

УДК 547.947.733

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ Mn(III)-НИТРОФЕНИЛПОРФИРИНОВ

© 2024 г. Н. В. Чижова^а, С. В. Звездина^а, А. Е. Лихонина^а,
Н. Ж. Мамардашвили^{а, *}, О. И. Койфман^б

^а Институт химии растворов им. Г. А. Крестова, ул. Академическая, 1, Иваново, 153040 Россия

^б Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ngm@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 30.06.2023 г.

После доработки 08.09.2023 г.

Принята к публикации 27.09.2023 г.

Синтезированы Mn(III)-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин и Mn(III)-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин с использованием реакций комплексообразования соответствующих порфиринов и металлообмена их Cd(II)-комплексов с MnCl₂ в диметилформамиде. Полученные соединения идентифицированы методами масс-спектрометрии, электронной абсорбционной, ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии. При растворении комплексов марганца(III) в диметилформамиде наблюдается частичное восстановление Mn(III) до Mn(II). При добавлении в раствор диметилформамида NaOH_{тв} и в этанолаmine образуются неустойчивые Mn(II)-порфирины. Исследована фотохимическая устойчивость и окислительная деструкция Mn(III)-порфиринов в хлороформе и в смеси хлороформ–перекись водорода. Изучена кинетика металлообмена несимметрично замещенных Cd(II)-порфиринов с MnCl₂ в диметилформамиде. Рассчитаны кинетические параметры реакции. Выявлено влияние заместителей и природы соли на кинетические параметры металлообмена.

Ключевые слова: 5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин, 5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин и их комплексы с кадмием(II), марганцем(II, III), реакции координации, металлообмена, химическая стабильность, спектральные характеристики

DOI: 10.31857/S0044457X24010044 EDN: ZZTGJR

ВВЕДЕНИЕ

Порфирины и их комплексы с металлами находят применение в катализе, оптоэлектронике, медицине и фармакологии [1–9]. В настоящее время широко изучают комплексы марганца с природными и синтетическими порфиринами. Формальный заряд катиона марганца с порфиринами может быть равен +2, +3, +4 или +5. Из многочисленных комплексов марганца наиболее изучены Mn(II)- и Mn(III)-порфирины [10–14]. Марганец-порфирины являются биологически активными соединениями и находят применение в качестве катализаторов оксигенирования алкенов, алканов и соединений, содержащих азот и серу [15–17]. Возрастает интерес к использованию комплексов марганца для терапевтических целей, созданию биологически активных препаратов, функциональных материалов [18]. Марганец-порфирины характеризуются низким окислительно-восстановительным потенциалом $E_{(Mn^{2+}/Mn^{3+})}$ и являются эффективными переносчиками электронов, молекулярными магнетиками, образуют нанопористые структуры, на основе которых могут быть созданы материалы с заданными свой-

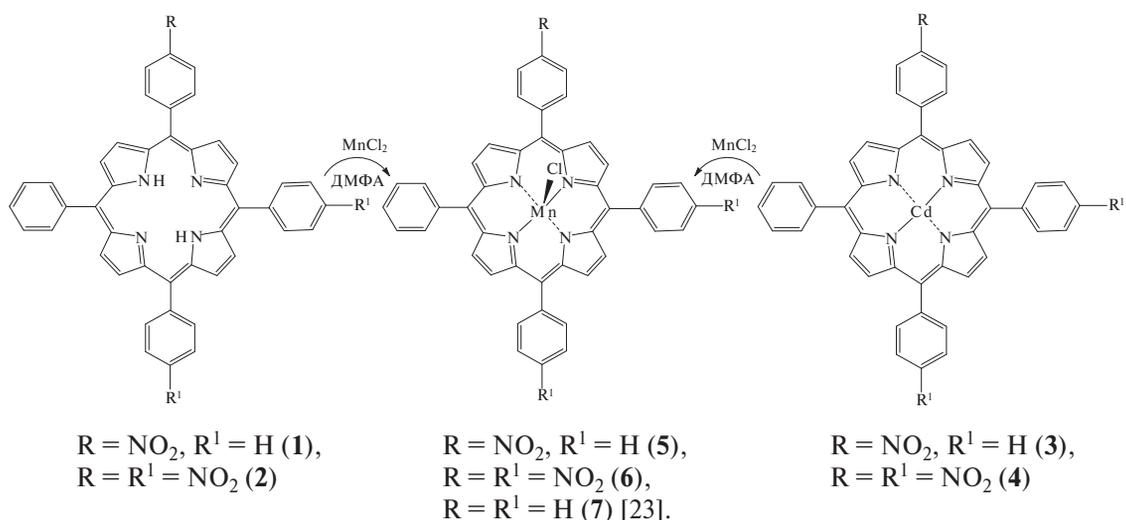
ствами [19]. Ранее комплексы марганца с порфиринами различного строения описаны в работах [20–23].

С целью синтеза и изучения свойств комплексов марганца с несимметрично замещенными порфиринами в настоящей работе исследованы реакции комплексообразования 5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина (**1**), 5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирина (**2**) и реакции металлообмена их Cd-комплексов (**3**, **4**) с хлоридом марганца(II) в диметилформамиде (схема, уравнения (1)–(4)).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакций комплексообразования порфиринов **1**, **2** и металлообмена их Cd(II)-комплексов **3**, **4** (уравнения (1)–(4)) осуществляли спектрофотометрическим методом. Электронные



абсорбционные спектры записывали на спектрофотометре Cary-100 (Varian). ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрофотометре Vertex-80 v. Спектры ^1H ЯМР записывали на приборе Bruker AV III-500 (внутренний стандарт — ТМС). Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре MalDI ToF Shimadzu Biotech Axima Confidence (матрица — дигидроксibenзойная кислота). Хлорид марганца(II), ацетат кадмия(II), трифторуксусную кислоту, этаноламин (Acros), ДМФА (Panreac) (для изучения кинетики реакции металлообмена), NaNO_2 (ч. д. а.), оксид алюминия, силикагель (Merck), растворители (х. ч.) использовали без дополнительной обработки.

Процесс фотоокисления изучали путем облучения разбавленных растворов комплексов **5**, **6** и полученного ранее $\text{Mn(III)-5,10,15,20}$ -тетрафенилпорфирина [23] (**7**) ($C \cdot 10^{-5}$ моль/л) в течение 50 мин с использованием светодиодной лампы ($\lambda = 590$ нм, $E_v = 2640 \pm 40$ Лк и $\lambda = 415$ нм, $E_v = 1790 \pm 30$ Лк). Процесс фотодеструкции изучали в среде хлороформа. Склонность к окислительной деструкции соединений **5**, **6** и **7** оценивали в смеси $\text{CHCl}_3(0.22$ моль/л)– H_2O_2 в течение суток. Изменения в ЭСП фиксировали через определенные промежутки времени. Степень деструкции (η , %) рассчитывали по уменьшению оптической плотности полосы поглощения в области 478 нм. Константу деструкции ($k_{\text{дестр}}$) рассчитывали графическим методом из зависимости натурального логарифма концентрации металлокомплекса от времени [$f(C) = \ln C$].

Реакцию металлообмена комплексов кадмия с хлоридом марганца(II) в диметилформамиде изучали методами спектроскопии и кинетики. Методика эксперимента и обработка результатов подробно описаны в работах [24, 25].

5-(4-Нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (1) получали по оптимизированной методике, приведенной в [26]. Оптимизация заключалась в выделении конечного продукта. К реакционной смеси добавляли воду, нейтрализовали разбавленным раствором аммиака до изменения зеленой окраски на коричнево-красную. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили при комнатной температуре, хроматографировали на оксиде алюминия сначала смесью гексан–дихлорметан (1:2), затем дихлорметаном. Выход порфирина составил 74%. ЭСП в хлороформе, λ , нм ($\lg \epsilon$): 419 (5.25), 515 (4.12), 551 (3.83), 591 (3.70), 646 (3.62). ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3), δ , м.д.: 8.91 д (2H, β -H, $3J = 4.25$ Гц); 8.88 с (4H, β -H); 8.76 д (2H, β -H, $3J = 4.3$ Гц); 8.66 д (2H, 2',6'-Ph– NO_2 , $3J = 8.55$ Гц); 8.43 д (2H, 3',5'-Ph– NO_2 , $3J = 8.55$); 8.24 д (6H, 2',6'-Ph, $3J = 6.7$ Гц); 7.69–7.83 м (9H, 3',4',5'-H–Ph); –2.75 с (2H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 659.2 (96) $[\text{M}]^+$. Для $\text{C}_{44}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_2$ вычислено 659.8.

5,10,15-Три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин (2) синтезировали по оптимизированной методике [26]. К раствору 0.040 г (0.065 ммоль) тетрафенилпорфирина в 2.5 мл трифторуксусной кислоты добавляли 0.122 г (1.760 ммоль) нитрита натрия. Реакционную смесь перемешивали в течение 45 мин при 25°C, добавляли 50 мл воды и нейтрализовали разбавленным раствором аммиака (до изменения окраски с зеленой на коричнево-красную). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили при комнатной температуре, переосаждали из гексана. Выход 0.032 г (0.043 ммоль, 66%). ЭСП в хлороформе, λ , нм ($\lg \epsilon$): 423 (5.53), 517 (4.40), 552 (4.16), 591 (4.04), 646 (3.88). Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 8.94 д (2H пиррол, $J = 5.0$ Гц), 8.82 м (6H, пиррол), 8.65 д (6H, H^o , $J = 7.50$ Гц), 8.40 д (6H, H^n ,

$J = 7.50$ Гц), 8.24–8.21 м (2H, H^o), 7.84–7.81 м (3H, H^{m,n}), 2.85 уш. с (2H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 750.7 (92) [M+H]⁺. Для C₄₄H₂₇N₇O₆ вычислено 749.9.

Cd(II)-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (3). Смесь 0.02 г (0.03 ммоль) порфирина **1** и 0.07 г (0.30 ммоль) Cd(OAc)₂ растворяли в 20 мл ДМФА. Реакционную смесь нагревали до температуры кипения, охлаждали, добавляли 100 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, осаждали из смеси бензол–гексан (1 : 30). Выход 0.019 г (0.026 ммоль, 81%). ЭСП в ДМФА, λ, нм (lgε): 628 (4.05), 583 (3.98), 439 (5.07), 417 пл. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 770.1 (74) [M]⁺. Для C₄₄H₂₇N₅O₂Cd вычислено 770.2.

Cd(II)-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин (4) синтезировали аналогично комплексу **3** из 0.02 г (0.027 ммоль) порфирина **2**, 0.06 г (0.270 ммоль) Cd(OAc)₂ и 20 мл ДМФА. Выход 0.019 г (0.023 ммоль, 84%). ЭСП в ДМФА, λ, нм (lgε): 633 (4.21), 585 (4.05), 444 (4.90). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 859.3 (75) [M]⁺. Для C₄₄H₂₅N₇O₆Cd вычислено 860.08.

Mn(III)-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (5) синтезировали двумя способами: **а)** смесь 0.02 г (0.0303 ммоль) порфирина **1**, 0.076 г (0.606 ммоль) хлорида марганца(II) и 15 мл ДМФА кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 30 мин, охлаждали, добавляли 100 мл воды, 3 г NaCl_{тв}, осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, хроматографировали на силикагеле хлороформом, переосаждали из смеси дихлорметан–гексан (1 : 20). Выход 0.018 г (0.024 ммоль, 80%); **б)** смесь 0.02 г (0.026 ммоль) комплекса **3**, 0.033 г (0.260 ммоль) хлорида марганца(II), 10 мл ДМФА нагревали до температуры кипения. Обрабатывали, как описано для **5а**. Выход 0.018 г (0.024 ммоль, 93%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 712.94 (96) [M–Cl]⁺. Для C₄₄H₂₇N₅O₂Mn вычислено 712.64. ¹H ЯМР-спектр (CDCl₃), δ, м. д.: 9.31 уш. с (8H, H пиррол), 8.32 уш. с (19H, H Ph^{o,m,p}). ИК-спектр, ν, см⁻¹: NO₂-симм. 1357–1349; NO₂-асимм. 1600–1524.

Mn(III)-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин (6). **а)** Смесь 0.02 г (0.027 ммоль) порфирина **2**, 0.078 г хлорида марганца(II) (мольное соотношение 1 : 20) в 15 мл ДМФА кипятили в течение 20 мин. Выделяли из реакционной смеси аналогично соединению **5**. Выход 0.018 г (0.022 ммоль, 82%).

б) Смесь 0.02 г (0.023 ммоль) комплекса **4**, 0.059 г (0.466 ммоль) хлорида марганца(II), 10 мл ДМФА. Синтезировали и обрабатывали аналогично комплексу **5**. Выход 0.018 г (0.022 ммоль, 91%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 803.03 (96) [M–Cl]⁺. Для

C₄₄H₂₅N₇O₆Mn вычислено 802.03. ¹H ЯМР-спектр, (CDCl₃), δ, м. д.: 9.29 уш. с (8H, H пиррол), 8.18 уш. с (17H, H–Ph^{o,m,p}). ИК-спектр, ν, см⁻¹: NO₂-симм. 1360–1350; NO₂-асимм. 1598–1522.

Mn(III)-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (7) синтезировали по методике, приведенной в работе [23]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 667 (98) [M–Cl]⁺. Для C₄₄H₂₈N₄Mn вычислено 667.7.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [27], что комплексообразование порфиринов с хлоридом или ацетатом марганца(II) сопровождается мгновенным окислением Mn(II) → Mn(III) в составе порфирина. При этом образуются соединения состава (X)Mn(III)P (P — дианион порфирина, X — ацидолиганд). Остановить процесс на стадии образования Mn(II)-порфирина удается лишь для тетрафенилпорфиринов с большим количеством электроноакцепторных атомов хлора и фтора в макроцикле и фенильных кольцах [28, 29].

Показано, что при кипячении порфирина **1** с 20-кратным мольным избытком MnCl₂ в ДМФА в течение 30 мин и последующем выделении конечного продукта из реакционной смеси образуется Mn(III)-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (**5**) (рис. 1а).

С введением в *nara*-положения фенильных колец тетрафенилпорфина трех нитрогрупп время реакции координации порфирина **2** с MnCl₂ в кипящем диметилформамиде сокращается до 20 мин. Анализ электронных спектров поглощения конечного продукта показал, что в процессе координации образуется смесь комплексов Mn(II) и Mn(III). После выделения соединений и дальнейшей их обработки образуется окисленная форма Mn(III)-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин (**6**).

Использование реакции металлообмена [30] для синтеза различных металлопорфиринов исключает стадию деметаллирования исходного соединения, приводя к увеличению выхода конечных продуктов и в большинстве случаев к сокращению времени реакции [22, 31].

Уравнение реакции металлообмена с учетом растворителя можно представить в виде:



где MP и M/P — металлокомплексы, M/X_n(Solv)_{m-n} — сольватированные соли металлов.

В сравнимых с комплексообразованием условиях нами исследован металлообмен комплексов Cd(II) **3**, **4** с хлоридом марганца(II) в ДМФА. Показано, что при нагревании соединения **3** с MnCl₂ в диметилфор-

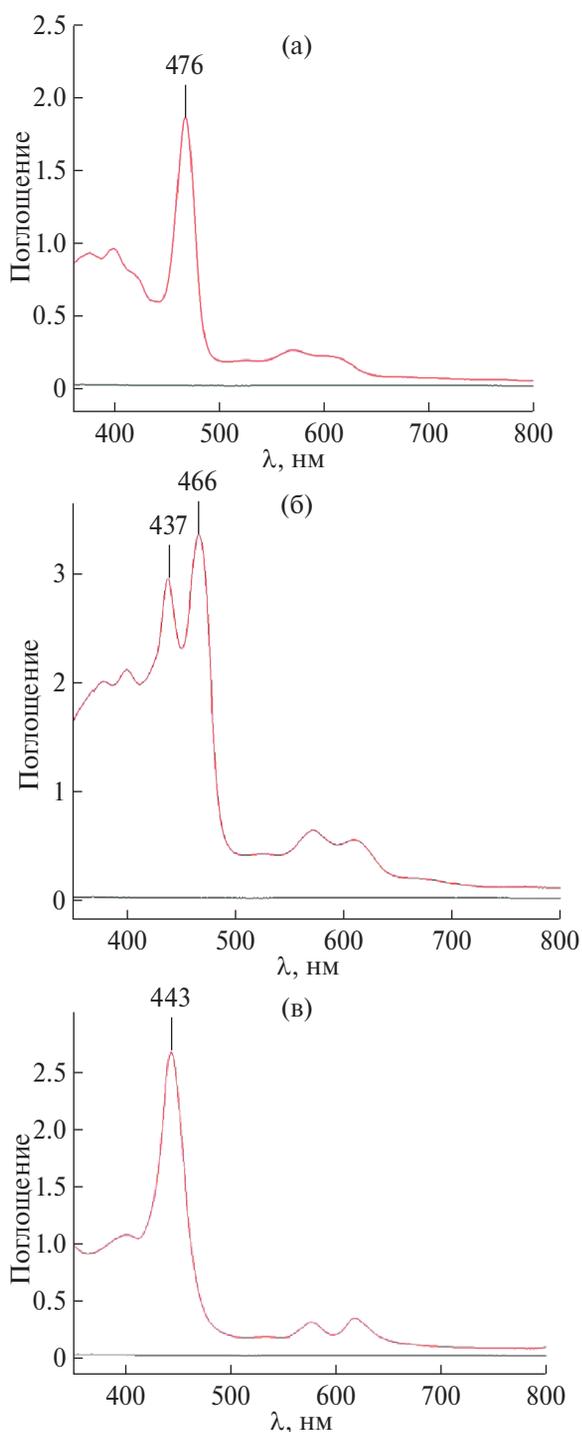


Рис. 1. ЭСП комплекса: а — марганца(III) **5** в хлороформе ($C = 3 \times 10^{-5}$ моль/л), 25°C; б — смеси комплексов Mn(II) и Mn(III) с 5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирином в ДМФА при растворении ($C \sim 5.5\text{--}6.0 \times 10^{-5}$ моль/л), 25°C; в — комплекса Mn(II) **8** в этаноламине ($C = 4.1 \times 10^{-5}$ моль/л), 25°C.

мамиде до температуры кипения образуется Mn(III)-порфирин **5**. При взаимодействии Cd(II)-порфирина **4** с хлоридом марганца в ДМФА получен аналогично тринитрозамещенный Mn(III)-порфирин **6**.

Увеличение реакционной способности Cd(II)-порфиринов с MnCl₂ в ДМФА по сравнению с комплексообразованием можно объяснить отсутствием затраты энергии на разрыв внутрициклических NH-связей. Нами показано, что при растворении комплекса **5** в ДМФА наблюдается частичное восстановление Mn(III) → Mn(II) с образованием смеси Mn(II, III)-порфиринов (рис. 1б). При выдерживании смеси марганец-порфиринов в ДМФА в течение ~1 ч при 25°C увеличивается количество комплекса марганца(II), но полного восстановления до Mn(II)-порфирина не наблюдается. При растворении соединения **5** в более сильном, чем ДМФА, основании — этаноламине — образуется Mn(II)-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (**8**) (рис. 1в).

Для получения восстановленной формы монозамещенного комплекса марганца мы также использовали ДМФА (с добавлением NaOH_{ТВ}) [22]. При концентрации комплекса **5** ~ 10⁻⁴ моль/л, C_{NaOH} ~ 10⁻¹ моль/л в ДМФА в течение ~15 мин при 25°C в электронном спектре поглощения наблюдалось постепенное уменьшение и исчезновение полос марганец(III)-порфирина и возникновение и рост полос “нормального типа”, соответствующих Mn(II)-порфирину **8** (табл. 1). Соединение **8** при выделении из реакционной смеси окисляется до Mn(III)-порфирина.

Восстановление соединения **6** в ДМФА в течение 1 ч протекает медленнее, чем монозамещенного комплекса марганца, с образованием смеси Mn(II)- и Mn(III)-порфиринов (рис. 2а). Дальнейшее выдерживание смеси Mn(II)- и Mn(III)-порфиринов в ДМФА в течение 20 ч приводит к образованию комплекса марганца(III) **6** (табл. 1). Mn(II)-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин (**9**) получен при растворении соединения **6** в этаноламине при комнатной температуре (табл. 1).

При растворении соединения **6** в диметилформамиде с добавлением NaOH в течение ~30 мин при 25°C наблюдается восстановление Mn(III) → Mn(II) с образованием комплекса **9** (рис. 2б). В процессе выделения комплекса **9** наблюдается обратный процесс — окисление.

В табл. 1 приведены характеристики электронных спектров поглощения синтезированных соединений. Особенностью (X)Mn(III)-порфиринов является сильное взаимодействие атома металла с порфирином-лигандом ((N→Mn), p(p)—d(p)), совпадающее по направлению с σ-связью. Введение ацидолигандов в координационный центр Mn(III)-тетрафенилпорфиринов существенно изменяет геометрию

Таблица 1. Электронные спектры поглощения Mn(II,III)-порфиринов ($C \sim 10^{-5}$ моль/л)

Соединение	Растворитель	Полосы поглощения λ , нм ($\lg \epsilon$)
5	CHCl ₃	615 (3.93), 580 (3.92), 476 (4.78), 401 (4.46), 374 (4.52)
6	CHCl ₃	616 (3.90), 583 (3.96), 478 (4.82), 402 (4.54), 377 (4.58)
6*	ДМФА	611 [0.29], 572 [0.34], 468 [2.14], 402 [1.28], 374 [1.21]
7**	CHCl ₃	615 (3.90), 581 (3.99), 478 (4.90), 402 (4.56), 375 (4.62)
8*	Этаноламин	618 [0.35], 577 [0.32], 443 [2.68], 400 [1.08]
8*	ДМФА+NaOH	619 [0.27], 575 [0.28], 440 [1.91]
9*	Этаноламин	621 [0.51], 578 [0.47], 449 [3.34], 400 _{пл}
9*	ДМФА+ NaOH	626 [0.47], 580 [0.43], 451 [2.89], 400 _{пл}

* Значения оптических плотностей (приведены в квадратных скобках). ** Данные работы [23].

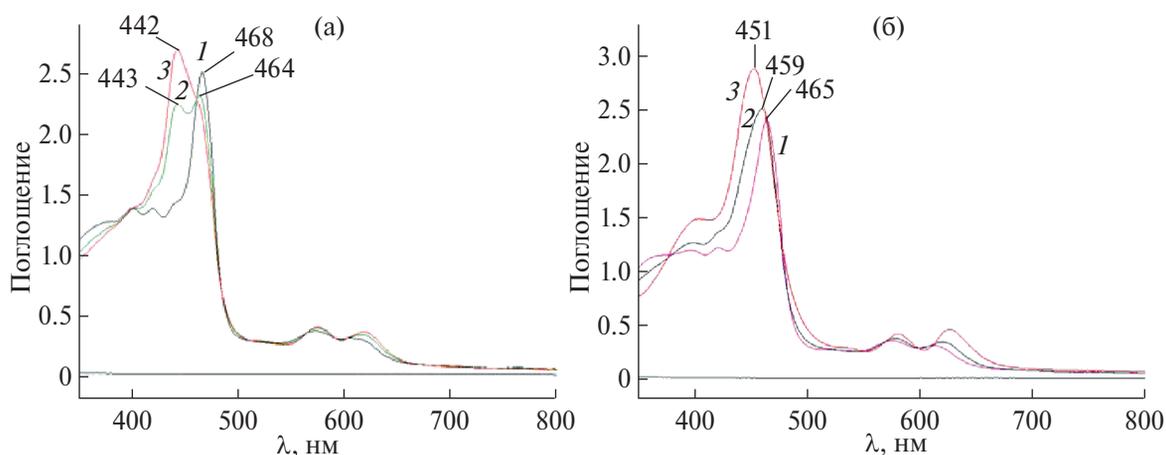


Рис. 2. ЭСП смеси комплексов Mn(II) и Mn(III) с 5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирином в ДМФА (а): 1 — при растворении ($C = 3.6 \times 10^{-5}$ моль/л), 2 — через 20 мин, 3 — через 1 ч, 25°C. Изменение ЭСП комплекса Mn(III) 6 в ДМФА + NaOH_{тв}: 1 — через 5 мин ($C \sim 3.4 \times 10^{-5}$ моль/л), 2 — 15 мин, 3 — 30 мин, 25°C.

молекул, что приводит к возникновению дополнительной полосы ($\lambda_{max} \sim 476-478$ нм) и увеличению числа полос по сравнению с комплексами марганца(II) (табл. 1). В масс-спектрах Mn(III)-порфиринов 5, 6 присутствуют сигналы со значением m/z 712.94 и 803.03, полученные в результате диссоциации по связи M—Cl (рис. 3, экспериментальная часть). Mn(III)-порфирины проявляют парамагнитные свойства. Это приводит к тому, что в ¹H ЯМР-спектрах комплексов 5 и 6 сигналы пиррольных и фенильных колец уширены и смещены в слабое поле по сравнению с исходными порфиринами 1, 2 и диамагнитными нитридными комплексами марганца(V) [32]. В ИК-спектре тринитрозамещенного комплекса марганца(III) 6 присутствуют интенсивные полосы валентных колебаний нитрогрупп (симметричные при 1360–1350 см⁻¹ и асимметричные при 1598–1522 см⁻¹). В спектре Mn(III)-порфи-

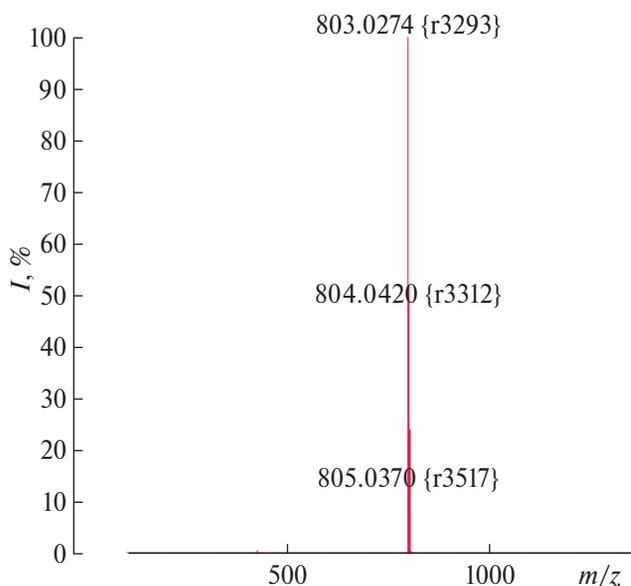


Рис. 3. Масс-спектр марганец-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирина.

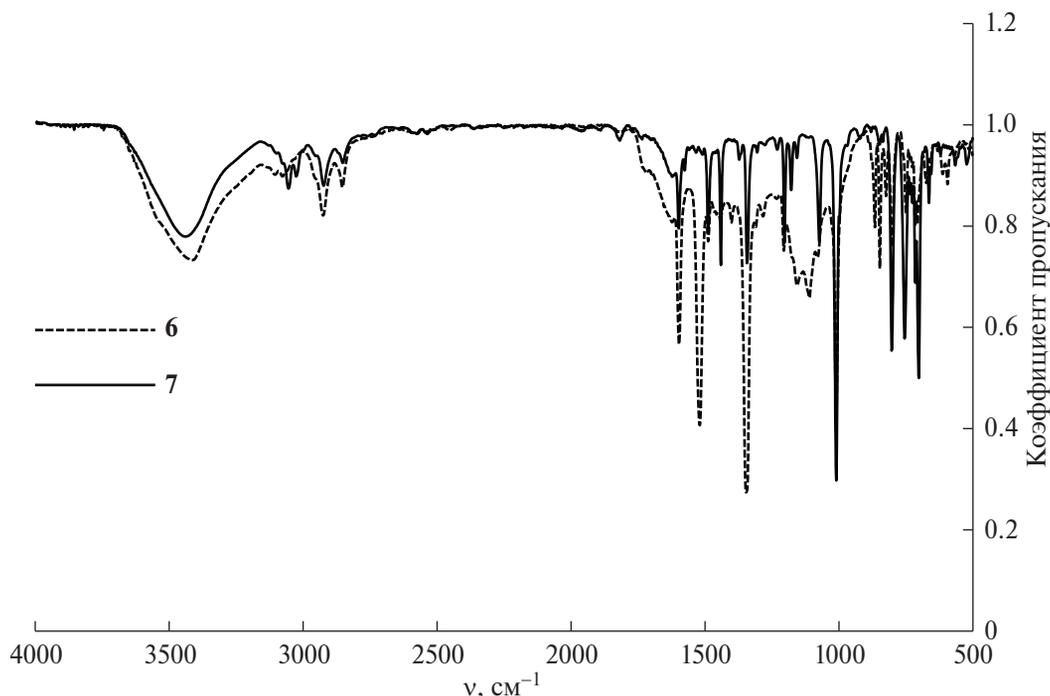


Рис. 4. ИК-спектры комплексов **6**, **7** в таблетках КВг.

рина **7** указанные полосы отсутствуют или менее интенсивны, по сравнению с комплексом **6** (рис. 4).

Образцы **5**, **6**, **7** в растворе CHCl_3 устойчивы к действию света с длиной волны 415 и 590 нм. Снижения оптической плотности полос в электронных спектрах поглощения исследуемых соединений не наблюдалось (табл. 2). Однако добавление перекиси водорода в раствор соединений **5**, **6** и **7** в хлороформе приводит к их окислительной деструкции. На рис. 5 приведены изменения ЭСП соединения **7** в среде $\text{CHCl}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ в течение 150 мин. Оказалось, что введение нитрогруппы в одно из фенильных колец Mn(III)-тетрафенилпорфирина увеличивает его устойчивость к окислению перекисью водорода. Так, константа деструкции мононитропроизводного **5** по сравнению с незамещенным Mn(III)-порфирином **7** уменьшилась с 0.0039 до 0.0033 мин^{-1} (табл. 2). Однако введение трех нитрогрупп в порфириновый

макроцикл, напротив, приводит к значительному снижению устойчивости соединения **6**, степень деструкции увеличивается с 54 до 72%.

Исходя из полученных нами и литературных данных [27, 33–35], можно сделать вывод, что исследуемые соединения не подвергаются окислению с образованием комплексов Mn(IV) и Mn(V). Рост длинноволновой полосы в области 676 нм, а также уширенной полосы в области 500–600 нм [33], по-видимому, свидетельствует об образовании радикальных форм Mn-порфиринов.

Исследования, посвященные изучению кинетики и установлению возможного механизма реакции металлообмена металлопорфиринов в органических растворителях ранее обсуждались авторами работ [30, 31, 36–40].

В настоящей работе изучена кинетика металлообмена несимметрично замещенных комплексов

Таблица 2. Экспериментальные данные химической стабильности соединений **5**, **6** и **7** в CHCl_3 и в смеси CHCl_3 (0.22 моль/л)– H_2O_2

Соединение	CHCl_3		$\text{CHCl}_3\text{--H}_2\text{O}_2$	
	облучение $\lambda = 415$ нм	облучение $\lambda = 590$ нм	без облучения	
	$\eta_{50}, \%$		$\eta_{150}, \%$	$k_{\text{дестр}}, \text{мин}^{-1}$
5	Устойчив	Устойчив	50	0.0033
6	Устойчив	Устойчив	72	0.0055
7	Устойчив	Устойчив	54	0.0039

Таблица 3. Кинетические параметры обмена Cd(II) на Mn(III) в ДМФА ($C_{\text{комплекса } 3}^0 = 5.0 \times 10^{-5}$ моль/л)

$C_{\text{MnCl}_2} \times 10^3$, моль/л	T , К	$k_{\text{эф}} \times 10^3$, с ⁻¹	k_v , л/(моль с)	E_a , кДж/моль	$\Delta S'$, Дж/(моль К)
2.5	288	1.16 ± 0.05	0.46	68 ± 4	-75 ± 14
	298	2.83 ± 0.07	1.13		
	308	7.26 ± 0.24	2.90		
2.0	288	0.85 ± 0.03	0.43	74 ± 7	-55 ± 23
	298	2.19 ± 0.06	1.10		
	308	6.37 ± 0.15	3.19		
1.5	288	0.63 ± 0.03	0.42	72 ± 3	-64 ± 10
	298	1.67 ± 0.084	1.11		
	308	4.49 ± 0.12	2.99		

Таблица 4. Кинетические параметры обмена Cd(II) на Mn(III) в ДМФА ($C_{\text{комплекса } 4}^0 = 5.0 \times 10^{-5}$ моль/л)

$C_{\text{MnCl}_2} \times 10^3$, моль/л	T , К	$k_{\text{эф}} \times 10^3$, с ⁻¹	k_v , л/(моль с)	E_a , кДж/моль	$\Delta S'$, Дж/(моль К)
2.5	298	1.19 ± 0.05	0.48	67 ± 9	-85 ± 31
	308	3.23 ± 0.15	1.29		
	318	6.55 ± 0.30	2.62		
2.0	298	0.95 ± 0.03	0.48	69 ± 16	-80 ± 53
	308	2.88 ± 0.06	1.44		
	318	5.54 ± 0.20	2.77		
1.5	298	0.783 ± 0.02	0.52	68 ± 10	-83 ± 33
	308	2.18 ± 0.08	1.45		
	318	4.47 ± 0.20	2.88		

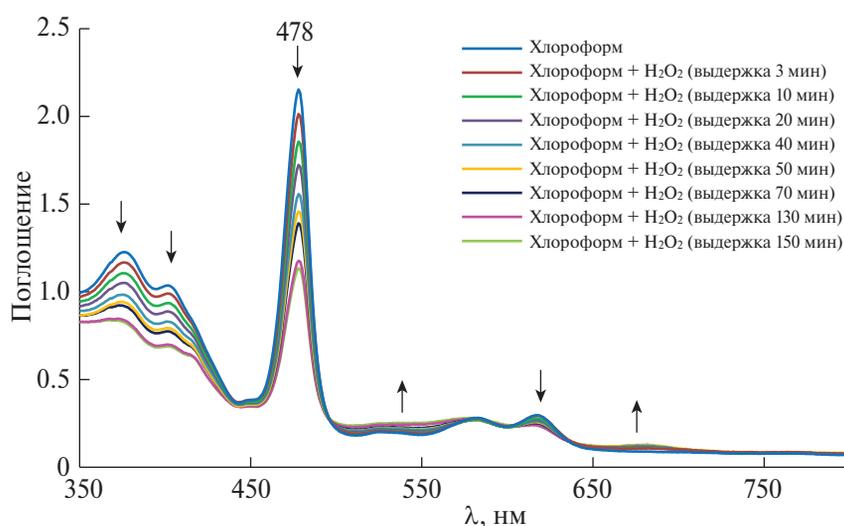
Cd(II) **3**, **4** с хлоридом марганца(II) в диметилформамиде при 288–318 К. В ходе реакции металлообмена соединений **3**, **4** с большим избытком хлорида марганца (от 60- до 100-кратного) в ДМФА при указанных температурах образуются комплексы состава (X)Mn(III)P. Кинетические параметры изученных реакций представлены в табл. 3, 4.

Экспериментальные данные показывают, что скорость реакции металлообмена соединений **3**, **4** с MnCl_2 в диметилформамиде подчиняется уравнению первого порядка по Cd(II)-порфиру. Об этом

свидетельствует прямолинейная зависимость $\lg(C_{\text{MP}}^0/C_{\text{MP}})$ от времени реакции t (рис. 6).

Порядок реакции по соли металлообмена комплексов кадмия с MnCl_2 в ДМФА определяли по тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости $\lg k_{\text{эф}} = f(\lg C_{\text{соли}})$. Во всех случаях он оказался равен единице (рис. 7).

С учетом полученных результатов кинетическое уравнение реакции металлообмена изученных комплексов кадмия с MnCl_2 в диметилформамиде можно представить:


Рис. 5. Изменение ЭСП соединения **7** в среде хлороформ– H_2O_2 ($C = 0.22$ моль/л), 25°C.

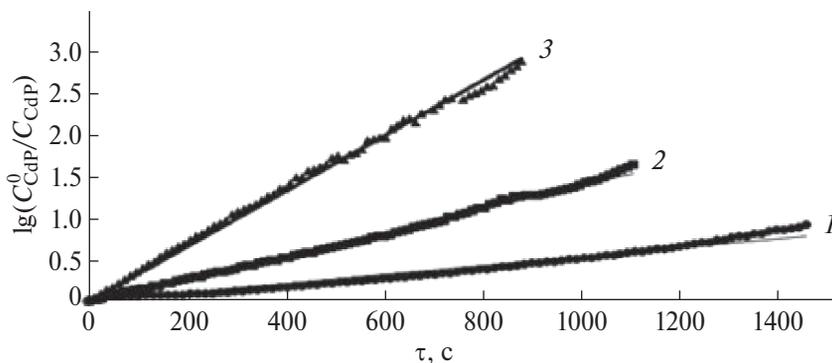


Рис. 6. Зависимость $\lg(C_{\text{CdP}}^0/C_{\text{CdP}})$ от времени реакции металлообмена соединения 3 с MnCl_2 в ДМФА: $C_{\text{MnCl}_2} = 2.0 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 288$ (1), 298 (2), 308 К (3).

$$-dC_{\text{CdP}}/dt = k_v[\text{CdP}][\text{MnCl}_2],$$

где CdP = соединения 3, 4.

На основании полученных данных (табл. 3, 4) можно предположить, что реакция металлообмена нитрозамещенных комплексов кадмия с MnCl_2 в ДМФА протекает по бимолекулярному ассоциативно-диссоциативному механизму [37, 38].

Выявлено влияние природы соли на скорость изученной реакции (5). Константы скорости ($k_{\text{эф}}^{298}$) металлообмена комплексов кадмия 3, 4 с MnCl_2 в ДМФА сопоставлены с данными, полученными в работе [41]. В реакции металлообмена соединений 3, 4 с CoCl_2 в ДМФА $k_{\text{эф}}^{298} = 3.91 \times 10^{-3}$ и $2.44 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ соответственно. В реакции металлообмена комплексов 3, 4 с ZnCl_2 в ДМФА $k_{\text{эф}}^{298} = 2.19 \times 10^{-2}$ и $8.44 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ соответственно. Из экспериментальных данных следует, что хлориды металлов по уменьшению скорости металлообмена с комплексами кадмия 3, 4 в ДМФА можно расположить в ряд: $\text{Zn(II)} > \text{Co(II)} > \text{Mn(II)}$.

Установлено влияние нитрогрупп в комплексе кадмия с тетрафенилпорфирином на скорость реакции (5). Сравнением $k_{\text{эф}}^{298}$ взаимодействия соединений 3, 4 с MnCl_2 в ДМФА показано, что скорость металлообмена мононитрозамещенного больше, чем тринитрозамещенного, в 2.3 раза. Данный факт, вероятно, обусловлен стерическими затруднениями, возникающими при введении в молекулу Cd-тетрафенилпорфирина большего числа нитрогрупп, по сравнению с комплексом 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы реакции координации 5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина, 5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирина и металлообмена их Cd(II)-комплексов с MnCl_2 в диметилформамиде. Синтезированы комплексы

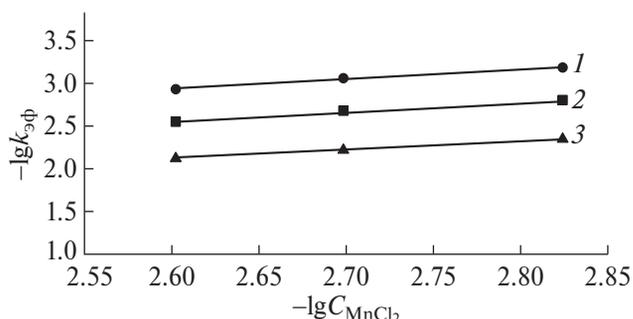


Рис. 7. Зависимость $\lg k_{\text{эф}}$ от $\lg C_{\text{MnCl}_2}$ металлообмена комплекса 3 с MnCl_2 в ДМФА при $T = 288$ (1), 298 (2), 308 К (3).

Mn(III) с моно- и тринитрозамещенными порфиринами. Показано, что несимметрично замещенные Mn(III)-тетрафенилпорфирины восстанавливаются до смеси Mn(II, III)-порфиринов в диметилформамиде в присутствии $\text{NaOH}_{\text{тв}}$ и до Mn(II)-порфиринов в этаноламинe. Исследована фотохимическая устойчивость и окислительная деструкция Mn(III)-порфиринов в хлороформе и в смеси $\text{CHCl}_3\text{-H}_2\text{O}_2$. Спектрофотометрическим методом изучена кинетика металлообмена моно- и тринитрозамещенных Cd(II)-порфиринов с MnCl_2 в диметилформамиде. Рассчитаны кинетические параметры реакции. Выявлено влияние химической модификации макроцикла и природы соли на кинетические параметры металлообмена. Полученные соединения охарактеризованы методами электронной абсорбционной, ИК-, ^1H ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-579).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trivedi E.R., Blumenfeld C.M., Wielgos T. et al.* // *Tetrahedron Lett.* 2016. V. 53. № 41. P. 5475. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.07.087>
2. *Chen L., Zhanga Z., Wang Y. et al.* // *J. Mol. Catal.* 2013. V. 372. P. 114. <https://doi.org/10.16/j.molcata.2013.02.013>
3. *Warnan J., Favereau L., Meslin F. et al.* // *Chem. Sus. Chem.* 2012. V. 5. P. 1568. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100764>
4. *da Silva V.S., Teixeira L.I., do Nascimento E. et al.* // *Appl. Catal. A: General.* 2014. V. 469. P. 124. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.033>
5. Андрианов В.Г., Койфман О.И., Березин Б.Д. и др. Успехи химии порфиринов. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2001. Т. 3. 359 с.
6. *Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И.* // *Журн. орг. химии.* 2005. Т. 41. № 6. С. 807. [*Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2005. V. 46. № 6. P. 787]
7. *Зданович С.А., Мамардашвили Н.Ж., Голубчиков О.А.* // *Журн. орг. химии.* 1996. Т. 32. № 5. С. 788. [*Zdanovich S.A., Mamardashvili N.Zh., Golubchikov O.A.* // *Russ. J. Org. Chem.* 1996. V. 32. № 5. P. 756]
8. *Maltceva O., Mamardashvili G., Khodov I. et al.* // *Supramolecular Chem.* 2017. V. 29. № 5. P. 360. <http://dx.doi.org/10.1080/10610278.2016.1238473>
9. *Tsivadze A.Y., Chernyad'ev A.Y.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 11. P. 1662. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20110197>
10. *Batinic-Haberle I., Reboucas J.S., Spasojevic I.* // *Antioxid Redox Signal.* 2010. V. 13. № 6. P. 877. <https://doi.org/10.1089/ars.2009.2876>
11. *Batinic-Haberle I., Tovmasyan A., Spasojevic I.* // *Antioxid Redox Signal.* 2018. V. 29. P. 1691. <https://doi.org/10.1089/ars.2017.7453>
12. *Fagadar-Cosma E., Mirica M.C., Balcu I. et al.* // *Molecules.* 2009. V. 14 № 4. P. 1370. <https://doi.org/10.3390/molecules14041370>
13. *Ricciardi G., Vencini A., Bavoso A. et al.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996. V. 15. P. 3243. <https://doi.org/10.1039/DT9960003243>
14. *Овченкова Е.Н., Ломова Т.Н.* // *Журн. орг. химии.* 2011. Т. 47. № 10. С. 1551. [*Ovchenkova E.N., Lomova T.N.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2011. V. 47. № 10. P. 1581. <https://doi.org/10.1134/S107042801110023X>]
15. *Mansuy D., Momenteau M.* // *Tetrahedron Lett.* 1982. V. 23. № 27. P. 2781. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)87457-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)87457-2)
16. *Fontecave M., Mansuy D.* // *Tetrahedron Lett.* 1984. V. 40. № 21. P. 4297. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)98805-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)98805-2)
17. *Haber J., Matachowski L., Pamin K. et al.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003. V. 198. № 1–2. P. 215. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00688-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00688-X)
18. *Yang M., Deng J., Guo D. et al.* // *Dyes and Pigments.* 2019. V. 166. P. 189. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.03.048>
19. *Hambright R.* // *The Porphyrin Handbook. Chemistry of Water Soluble Porphyrins.* N.Y.: Academic Press, 2000. V. 3. P. 129.
20. *Valentine J.S., Quinn A.E.* // *Inorg. Chem. Commun.* 1976. V. 15. P. 1997. <https://doi.org/10.1021/ic50162a058>
21. *Camenzind M.J., Hollander F.J., Hill C.L.* // *Inorg. Chem.* 1983. V. 22. P. 377. <https://doi.org/10.1021/ic00167a021>
22. Шейнин В.Б., Чиждова Н.В., Романова А.О. // *Журн. общ. химии.* 2010. Т. 80. С. 326. [*Sheinin V.B., Chizhova N.V., Romanova A.O.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. V. 80. P. 351. <https://doi.org/10.1134/S0036023616030244>]
23. *Чиждова Н.В., Звездина С.В., Каталева Ю.С. и др.* // *Журн. общ. химии.* 2015. Т. 85. С. 838. [*Chizhova N.V., Zvezdina S.V., Kataleva Yu.S. et al.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. P. 1132. <https://doi.org/10.1134/S1070363215050217>]
24. *Звездина С.В., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И.* // *Журн. неорганической химии.* 2016. Т. 61. № 3. С. 408. [*Zvezdina S.V., Mamardashvili N.Z., Koifman O.I.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 3. P. 389. <https://doi.org/10.1134/S0036023616030244>]
25. *Звездина С.В., Чиждова Н.В., Мамардашвили Н.Ж.* // *Журн. общ. химии.* 2022. Т. 92. № 2. С. 294. [*Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Z.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. V. 92. № 2. P. 256. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22020159>]
26. *Luguya R., Jaquinod L., Fronczek F.R. et al.* // *Tetrahedron.* 2004. V. 60. P. 2757. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.01.080>
27. *Boucher L.J.* // *Coord. Chem. Rev.* 1972. V. 7. № 3. P. 289. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)80024-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80024-7)
28. *Doro F.G., Lindsay Smith J.R., Ferreira A.G. et al.* // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2000. V. 164. P. 97. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00352-6](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00352-6)
29. *Звездина С.В., Чиждова Н.В., Мамардашвили Н.Ж.* // *Журн. орг. химии.* 2023. Т. 59. № 4. С. 475. [*Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh.* // *Russ. J. Org. Chem.* V. 59. № 4. P. 597. <https://doi.org/10.1134/S1070428023040061>]

30. Хембрайт П. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 7. С. 1207. <https://doi.org/10.1070/RC1977v046n07ABEH002160>
31. Чижова Н.В., Романова А.О. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 11. С. 1822. [Chizhova N.V., Romanova A.O. // Russ J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 11. P. 1713. <https://doi.org/10.1134/S00360236071101371>]
32. Buchler J.W., Drecher C., Lay K.L. // Z. Naturforsch. 1982. V. 37b. P. 1155.
33. Kaustov L., Tal M.E., Shames A.I. et al. // Inorg. Chem. 1997. V. 36. № 16. P. 3503. <https://doi.org/10.1021/ic961207p>
34. Groves J.T., Stern M.K. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 26. P. 8628. <https://doi.org/10.1021/ja00234a009>
35. Arunkumar Ch., Lee Y.-M., Lee J.Y. et al. // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. P. 11482. <https://doi.org/10.1002/chem.200901362>
36. Grant C., Hembright P. // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 15. P. 4195. <https://doi.org/10.1021/ja01043a030>
37. Березин Б.Д., Шухто О.В., Березин Б.Д. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 8. С. 1305. [Berezin B.D., Shukhto O.V., Berezin B.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. V. 47. № 8. P. 1187]
38. Березин Б.Д., Румянцева С.В., Березин М.Б. // Коорд. химия. 2004. Т. 30. № 4. С. 312. [Berezin B.D., Rumyantseva S.V., Berezin M.B. // Russ. J. Coord. Chem. 2004. V. 30. № 4. P. 291. <https://doi.org/10.1023/B:RUCO.0000022806.85114.93>]
39. Березин М.Б., Звездина С.В., Березин Б.Д. // Коорд. химия. 2007. Т. 33. № 7. С. 499. [Berezin M.B., Zvezdina S.V., Berezin B.D. // Russ. J. Coord. Chem. 2007. V. 33. № 7. P. 488. <https://doi.org/10.1134/S1070328407070032>]
40. Звездина С.В., Березин М.Б., Березин Б.Д. // Коорд. химия. 2010. Т. 36. № 12. С. 925. [Zvezdina S.V., Berezin M.B., Berezin B.D. // Russ. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. № 12. P. 913. <https://doi.org/10.1134/S10703284101200801>]
41. Звездина С.В., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. // Журн. общ. химии. 2023. Т. 93. № 7. С. 1108. [Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. V. 93. № 7. P. <https://doi.org/10.31857/S0044460X23070156>]

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ASYMMETRICLY SUBSTITUTED Mn(III)-NITRO-PHENYLPORPHIRINS

N. V. Chizhova^a, S. V. Zvezdina^a, A. E. Likhonina^a, N. Zh. Mamardashvili^{a,*}, O. I. Koifman^b

^a Krestov Institute of Solutions Chemistry Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153040 Russia

^b Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: ngm@isc-ras.ru

Mn(III)-5-(4-nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin and Mn(III)-5,10,15-tri-(4-nitrophenyl)-20-phenylporphyrin were synthesized using the reactions of complex formation of corresponding porphyrins and metal exchange of their Cd complexes with MnCl₂ in dimethylformamide. Partial reduction of Mn(III) to Mn(II) is observed upon dissolution of manganese(III) complexes in dimethylformamide. When NaOH solid is added to a solution of dimethylformamide and in ethanolamine unstable Mn(II) porphyrins are formed. The photochemical stability and oxidative degradation of Mn(III)-porphyrins have been studied. The metal exchange reaction of asymmetrically substituted Cd(II)-porphyrins with manganese chloride in dimethylformamide has been studied. The kinetic parameters of the reaction were calculated. The influence of substituents and the nature of the salt on the kinetic parameters of the metal exchange reaction was revealed. The synthesized compounds were identified by methods UV-Vis, IR, ¹H NMR spectroscopy and mass spectrometry.

Keywords: 5-(4-nitrophenyl)-10,15,20-tetraphenylporphyrin, 5,10,15-tri-(4-nitrophenyl)-20-phenylporphyrin and its complexes with cadmium(II), manganese(II, III), reactions of coordination and metal exchange, chemical stability, spectral characteristics