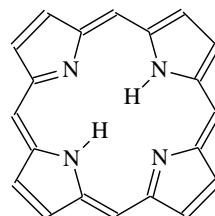


Самосборка полиядерных комплексов

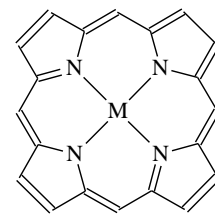
Автор – А.С.Белов

Вопрос	1	2	3	4	Сумма
Макс. тех. балл	3	4	5	8	20

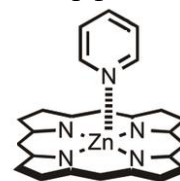
Металлопорфирины можно рассматривать как комплексы, образованные катионом металла и порфином – ароматическим лигандом с четырьмя атомами азота. Благодаря ароматичности молекулы металлопорфиринов плоские и весьма жесткие. Так как атомы азота порфина занимают всего четыре места в координационной сфере металла, металлопорфирины способны к дополнительной координации одного или двух лигандов. Например, цинк-порфирин может связываться с одной или двумя молекулами пиридина (см. рис. справа; пиридин обозначен как Py). Заметьте, что две дополнительные координационные связи перпендикулярны плоскости порфиринового кольца. Похожим образом разнообразные производные порфина связаны в веществах природного происхождения – гемоглобине, витамине В12 и хлорофилле.



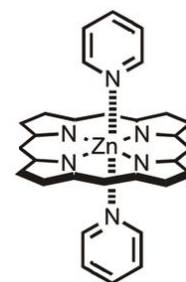
Порфин



Металлопорфирин



Zn-порфирин·Py



Zn-порфирин·Py₂

1. В ячейках укажите, атомы какого металла присутствуют в данных молекулах.

(по 1 баллу за элемент)

Гемоглобин

Fe

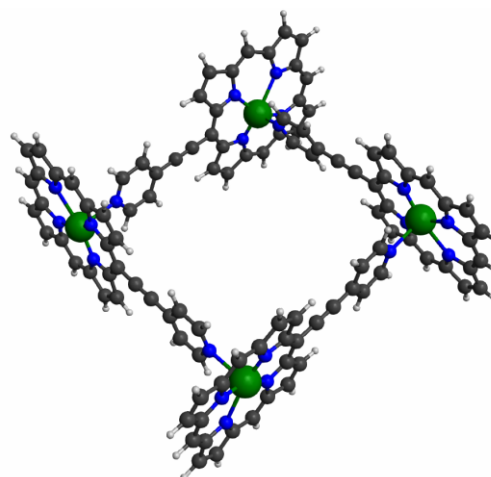
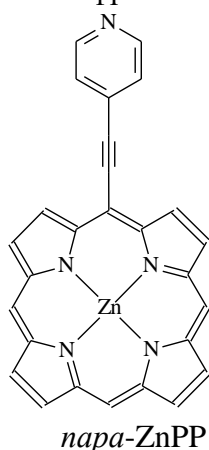
Витамин В12

Co

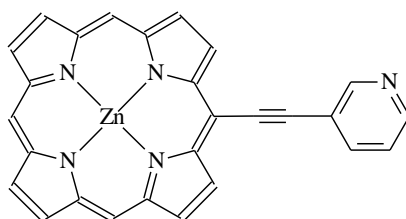
Хлорофилл

Mg

Что если молекула вещества содержит и порфириновый фрагмент, и лиганд? Такое вещество способно к самокоординации с образованием полиядерных комплексов. Например, изображенное ниже производное Zn-порфина и пиридина (*para*-ZnPP) может образовывать четырехъядерный квадратный комплекс. Заметьте, что в нем нет углового напряжения (вызванного изменением валентных углов): координационные связи перпендикулярны плоскости порфина, а углы между порфириновым, ацетиленовым и пиридиновым фрагментами при координации не меняются.



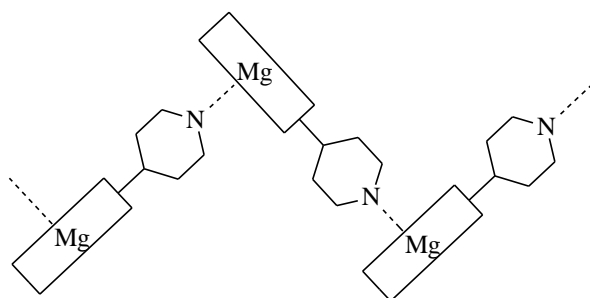
2. Вещество, изображенное ниже (*meta*-ZnPP), также способно образовывать при самокоординации цикл без углового напряжения. Определите минимальный размер (т.е. число молекул) в таком цикле приняв, что а) все атомы цинка и все атомы азота пиридиновых колец находятся в одной плоскости и б) пиридиновые кольца – правильные шестиугольники.



Количество молекул в цикле =

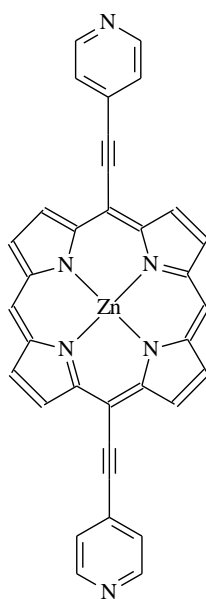
4 (ответ 12 также принимается)

Такие молекулы могут образовывать не только циклы, но и координационные полимеры. Например, *para*-ZnPP помимо тетрамера, может образовать и бесконечную цепь, в которой сетка координационных связей простирается в одном направлении (см. схему). Таким образом, образуется одномерный полимер.



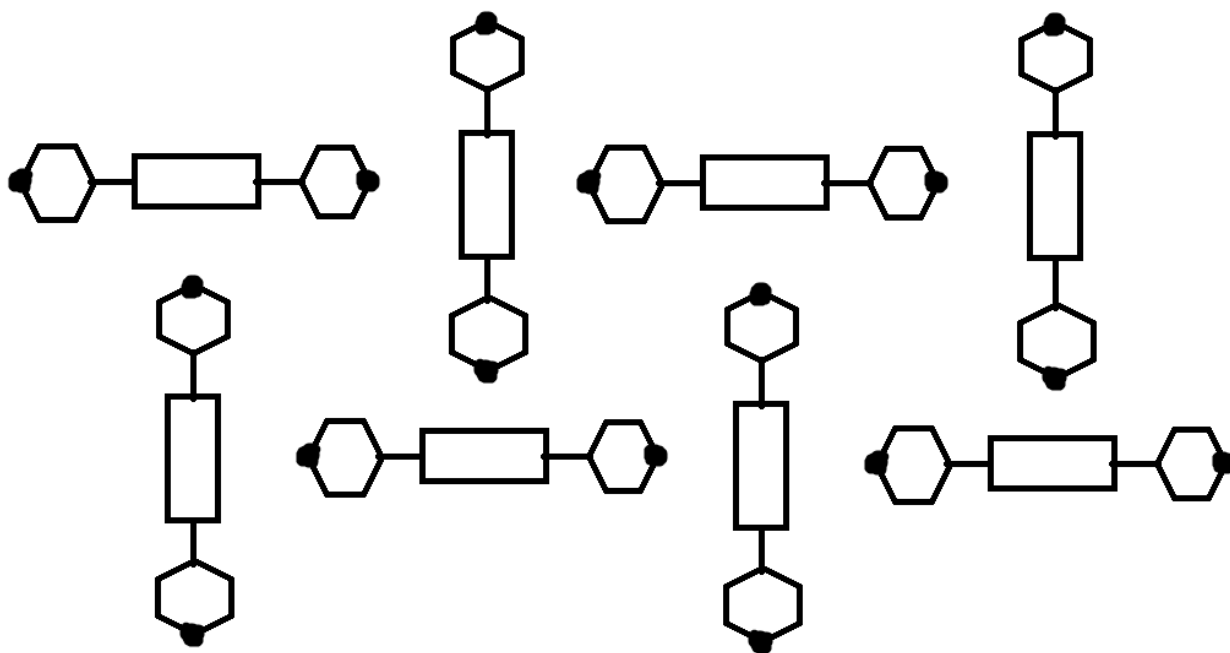
3. Нарисуйте структуру Zn-порфирина-пиридинового производного, которое само по себе полимерным не является, но может образовать полимер с двумерной сеткой координационных связей без угловых напряжений. Помимо структурной формулы, нарисуйте также схему образуемого этим веществом полимера (для схемы используйте обозначения как показано выше).

Структурная формула:



(3 балла за формулу)

Полимер:



(2 балла за схему)

Из-за тепловых колебаний некоторые связи в полиядерных комплексах разрываются и в равновесии с ними присутствуют разнообразные олигомеры. В следующем вопросе вам предстоит проанализировать равновесие между олигомерами, образованными *para*-ZPP. Если принять, что атом цинка в *para*-ZPP (далее обозначен как M) координируется только один раз, то это вещество может образовать два типа олигомеров:

а) цепи с числом молекул $N \geq 1$ (обозначайте цепи длины N как M_N^C)

б) кольца, содержащие $N = 4$ или $N \geq 6$ молекул (обозначайте кольца из N молекул как M_N^R)

Различие между кольцами и цепями существенно, т.к. M_N^R содержит N координационных связей, а M_N^C – $(N - 1)$ координационных связей. В хлороформе при 25°C равновесия между различными формами характеризуются константами, равными

$$M_N^C + M = M_{N+1}^C \quad K_1 = 3400$$

$$M_N^C = M_N^R \quad K_2 = 4600$$

и не зависящими от N .

4. Имеется раствор 0.01 моль *para*-ZPP в 1 л хлороформа при 25°C . Рассчитайте равновесную концентрацию некоординированных молекул *para*-ZPP. Определите, какой из олигомеров преобладает (т.е. имеет наибольшую концентрацию) из всех, и оцените, какая доля от всего количества *para*-ZPP в растворе связана в этот преобладающий олигомер.

Указание: Вам придется сделать разумные допущения для ответа на этот вопрос, т.к. точно система уравнений «равновесия + материальный баланс» не решается. Вам могут пригодиться следующие формулы:

Для $0 < x < 1$ верно:

$$\sum_{N=1}^{\infty} x^N = \frac{x}{1-x}$$

$$\sum_{N=1}^{\infty} Nx^N = \frac{x}{(1-x)^2}$$

$$\sum_{N=6}^{\infty} x^N = \frac{x^6}{1-x}$$

$$\sum_{N=6}^{\infty} Nx^N = \frac{x^6(6-5x)}{(1-x)^2}$$

Обозначим $K_1[M]$ как Q :

$$Q = K_1[M].$$

Тогда

$$[M_N^C] = Q^N/K_1$$

$$[M_N^R] = K_2 Q^N/K_1$$

Поскольку $K_2 \gg 1$, можно пренебречь цепными олигомерами по сравнению с кольцевыми в материальном балансе:

$$0.01 = Q/K_1 + 4K_2Q^4/K_1 + 6K_2Q^6/K_1 + \dots$$

или

$$0.01K_1/K_2 = Q/K_2 + 4Q^4 + 6Q^6 + \dots > 4Q^4$$

отсюда

$$Q < (0.01K_1/K_2/4)^{1/4} = 0.207$$

Видно, что при таком значении Q концентрация олигомера M_N^R быстро убывает с ростом N , поэтому олигомером с наибольшей концентрацией является циклический тетрамер.

$$[M] = Q/K_1 = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{доля } M \text{ в тетрамере} \approx 4Q^4 / (Q/K_2 + 4Q^4 + 6Q^6 + 7Q^7 + 8Q^8) = 0.91 = 91\%$$

Концентрация несвязанного мономера $[M] = \underline{6 \cdot 10^{-5} \text{ M}}$

Преобладающий олигомер: $\underline{M_4^R}$

Доля M в нем: $\underline{91\%}$

(3 балла за $[M]$, 5 баллов за нахождение преобладающего олигомера и доли M в нем)