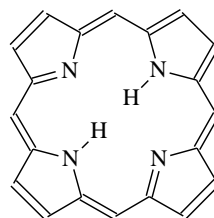


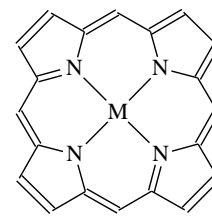
Самосборка полиядерных комплексов (9 баллов)

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

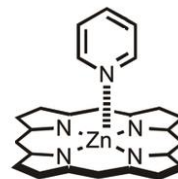
Металлопорфирины можно рассматривать как комплексы, образованные катионом металла и порфином – ароматическим лигандом с четырьмя атома азота. Благодаря ароматичности молекулы металлопорфиринов плоские и весьма жесткие. Так как атомы азота порфина занимают всего четыре места в координационной сфере металла, 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.



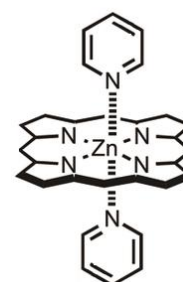
Порфин



Металлопорфирин



Zn-порфирин·Py



Zn-порфирин·Py₂

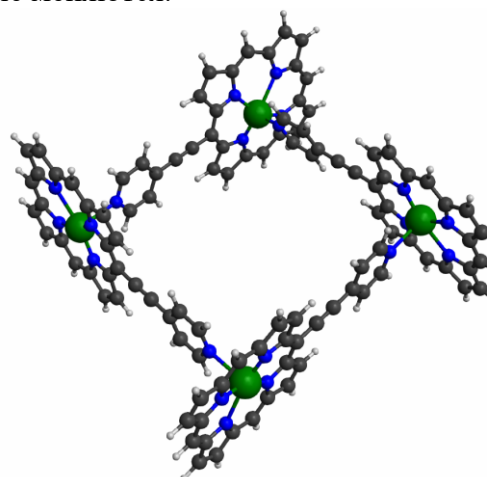
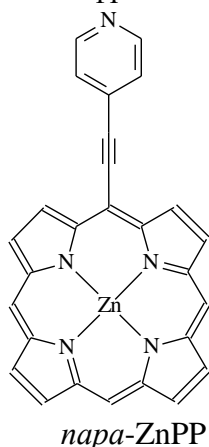
1. В ячейках укажите, атомы какого металла присутствуют в данных молекулах.

Гемоглобин

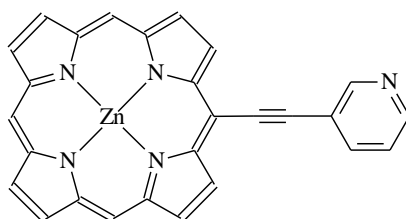
Витамин В12

Хлорофилл

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

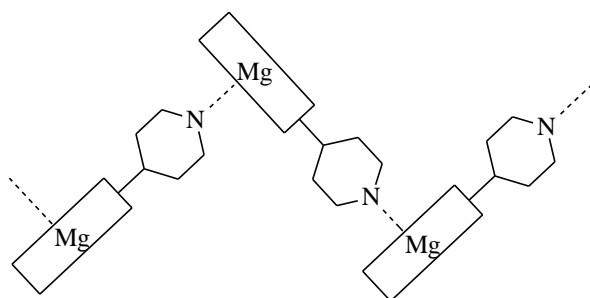


2. Вещество, изображенное ниже (*мета*-ZnPP), также способно образовывать при самокоординации цикл без углового напряжения. Определите минимальный размер (т.е. число молекул) в таком цикле приняв, что: а) все атомы цинка и все атомы азота пиридиновых колец находятся в одной плоскости и б) пиридиновые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



Количество молекул в цикле =

Такие молекулы могут образовывать не только циклы, но и координационные полимеры. Например, *пара*-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:

Полимер:

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

$$\begin{aligned} M_N^C + M &= M_{N+1}^C & K_1 &= 3400 \\ M_N^C &= M_N^R & K_2 &= 4600 \end{aligned}$$

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:

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

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

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

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

Концентрация несвязанного мономера [M] = _____

Преобладающий олигомер: _____

Доля M в нем: _____