нм, однако затем (концентрация Ru от 2.98×10^{-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 1.74×10^{-3} – 6.2×10^{-1} моль/л), 0.35 ($C_{\text{Ru}} = 4.05 \times 10^{-4}$ – 2.7×10^{-1} моль/л) и 0.42 ($C_{\text{Ru}} = 4.96 \times 10^{-4}$ – 2.98×10^{-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

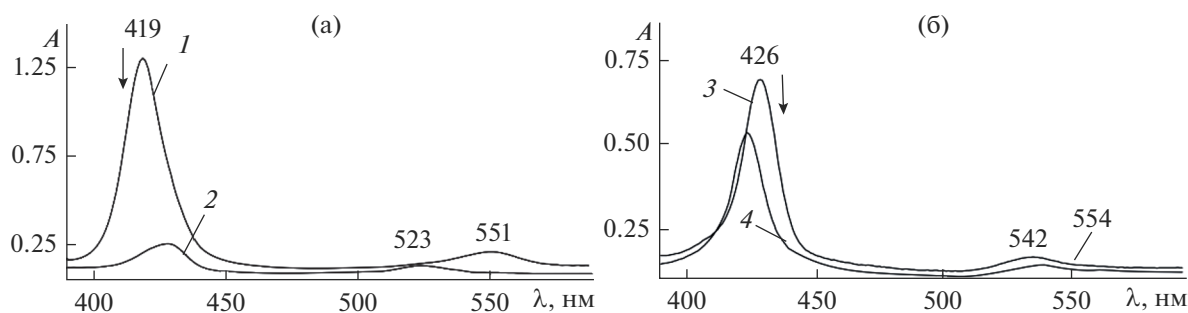


Рис. 4. Электронные спектры поглощения при $\tau = 0$ $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP}$ ($C = 2.45 \times 10^{-6}$ моль/л) (1) и $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP}\dots\text{H}^+\dots\text{Cl}^-$ ($C = 2.84 \times 10^{-6}$ моль/л) (3) в толуоле и с добавками пиридина 6.2×10^{-1} (2)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

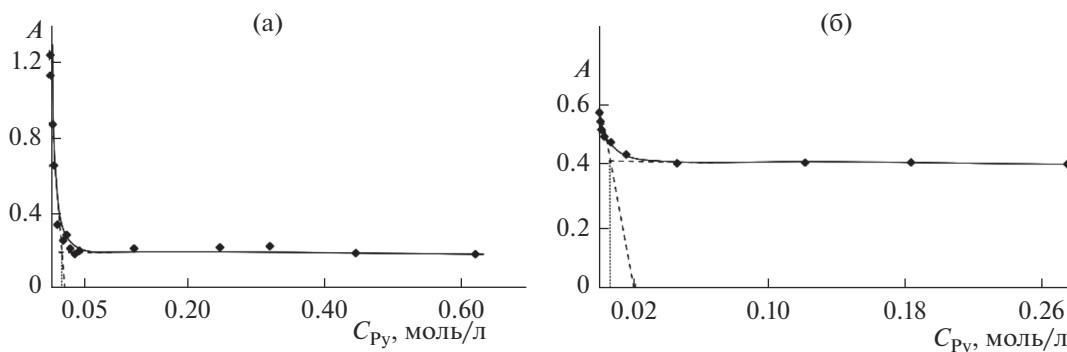


Рис. 5. Кривые спектрофотометрического титрования $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP}$ (а) и $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP}\dots\text{H}^+\dots\text{Cl}^-$ (б) с Ru в толуоле при 298 К.

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

Спектрофотометрический мониторинг изменения оптических полос поглощения от взаимо-

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

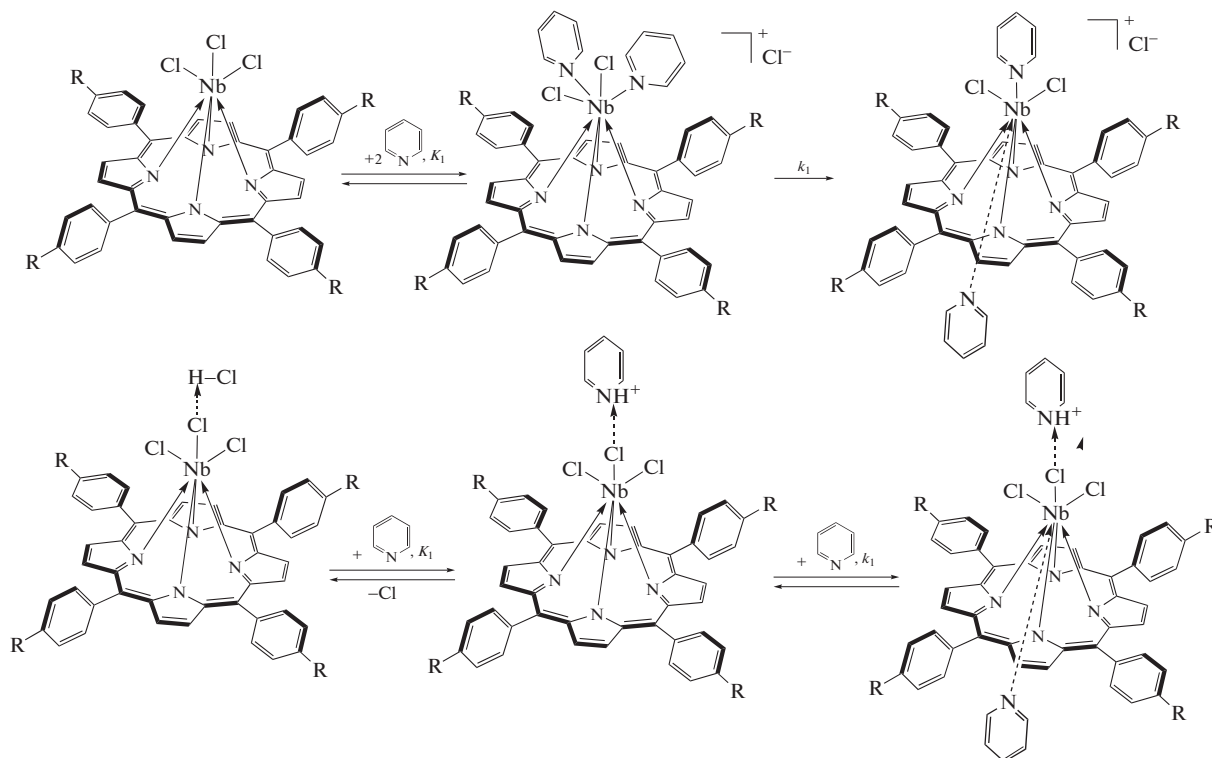


Схема 1. Простые реакции в ходе взаимодействия $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP}$ (верх) и $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP}\dots\text{H}^+\dots\text{Cl}^-$ (низ) с пиридином.

Видно, что присоединение двух молекул Ru 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 Ru – 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 $[\text{Cl}_2(\text{Py})_2\text{Nb}'\text{BuPP}]^+\text{Cl}^-$ (IV) и $\text{Cl}_3(\text{Py})\text{Nb}'\text{BuPP}\dots\text{H}^+\dots\text{Py}$ (V) были получены вакуумной отгонкой пиридина из

Таблица 1. Константы равновесия K , число реагирующих молекул Py ($\text{tg}\alpha$), скорости k и порядки реакций по 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, 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 | 1.94×10^{-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 | 2.18×10^{-4} | ≈ 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 | 6.92×10^{-5} | 0 |
| | $K_2 = 5.19 \pm 1.44 \text{ л}/\text{моль}$ | 0.90 | 4.81×10^{-5} | 0 |

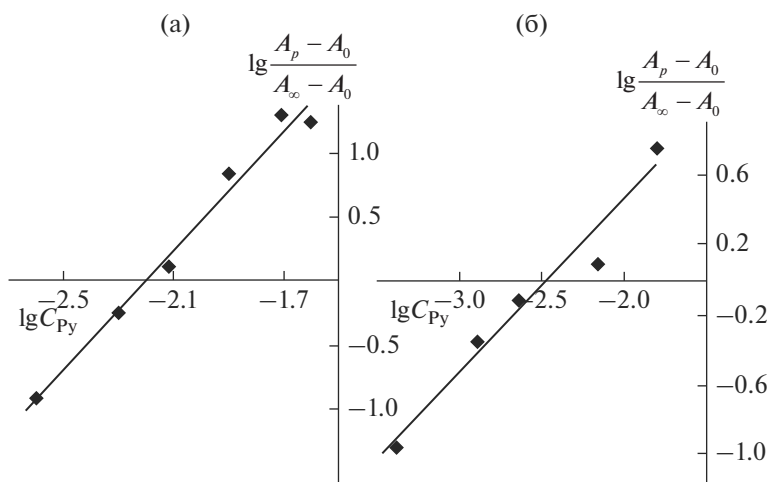
смеси состава, соответствующего точке эквивалентности при титровании (когда весь исходный комплекс оттитрован). Новые сигналы с частотами колебаний координированного Py представлены в табл. 2 (рис. 2, кривые 2) [24]. Изменение структуры координационного узла за счет связывания Py подтверждают и спектры ЯМР ^1H . На рис. 7 (кривые 2) представлены спектры ЯМР ^1H соединений IV и V, полученные добавлением пиридина (в концентрации, соответствующей точке эквивалентности при титровании) к растворам I и II в CDCl_3 . Образование донорно-акцепторных комплексов I и II с Py сопровождается появлением в спектрах новых характерных сигналов протонов координированного Py . Так, наблюдается сильный слабопольный сдвиг *орто*-протонов фенольных 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 H_β сигналов относительно соединения II от 8.67 до 8.65 м. д.

Таблица 2. Сигналы координированного 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 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 ^1H комплексов I и II после взаимодействия с Py не противоречит идее более копланарного расположения Nb в плоскости экваториального лиганда за счет появления *транс*-лиганда 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 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 Py в толуоле при 298 К. ($R^2 = 0.965$ (а), $R^2 = 0.995$ (б)).

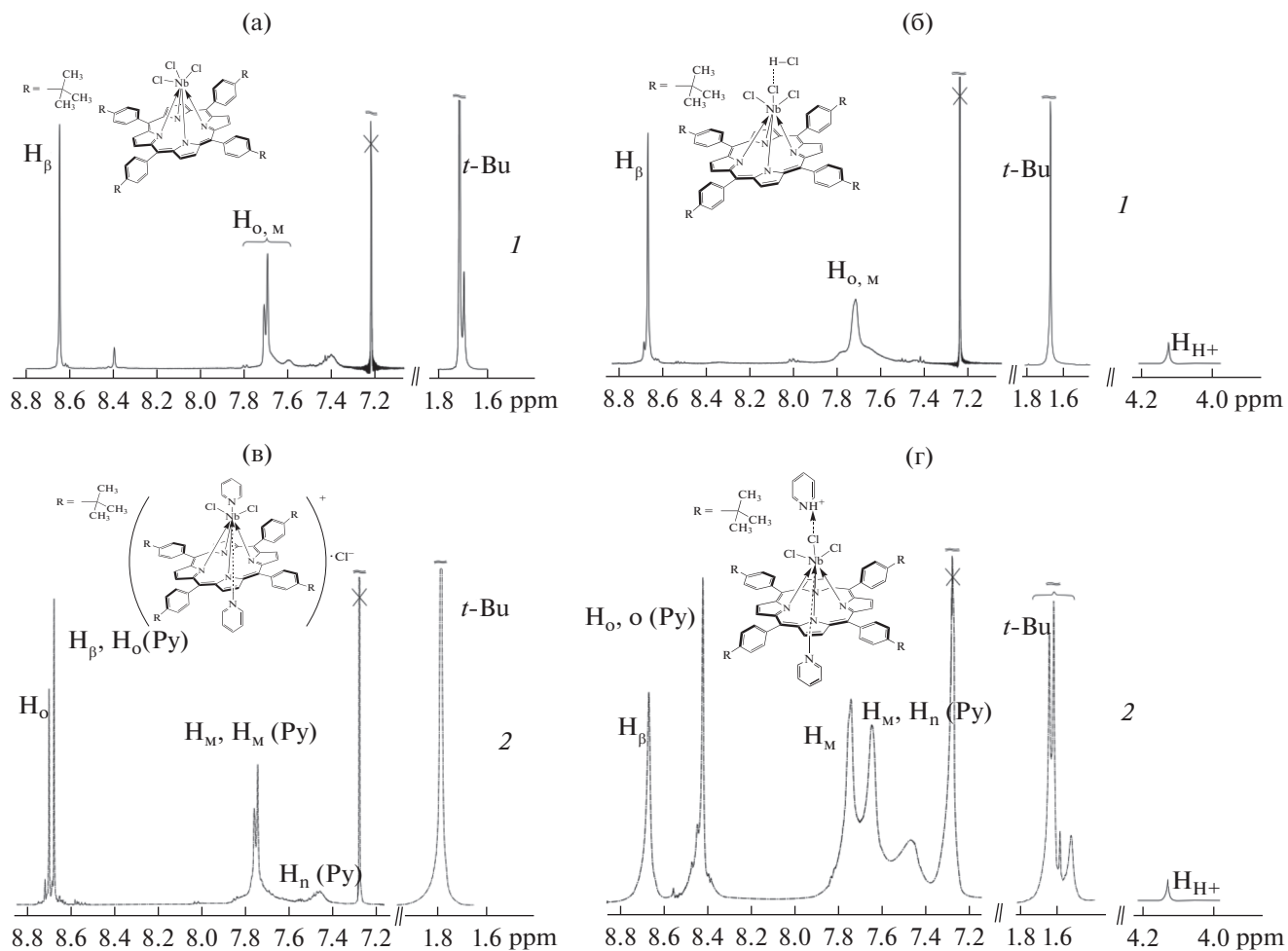


Рис. 7. Спектры ЯМР ^1H в CDCl_3 до (1) и после обработки пиридином (2) для соединений $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}^t\text{BuPP}$ (а) и $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}^t\text{BuPP}\dots\text{H}^+\dots\text{Cl}^-$ (б).

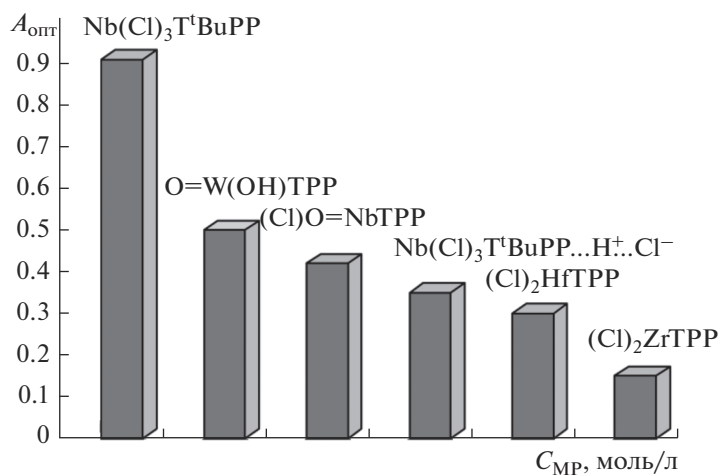


Рис. 8. Диаграмма чувствительности сенсоров $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}^t\text{BuPP}$, $\text{O}=\text{W}(\text{OH})\text{TPP}$, $(\text{Cl})\text{O}=\text{NbTPP}$, $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}^t\text{BuPP}\dots\text{H}^+\dots\text{Cl}^-$, $(\text{Cl})_2\text{HfTPP}$, $(\text{Cl})_2\text{ZrTPP}$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

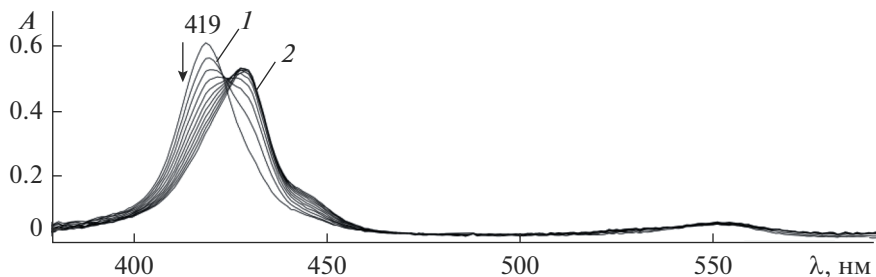


Рис. 9. Электронные спектры поглощения $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP}$ ($C = 2.7 \times 10^{-6}$ моль/л) в смеси толуол– RuF при концентрации последнего 8.75×10^{-5} моль/л сразу после приготовления смеси (1) и через 24 ч (2). Остальные линии соответствуют промежуточным моментам времени.

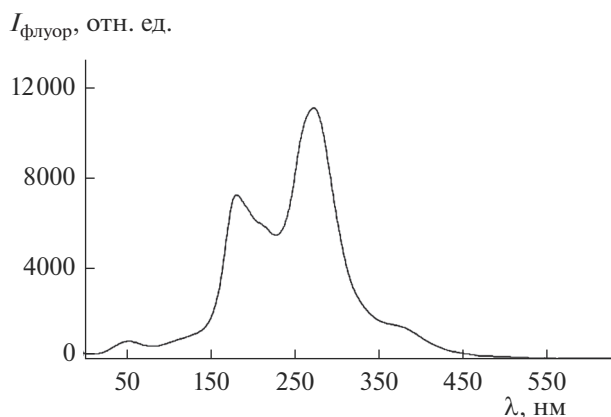


Рис. 10. Спектр флуоресценции в толуоле $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 415$ нм, $C = 2.45 \times 10^{-6}$ моль/л).

$(\text{Cl})_2\text{HfTPP}$ и $(\text{Cl})_2\text{ZrTPP}$. Видно, что повышение формального заряда от M^{4+} к 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 Ru . Минимальный предел определения концентрации Ru (C_{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 1.24×10^{-2} , 5.0×10^{-3} и 4.9×10^{-3} моль/л.

Предварительные исследования, в которых Ru был заменен на замещенный аналог 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидин (RuF) (рис. 9), показали прохождение в смеси комплекс I– 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 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 Ru с $\text{Nb}(\text{Cl})_3\text{T}'\text{BuPP}$ и его 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 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 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

- Ziolek M., Sobczak I. // *Catalysis Today*. 2017. V. 285. P. 211.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.013>
- 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>
- Kilgore U.J., Tomaszewski J., Fan H. et al. // *Organometallics*. 2007. V. 26. № 25. P. 6132.
<https://doi.org/10.1021/om7008233>
- Matsuo T., Kawaguchi H. // *Inorg. Chem.* 2002. V. 41. № 23. P. 6090.
<https://doi.org/10.1021/ic025882c>
- Bayot D., Devillers M. // *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. № 19-20. P. 2610.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.04.011>
- Rolf W. Berg. // *Coord. Chem. Rev.* 1992. V. 113. P. 1.
- Poursaberi T., Ganjali M.R., Hassanisadi M. // *Talanta*. 2012. V. 101. P. 128.
- 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>
- Morello G.R., Cundari T.R. // *Organometallics*. 2016. V. 35. № 20. P. 3624.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00679>
- Anderson J.E., Liu Y.H., Guillard R. et al. // *Inorg. Chem.* 1986. V. 25. № 21. P. 3786.
<https://doi.org/10.1021/ic00241a017>
- Wong E.W.Y., Walsby C.J., Storr T. et al. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 3343.
<https://doi.org/10.1021/ic902409n>
- 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>
- Callan J.F., de Silva A.P., Magri D.C. // *Tetrahedron*. 2005. V. 61. № 38. P. 8551.
- 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>
- 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>
- 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.]
- 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.]
- 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>
- 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>
- 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>
- Matsuda Y., Murakami Y. // *Coord. Chem. Rev.* 1988. V. 92. P. 157.
- Ломова Т.Н. Теоретические и экспериментальные методы химии растворов (Проблемы химии растворов). М.: Проспект, 2011.
- Ломова Т.Н. Аксиально координированные металлопорфирины в науке и практике. М.: Красанд, 2018.
- Большаков Г.Ф., Глебовская Е.А. Таблицы частот инфракрасных спектров гетероорганических соединений. Л.: Химия, 1968.
- Гармаш А.В., Сорокина Н.М. Метрологические основы аналитической химии. М., 2017.
- Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001.
- Электронный ресурс // Предел обнаружения, предел определения и границы определяемых содержаний. https://studref.com/504076/matematika_himiya_fizik/predel_obnaruzheniya_predel_opredeleniya_graniny_opredelyaemyh_soderzhaniy
- 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.]