**Калориметрическое и спектроскопическое исследование**

**процесса оксотрансфера с участием дитиоленового комплекса вольфрама**

***Симонова В.М., Хрипун В.Д., Пестова О.Н.***

*Магистрантка, 1 год обучения*

*Санкт-Петербургский государственный университет,*

*Институт химии, Санкт-Петербург, Россия*

*E-mail: visucha\_sk@mail.ru*

Дитиоленовые комплексы вольфрама с малеонитрилдитиолатом (mnt2–) состава [R4N]2[WOх(mnt)2], где *х* = 1, 2, *R* = Et, *n*-Bu, широко используются как синтетические аналоги активных центров вольфрамсодержащих ферментов [1]. Кинетика оксотрансфера с участием комплексов mnt2– описана в литературе [2], однако данные о термодинамических характеристиках процессов отсутствуют. Данная работа посвящена исследованию процесса оксотрансфера с участием трифенилфосфина и комплекса [Bu4N]2[WO2(mnt)2] методами калориметрии и электронной спектроскопии.

Было проведено калориметрическое исследование реакции взаимодействия PPh3 и [Bu4N]2[WO2(mnt)2] в растворе ацетонитрила (рис. 1А). В случае эквимолярной смеси реагентов процесс завершается через 3 часа, после чего кривая выходит на базовую линию. Изменение энтальпии в ходе реакции: Δ*Н*°298(р) = –109 ± 4 кДж/моль. На рис.1В представлены спектры индивидуальных форм и смеси, полученной после завершения калориметрии. Отсутствие в спектре смеси пиков при 357 и 657 нм, соответствующих восстановленной форме [WO(mnt)2]2–, и наличие пика на 392 нм свидетельствует о присутствии в смеси исходной формы [WO2(mnt)2]2–.

На основании полученных результатов мы предполагаем, что реакция между PPh3 и [Bu4N]2[WO2(mnt)2] осложнена дополнительными взаимодействиями. Восстановленная форма [WO(mnt)2]2–, образующаяся в ходе реакции, взаимодействует с молекулярным кислородом с образованием окисленной формы [WO2(mnt)2]2–. Суммарная реакция представляет собой каталитический цикл, включающий процесс окисления трифенилфосфина PPh3 кислородом воздуха при участии комплекса вольфрама (VI) как катализатора.

**В**

**А**

Рис. 1. **A** Калориметрическая кривая растворения [Bu4N]2[WO2(mnt)2] в ацетонитриле

в присутствии PPh3; **B** Электронные спектры индивидуальных веществ и смеси после калориметрии

*Авторы выражают благодарность Научному парку СПбГУ за помощь в проведении измерений. Работа была выполнена с использованием оборудования РЦ «МАСВ», «РДМИ», «ТКМИ».*

**Литература**

1. Yadav J., Das S.K., Sarkar S. A Functional Mimic of the New Class of Tungstoenzyme, Acetylene Hydratase // J. Am. Chem. Soc. 1997. Vol. 119, № 18. P. 4315–4316.

2. Tucci G.C., Donahue J.P., Holm R.H. Comparative Kinetics of Oxo Transfer to Substrate Mediated by Bis ( dithiolene ) dioxomolybdenum and -tungsten Complexes. 1998. Vol. 1669, № 8. P. 1602–1608.