

**Координация производных биладиена-*a,c* и билатриена-*a,b,c*
ионами *d*-металлов в неводных растворах¹**

Макарова С. П., Румянцев Е. В., Антина Е. В.

аспирант, доцент, ведущий научный сотрудник

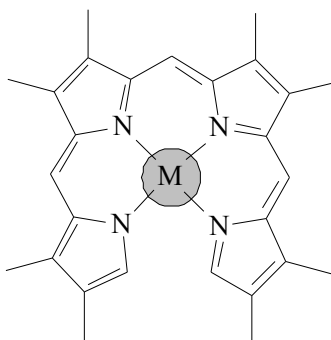
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

E-mail: vhknirs@isuct.ru

Конструирование супрамолекулярных ансамблей в настоящее время является предметом значительного интереса и рассматривается как перспективный подход к созданию материалов с новыми физико-химическими свойствами. Одним из ведущих направлений в этой области является получение координационных соединений на основе линейных олигопирролов, координационные центры которых отличаются высокой конформационной подвижностью, что является важнейшим фактором формирования различных типов металлокомплексов.

В настоящей работе проведено сопоставление хелатирующей способности алкилзамещенных биладиена-*a,c* и билатриена-*a,b,c* по отношению к ионам *d*-металлов (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} и др.) в электронодонорных органических растворителях (ДМФА, ДМСО, Py). Результаты представленной и предыдущих работ [Антина Е.В. и др. // ЖОХ. 2006. Т. 76. Вып. 7. С. 1205–1212; Захарова С.П. // Коорд. химия. 2005. Т. 31. № 5. С. 353–357; Захарова С.П. и др. // Коорд. химия. 2005. Т. 31. № 12. С. 895–901; Антина Е.В. и др. // Коорд. химия. 2006. Т. 32. № 7. С. 547–551] свидетельствуют, что биладиены-*a,c* могут образовывать не только «порфириноподобные» комплексы состава 1:1, но и биядерные гомолигандные комплексы структуры «двойного переплетения» (2:2) или биядерные гетеролигандные комплексы (2:1). Причем способность ионов металлов к образованию «порфириноподобных» комплексов понижается с увеличением ионных радиусов металлов. В отличие от биладиенов, билатриены образуют преимущественно комплексы «порфириноподобного» типа, в которых донорные атомы азота тетрапиррольного лиганда располагаются в вершинах координационного полиэдра иона металла:



Это связано, в первую очередь, с отсутствием возможности вращения дипиррольных фрагментов (хелатирующих единиц молекулы) относительно метинового мостика в билатриенах, по сравнению с биладиенами, содержащими метиленовый спейсер. Отмечается широкая палитра спектральных изменений, обусловленных ауксохромным влиянием иона металла на электронное состояние тетрапиррольной хромофорной системы лиганда. Приводятся количественные характеристики электронных спектров и устойчивости металлокомплексов. Обсуждается влияние природы растворителя на протекание процессов комплексообразования в изученных системах. В частности, понижение диэлектрической проницаемости растворителя приводит к уменьшению численных значений констант комплексообразования, что связано, главным образом, с уменьшением степени диссоциации исходных сольватоккомплексов *d*-металла.

ⁱ Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-03-96341).