

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 547.979.733

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ, СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА  
КОМПЛЕКСОВ ОКСО[5,10,15,20-ТЕТРА(4-  
МЕТИЛФЕНИЛ)ПОРФИНАТО](ЭТОКСИ)МОЛИБДЕНА(V)  
С 4-ПИКОЛИНОМ И N-МЕТИЛ-2-(ПИРИДИН-4-ИЛ)-3,4-  
ФУЛЛЕРО[60]ПИРРОЛИДИНОМ

© 2022 г. Е. В. Моторина<sup>а</sup>, \*, И. А. Климова<sup>б</sup>, Н. Г. Бичан<sup>а</sup>, Т. Н. Ломова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

<sup>б</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр-т Шереметевский, 7, Иваново, 153000 Россия

\*e-mail: evm@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 29.04.2022 г.

После доработки 06.06.2022 г.

Принята к публикации 06.06.2022 г.

Изучение аксиальной химии металлопорфиринов открывает возможности перехода к надмолекулярным структурам, включая наноразмерные, для сенсорики и оптоэлектроники. С целью получения нового вклада в данное направление и с учетом высокой аксиальной реакционной способности и больших значений координационного числа молибдена(V) в его порфириновых комплексах в данной работе изучены реакции оксо[5,10,15,20-тетра(4-метилфенил)порфинато](этоксид)молибдена(V) с 4-пиколином и N-метил-2-(пиридин-4-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидином в толуоле методами химической термодинамики и кинетики, УФ-видимой, ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии поглощения, флуоресценции и масс-спектрометрии. Установлено химическое строение интермедиатов и продуктов сложных реакций (координационных триад состава молибден(V)порфирин : фуллеро[60]пирролидин = 1 : 2) и их ключевые спектральные параметры. Определением электронно-оптических параметров триад и прекурсоров обоснована перспектива использования молибден(V)порфирина в качестве оптического хемосенсора высоколетучих и других азотистых оснований. Обнаруженный эффект гашения флуоресценции молибден(V)порфирина в составе триады может быть полезным при разработке фоточувствительных слоев в фотопреобразующих устройствах.

**Ключевые слова:** молибден(V)порфирин, 4-пиколин, фуллеро[60]пирролидин, аксиальные комплексы, перспективы применения

DOI: 10.31857/S0044457X22600712

ВВЕДЕНИЕ

Химия порфириновых комплексов оксо-молибдена(V) открывает широкие возможности для получения новых практически важных самоорганизующихся систем с азотистыми основаниями разной степени сложности их химической структуры. Ион молибдена высоких степеней окисления проявляет сильное сродство к кислороду; комплексы пятивалентного молибдена, имеющие оксо-лиганд в своем составе, являются наиболее устойчивыми. В литературе еще с конца прошлого века представлены синтез, спектральные и рентгеноструктурные характеристики, а также данные о реакционной способности порфириновых комплексов оксомолибдена(V) [1–6]. Отмечаются широкие возможности модифика-

ции макроцикла путем функционального замещения [7] и лабильность аксиальных групп в *транс*-положении относительно очень устойчивого оксолиганда [8–13]. Высокая реакционная способность комплексов оксо-молибдена(V) в реакциях окисления-восстановления отражена в работах [14–20]. В [19, 20] сообщается об электрохимических реакциях порфириновых комплексов оксо-молибдена(IV, V и VI) в неводных средах. На примере O=Mo(X)(TRP) (X – однозарядный анион, TRP – дианион 5,10,15,20-тетрафенилпорфина) обнаружена зависимость окислительно-восстановительного потенциала реакции Mo(V)/Mo(IV) от природы аксиального лиганда X<sup>-</sup>. Каталитические свойства комплексов молибдена(V) продемонстрированы на примере порфиринового аналога – коррола. В [21] предло-

жен каталитический цикл для реакции эпокси-рования олефинов с использованием оксо(5,10,15-трис(4-цианопенил)корролато)молибдена(V).

Значительное количество работ посвящено исследованиям оксо-молибденовых донорно-акцепторных комплексов непорфириновой природы [22–26]. Синтезирован металлотитиолоновый комплекс состава  $\text{MoO}(\text{SPh})_2(\text{}^i\text{Pr}_2\text{Dt}^0)$  ( $\text{}^i\text{Pr}_2\text{Dt}^0$  – N,N'-изопропил-пиперазин-2,3-дитион), который демонстрирует необычные низкоэнергетические переходы с переносом заряда от лиганда к лиганду (LL'CT), характерные для электронной структуры молекулярных переключающих устройств [27]. Из доступных классов органических соединений порфирины и их аналоги обладают преимуществами, подходящими для разработки ионных хемосенсоров (ХС) [28, 29]. В [30] мониторинг удаления  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  из воды основан на использовании порфиринов в качестве молекулярных ХС. Благодаря химической стабильности, структурным и фотофизическим характеристикам, а также способности генерировать оптический сигнал в присутствии малых органических молекул и летучих органических соединений (VOCs) металлопорфирины (MP) могут проявлять свойства хемосенсорных платформ [31–38]. С помощью этих соединений можно распознавать и аксиально связывать органические основания как за счет супрамолекулярных взаимодействий, так и за счет образования донорно-акцепторных связей на центральном атоме.

С целью получения новых хемосенсорных и фотоактивных систем в настоящей работе по оригинальной методике синтезирован оксо[5,10,15,20-тетра(4-метилфенил)порфинато](этокси)молибден(V) ( $\text{O}=\text{Mo}(\text{OEt})\text{TTP}$ ), обоснован механизм и параметры обнаружения 4-пиколина (Pic) синтезированным комплексом, получена и изучена его донорно-акцепторная триада с N-метил-2-(пиридин-4-ил)-3,4-фуллоро[60]пирролидином (PyF) состава  $[\text{O}=\text{Mo}(\text{PyF})_2\text{TTP}]^+\text{OEt}^-$ , проявляющая эффект гашения флуоресценции молибден(V)порфирина, связанный, возможно, с фотоиндуцированным электронным переносом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Оксо[5,10,15,20-тетра(4-метилфенил)порфинато](этокси)молибден(V) ( $\text{O}=\text{Mo}(\text{OEt})\text{TTP}$ )** синтезировали по реакции 0.01 г ( $1.6 \times 10^{-5}$  моль)  $\text{H}_2\text{TTP}$  с 0.009 г ( $6.0 \times 10^{-5}$  моль)  $\text{MoO}_3$  в 0.4 г фенола при температуре кипения смеси в течение 2 ч. Фенол из реакционной смеси удаляли многократной промывкой горячей дистиллированной водой. Твердую реакционную смесь растворяли в хлороформе ( $\text{CHCl}_3$ ) и проводили двукратную хроматографию на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с использованием  $\text{CHCl}_3$

и смеси  $\text{CHCl}_3$ –этанол в объемном соотношении 4 : 1 в ходе первой и второй хроматографии соответственно. Выход  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OEt})\text{TTP}$  60%. Электронный спектр поглощения (ЭСП) в толуоле ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 340.0 (4.50), 453.0 (5.19), 580.0 (4.16), 620.0 (4.09). ИК-спектр в KBr ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): колебания бензольных колец при 684, 723 ( $\nu(\text{C}-\text{H})$ ); 1069, 1184 ( $\delta(\text{C}-\text{H})$ ); 1516, 1493, 1643 ( $\nu(\text{C}=\text{C})$ ); 2951, 2923 ( $\nu(\text{C}-\text{H})$ ); колебания пиррольных колец при 796 ( $\nu(\text{C}-\text{H})$ ); 1020 ( $\text{C}_3-\text{C}_4$ ),  $\nu(\text{C}-\text{N})$ ,  $\delta(\text{C}-\text{H})$ ); 1340 ( $\nu(\text{C}-\text{N})$ ); 1402 ( $\nu(\text{C}=\text{N})$ ); 1379, 1465 ( $-\text{CH}_3$ ); 431 ( $\text{Mo}-\text{N}$ ); 525 ( $\text{Mo}-\text{O}$ ); 948 ( $\text{Mo}=\text{O}$ ). ИК, CsBr ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 432 ( $\text{Mo}-\text{N}$ ), 521 ( $\text{Mo}-\text{O}$ ).  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц): 8.38 (уш. с, 8 $\text{H}_\beta$ ), 8.04 (с, 8 $\text{H}_\alpha$ ), 7.77 (с, 8 $\text{H}_\text{m}$ ), 3.70 (кв,  $J = 20$ , 2 $\text{H}_{-\text{CH}_2-}$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ), 2.77 (с, 12 $\text{H}_{-\text{CH}_3}$ ), 1.235 (т,  $J = 19$ , 3 $\text{H}_{-\text{CH}_3}$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ). MS (MALDI-TOF, CHCA),  $m/z$ : 783.058 [ $\text{M}-\text{OEt}$ ] $^+$ .

**Оксо[5,10,15,20-тетра(4-метилфенил)порфинато](этокси)(ди-4-пиколин)молибден(V) ( $[\text{O}=\text{Mo}(\text{Pic})_2\text{TTP}]^+\text{OEt}^-$ )** синтезировали по реакции  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OEt})\text{TTP}$  с Pic в толуоле при 298 К в течение 1 ч с выходом, близким к 100%. ЭСП в толуоле ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 453.0, 584.0, 629.0. ИК-спектр в KBr ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2952, 2923, 2853, 1632, 1514, 1462, 1431, 1403, 1384, 1335, 1207, 1183, 1109, 1072, 1018, 948, 878, 798, 723, 695, 646, 536, 522, 476, 466, 433, 421, 414, 407, 389.  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц): 8.86 (уш. с, 1 $\text{H}_\alpha$  (Pic)), 8.68 (с, 1 $\text{H}_\alpha$  (Pic)), 8.45 (д,  $J = 5$ , 2 $\text{H}_\alpha$  (Pic)), 7.83–7.59 (м, 8 $\text{H}_\beta$ , 8 $\text{H}_\alpha$ , 8 $\text{H}_\text{m}$ ), 7.19–7.15 (м, 2 $\text{H}_\text{m}$  (Pic)), 7.102 (д,  $J = 5.5$ , 2 $\text{H}_\text{m}$  (Pic)), 3.71 (кв,  $J = 21$ , 2 $\text{H}_{-\text{CH}_2-}$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ), 2.77 (уш. с, 12 $\text{H}_{-\text{CH}_3}$ ), 2.35 (с, 6 $\text{H}_{-\text{CH}_3}$  (Pic)), 1.24 (кв,  $J = 21$ , 3 $\text{H}_{-\text{CH}_3}$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ). MS (MALDI-TOF, CHCA),  $m/z$ : 1044.207 [ $\text{M}-\text{OEt} + 2\text{K}$ ] $^+$ .

**Оксо(5,10,15,20-тетра(4-метилфенил)порфинато)(этокси)[N-метил-2-(пиридин-4-ил)-3,4-фуллоро[60]пирролидин]молибден(V) ( $[\text{O}=\text{Mo}(\text{PyF})_2\text{TTP}]^+\text{OEt}^-$ )** синтезировали по реакции  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OEt})\text{TTP}$  с PyF в толуоле при 298 К в течение 1 ч с выходом, близким к 100%. ЭСП в толуоле ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 453.0, 580.0, 620.0. ИК-спектр в KBr ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2948, 2921, 2851, 2784, 2329, 1730, 1633, 1597, 1562, 1513, 1463, 1429, 1376, 1333, 1314, 1292, 1267, 1246, 1206, 1163, 1123, 1108, 1069, 1018, 990, 940, 911, 876, 840, 824, 800, 785, 767, 747, 725, 707, 663, 635, 598, 575, 541, 523, 527, 504, 486, 479, 465, 430, 390, 373.  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц;  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц): 8.67 (уш. с, 4 $\text{H}_{\text{Py}}$  (PyF)), 8.01–7.60 (м, 8 $\text{H}_\beta$ , 8 $\text{H}_\alpha$ , 8 $\text{H}_\text{m}$ , 4 $\text{H}_{\text{Py}}$  (PyF)), 4.99 (д,  $J = 9.0$ , 2 $\text{H}_{-\text{CH}_2-}$  (PyF)), 4.92 (с, 2 $\text{H}_{-\text{CH}-}$  (PyF)), 4.28 (д,  $J = 9.5$ , 2 $\text{H}_{-\text{CH}_2-}$  (PyF)), 3.70 (кв,  $J = 20$ , 2 $\text{H}_{-\text{CH}_2-}$ ,  $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ), 2.76 (м, 12 $\text{H}_{-\text{CH}_3}$ , 6 $\text{H}_{-\text{CH}_3}$  (PyF)), 1.245 (кв,  $J = 25$

3H  $_{-CH_3}$ ,  $-OC_2H_5$ ). MS (MALDI-TOF, CHCA),  $m/z$ : 2848.274 [M-OEt + 2CHCA]<sup>+</sup>.

**4-метилпиридин (Pic).** В работе использовали 4-пиколин марки "Acros Organics" ( $t_{кип} = 145^\circ C$ ,  $d = 0.950$ ).

**N-метил-2-(пиридин-4-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидин (PyF)** получали в соответствии с общей процедурой синтеза фуллеропирролидина [39]. ЭСП в толуоле ( $\lambda_{max}$ , нм (lg $\epsilon$ )) 433 (3.56), 328, 312. ИК-спектр в KBr ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 2948, 2920, 2845 ( $\nu(C-H)$ ,  $-CH_3$ -группа); 1430, 1179, 574, 527 (колебания фуллеренового фрагмента), 1463 ( $\delta(C-H)$ ,  $-CH_3$ -группа), 1736, 1595, 1561, 1409, 1334, 1314, 1268, 1246, 1215, 1123, 1109, 1083, 1067, 1034, 989, 940, 910, 840, 824, 785, 767, 737, 707, 664, 635, 598, 553, 504, 479, 448, 431, 404 (колебания пиридинового и пирролидинового колец PyF). <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц;  $\delta$ , м.д.;  $J$ , Гц; CDCl<sub>3</sub>): 8.70 (д,  $J = 4.88$ , 2H<sub>Py</sub>,  $-CH$ ), 7.83 (уш. с, 2H<sub>Py</sub>,  $-CH$ ), 5.01 (д,  $J = 9.77$ , 1H  $_{-CH_2-}$ ), 4.96 (с, 1H  $_{-CH-}$ ), 4.30 (д,  $J = 9.77$ , 1H  $_{-CH_2-}$ ), 2.82 (с, 3H  $_{-CH_3}$ ). MS (MALDI-TOF),  $m/z$ : 854.0 [M]<sup>+</sup>.

В исследовании использовали C<sub>60</sub> (99.9%) фирмы NeoTechProduct, пиридин-4-карбоксихальдегид (97%) и N-метилглицин (98%, Sigma-Aldrich). Толуол осушали гидроксидом калия и перед использованием перегоняли ( $t_{кип} = 110.6^\circ C$ ). Содержание воды определяли титрованием по Фишеру, оно не превышало 0.01%.

Равновесия и скорости реакций O=Mo(OEt)TTP с Pic или PyF исследовали спектрофотометрически, соответственно методами молярных отношений и избыточных концентраций. Спектры флуоресценции (длина волны возбуждения 410 нм) регистрировали на спектрометре Avantes в толуольных растворах при 298 К. Для регистрации масс-спектров O=Mo(OEt)TTP и продуктов его взаимодействия с основаниями использовали метод время-пролетной масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией MALDI-TOF. ЭСП, ИК, <sup>1</sup>H ЯМР и масс-спектры регистрировали соответственно на спектрофотометре UV-vis Agilent 8454, спектрометрах VERTEX 80v, AVANCE-500 и масс-спектрометре Shimadzu AXIMA Confidence.

Для изучения равновесий и скоростей сложных реакций O=Mo(OEt)TTP со взятыми органическими основаниями использовали те же экспериментальные приемы, что и для систем, описанных ранее [40], с той лишь разницей, что в нашем исследовании наряду с односторонними имеют место двухсторонние реакции в ходе сложного процесса. Для процедуры титрования использовали серии растворов с постоянной концентрацией

в толуоле для O=Mo(OEt)TTP ( $C_{MP} = 5.90 \times 10^{-6}$  моль/л для системы O=Mo(OEt)TTP-Pic-толуол;  $C_{MP} = 2.98 \times 10^{-6}$  моль/л для системы O=Mo(OEt)TTP-PyF-толуол) и переменной концентрацией в толуоле для Pic (от  $3.40 \times 10^{-3}$  до 9.35 моль/л) и PyF (от  $5.89 \times 10^{-6}$  до  $1.36 \times 10^{-4}$  моль/л) и длину волны 450 нм в качестве рабочей. Измерения оптической плотности в ходе реакций проводили в начальный момент времени и во времени до окончания реакций (время-зависимое спектрофотометрическое титрование (ВЗСТ) для медленно устанавливающихся равновесий [41]).

Для изучения явления гашения люминесценции O=Mo(OEt)TTP в составе его координационного комплекса с PyF использовали растворы с постоянной концентрацией ( $2.98 \times 10^{-6}$  моль/л) для O=Mo(OEt)TTP и изменяющейся концентрацией (от 0 до  $1.36 \times 10^{-4}$  моль/л) для PyF и длину волны возбуждения 410 нм.

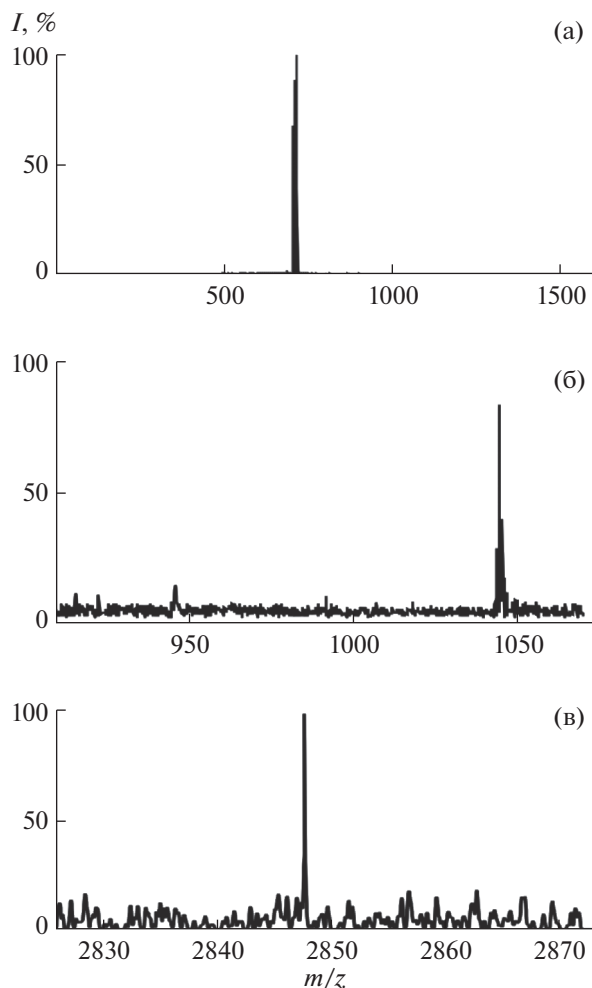
## РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Константы равновесий двухсторонних реакций и константы скорости односторонних реакций определяли по формулам (1), (2) аналогично [42].

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

$$k_{эф} = (1/\tau) \ln((A_0 - A_\infty)/(A_\tau - A_\infty)). \quad (2)$$

В уравнении (1)  $C_{MP}^\circ$  и  $C_L$  – начальные концентрации соответственно O=Mo(OEt)TTP и Pic, PyF в толуоле;  $A_0$ ,  $A_p$ ,  $A_\infty$  – оптические плотности на рабочей длине волны растворов O=Mo(OEt)TTP, равновесных смесей при определенной концентрации Pic или PyF и продукта реакции,  $n$  – число прореагировавших молекул Pic или PyF; в уравнении (2)  $A_0$ ,  $A_\tau$ ,  $A_\infty$  – оптические плотности реакционной смеси на рабочей длине волны в моменты времени 0,  $\tau$  и по окончании реакции,  $\tau$  – время. Относительная ошибка в определении  $K$  и  $k_{эф}$  не превышала 19 и 10% соответственно. Число присоединяемых молекул Pic или PyF ( $n$  в уравнении (1)) определяли по тангенсу угла наклона прямой в координатах  $\lg I - \lg C_L$  [моль/л], где  $I = (A_p - A_0)/(A_\infty - A_p)$ , порядок реакции по Pic или PyF – из зависимости  $\lg k_{эф}[1/c] - \lg C_L$  [моль/л].



**Рис. 1.** Масс-спектры  $O=Mo(OEt)TTP$  (а),  $[O=Mo(Pic)_2TTP]^+OEt^-$  (б) и  $[O=Mo(PyF)_2TTP]^+OEt^-$  (в). Матрица СНСА.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Масс-спектр  $O=Mo(OEt)TTP$ , состоящий из единственного пика молекулярного иона без аксиального  $OEt^-$ , представлен на рис. 1 вместе со спектрами продуктов взаимодействия  $O=Mo(OEt)TTP$  с изученными основаниями. Спектры 1б и 1в харак-

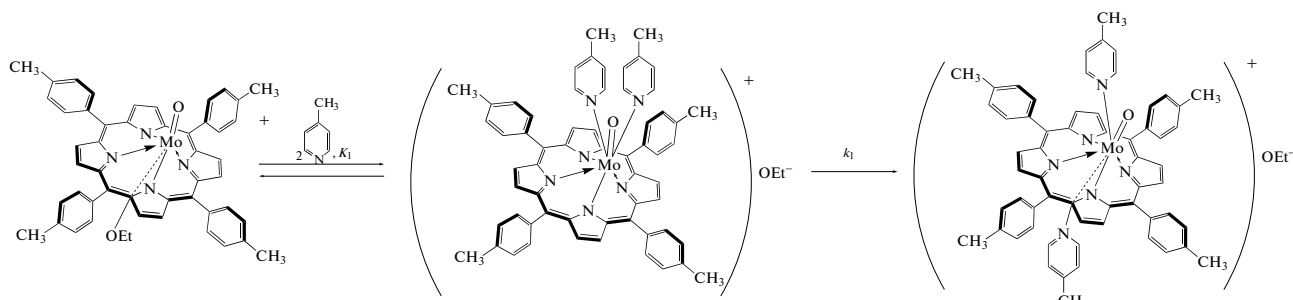
теризуют продукты как комплексы 1 : 2, в которых  $OEt^-$  также ионизирован. Во всех трех случаях молекулярный ион теряет в условиях эксперимента лиганд слабого поля  $OEt^-$ , что типично для аксиально координированных металлопорфиринов [43].

Химическая модификация исходного металлопорфирина  $O=Mo(OEt)TTP$  путем введения в его состав дополнительных молекулярных лигандов сопровождается значительным изменением его электронных свойств, о чем свидетельствуют данные УФ-видимой спектроскопии. ЭСП демонстрируют отчетливый спектральный отклик (рис. 2) на связывание азотистых оснований. Оно сопровождается слабым гипохромным эффектом в области полосы переноса заряда при 453 нм. Q-полосы при 580 и 620 нм смещаются батохромно до 584 и 629 нм соответственно, но только в случае Pic. На рис. 2–5 и в табл. 1 приведены данные ВЗСТ толуольных растворов  $O=Mo(OEt)TTP$  4-пиколином и пиридилзамещенным фуллеро[60]пирролидином. Согласно этим данным, в реагирующих системах  $O=Mo(OEt)TTP$ –основание имеет место быстро устанавливающееся равновесие и медленный односторонний процесс. Для равновесий по данным рис. 4 определена стехиометрия 1 : 2 ( $O=Mo(OEt)TTP$  : основание) и константы комплексообразования (табл. 1). Для медленных реакций по данным рис. 5 определены порядки реакций, кинетические уравнения (3), (4) и константы скорости (табл. 1). Наличие изобестических точек на концентрационной (рис. 2) и временной (рис. 3) картинах трансформации ЭСП  $O=Mo(OEt)TTP$  доказывает участие в каждом из этих превращений двух окрашенных соединений.

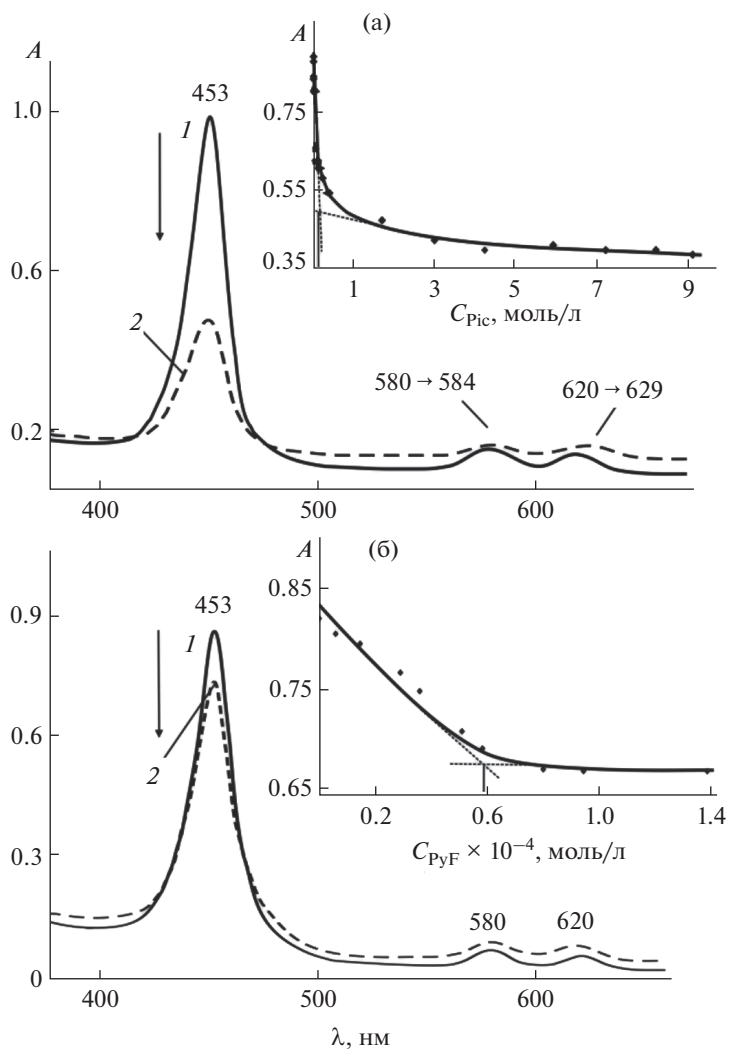
$$-dC/d\tau = C_{[O=Mo(Pic)_2TTP]^+OEt^-} C_{Pic}^0 \quad (3)$$

$$-dC/d\tau = C_{[O=Mo(PyF)_2TTP]^+OEt^-} C_{PyF}^0 \quad (4)$$

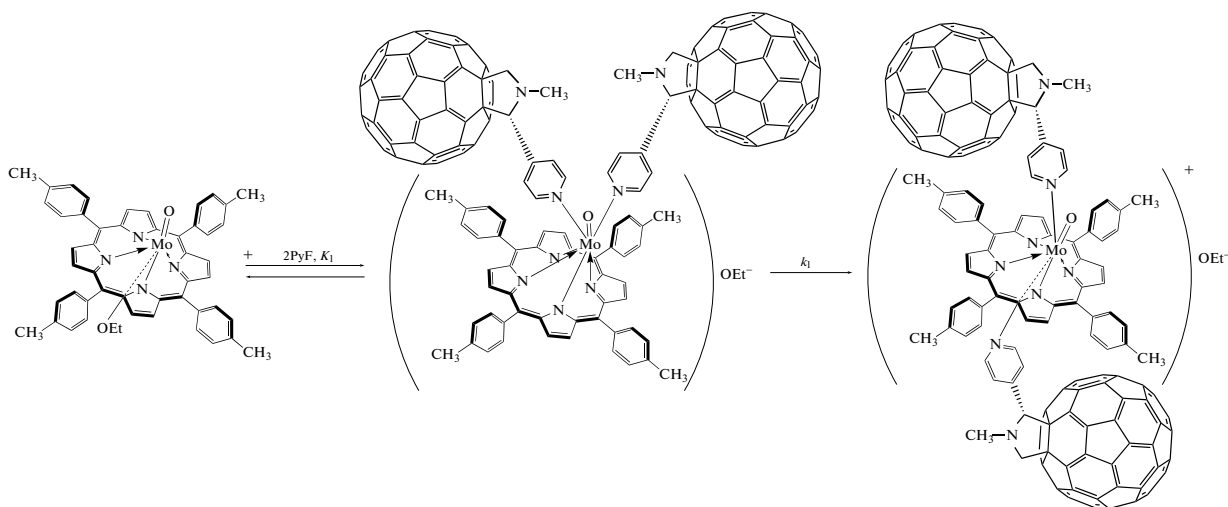
Эти экспериментальные результаты позволяют записать ступенчатые схемы 1 и 2 для реакций, химическое строение продуктов которых (рассмотрено ниже) определено спектральными методами.



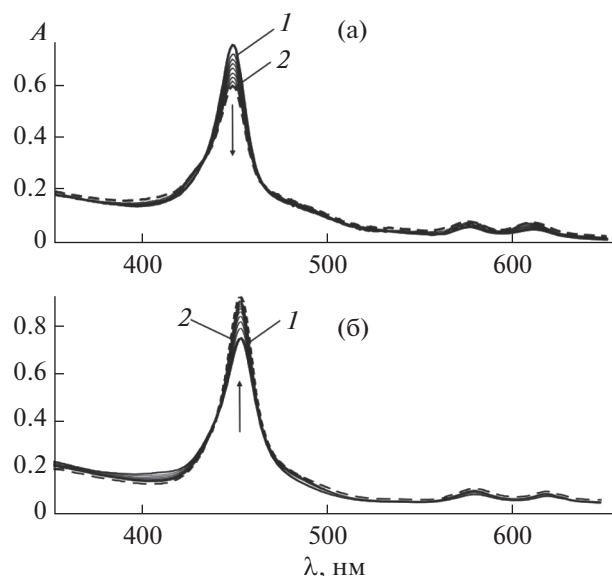
**Схема 1.** Схема простых реакций в ходе взаимодействия  $O=Mo(OEt)TTP$  с Pic.



**Рис. 2.** Электронные спектры поглощения  $O=Mo(OEt)TTP$  ( $C = 5.90 \times 10^{-6}$  моль/л) с добавками  $Pic$   $3.40 \times 10^{-3}$  (1) и  $9.35$  (2) моль/л (а) и  $O=Mo(OEt)TTP$  ( $C = 2.98 \times 10^{-6}$  моль/л) с добавками  $PyF$   $5.89 \times 10^{-6}$  (1) и  $1.36 \times 10^{-4}$  (2) моль/л (б) в толуоле. На вставках представлены соответствующие кривые титрования.



**Схема 2.** Схема простых реакций в ходе взаимодействия  $O=Mo(OEt)TTP$  с  $PyF$ .

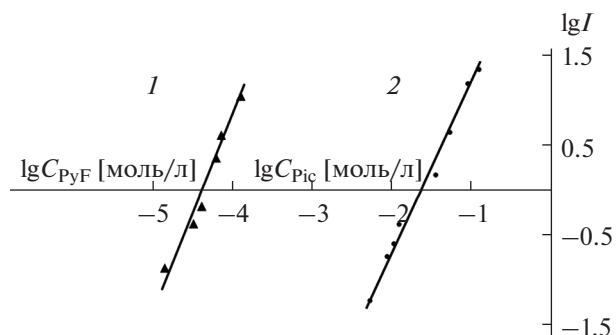


**Рис. 3.** Электронные спектры поглощения  $O=Mo(OEt)TPP$  ( $C = 5.90 \times 10^{-6}$  моль/л) с добавкой  $Pic$   $1.53 \times 10^{-1}$  моль/л при  $\tau = 0$  (1) и через 24 ч (2) (а) и  $O=Mo(OEt)TPP$  ( $C = 2.98 \times 10^{-6}$  моль/л) с добавкой  $PyF$   $4.44 \times 10^{-5}$  моль/л при  $\tau = 0$  (1) и через 24 ч (2) (б) в толуоле. Остальные линии соответствуют промежуточным моментам времени.

На основании данных по титрованию по уравнению (5) определен относительный оптический отклик [44]  $O=Mo(OEt)TPP$  на присутствие  $Pic$  в растворе и нижний предел определения последнего (табл. 1):

$$A_{\text{опт}} = (A_0 - A_{\infty})/A_0. \quad (5)$$

Расшифровка обозначений  $A_0$  и  $A_{\infty}$  дана в Расчетной части.



**Рис. 4.** Зависимость  $\lg((A_p - A_0)/(A_{\infty} - A_p)) - \lg C_L$  [моль/л] для реакций  $O=Mo(OEt)TPP$  с  $PyF$  (1) и  $Pic$  (2) в толуоле при 298 К ( $R^2 = 0.9783$  (1),  $0.9907$  (2)).

Образцы  $[O=Mo(Pic)_2TPP]^+OEt^-$  и  $[O=Mo(PyF)_2TPP]^+OEt^-$  для ИК-измерений получены вакуумной отгонкой толуола из смеси состава, соответствующего точке эквивалентности при титровании (рис. 2), когда весь исходный  $O=Mo(OEt)TPP$  оттитрован. Спектр  $O=Mo(OEt)TPP$  в области “валентных колебаний” подвергается незначительным изменениям лишь в случае связывания  $PyF$  (рис. 6, кривая  $\theta$ ). Заметен низкочастотный сдвиг сигналов  $\nu(C-H)$  колебаний бензольных колец от 2951 и 2923 до 2948 и 2921  $cm^{-1}$ . Более существенно изменяется область “отпечатков пальцев” (рис. 6, кривые  $\delta$  и  $\theta$ ), указывая на изменение геометрической структуры порфиринового макроцикла при координации оснований. В области 1400–650  $cm^{-1}$  наблюдается значительное уменьшение относительной интенсивности пика скелетных колебаний макроцикла в  $[O=Mo(Pic)_2TPP]^+OEt^-$  и

**Таблица 1.** Константы равновесия и скорости ( $K$  и  $k$ ), число реагирующих молекул N-оснований ( $m$ ), порядок по основанию ( $n$ ), относительный оптический отклик  $A_{\text{опт}}$  и минимальный предел обнаружения  $C_{\text{мин}}$  для систем молибден(V)порфиринов–N-основание–толуол

MP–N-основание	$K$ , л/моль	$m$	$k$ , 1/с	$n$	$A_{\text{опт}}$	$C_{\text{мин}}$ , моль/л
$O=Mo(OEt)TPP-Pic$	$K_1 = 9.48 \times 10^2$ <sup>a</sup>	1.92	$3.22 \times 10^{-5}$	0	0.36	0.0085
$O=Mo(OEt)TPP-PyF$	$K_1 = 2.27 \times 10^6$ <sup>a</sup>	2.21	$3.78 \times 10^{-4}$	0	0.28	0.00006
$O=Mo(OEt)TPP-Py$ [36]	$K_1 = 3.78 \times 10^2$ $K_2 = 10$	1.14 0.93			0.20 0.14	0.002 0.165
$O=Mo(OEt)TPP-Py_3F$ [36]	$K_1 = 4.56 \times 10^7$ <sup>a</sup>	1.75	$4.70 \times 10^{-2}$	0	0.24	0.00008
$O=Mo(OH)TPP-Py^{\delta}$ [53]	$K_1 = 9100$ $K_2 = 39.3$ $K_3 = 1.0$	1 1 1	$5.25^e$ $1.83 \times 10^{-2}$ <sup>e</sup> $1.19 \times 10^{-3}$ <sup>e</sup>	0.96 0.83 1.03	0.13 0.10 0.87	0.0000083 0.00083 0.129

<sup>a</sup> л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>. <sup>b</sup>  $A_{\text{опт}}$  и  $C_{\text{мин}}$  для диапазонов концентраций  $Py$   $8.27 \times 10^{-6}$ – $8.27 \times 10^{-4}$ ,  $8.27 \times 10^{-4}$ – $0.129$ ,  $0.129$ – $1.16$  моль/л.  
<sup>e</sup> л/(моль с).

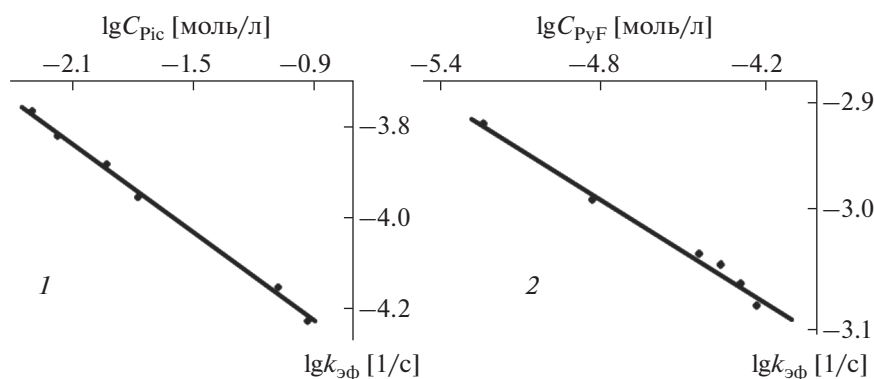


Рис. 5. Зависимость  $\lg k_{эф} [1/c] - \lg C_L [моль/л]$  для реакции  $O=Mo(OEt)TTP$  с Pic (1) и PyF (2) в толуоле при 298 К ( $R^2 = 0.99959$  (1),  $0.9852$  (2)).

$[O=Mo(PyF)_2TTP]^+OEt^-$  при  $1018\text{ см}^{-1}$  и высокочастотный сдвиг  $\nu(C=N)$  и  $\gamma(C-H)$ ,  $\delta(C-H)$  бензольных и пиррольных колец. В спектре  $[O=Mo(PyF)_2TTP]^+OEt^-$  уменьшена относительная интенсивность сигнала  $\nu(Mo=O)$  и его максимум смещен от  $948$  до  $940\text{ см}^{-1}$  в спектре  $O=Mo(OEt)TTP$  (рис. 6а). Новые сигналы, отвечающие колебаниям координированных Pic и PyF, представлены в табл. 2.

На рис. 7 представлены спектры  $^1H$  ЯМР  $O=Mo(OEt)TTP$  и его комплексов с основаниями, полученных добавлением Pic или PyF в концентрации, соответствующей точке эквивалентности при титровании, к растворам исходного  $O=Mo(OEt)TTP$  в  $CDCl_3$ . Образование комплексов с молекулами оснований сопровождается появлением в спектрах новых сигналов, характерных для протонов координированных Pic и PyF (рис. 7б и 7в). В спектре  $O=Mo(OEt)TTP$  в слабых полях регистрируются синглетные уширенные сигналы протонов макроцикла, указывающие на парамагнитную природу  $O=Mo(OEt)TTP$ . В случае комплексов с основаниями регистрируются мультиплетные сигналы протонов мезо-заместителей, сдвинутые относительно спектра  $O=Mo(OEt)TTP$  в сильное поле, что указывает на уменьшение дезэкранирования этих протонов из-за понижения кольцевого тока в макроцикле. Сигнал протонов  $-CH_3$ -группы мезо-заместителей проявляется при  $2.77$  ( $2.76$ ) м.д. в виде синглета, уширенного синглета и мультиплета для  $O=Mo(OEt)TTP$ , его комплекса с Pic и PyF соответственно. Сигналы, характерные для группы  $OEt^-$ , сдвинуты в слабое поле относительно аналогичных сигналов  $O=Mo(OEt)TTP$ , особенно в случае комплекса с Pic. Уменьшение экранирования кольцевым током макроцикла согласуется с внешнециклическим расположением  $OEt^-$  в комплексах  $O=Mo(OEt)TTP$  с основаниями.

Известно, что порфириновые комплексы оксо-молибдена(V) проявляют высокую сенсорную активность относительно VOCs, к которым относятся пиридин, пиперидин и пиколин [42, 45]. Отчетливый спектральный (в нашем случае ЭСП)

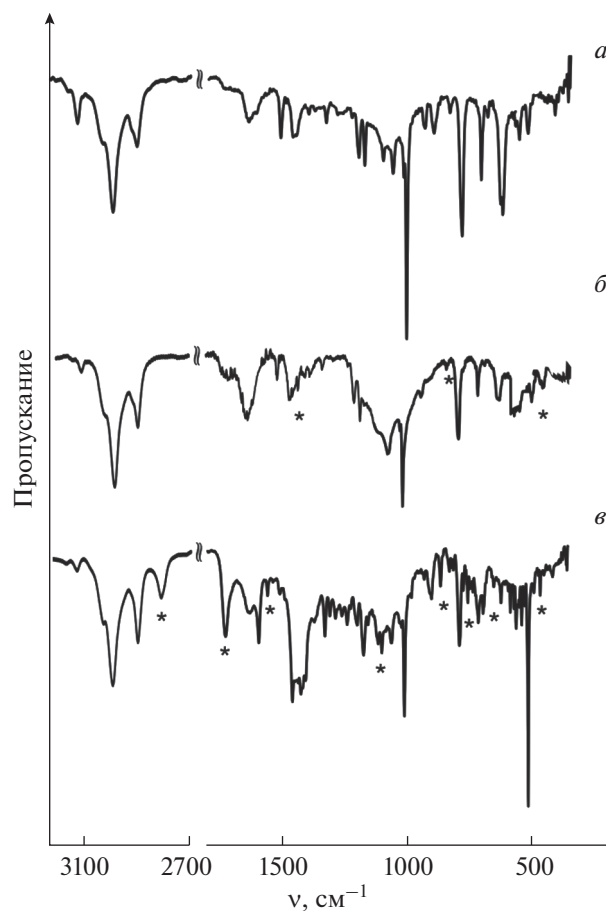
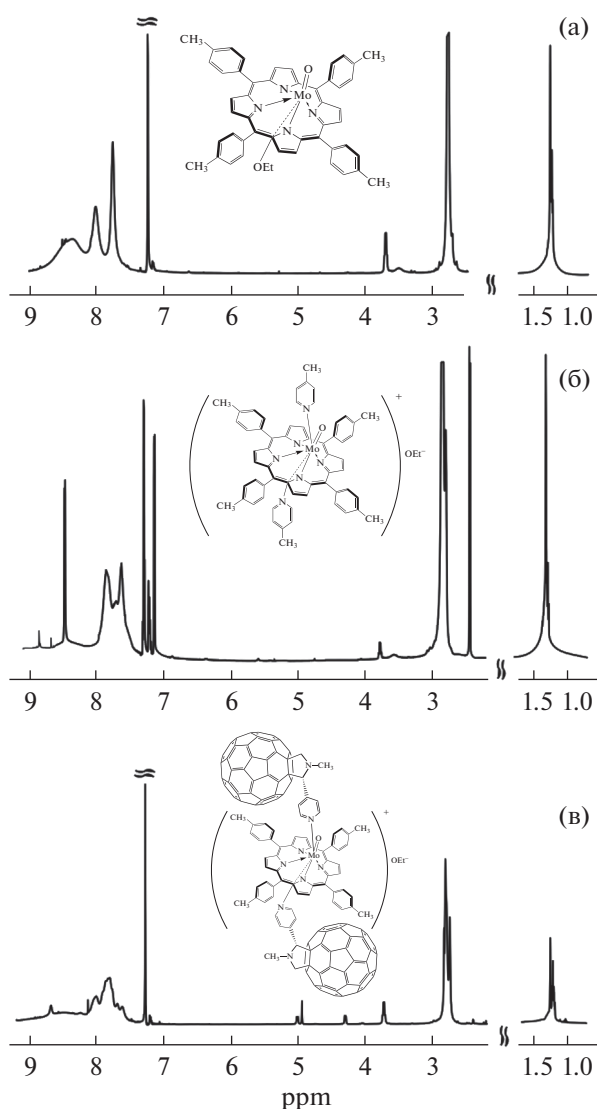


Рис. 6. ИК-спектры  $O=Mo(OEt)TTP$  (а),  $[O=Mo(Pic)_2TTP]^+OEt^-$  (б) и  $[O=Mo(PyF)_2TTP]^+OEt^-$  (в) в таблетках KBr.

**Таблица 2.** Частоты сигналов координированных Pic и PyF в ИК-спектрах комплексов O=Mo(OEt)TTP с основаниями

Аксиальный комплекс	$\nu$ , см <sup>-1</sup>
[O=Mo(Pic) <sub>2</sub> TTP] <sup>+</sup> OEt <sup>-</sup>	1431, 848, 476
[O=Mo(PyF) <sub>2</sub> TTP] <sup>+</sup> OEt <sup>-</sup>	2784, 1728, 876

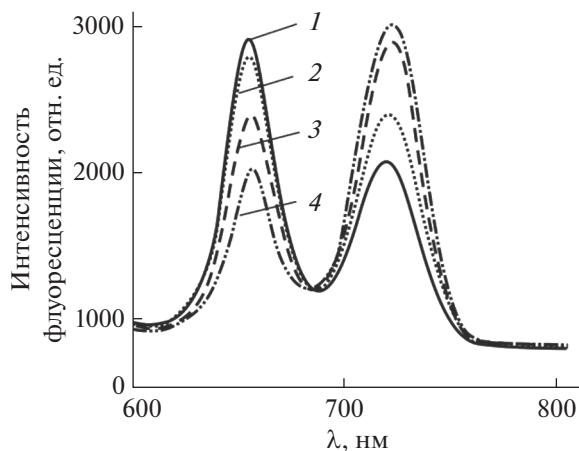
отклик на связывание определяемого основания комплексом O=Mo(OEt)TTP (рис. 2а), наличие свободных координационных мест на металлическом центре, а также природа первой стадии реакции с основанием (уравнение (3)) в виде быст-



**Рис. 7.** Спектры <sup>1</sup>H ЯМР в CDCl<sub>3</sub> O=Mo(OEt)TTP (а), продукта его реакции с Pic, [O=Mo(Pic)<sub>2</sub>TTP]<sup>+</sup>OEt<sup>-</sup> (б), продукта его реакции с PyF, [O=Mo(PyF)<sub>2</sub>TTP]<sup>+</sup>OEt<sup>-</sup> (в).

ро устанавливающегося равновесия подтверждают хемосенсорную активность O=Mo(OEt)TTP в отношении Pic. Минимальный предел определения концентрации Pic ( $C_{\text{мин}}$ ), найденный в соответствии с рекомендациями ИЮПАК [46, 47] как абсцисса в точке пересечения линейных участков калибровочной кривой  $A-f(C_{\text{Pic}})$ , составляет  $8.5 \times 10^{-3}$  моль/л. В случае Py  $C_{\text{им}} = 2.0 \times 10^{-3}$  моль/л [36]. Исходя из значений  $A_{\text{опт}}$  (табл. 2) следует, что O=Mo(OEt)TTP более чувствителен к присутствию в растворе Pic ( $A_{\text{опт}} = 0.36$ ), чем Py ( $A_{\text{опт}} = 0.20$ ).

Анализ литературных данных по порфирин-фуллереновым координационным системам [48–52] показывает, что [O=Mo(PyF)<sub>2</sub>TTP]<sup>+</sup>OEt<sup>-</sup> представляет собой донорно-акцепторную пару, в которой макроцикл функционирует как донор электронной плотности (электрона), а фуллереновый фрагмент – как акцептор. Спектр флуоресценции O=Mo(OEt)TTP оказался чувствительным к образованию такой донорно-акцепторной пары. Комплекс реагирует на присутствие PyF уменьшением интенсивности флуоресценции более чем на 35% в диапазоне концентраций основания от 0 до  $1.36 \times 10^{-4}$  моль/л. Возможно, тушение флуоресценции O=Mo(OEt)TTP в составе донорно-акцепторной пары [O=Mo(PyF)<sub>2</sub>TTP]<sup>+</sup>OEt<sup>-</sup> является следствием внутримолекулярного переноса возбужденного электрона с молекулярной орбитали макроцикла.



**Рис. 8.** Спектры флуоресценции в толуоле O=Mo(OEt)TTP ( $\lambda_{\text{exc}} = 410$  нм,  $C = 2.98 \times 10^{-6}$  моль/л) и равновесных порфирин-фуллереновых смесей с концентрацией PyF 0 (1),  $3.68 \times 10^{-6}$  (2),  $1.48 \times 10^{-5}$  (3) и  $1.36 \times 10^{-4}$  моль/л (4).



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Продуктом реакции  $\text{H}_2\text{TTP}$  с  $\text{MoO}_3$  в кипящем феноле является оксо[5,10,15,20-тетра(4-метилфенил)порфинато](этоксид)молибден(V), химическое строение которого подтверждается данными представленных спектральных методов. Согласно данным ВЗСТ в толуоле, в контролируемых условиях ( $C_{\text{O}=\text{Mo}(\text{OEt})\text{TTP}}$ ,  $C_{\text{основание}}$ ,  $\lambda_{\text{раб}}$ , температура, время)  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OEt})\text{TTP}$  образует устойчивые аксиальные комплексы с 4-пиколином ( $K = 9.48 \times 10^2 \text{ л}^2/\text{моль}^2$ ) и N-метил-2-(пиридин-4-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидином ( $K = 2.27 \times 10^6 \text{ л}^2/\text{моль}^2$ ) состава  $[\text{O}=\text{Mo}(\text{Pic})_2\text{TTP}]^+\text{OEt}^-$  и  $[\text{O}=\text{Mo}(\text{PyF})_2\text{TTP}]^+\text{OEt}^-$ . Реакция протекает ступенчато, как быстро устанавливающееся равновесие координации молекул оснований и медленная внутримолекулярная перегруппировка аксиальных лигандов. Химическое строение продуктов реакций согласуется с данными, полученными методами УФ-, видимой и ИК-спектроскопии,  $^1\text{H}$  ЯМР, масс-спектрометрии и флуоресценции. Хемосенсорные характеристики  $\text{O}=\text{Mo}(\text{OEt})\text{TTP}$ ,  $A_{\text{опт}}$ ,  $C_{\text{мин}}$  и свойство гашения его флуоресценции в составе комплекса с  $\text{PyF}$  позволяют рекомендовать его для использования при создании эффективных хемосенсоров VOCs.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено в рамках Программы государственных академий наук (№ 122040500043-7) и при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Ивановской области (синтез фуллеро[60]пирролидина) в рамках научного проекта № 20-43-370002 на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Srivastava T.S., Fleischer E.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 18. P. 5518. <https://doi.org/10.1021/ja00721a039>
2. *Ledon H.J., Bonnet M.C., Brigandat Y., Varescon F.* // Inorg. Chem. 1980. V. 19. № 11. P. 3488. <https://doi.org/10.1021/ic50213a05>
3. *Ledon H.J.* // Inorg. Chim. Acta. 1978. V. 31. P. L393.
4. *Taira Imamura, Tetsuya Tanaka, Masatoshi Fujimoto* // Inorg. Chem. 1985. V. 24. № 7. P. 1038. <https://doi.org/10.1021/ic00201a016>
5. *Tharcis Diebold, Bernard Chevrier, Raymond Weiss* // Inorg. Chem. 1979. V. 18. № 5. P. 1193. <https://doi.org/10.1021/ic50195a004>
6. *Ju Chang Kim, William S. Rees, Jr., Virgil L. Goedken* // Inorg. Chem. 1995. V. 34. № 9. P. 2483. <https://doi.org/10.1021/ic00113a037>
7. *Matsuda Y., Murakami Y.* // Coord. Chem. Rev. 1988. V. 92. P. 157.
8. *Douvas A.M., Argitis P., Maldotti A., Coutsolelos A.G.* // Polyhedron. 2006. V. 25. P. 3427. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2006.06.027>
9. *Atsutoshi Yokoyama, Takahiko Kojima, Kei Ohkubo, Shunichi Fukuzumi* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 23. P. 11190. <https://doi.org/10.1021/ic1019586>
10. *Ломова Т.Н., Волкова Н.И., Березин Б.Д.* // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32. № 4. С. 969.
11. *Goutam Nandi, Sabyasachi Sarkar* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 11. P. 6412. <https://doi.org/10.1021/ic3008377>
12. *Ломова Т.Н., Волкова Н.И., Березин Б.Д.* // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30. № 3. С. 626.
13. *Junichi Tachibana, Taira Imamura, Yoichi Sasaki* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993. P. 1436. <https://doi.org/10.1039/C39930001436>
14. *Kadish K.M., Chang D., Malinski T., Ledon H.* // Inorg. Chem. 1983. V. 22. № 24. P. 3490. <https://doi.org/10.1021/ic00166a002>
15. *Ledon H., Varescon F., Malinski T., Kadish K.M.* // Inorg. Chem. 1984. V. 23. № 3. P. 261. <https://doi.org/10.1021/ic00171a001>
16. *Mikio Hoshino, Yasuhiro Iimura, Shiro Konishi* // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 1. P. 179. <https://doi.org/10.1021/j100180a035>
17. *Basu P., Raitsimring A.M., Enemark J.H., Walker F.A.* // Inorg. Chem. 1997. V. 36. № 6. P. 1088. <https://doi.org/10.1021/ic960945a>
18. *Weber L., Haufe G., Rehobek D., Hennig H.* // J. Mol. Catal. 1990. V. 60. P. 267.
19. *Malinski T., Hanley P.M., Kadish M.* // Inorg. Chem. 1986. V. 25. № 18. P. 3229. <https://doi.org/10.1021/ic00238a028>
20. *Matsuda Y., Yamada S., Murakami Y.* // Inorg. Chem. 1981. V. 20. № 7. P. 2239. <https://doi.org/10.1021/ic50221a060>
21. *Manisha Nayak, Panisha Nayak, Kasturi Sahu, Sanjib Kar.* // J. Org. Chem. 2020. V. 85. P. 11654. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c01146>
22. *Сергиенко В.С., Абраменко В.Л., Чураков А.В. и др.* // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 12. С. 1732. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21120151>
23. *Mikhaylov M.A., Sukhikh T.S., Sheven D.G. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 8. P. 560. [*Мухайлов М.А., Сухих Т.С., Шевель Д.Г. и др.*] // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 8. С. 499. <https://doi.org/10.31857/S0132344X2108003X>
24. *Dashti Rahmatabadia F., Ranjineh Khojasteha R., Kabiri Farda H., Tadayon F.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. P. 1317. <https://doi.org/10.1134/S1070363220070191>

25. Michael J. van Stipdonk, Partha Basu, Sara A. Dille, John K. Gibson. // *J. Phys. Chem. A*. 2014. V. 118. № 29. P. 5407.  
<https://doi.org/10.1021/jp503222v>
26. Mahuya Banerjee, Sabyasachi Ta, Milan Ghosh et al. // *ACS Omega*. 2019. V. 4. P. 10877.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00377>
27. Jing Yang, Benjamin Mogesa, Partha Basu, Martin L. Kirk // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. № 2. P. 785.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02252>
28. Yubin Ding, Wei-Hong Zhu, Yongshu Xie // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 2203.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00021>
29. Joana Krämer, Rui Kang, Laura M. Grimm et al. // *Chem. Rev.* 2022. V. 122. P. 3459.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00746>
30. Giulia Ognibene, Chiara M.A. Gangemi, Alessandro D'Urso et al. // *ACS Omega*. 2018. V. 3. P. 7182.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00284>
31. Motorina E.V., Lomova T.N. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. № 5. P. 727. [Моторина Е.В., Ломова Т.Н. // *Журн. неорганической химии*. 2010. Т. 55. № 5. С. 781.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023610050116>
32. Motorina E.V., Lomova T.N. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. V. 80. № 4. P. 842. [Моторина Е.В., Ломова Т.Н. // *Журн. общ. химии*. 2010. Т. 80. № 4. С. 681.]  
<https://doi.org/10.1134/S1070363210040274>
33. Motorina E.V., Lomova T.N. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. V. 83. № 7. P. 1435. [Моторина Е.В., Ломова Т.Н. // *Журн. общ. химии*. 2013. Т. 83. № 7. С. 1187.]  
<https://doi.org/10.1134/S1070363213070220>
34. 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. № 8. С. 1942.]  
<https://doi.org/10.26902/JSC20180816>  
<https://doi.org/10.1134/S0022476618080164>
35. Моторина Е.В., Ломова Т.Н., Можжухина Е.Г., Груздев М.С. // *Журн. неорганической химии*. 2019. Т. 64. № 12. С. 1294.
36. Lomova T.N., Motorina E.V., Mozhzhukhina E.G., Gruzdev M.S. // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2020. A–I.  
<https://doi.org/10.1142/S1088424620500406>
37. Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Ломова Т.Н. // *Журн. неорганической химии*. 2018. Т. 63. № 11. С. 1432.
38. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Kudryakova N.O. et al. // *J. Phys. Chem. C*. 2020. V. 124. № 7. P. 4010.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11661>
39. Prato M., Maggini M., Giacometti C. et al. // *Tetrahedron*. 1996. V. 52. P. 5221.  
[https://doi.org/10.1016/0040-4020\(96\)00126-3](https://doi.org/10.1016/0040-4020(96)00126-3)
40. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Lomova T.N. // *Tetrahedron*. 2015. V. 71. № 38. P. 6659.
41. Ломова Т.Н. Теоретические и экспериментальные методы химии растворов (Проблемы химии растворов) / Под ред. Цивадзе А.Ю. М.: Проспект, 2011.
42. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Kudryakova N.O. et al. // *Dyes and Pigments*. 2018. V. 153. P. 225.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.02.023>
43. Ломова Т.Н. Аксиально координированные металлопорфирины в науке и практике. М.: Красанд, 2018.
44. Spadavecchia J., Ciccerella G., Rella R. // *Sens. Actuators, B*. 2005. V. 106. P. 212.
45. Моторина Е.В., Ломова Т.Н. // *Журн. общ. химии*. 2013. Т. 83. № 7. С. 1187. Motorina E.V., Lomova T.N. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2013. V. 83. № 7. P. 1435.
46. Гармаш А.В., Сорокина Н.М. Метрологические основы аналитической химии / Под ред. Шеховцовой Т.Н. М., 2017.
47. 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) (дата обращения 04.04.2022).
48. Lomova T.N. // *Appl. Organomet. Chem.* 2021. P. e6254.  
<https://doi.org/10.1002/aoc.6254>
49. Bucher L., Desbois N., Harvey P. et al. // *Solar RRL*. 2017. V. 1. P. 1700127.2.
50. Huang Y., Li L., Peng X. et al. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 21841.
51. Higashino T., Yamada T., Yamamoto M. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 629.
52. Poddutoori P.K., Kandrashkin Yu.E., Obondi C.O. et al. // *Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. P. 28223.
53. Типугина М.Ю., Ломова Т.Н., Моторина Е.В. // *Кoord. химия*. 2005. Т. 31. № 5. С. 380.