

# 5-(2-ХИНОЛИЛ)ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИН И ЕГО КОМПЛЕКСЫ С ЦИНКОМ, КОБАЛЬТОМ, МЕДЬЮ И МАРГАНЦЕМ. СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. Т. А. Румянцева<sup>1,\*</sup>, Н. М. Березина<sup>1</sup>, М. И. Базанов<sup>1</sup>, Н. Е. Галанин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Иваново, 153000 Россия  
\*e-mail: taisialeb@mail.ru

Поступило в редакцию 27 сентября 2024 г.

После доработки 18 ноября 2024 г.

Принято к печати 20 ноября 2024 г.

Взаимодействием фталимида с хинальдином в присутствии оксида цинка синтезирован 3-(хинолин-2-илметил)изоиндолин-1-он. Нагревание его смеси с избытком фталимида и ацетата цинка приводит к образованию 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирина цинка, который при обработке кислотой превращается в 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирин. Последний при взаимодействии с хлоридами кобальта(II), меди(II) и марганца(II) в ДМФА образует соответствующие металлокомплексы. Состав и строение полученных соединений подтверждены комплексом физико-химических методов анализа. Представлены результаты квантово-химических расчетов комплексов методами DFT и TD-DFT. Выполнено отнесение первых полос поглощения в теоретических электронных спектрах соответствующим электронным переходам в молекулах. Все синтезированные тетрабензопорфирины обладают каталитической активностью в реакции электровосстановления кислорода, наибольшую проявляет комплекс кобальта.

**Ключевые слова:** хинальдин, *мезо*-хинолилтетрабензопорфирин, металлокомплекс, спектральные свойства, квантово-химические расчеты, электрохимия, электрокатализ

DOI: 10.31857/S0044460X24080031, EDN: SCJRIV

## ВВЕДЕНИЕ

Металлокомплексы тетрабензопорфиринов и их *мезо*-замещенных обладают свойствами, позволяющими использовать их в качестве активных материалов в тонкопленочной электронике [1], сенсорике [2], оптических преобразователях [3], а также в фотодинамической и бор-нейтронозахватной терапии [4]. Комплексы тетрабензопорфиринов с переходными металлами обладают электрокаталитической активностью в реакциях электровосстановления молекулярного кислорода [5].

Одним из методов синтеза *мезо*-тетраарилзамещенных тетрабензопорфиринов является конденсация фталимида с СН-кислотами, например хинальдином. Ранее мы сообщали о синтезе *мезо*-тетра(2-хинолил)-тетрабензопорфирина [6], тетрабензопорфиринов и их комплексов с цинком, содержащих от одного до трех *мезо*-хинолильных заместителей [7, 8], а также о синтезе и свойствах комплексов 5-(2-пиридил)тетрабензопорфирина [9]. Настоящая работа является продолжением исследований и касается синтеза 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирина **1**, его новых комплексов с переходными металлами и ис-

следования их спектральных, электрохимических и электрокаталитических свойств.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтез 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирина **1** в качестве одного из компонентов использовали продукт конденсации фталимида с хиальдином – 3-(хинолин-2-илметил)изоиндолин-1-он **2**. Он получен кипячением смеси фталимида и оксида цинка в избытке хиальдина в течение 2 ч с последующей обработкой соляной кислотой в соответствии со схемой 1.

Соединение **2** представляет собой вещество желтого цвета. Его состав и строение подтверждали данными масс-спектрометрии, колебательной и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии. В масс-спектре соединения **2** (LDI-TOF) (рис. S1, см. Дополнительные материалы) основным является сигнал иона  $[M + \text{H}]^+$  с  $m/z$  272.65. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **2**, зарегистрированном в  $\text{DMSO}-d_6$ , в наиболее слабом поле присутствует синглет при 11.39 м. д., характеризующий резонанс протона группы NH, а в наиболее сильном – синглет при 6.96 м. д., соответствующий протону метиленовой

группы. Сигналы остальных протонов в виде дублетов и триплетов находятся в области 8.38–7.56 м. д. (рис. S2, см. Дополнительные материалы). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **2** (рис. S3, см. Дополнительные материалы) также подтверждает его строение.

Нагревание смеси соединения **2** со значительными избытками фталимида (10 экв.), ацетата цинка (10 экв.) и ацетата натрия (10 экв.) приводит к образованию смеси двух соединений – тетрабензопорфирина цинка и 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирина цинка **3** в соответствии со схемой 2.

Выделение комплекса **3** проводили экстракцией реакционной массы хлороформом с последующей колоночной хроматографией экстракта. Поскольку тетрабензопорфиринат цинка нерастворим в малополярных органических растворителях, выделение соединения **3** является достаточно простой задачей. Порфирины с большим числом мезо-заместителей образуются лишь в следовых количествах, и при хроматографии отделяются первой, слабо окрашенной зоной. Комплекс **3** представляет собой вещество темно-зеленого цвета, растворимое в полярных и неполярных органических растворителях. В его

Схема 1.

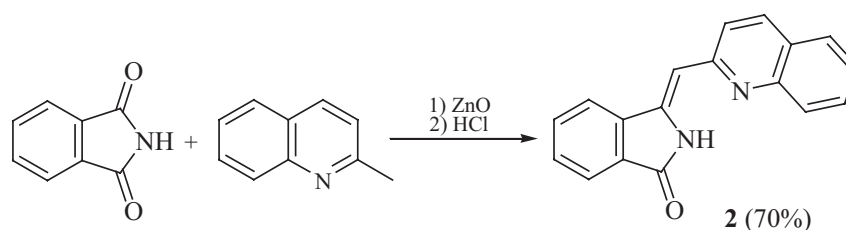
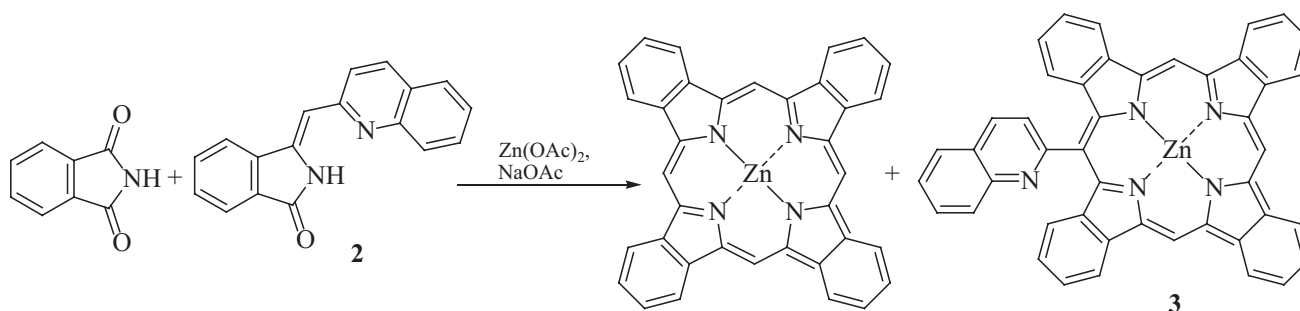


Схема 2.



масс-спектре (MALDI-TOF, матрица –  $\alpha$ -циано-4-гидроксикоричная кислота, СНСА) основным является сигнал иона  $[M + H]^+$  при 700.38 Да (рис. S4, см. Дополнительные материалы).

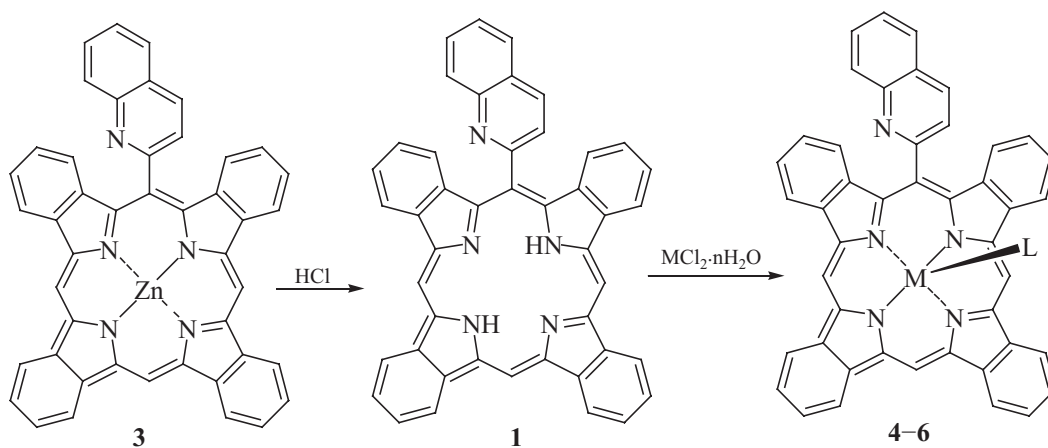
Обработкой комплекса **3** соляной кислотой в хлороформе получен 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирин **1**. Его взаимодействием с хлоридами кобальта(II), меди(II) и марганца(II) в ДМФА синтезированы соответствующие металлокомплексы **4–6** в соответствии со схемой 3.

Процесс комплексообразования контролировали спектрофотометрически, по исчезновению в спектрах поглощения реакционных масс полос, характерных для порфирина-лиганда **1**, и появлению полос, соответствующих поглощению металлокомплексов. Все полученные соединения очищали колоночной хроматографией с использованием в качестве элюента хлороформа. Нужно отметить, что, несмотря на использование солей двухвалентных кобальта и марганца, в комплексах с порфиринами в аэробных условиях эти металлы окисляются до трехвалентного состояния [10, 11], и в настоящем случае в качестве экстралиганда выступает хлорид-ион. Порфирин **1** представляет собой вещество темно-зеленого цвета, растворимое в органических растворителях. В его масс-спектре (MALDI-TOF, СНСА) присутствует сигнал иона  $[M + H]^+$  при 638.21 Да (рис. S5, см. Дополнительные материалы). В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **1**, измеренном в  $\text{CDCl}_3$  с добавлением

$\text{CF}_3\text{COOH}$  (рис. S6, см. Дополнительные материалы), в наиболее слабом поле присутствуют сигналы протонов в *мезо*-положениях макроцикла в виде двух синглетов при 11.29 и 11.24 м. д. с соотношением интегральных интенсивностей 1:2. В областях 9.69–9.66 и 9.52–9.47 м. д. находятся два мультиплета с соотношением интегральных интенсивностей 4:2, характеризующие резонанс шести протонов хинолильного заместителя. Два дублета при 9.14–9.12 и 8.93–8.91 м. д. соответствуют резонансу четырех протонов бензольных колец в наиболее близких к *мезо*-заместителю положениях, а сигналы остальных 12 протонов бензольных колец макроцикла в виде нескольких мультиплетов находятся в области 8.54–8.52 м. д. В наиболее сильном поле присутствует широкий сигнал, соответствующий резонансу внутрициклических протонов, с максимумом при 1.20 м. д.

Металлокомплексы **4–6** также являются веществами темно-зеленого цвета, растворимыми в органических растворителях. В их масс-спектрах присутствуют сигналы ионов с  $m/z$  694.82  $[M - \text{Cl}]^+$ , 698.80  $[M + H]^+$  и 690.74  $[M - \text{Cl}]^+$  соответственно (рис. S7–S9, см. Дополнительные материалы). ИК спектры соединений **4–6** (рис. S10–S12, см. Дополнительные материалы) близки по характеру и содержат полосы, отвечающие колебаниям связей C–H (3060–3050  $\text{cm}^{-1}$ ), C=C (1650–1590  $\text{cm}^{-1}$ ) и C=N (1430–1200  $\text{cm}^{-1}$ ).

Схема 3.



L = Cl, M = Co (**4**), Cu (**5**), Mn (**6**).

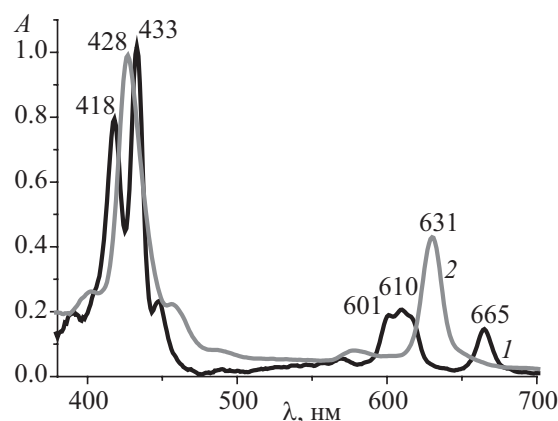


Рис. 1. Электронные спектры поглощения порфирина **1** (1) и комплекса **3** (2) в хлороформе.

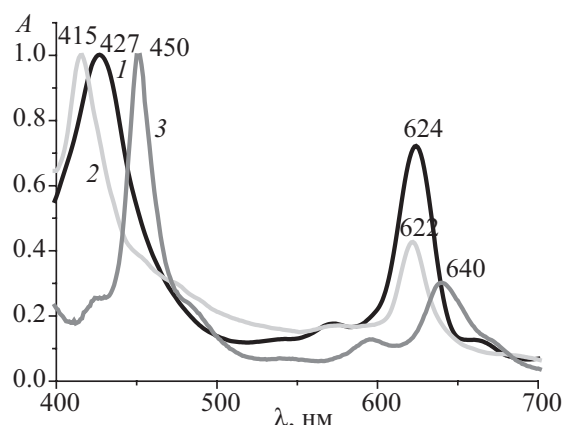


Рис. 2. Электронные спектры поглощения комплексов **4** (1), **5** (2) и **6** (3) в хлороформе.

Электронные спектры поглощения порфирина **1** и комплекса **3** представлены на рис. 1. Введение одного хинолильного заместителя в *мезо*-положение тетрабензопорфирина мало сказывается на положении полос поглощения. Их максимумы, как в спектре порфирина **1**, так и комплекса цинка **3**, находятся в тех же областях, что и в спектрах поглощения незамещенных тетрабензопорфирина [12] и его комплекса с цинком [13]. Отсутствие заметного влияния частичного *мезо*-арильного замещения на спектры поглощения тетрабензопорфиринов отмечалось и ранее [14, 15]. Это связано с полной некопланарностью заместителей плоскости макроцикла, подтвержденной рентгеноструктурным анализом [16] и, следовательно, отсутствием сопряжения их ароматических систем.

На рис. 2 представлены электронные спектры поглощения комплексов **4–6**. Можно видеть, что комплексообразование с кобальтом приводит к гипсохромному смещению полосы *Q* по сравнению с ее положением в спектре комплекса цинка на 7 нм, с медью – на 9 нм. Образование комплекса с марганцем напротив, сопровождается bathохромным (9 нм) сдвигом первой полосы. Что касается положения полос *B*, то в спектре соединения **4** она находится в той же области, что и в спектре комплекса цинка **3**, в спектре комплекса **5** – смещена гипсохромно на 13 нм, а в спектре соединения **6** – bathохромно на 22 нм. В общем, подобные спектральные свойства характерны и для других тетрабензопорфиринов  $\text{Co(III)}$  [17],  $\text{Cu(II)}$  [18] и  $\text{Mn(III)}$  [19].

Для обоснования влияния ионов металлов на спектральные свойства синтезированных соединений нами проведены квантово-химические расчеты молекулярного и электронного строения их молекул методом DFT [20]. Расчеты проводились при помощи программного комплекса Firefly 8.2.0 [21]. Посторонние начальные геометрии, обработка и представление результатов выполнены с использованием программного комплекса Chemcraft [22]. При расчетах использовали обменно-корреляционный функционал PBE0 [23] в сочетании с базисом def2-TZVP [24], поскольку их применимость показана ранее при расчетах металлокомплексов тетрабензопорфирина [9, 25]. В результате расчетов определены формы и энергии граничных орбиталей в молекулах комплексов **3–6** (рис. 3).

Расчеты показали, что молекулы соединений **3–5** обладают плоскими макроциклами, комплекс **6** имеет заметное седлообразное искажение макроцикла, а хинолильный заместитель в каждом случае развернут к плоскости под углом, близким к  $90^\circ$ . Орбитали НОМО всех комплексов локализованы на изоиндольных фрагментах, а орбитали НОМО–1 сосредоточены, в основном, на *мезо*-атомах углерода и внутрициклических атомах азота. Орбитали LUMO в случае комплексов трехвалентных металлов **4** и **6** локализованы на атомах металлов и экстралигандах, а в молекулах комплексов **3** и **5**, как и орбитали LUMO+1 в молекулах всех соединений, на пиррольных фрагментах и *мезо*-атомах углерода. В целом, форма и характер орбиталей

| Zn (3)                | Co(Cl) (4)            | Cu (5)                | Mn(Cl) (6)            |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                       |                       |                       |                       |
| LUMO+1<br>$E = -2.24$ | LUMO+1<br>$E = -2.34$ | LUMO+1<br>$E = -2.26$ | LUMO+1<br>$E = -2.32$ |
|                       |                       |                       |                       |
| LUMO<br>$E = -2.26$   | LUMO<br>$E = -2.39$   | LUMO<br>$E = -2.27$   | LUMO<br>$E = -3.06$   |
|                       |                       |                       |                       |
| HOMO<br>$E = -4.89$   | HOMO<br>$E = -5.08$   | HOMO<br>$E = -4.99$   | HOMO<br>$E = -5.07$   |
|                       |                       |                       |                       |
| HOMO-1<br>$E = -5.70$ | HOMO-1<br>$E = -5.99$ | HOMO-1<br>$E = -5.75$ | HOMO-1<br>$E = -5.95$ |
| $\Delta E = 2.63$     | $\Delta E = 2.69$     | $\Delta E = 2.72$     | $\Delta E = 2.01$     |

Рис. 3. Формы и энергии граничных орбиталей (эВ) в молекулах комплексов 3–6.  $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ , эВ.

близки к рассчитанным для металлокомплексов незамещенного и *мезо*-пиридилзамещенного тетрабензопорфиринов [25, 9]. Энергетические зазоры HOMO–LUMO для комплексов находятся в пределах 2.72–2.01 эВ и увеличиваются в ряду  $5 > 4 > 3 > 6$ .

Нами выполнены расчеты теоретических электронных спектров поглощения (TD-DFT/PBE0/def2-TZVP) комплексов 3, 4, 6 в газовой фазе, поскольку, как было показано ранее [26], влияние сольватации на положение полос в теоретических спектрах поглощения порфириноидов незначительно, и, следовательно, учет сольватационных эффектов не оправдывает дополнительных вычислительных

затрат. Нужно отметить, что использованное нами программное обеспечение непригодно для расчета спектров поглощения комплексов меди (открытая электронная оболочка). Рассчитанные спектры поглощения комплексов представлены на рис. 4.

В каждом случае, первые полосы поглощения большей частью соответствуют переходам HOMO  $\rightarrow$  LUMO, HOMO–1  $\rightarrow$  LUMO, HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1, HOMO–1  $\rightarrow$  LUMO+1. В целом, положения первых полос в рассчитанных спектрах поглощения коррелируют с их положением в экспериментальных спектрах.

Мы провели исследования электрохимических и электрокаталитических свойств порфирина 1

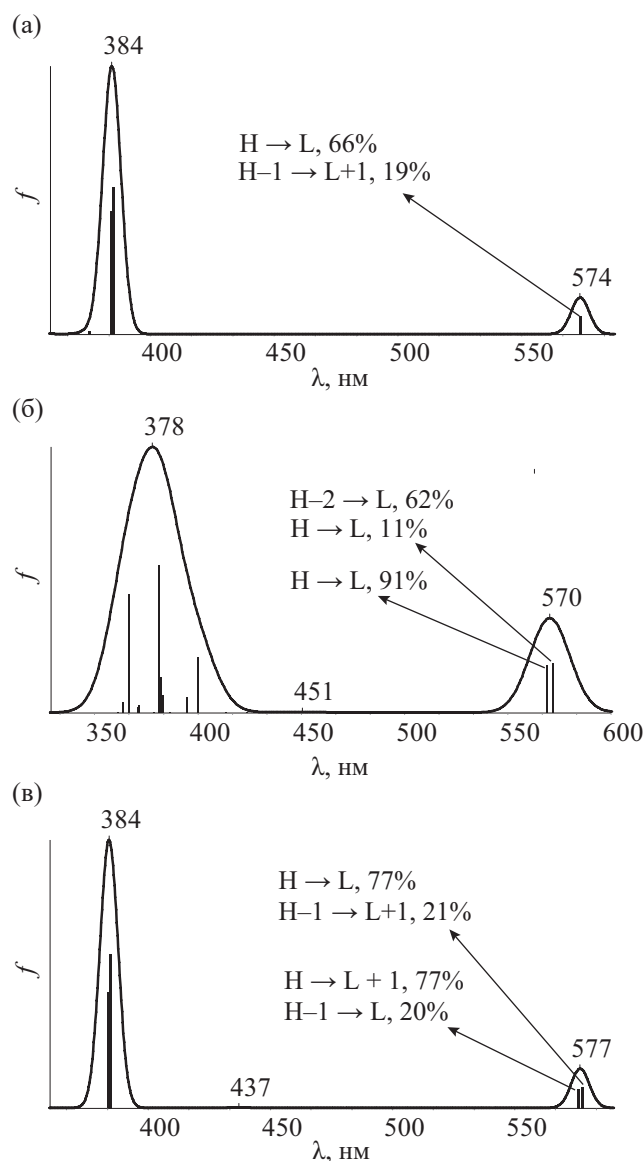


Рис. 4. Рассчитанные электронные спектры поглощения комплексов 3 (а), 4 (б), 6 (в).

и комплексов 3–6 методом циклической вольтамперометрии. Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной термостатированной электрохимической ячейке, устройство которой подробно описано в [27].

На рис. 5 в качестве примера представлены циклические вольтамперные кривые, полученные для электрода, модифицированного комплексом кобальта 4, полученные в результате измерений в атмосфере аргона (кривая 1) и после насыщения

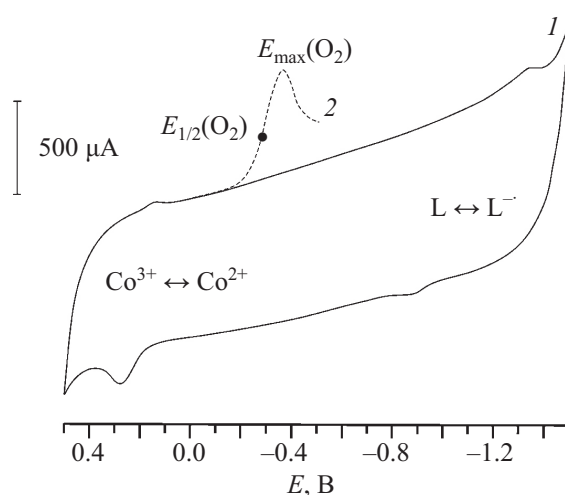


Рис. 5.  $I$ – $E$ -Кривые для электрода с комплексом 4 в атмосфере аргона (1) и при насыщении электролита кислородом (2).

электролита кислородом (кривая 2). На кривой 1 присутствуют катодные и анодные максимумы, отвечающие процессам окисления – восстановления как иона металла (М), так и макроциклического лиганда (L). На второй кривой появляется новый интенсивный максимум в области потенциалов  $-0.1 \div -0.35$  В, характеризующий процесс восстановления кислорода. Циклические  $I$ – $E$ -кривые, полученные для порфирина 1 и комплексов 3, 5, 6, имеют такой же характер и отличаются положением и количеством максимумов на кривых. Для металлокомплексов характерны одна стадия электровосстановления (окисления) тетрабензопорфинового макрокольца. Показано, что в щелочном электролите электронные переходы свойственны для металлоцентров переменной валентности: процессы электровосстановления фиксируются для  $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$  при  $E_{\text{red/ox}} = 0.23$  В, для  $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{1+}$  при  $E_{\text{red/ox}} = -0.36$  В и  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$  при  $E_{\text{red/ox}} = -0.01$  В. Наблюдаемые процессы по значениям потенциала и количеству электричества могут быть отнесены к квазиобратимым одноэлектронным процессам.

Исследование электрокаталитического поведения металлокомплексов проводилось путем измерения циклических  $I$ – $E$ -кривых при полном насыщении электролита молекулярным кислородом. С целью выяснения механизма протекания процесса электровосстановления выполнен расчет

**Таблица 1.** Электрохимические и электрокаталитические свойства соединений **1–6**.<sup>a</sup>

| Соединение<br>(М) | $M^{3+} \leftrightarrow M^{2+} (M^{2+} \leftrightarrow M^{1+})$ |              |                  | Процесс $L \rightarrow L^-$ |              |                  | $E_{1/2}(O_2)$ , В | $E_{max}(O_2)$ , В | $n$ |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------|------------------|-----------------------------|--------------|------------------|--------------------|--------------------|-----|
|                   | $E_{кат}$ , В                                                   | $E_{ан}$ , В | $E_{red/ox}$ , В | $E_{кат}$ , В               | $E_{ан}$ , В | $E_{red/ox}$ , В |                    |                    |     |
| <b>1</b> (2H)     | –                                                               | –            | –                | –1.34                       | –0.90        | –1.12            | –0.30              | –0.38              | 2.3 |
| <b>3</b> (Zn)     | –                                                               | –            | –                | –1.32                       | –0.93        | –1.13            | –0.28              | –0.34              | 2.0 |
| <b>4</b> (Co)     | 0.17                                                            | 0.28         | 0.23             | –1.34                       | –0.90        | –1.12            | –0.28              | –0.37              | 2.7 |
| <b>5</b> (Cu)     | (–0.64)                                                         | –0.08        | –0.36            | –1.37                       | –0.88        | –1.13            | –0.27              | –0.34              | 2.5 |
| <b>6</b> (Mn)     | (–0.12)                                                         | 0.10         | –0.01            | –1.34                       | –0.93        | –1.14            | –0.23              | –0.34              | 2.2 |
| Без катализатора  |                                                                 |              |                  |                             |              |                  | –0.35              | –0.40              | 2.0 |

<sup>a</sup>  $E_{кат}$  и  $E_{ан}$  – потенциалы катодных и анодных процессов;  $E_{red/ox}$  – редокс-потенциал. Погрешность в определении значений потенциалов  $\pm 0.01$  В.

эффективного числа электронов ( $n$ ) по уравнению Рэндлса–Шевчика (1) [28]:

$$I_p = 272^{3/2} S \cdot c_A \cdot D_A^{1/2} \cdot v^{1/2}, \quad (1)$$

где  $I_p$  – максимальный ток (ток пика) (А);  $S$  – поверхность электрода ( $cm^2$ );  $c_A$  – растворимость вещества А (моль/л);  $D_A$  – коэффициент диффузии ( $cm^2/c$ );  $v$  – скорость сканирования (В/с). В расчетах использованы следующие значения параметров, входящих в уравнение:  $S = 0.64 cm^2$ ,  $c(O_2) = 1.2 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $D(O_2) = 1.9 \cdot 10^{-5} cm^2/c$ .

Значения потенциалов наблюдаемых максимумов и рассчитанных как полусуммы анодных и катодных максимумов редокс-переходов ( $E_{Red/Ox}$ ) при скорости сканирования 20 мВ/с для синтезированных соединений, а также эффективное число электронов приведены в табл. 1. Значения  $E_{1/2}(O_2)$  и расчет  $n$  показал, что изученные соединения проявляют электрокаталитическую активность в реакции восстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе. Эффективное число электронов ( $n$ ) для них составляет 2.0–2.7, что указывает на возможность направлять протекание процесса электровосстановления кислорода как по 2- ( $O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ ), так и по 4-электронному механизму ( $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ ). Изученные соединения можно расположить в ряд активности по  $n$ :  $Co > Cu > 2H \geq Mn \geq Zn$ . В целом, электрокаталитическая активность 5-(2-хинолил)-тетрабензопорфирина и его комплексов находится на уровне других порфириновых соединений, близких по строению [9, 29–31], и, таким образом, изменение характера мезо-заместителя с донорного [5] на

акцепторный мало сказывается на электрокаталитической активности металлокомплексов.

Следует также отметить, что величины энергетических зазоров  $\Delta E = E_{НОМО} - E_{ЛУМО}$  в комплексах коррелируют с потенциалами восстановления ( $L \rightarrow L^-$ ) макроциклов. С уменьшением  $\Delta E$  эти потенциалы незначительно возрастают. Кроме того, наибольшую каталитическую активность при двух-электронном восстановлении кислорода проявляет комплекс марганца, который, по данным квантово-химических расчетов, единственный обладает неплоской геометрией и наименьшим зазором  $\Delta E$ .

## ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате работы синтезированы 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирин и его новые комплексы с цинком, кобальтом, медью и марганцем. Исследованы их спектральные свойства, установлено, что положение полос в теоретических спектрах поглощения коррелирует с их положением в экспериментальных. На основании электрохимических исследований установлено, что синтезированные соединения проявляют каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода в щелочном растворе, максимальной обладает комплекс кобальта.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS-O Analyzer (Thermo Fisher Scientific, США). Масс-спектры (LDI-TOF, без матрицы) зарегистрированы на приборе Shimadzu Biotech AXIMA Confidence (Shimadzu Corporation, Япония). ИК спектры сняты на спектрофотометре

Avatar 360 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, США) в области 400–4000  $\text{см}^{-1}$  в тонких пленках на стекле KRS-5. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (500.13 МГц) записаны на приборе Bruker Avance-500 (Bruker Daltonics GmbH, Германия) в  $\text{CDCl}_3$  или  $\text{DMSO}-d_6$ . В качестве реперных использованы сигналы остаточных протонов растворителей. Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре Helios Zeta (Thermo Fisher Scientific, США) в кварцевых прямоугольных кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при 25°C. Для спектральных измерений использовали хлороформ квалификации ХЧ (Экос-1, Россия).

### 3-(Хинолин-2-илметиленизоиндолин-1-он (2).

Смесь 5.0 г (0.03 моль) фталимида, 10 мл (10.6 г, 0.07 моль) хиальдина и 2.0 г (0.025 моль) оксида цинка кипятили 2 ч, затем охлаждали и переносили в 150 мл 15%-ной соляной кислоты. Полученную смесь перемешивали 30 мин и добавляли 50 мл хлороформа. Органический слой отделяли, промывали водой и отгоняли растворитель. Остаток растворяли в хлороформе и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем 60 (Merck) (элюент – смесь хлороформ–этанол, 50:1), собирая основную желтую зону. Выход 6.5 г (70%), вещество желтого цвета, растворимо в хлороформе, ацетоне, ДМСО, ДМФА. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 11.39 с (1H), 8.38 д (1H,  $J$  8.0 Гц), 8.25 д (1H,  $J$  9.0 Гц), 8.10 д (1H,  $J$  8.0 Гц), 7.95–7.93 м (1H), 7.85 д (1H,  $J$  8.0 Гц), 7.78–7.76 м (2H), 7.65 т (2H,  $J$  9.0 Гц), 7.58 т (1H,  $J$  8.0 Гц), 6.96 с (1H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м. д.: 168.35, 160.21, 156.24, 150.91, 148.11, 147.79, 139.03, 138.30, 137.44, 129.06, 126.58, 123.74, 121.51, 117.11, 102.93, 79.63. Масс-спектр (LDI-TOF),  $m/z$ : 272.65  $[M + H]^+$ . Электронный спектр поглощения (хлороформ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg $\epsilon$ ): 382 (4.22). Найдено, %: C 79.46; H 4.49; N 10.05.  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено, %: C 79.39; H 4.44; N 10.29.  $M$  272.09.

### 5-(2-Хинолил)тетрабензопорфиринат цинка (3).

Смесь 1.0 г (3.6 ммоль) соединения 2, 5.3 г (36 ммоль) фталимида, 8.0 г (36 ммоль) дигидрата ацетата цинка и 5.0 г (36 ммоль) тригидрата ацетата натрия выдерживали 45 мин при 320°C. После охлаждения реакционную массу измельчали и вносили в 300 мл 2%-ного раствора гидроксида натрия. Полученную смесь кипятили 20 мин, отфильтровывали, промывали 200 мл воды и сушили, затем экстрагировали хлороформом в аппарате Сокслета до получения слабоокрашенного экстракта. Из экстракта отго-

няли растворитель, остаток хроматографировали на колонке, заполненной нейтральным оксидом алюминия 90 (Macherey-Nagel), элюируя хлороформом. Собирали основную (вторую) зеленую зону, растворитель удаляли, остаток сушили при 100°C в течение 4 ч. Выход 0.55 г (22%), темно-зеленый порошок, растворимый в хлороформе, ТГФ, ДМФА, ДМСО. Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 700.38 (100)  $[M + H]^+$ . Электронный спектр поглощения (хлороформ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg $\epsilon$ ): 631 (4.99), 428 (5.13). Найдено, %: C 77.31; H 3.61; N 9.86.  $\text{C}_{45}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{Zn}$ . Вычислено, %: C 77.09; H 3.59; N 9.99.  $M$  699.14.

### 5-(2-Хинолил)тетрабензопорфирин (1).

0.50 г комплекса 3 растворяли в 30 мл хлороформа, добавляли 20 мл концентрированной соляной кислоты и интенсивно перемешивали 10 ч. Реакционную массу разбавляли 200 мл воды, органический слой отделяли, промывали 100 мл воды и 50 мл 10%-ного раствора аммиака, растворитель отгоняли. Остаток хроматографировали на колонке, заполненной нейтральным оксидом алюминия 90 (Macherey-Nagel), элюируя хлороформом. Собирали основную зеленую зону, растворитель удаляли, остаток высушивали при 100°C в течение 4 ч. Выход 0.41 г (91%), темно-зеленый порошок, растворимый в хлороформе, ТГФ, ДМФА, ДМСО. Масс-спектр,  $m/z$ : ( $I_{\text{отн}}$ , %): 638.21 (100)  $[M + H]^+$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ +5%  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ),  $\delta$ , м. д.: 11.29 с (1H), 11.24 с (2H), 6.69–6.66 м (4H), 9.52–9.47 м (2H), 9.13 д (2H,  $J$  8.0 Гц), 8.92 д (2H,  $J$  9.0 Гц), 8.64–8.52 м (12H), –1.20 уш. с (4H). Электронный спектр поглощения (хлороформ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg $\epsilon$ ): 665 (4.07), 610 (4.22), 601 (4.20), 433 (5.02), 418 (4.96). Найдено, %: C 84.88; H 4.30; N 10.55.  $\text{C}_{45}\text{H}_{27}\text{N}_5$ . Вычислено, %: C 84.75; H 4.27; N 10.98.  $M$  637.23.

**Общая методика синтеза комплексов Co(III), Cu(II) и Mn(III) с 5-(2-хинолил)тетрабензопорфирином 4–6.** Смесь 0.10 г (0.16 ммоль) порфирина 1, 1.0 ммоль хлорида металла ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) и 30 мл ДМФА перемешивали при 150°C в течение 40 мин. После охлаждения смесь разбавляли 200 мл воды, осадок отфильтровывали, промывали 100 мл воды и сушили. Остаток растворяли в хлороформе и хроматографировали на колонке, заполненной нейтральным оксидом алюминия 90 (Macherey-Nagel), элюируя хлороформом. Собирали основные зеленые зоны, растворитель удаляли, остатки высушивали при 100°C в течение

4 ч. Полученные металлокомплексы представляют собой темно-зеленые порошки, хорошо растворимые в хлороформе, ТГФ, ДМФА, ДМСО, нерастворимые в воде, разбавленных кислотах и щелочах.

**5-(2-Хинолил)тетрабензопорфиринат хлоркобальта (4).** Выход 0.10 г (87%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3058, 2923 (C–H), 1654, 1594 (C=C), 1300, 1204 (C=N), 756. Масс-спектр,  $m/z$ : ( $I_{\text{отн}}$ , %): 694.82 (100)  $[M - \text{Cl}]^+$ . Электронный спектр поглощения (хлороформ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg $\epsilon$ ): 624 (4.78), 427 (4.99).  $M$  729.11.

**5-(2-Хинолил)тетрабензопорфиринат меди (5).** Выход 0.10 г (91%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3053, 2923 (C–H), 1653, 1594 (C=C), 1502 (C–N), 1301, 1204 (C=N), 755. Масс-спектр,  $m/z$ : ( $I_{\text{отн}}$ , %): 698.80 (100)  $[M + \text{H}]^+$ . Электронный спектр поглощения в хлороформе,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg $\epsilon$ ): 622 (4.45), 415 (4.96).  $M$  698.14.

**5-(2-Хинолил)тетрабензопорфиринат хлормарганца (6).** Выход 0.10 г (85%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3052, 2924 (C–H), 1653, 1594 (C=C), 1465, 1422 (C–N), 1302, 1203 (C=N), 755. Масс-спектр,  $m/z$ : ( $I_{\text{отн}}$ , %): 690.74 (100)  $[M - \text{Cl}]^+$ . Электронный спектр поглощения (хлороформ),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg $\epsilon$ ): 640 (4.41), 450 (4.96).  $M$  725.12.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Румянцева Таисия Андреевна ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4110-0572>

Березина Надежда Михайловна ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1784-7091>

Базанов Михаил Иванович ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0425-2021>

Галанин Николай Евгеньевич ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6117-167X>

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием Ивановского государственного химико-технологического университета при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 075-15-2021-671).

#### ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № FZZW-2024-0004).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X24080031 для авторизованных пользователей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takahashi K., Shan B., Xu X., Yang S., Koganezawa T., Kuzuhara D., Aratani N., Suzuki M., Miao Q., Yamada H. // ACS Appl. Mat. Interfaces. 2017. Vol. 9. N 9. P. 8211. doi 10.1021/acsami.6b13988
2. Paolesse R., Nardis S., Monti D., Stefanelli M., Di Natale C. // Chem. Rev. 2017. Vol. 117. N 4. P. 2517. doi 10.1021/acs.chemrev.6b00361
3. Balushev S., Yakutkin V., Miteva T., Wegner G., Roberts T., Nelles G., Yasuda A., Chernov S., Aleshchenkov S., Chep-rakov A. // New J. Phys. 2008. Vol. 10. N 1. Article no. 013007. doi 10.1088/1367-2630/10/1/013007
4. Gottumukkala V., Ongayi O., Baker D.G., Lomax L.G., Vicente M.G.H. // Bioorg. Med. Chem. 2006. Vol. 14. N 6. P. 1871. doi 10.1016/j.bmc.2005.10.037
5. Евсеев А.А., Базанов М.И., Галанин Н.Е., Петров А.В., Андриевский Г. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2004. Т. 47. № 10. С. 24.
6. Галанин Н.Е., Колесников Н.А., Кудрик Е.В., Шапошников Г.П. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. № 2. С. 297; Galanin N.E., Kolesnikov N.A., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Org. Chem. 2004. Vol. 40. N 2. P. 269. doi 10.1023/b:rujo.0000034952.23380.cd
7. Галанин Н.Е., Кудрик Е.В., Лебедев М.Е., Александровский В.В., Шапошников Г.П. // ЖОрХ. 2005. Т. 41. № 2. С. 306; Galanin N.E., Kudrik E.V., Lebedev M.E., Aleksandriiskii V.V., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Org. Chem. 2005. Vol. 41. N 2. P. 298. doi 10.1007/s11178-005-0161-7
8. Контяев А.И., Базанов М.И., Галанин Н.Е. // ЖОрХ. 2020. Т. 56. № 5. С. 735; Кортуяев А.И., Базанов М.И., Galanin N.E. // Russ. J. Org. Chem. 2020. Vol. 56. N 5. С. 788. doi 10.1134/S1070428020050103
9. Майорова Е.И., Румянцева Т.А., Базанов М.И., Галанин Н.Е. // ЖОХ. 2023. Т. 93. № 7. С. 1114; Mayorova E.I., Rumyantseva T.A., Bazanov M.I., Galanin N.E. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. Vol. 93. N 7. P. 1751. doi 10.1134/S1070363223070162
10. Nasri S., Guergueb M., Brahmi J., Al-Ghamdi Y.O., Molton F., Loiseau F., Turowska-Tyrk I., Nasri H. // Molecules. 2022. Vol. 27. N 24. Article no. 8866. doi 10.3390/molecules2724886.

11. Anand N., Yadava S., Chaurasia P.K., Bharati S.L. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 64. N 9. P. 1101. doi 10.1134/S003602361909002X
12. Koehorst R.B.M., Kleibeuker J.F., Schaafsma T.J., de Bie D.A., Geurtsen B., Henrie R.N., van der Plas H.C. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1981. N 7. P. 1005. doi 10.1039/P29810001005
13. Edwards L., Gouterman M., Rose C.B. // J. Am. Chem. Soc. 1976. Vol. 98. N 24. P. 7638. doi 10.1021/ja00440a031
14. Senge M.O., Bischoff I. // Tetrahedron Lett. 2004. Vol. 45. N 8. P. 1647. doi 10.1016/j.tetlet.2003.12.121
15. Filatov M.A., Lebedev A.Y., Vinogradov S.A., Cheprakov A.V. // J. Org. Chem. 2008. Vol. 73. N 11. P. 4175. doi 10.1021/jo800509k
16. Lebedev A.Y., Filatov M.A., Cheprakov A.V., Vinogradov S.A. // J. Phys. Chem. (A). 2008. Vol. 112. N 33. P. 7723. doi 10.1021/jp8043626
17. Мамардашвили Г.М., Чиждова Н.В., Кайгородова Е.Ю., Мамардашвили Н.Ж. // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 3. С. 296; Mamardashvili G.M., Chizhova N.V., Kaigorodova E.Y., Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Inorg. Chem. Vol. 62. N 3. P. 301. doi 10.1134/S0036023617030123
18. Cromer S., Hambright P., Grodkowski J., Neta P. // J. Porph. Phthal. 1997. Vol. 1. N 1. P. 45. doi 10.1002/(SICI)1099-1409(199701)1:1<45::AID-JPP3>3.0.CO;2-D
19. Wang L., Fang Y., Xu W., Ou Z., Kadish K.M. // J. Porph. Phthal. 2019. Vol. 23. N 9. P. 1057. doi 10.1142/S1088424619501013
20. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. 1965. Vol. 140. N 4A. P. A1133. doi 10.1103/PhysRev.140.A1133
21. Granovsky A.A. Firefly, V. 8.2.0. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
22. Andrienko G.A. Chemcraft, V.1.8. <http://www.chemcraftprog.com>
23. Adamo C., Vincenzo B. // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110. N 13. P. 6158. doi 10.1063/1.478522
24. Rappoport D., Furche F. // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 133. N 13. Article no. 134105. doi 10.1063/1.3484283
25. Eroshin A.V., Otlyotov A.A., Kuzmin I.A., Stuzhin P.A., Zhabanov Y.A. // Int. J. Mol. Sci. 2022. Vol. 23. N 2. 939. doi 10.3390/ijms23020939
26. Martynov A.G., Mack J., May A.K., Nyokong T., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Yu. // ACS Omega. 2019. Vol. 4. N 4. P. 7265. doi 10.1021/acsomega.8b03500
27. Филимонов Д.А., Алексеева С.В., Базанов М.И., Койфман О.И., Кокорин М.С. // Макрогетероциклы. 2018. Т. 11. № 1. С. 52. doi 10.6060/mhc151204b
28. Майрановский В.Г. В кн.: Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / Под ред. Н.С. Ениколопьяна. М.: Наука, 1987. С. 127.
29. Березина Н.М., Базанов М.И., Максимова А.А., Семейкин А.С. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 12. С. 2084; Berezina N.M., Bazanov M.I., Maksimova A.A., Semeikin A.S. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2017. Vol. 91. N 12. P. 2377. doi 10.1134/S0036024417120032
30. Laba K., Lapkowski M., Officer D.L., Wagner P., Data P. // Electrochim. Acta. 2020. Vol. 330. 135140. doi 10.1016/j.electacta.2019.135140
31. Do Ngoc Minh, Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Glazunov A.V. // Macroheterocycles. 2014. Vol. 7. N 1. P. 73. doi 10.6060/mhc131159b

# 5-(2-Quinoly)tetrabenzoporphyrin and Its Complexes with Zinc, Cobalt, Copper and Manganese. Synthesis, Spectral, Electrochemical and Electrocatalytic Properties

T. A. Rumyantseva<sup>1,\*</sup>, N. M. Berezina<sup>1</sup>, M. I. Bazanov<sup>1</sup>, and N. E. Galanin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Ivanovo State University of Chemistry and Technology,*

*Ivanovo, 153000 Russia*

*\*e-mail: taisialeb@mail.ru*

Received September 27, 2024; revised November 18, 2024; accepted November 20, 2024

By reacting phthalimide with quinaldine in the presence of zinc oxide, 3-(quinolin-2-ylmethylene)isoindolin-1-one was synthesized. Heating its mixture with excess phthalimide and zinc acetate leads to the formation of zinc 5-(2-quinoly)tetrabenzoporphyrinate, which, when treated with acid, is converted to 5-(2-quinoly)tetrabenzoporphyrin. The latter, when interacting with cobalt(II), copper(II) and manganese(II) chlorides in DMF, forms the corresponding metal complexes. The composition and structure of the obtained compounds were confirmed by a complex of physicochemical methods of analysis. The results of quantum-chemical calculations of complexes by DFT and TD-DFT methods are presented. The first absorption bands in theoretical electronic spectra are assigned to the corresponding electronic transitions in molecules. All synthesized tetrabenzoporphyrins have catalytic activity in the electroreduction reaction of oxygen; the cobalt complex exhibits the greatest activity.

**Keywords:** quinaldine, *meso*-quinolytetrabenzoporphyrin, metallocomplex, spectral properties, quantum chemical calculations, electrochemistry, electrocatalysis