

Оглавление

Предисловие	9
Введение	14
Часть первая	
Синтез, химическое строение и спектральные свойства аксиально координированных металлопорфиринов	18
Глава I	
Стратегия синтеза и доступность порфириновых комплексов металлов переменной валентности	18
I.1. Сочетание координационных чисел и степеней окисления металлов в комплексных соединениях. Устойчивые формы металлопорфиринов	18
I.2. Реакции образования металлопорфиринов в растворах и расплавах	25
Закономерности реакций комплексообразования	26
Комплексы двухзарядных катионов металлов	27
Уравнение скорости реакции координации порфиринов	30
Комплексы высокозарядных катионов	32
I.3. Подходы и методики синтеза смешанных комплексов порфиринов	36
I.4. Идентификация химического строения смешанных комплексов	57

I.5. Синтез комплексов <i>мезо</i> -тетрафенилпорфина с необычным химическим строением	72
Комплексы свинца(II) и свинца(IV)	74
Комплексы металлов подгрупп алюминия и кремния	79
Комплексы рутения и осмия	82
Комплексы рения и иридия	87
Комплексы благородных металлов	104
I.6. Синтез комплексов высокозамещенных порфиринов	109
Комплексы меди и палладия с β -октаалкилпорфинами и их <i>мезо</i> -фенил-производными	109
SAT комплекс марганца(III)	116
Комплексы марганца и рения	120

Глава II

Строение и спектры комплексов порфиринов с высокозарядными катионами *p*-, *d*- и *f*-металлов

II.1. Молекулярная структура металлопорфиринов	135
II.2. Проявление комплексообразования в спектрах поглощения	152
II.2.1. Электронные спектры поглощения	153
II.2.2. Инфракрасные спектры	171
II.2.3. Спектры ^1H ЯМР, двумерные гомоядерные спектры: ^1H - ^1H корреляция	189

Часть вторая

Химические реакции аксиально координированных металлопорфиринов: теория и применение

Глава III

Реакции с кислотами

III.1. Ион-молекулярные взаимодействия металлопорфирин – кислота в растворах	200
--	-----

III.2. Реакции диссоциации координационных центров в аксиально координированных порфириновых комплексах металлов.....	210
Элементы подгруппы алюминия	212
Элементы подгруппы кремния.....	231
3 <i>d</i> -металлы: титан, ванадий	241
Хром, марганец, железо	248
Никель, медь, цинк	266
Скандий, иттрий	283
Цирконий, ниобий	290
Гафний, тантал.....	296
Молибден, вольфрам	302
Рений.....	306
Рутений, осмий	316
Родий, палладий, иридий.....	317
Платина.....	330
Серебро, золото	338
4 <i>f</i> -металлы	347
Торий, уран.....	371
III.3. Периодичность в изменении кинетических параметров диссоциации металлопорфиринов <i>p</i> -, <i>d</i> - и <i>f</i> -ряда	375
III.4. Применение кинетических уравнений диссоциации и данных по устойчивости комплексов.....	385
III.5. Эффект модификации химического строения металлопорфиринов в закономерностях реакции их диссоциации.....	399
III.5.1. Влияние аксиального лиганда.....	399
III.5.2. Влияние дополнительной аксиальной координации	403
III.5.3. Функциональное замещение в мезо-фенильных группах.....	407
Комплексы индия(III) и оксотитана(II)	407
Комплексы меди(II)	411
Комплексы никеля(II) и палладия(II)	413
Комплексы железа(III)	416

III.5.4. Функциональное замещение в пиррольных кольцах.....	419
Комплексы марганца(III) с лигандами группы протопорфирина	420
Бром-производные марганец(III)порфиринов	426
III.6. Анализ вкладов в кинетическую устойчивость аксиально координированных металлопорфиринов	428
III.6.1. Количественная оценка эффекта макроциклического лиганда.....	431
III.6.2. Эффект аксиального экранирования координационного центра	439
III.7. Равновесия реакций некоторых металлопорфиринов с протонами.....	445
Глава IV	
Реакции с окислителями	459
IV.1. Одноэлектронное окисление металлопорфиринов в среде азириванных кислот	459
Комплексы алюминия(III).....	460
Комплексы марганца(III)	462
Комплексы рутения(IV) и осмия(II)	464
Комплексы родия(III) и иридия(III)	469
Комплексы рения(III) и рения(V).....	479
Комплексы палладия(II).....	494
IV.2. Окисление металлопорфиринов пероксидом водорода	505
Комплексы меди(II)	507
Комплексы марганца(III)	508
Комплексы палладия(II).....	523
IV.3. Катион-радикалы металлопорфиринов как интермедиаты каталитических реакций.....	524
Металлопорфириновые модели природных оксидоредуктаз	525
Комплексы меди(II) с мезо-тетрафенил-, β -октаэтилпорфином и аналогами с промежуточным типом замещения.....	525

Комплексы марганца(III) с порфиринами и аксиальными анионами различной природы.....	532
Комплексы палладия(II) с октаэтил-мезо- фенил-замещенными порфинами	548

Глава V

Реакции аксиальной координации молекул органических оснований558

V.1. Количественные параметры и закономерности реакций аксиальной координации559

Металлопорфириновые рецепторы гетероциклических компонентов пищевых продуктов, лекарств, VOCs.....	561
--	-----

V.2. Металлопорфириновые имитаторы природной фотосинтетической антенны604

V.3. Актуальность смешанных комплексов порфиринов для оптоэлектроники и аналитической химии.....610

Часть третья

Взаимодействие аксиально координированных металлопорфиринов с магнитным полем..... 624

Введение624

Глава VI

Магнитокалорические свойства высокоспиновых марганец(III)порфиринов629

Комплексы мезо-тетрафенил- и β -октаэтилпорфиринов.....	631
Марганец(III)порфирины, содержащие 2,6-ди-трет-бутилфенольные группы	636
Замещенные марганец(III)порфиразины.....	638

Глава VII

Парамагнитные комплексы РЗЭ

различающихся структур. Магнитокалорический

эффект и теплоемкость646

Аксиально координированные

лантанид(III)тетрафенилпорфины647

(Ацетато)(фталоцианинато)лантаниды(III)654

Двухпалубный комплекс гадолиния(III)658

Заключение664

Благодарности667

Список использованной литературы670