

УДК 547.979.733

СИНТЕЗ И КИНЕТИКА ДИССОЦИАЦИИ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА, МЕДИ, КОБАЛЬТА, МАРГАНЦА С 2,3,7,8,12,18-ГЕКСАМЕТИЛ-5-ФЕНИЛ-13,17- ДИЭТИЛПОРФИНОМ И ЕГО НИТРОЗАМЕЩЕННЫМИ АНАЛОГАМИ В ПРОТОНОДОНОРНЫХ СРЕДАХ

© 2019 г. Е. М. Кувшинова^{a,*}, М. А. Быкова^a, И. А. Вершинина^b,
О. В. Горнухина^{a,c}, А. С. Семейкин^{a,c}

^a Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия
*e-mail: kuvshinova@isuct.ru

^b Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

^c Научно-исследовательский институт химии макрогетероциклических соединений
Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия

Поступило в Редакцию 15 ноября 2018 г.
После доработки 15 ноября 2018 г.
Принято к печати 24 ноября 2018 г.

Синтезированы нитрозамещенные 2,3,7,8,12,18-гексаметил-5-фенил-13,17-диэтилпорфины с нитро-группами в положениях 10, 20 ядра порфирина и в *para*-положении бензольного кольца. Структура полученных соединений доказана данными ЯМР ^1H , ИК спектроскопии, масс-спектрометрии и ЭСП. Исследована кинетика диссоциации цинковых, медных, кобальтовых, марганцевых комплексов полученных порфиринов в протонодонорных средах. Устойчивость порфириновых металлокомплексов связана с электронными эффектами заместителей тетрапиррольного цикла и его пространственным искажением.

Ключевые слова: порфирины, координационные свойства, кинетика диссоциации, металлокомплексы

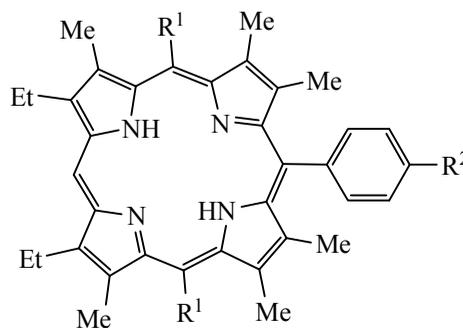
DOI: 10.1134/S0044460X19040164

Порфирины катализируют многочисленные химические, электрохимические и фотохимические реакции [1, 2], в связи с этим актуальна задача синтеза новых порфириновых соединений и изучения их физико-химических свойств. Введение нитрогруппы в молекулу порфина – один из способов его модификации, которая приводит к деформации макроцикла и к изменению его физико-химических свойств [3–5]. В продолжение изучения влияния деформации тетрапиррольного макроцикла на его координационные свойства исследована устойчивость комплексов цинка, меди, кобальта, марганца с 2,3,7,8,12,18-гексаметил-5-фенил-13,17-диэтилпорфином и его нитрозамещенными производными в протонодонорных средах (схема 1).

2,3,7,8,12,18-Гексаметил-5-фенил-13,17-диэтилпорфин **1** и 2,3,7,8,12,18-гексаметил-5-(4-нитро-

фенил)-13,17-диэтилпорфин **3** были получены кислотной конденсацией 3,4-диметилпиррол-2-карбальдегида **4** с 3,3'-диэтил-4,4'-диметилдипирролилметаном **5** с последующей циклизацией

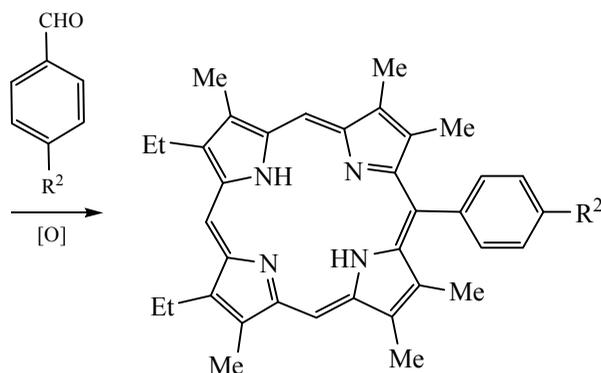
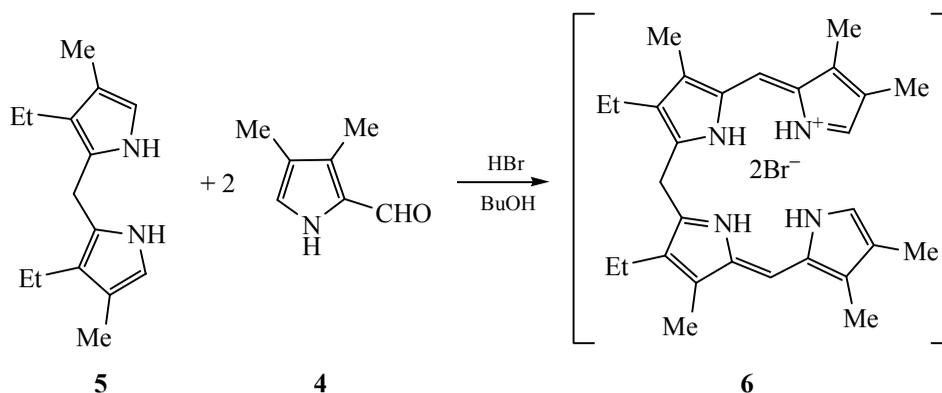
Схема 1.



1–3

$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ (1); $\text{R}^1 = \text{NO}_2$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (2); $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{NO}_2$ (3).

Схема 2.



1-3

промежуточного биладииена **6** с бензальдегидом ($R^2 = H$) или 4-нитробензальдегидом ($R^2 = NO_2$) с дальнейшим окислением (схема 2) [6, 7].

2,3,7,8,12,18-Гексаметил-10,20-динитро-5-фенил-13,17-диэтилпорфирин **2** был получен окислительным электрофильным нитрованием порфирина **1** нитритом натрия в трифторуксусной кислоте [7] (схема 3) с последующим отделением от попутно

образующегося 10,15-изомера **7** с помощью препаративной тонкослойной хроматографии на силилуоле в бензоле.

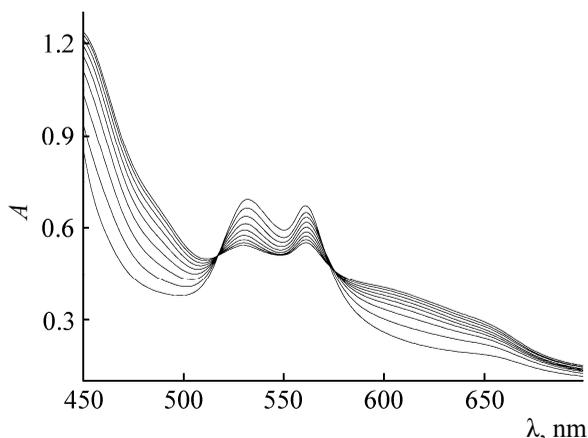
Состав и строение полученных соединений доказана методами масс-спектрометрии MALDI-TOF, ЭСП, ЯМР H^1 , ИК спектроскопии.

Кинетику диссоциации цинковых (ZnP), медных (CuP), кобальтовых (CoP), марганцевых [(AcO)MnP] комплексов порфиринов **1-3** исследовали в уксуснокислых растворах с 1.5%-ной добавкой смеси $H_2SO_4-CF_3COOH$, 1:1. Все металлокомплексы (MP) диссоциируют (1) с образованием дипротонированной формы порфиринов (H_4P^{2+}). В спектрах всех реагирующих систем наблюдались четкие изобестические точки (см. рисунок).



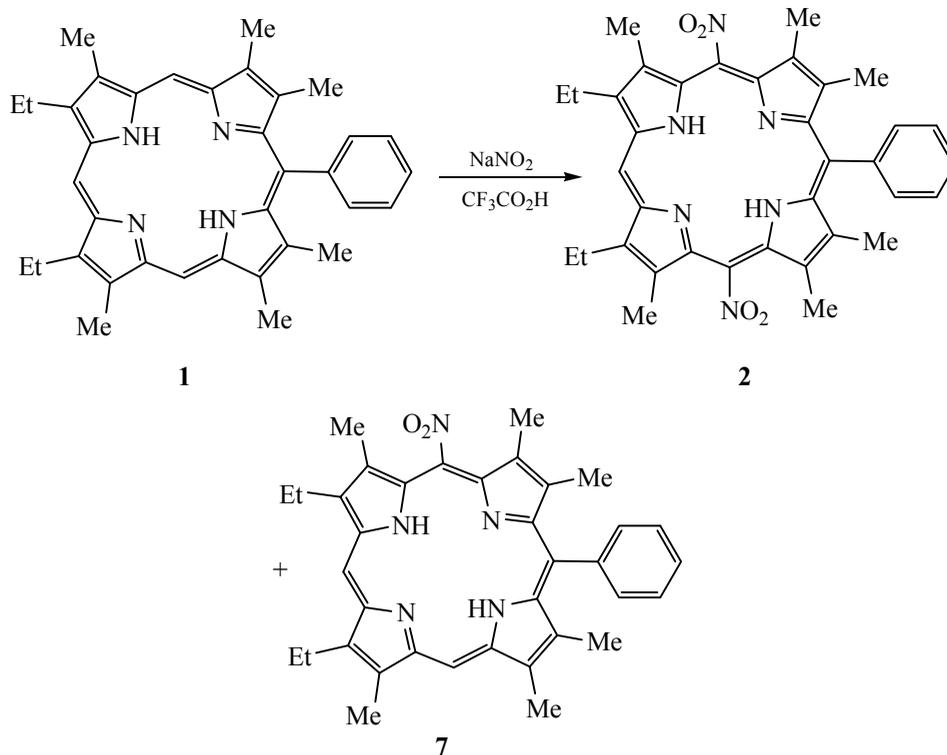
Кинетические опыты проводили при ~100-кратном избытке смеси $H_2SO_4-CF_3COOH$, 1:1, по отношению к MP, что позволяет рассчитать эффективные константы скорости ($k_{эф}$) по уравнению (2).

$$k_{эф} = (1/t) \ln[(A_0 - A_\infty)/(A - A_\infty)]. \quad (2)$$



Изменение ЭСП в ходе диссоциации CoP(**1**) в уксусной кислоте с добавкой 1.5 мас% смеси $H_2SO_4-CF_3COOH$, 1:1.

Схема 3.



Здесь A_0 , A , A_∞ – оптические плотности раствора в начальный момент, в момент времени t и по окончании реакции соответственно.

Энергию активации (E) рассчитывали по уравнению (3).

$$E = 8.3T_1T_2/(T_2 - T_1)\ln(k_2/k_1). \quad (3)$$

Кинетические параметры диссоциации комплексов ZnP, CuP, CoP, (AcO)MnP приведены в таблице.

При сопоставлении результатов таблицы видно, что по мере увеличения количества нитрогрупп в молекуле порфирина наблюдается уменьшение константы скорости диссоциации Mn^{3+} , Co^{2+} и Cu^{2+} комплексов и увеличение энергии активации.

Расчеты геометрических параметров структуры методом РМЗ (силовое поле ММ+) показали, что ароматическое тетрапиррольное ядро порфирина **1** плоское. Ведение нитрогрупп в *мезо*-положения 10 и 20 приводит к существенной деформации макроцикла из-за пространственного взаимодействия нитрогрупп с соседними метильными заместителями. Характер искажения ядра молекулы, приобретающего рифленую структуру, типичен для непланарных порфиринов [8–10].

Деформация тетрапиррольного макроцикла в порфириновой молекуле приводит к снижению его ароматичности и увеличению электронной плотности на центральных атомах азота [8, 11]. В связи с этим возрастают основные свойства порфиринов [12, 13]. По мере увеличения искажения плоского строения металлопорфирина связи М–N становятся более доступными для атаки сольватированным протоном, что приводит к уменьшению его устойчивости.

Увеличение деформации молекулы порфирина при переходе от соединения **1** к нитропроизводному **3** вызывает уменьшение скорости диссоциации и увеличение энергии активации для всех исследованных металлокомплексов. По-видимому, это связано с тем, что в металлокомплексах порфиринов происходит частичное сглаживание деформационных искажений порфиринов, и структура макроцикла становится более плоской. Стерические искажения плоского строения порфиринов относительно мало влияют на кинетические параметры сольвопротолитической диссоциации металлокомплексов. Эффект деформации и $-I$ -эффект нитрогрупп оказывают противоположное влияние на скорость реакции диссоциации [5]. Очевидно, в этом случае

Кинетические параметры диссоциации цинковых, медных, кобальтовых и марганцевых комплексов порфиринов 1–3 в уксусной кислоте с добавкой 1.5 мас% смеси H_2SO_4 – CF_3COOH , 1:1

Порфирин	E , кДж/моль	λ , нм	$K_{\text{дф}} \times 10^3$, с ⁻¹			
			298 К	308 К	318 К	328 К
ZnP						
Реакция протекает при сливании растворов						
CuP						
1	56±1	564	13±0.6	27.00±1.350	55.00±2.70	–
2	58±2	563	3.2±17	6.90±0.290	14.00±0.72	0.54±0.000
3	65±2	650	–	0.11±0.008	0.24±0.01	24
CoP						
1	59±1	532	2.30±0.1100	5.000±0.2500	10.5±0.5	–
2	63±2	553	0.60±0.0300	1.400±0.0600	3±0.14	–
3	72±2	643	0.03±0.0013	0.079±0.0039	0.187±0.009	–
MnP						
1	78±1	600	–	0.1100±0.0050	0.3±0.012	0.700±0.030
2	82±2	578	–	0.0720±0.0030	0.2±0.01	0.520±0.025
3	129±2	568	–	0.0048±0.0001	0.023±0.0011	0.103±0.006

определяющий вклад в энергетику переходного состояния вносит растяжение связей M–N из-за наличия в *мезо*-положениях 10, 20 порфирина и в *пара*-положении бензольного кольца электроноакцепторных нитрогрупп.

В ходе исследования установлено, что в зависимости от природы катиона соли устойчивость металлокомплексов уменьшается в ряду: [(AcO)MnP](1–3) > CoP(1–3) > CuP(1–3) > ZnP(1–3). Как и следовало ожидать, наиболее стабильными в протонодонорных средах оказались комплексы трехзарядного катиона Mn^{3+} вследствие высокой прочности ковалентных связей Mn–N. Более высокая устойчивость CoP(1–3) по сравнению с CuP(1–3) обусловлена склонностью $3d^9$ -катиона Cu^{2+} к образованию квадратно-пирамидальных комплексов с ослабленными связями M–Solv вследствие проявления Эффекта Яна–Теллера. Цинковые комплексы порфиринов 1–3 диссоциируют при сливании растворов. Увеличение скорости диссоциации при переходе от кобальтовых к цинковым комплексам также связано со структурой металлкомплексов этих металлов [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Уксусную кислоту марки ХЧ обезвоживали кипячением с расчетным количеством уксусного

ангидрида в течение 20 ч и перегоняли, используя дефлегматор. Содержание воды в растворителе определяли титрованием по методу Фишера, оно составило 0.02 мас%. Моногидрат H_2SO_4 получали насыщением 95%-ной серной кислоты олеумом с потенциометрическим контролем содержания воды. Трифторуксусную кислоту марки Ч смешивали с концентрированной серной кислотой в соотношении 10:1. Обезвоженную кислоту отгоняли из смеси при атмосферном давлении, используя дефлегматор. Собирали фракцию с т. кип. 72–73°C, затем повторно перегоняли.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) снимали на сканирующем спектрометре СПЕК ССП-715 в хлороформе. ИК спектры регистрировали на спектрометре Avatar 360 FT-IR в таблетках с KBr. Спектры ЯМР 1H получены на спектрометре Bruker 500 в дейтерохлороформе (внутренний стандарт – сигнал остаточного хлороформа). Масс-спектры снимали на время-пролетном масс-спектрометре Shimadzu Axima Confidence (MALDI-TOF).

2,3,7,8,12,18-Гексаметил-5-фенил-13,17-диэтилпорфин (1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 2961, 2923, 2863, 1446, 1264, 1226, 1117, 1062, 1030, 951, 834, 751, 701. ЭСП, λ_{max} , нм (lgε): 623 (3.51), 571 (3.83), 536 (3.86), 502 (4.15), 403 (5.22). Спектр ЯМР 1H , δ,

м. д.: -3.18 уш. с и -3.27 уш. с (2H, NH), 10.19 с (2H, $H^{10,20}$), 9.98 с (1H, H^{15}), 8.07 д (2H, $H^{2,6}$ -Ph, $J = 7.4$ Гц), 7.82 т (1H, H^4 -Ph, $J = 7.4$ Гц), 7.75 т (2H, $H^{3,5}$ -Ph, $J = 7.4$ Гц), 4.09 к (4H, CH_2 , 13, 17-Et, $J = 7.7$ Гц), 3.67 с (6H, 12,18- CH_3), 3.55 с (6H, 2,8- CH_3), 2.47 с (6H, 3,7- CH_3), 1.90 т (6H, CH_3 , 13,17-Et, $J = 7.7$ Гц). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 526.184 $[M]^+$. $M_{\text{выч}}$ 526.728.

2,3,7,8,12,18-Гексаметил-10,20-динитро-5-фенил-13,17-диэтилпорфин (2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2971, 2930, 2876, 1533, 1447, 1361, 1158, 1137, 1058, 947, 855, 798, 705, 664. ЭСП, λ_{max} , нм (lg ϵ): 648 (3.57), 591 (3.87), 518 (4.15), 413 (5.08). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: -3.22 уш. с (2H, NH), 9.86 с (1H, H^{15}), 8.04 д (2H, $H^{2,6}$ -Ph, $J = 7.0$ Гц), 7.85 т (2H, H^4 -Ph, $J = 7.0$ Гц), 7.80 т (4H, $H^{3,5}$ -Ph, $J = 7.0$ Гц), 3.61 к (4H, CH_2 , Et, $J = 7.6$ Гц), 3.20 с (6H, 12,18- CH_3), 3.02 с (6H, 2,8- CH_3), 2.12 с (6H, 3,7- CH_3), 1.56 т (6H, CH_3 , Et, $J = 7.6$ Гц). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 617.169 $[M+H]^+$. $M_{\text{выч}}$ 617.793.

2,3,7,8,12,18-Гексаметил-5-(4-нитрофенил)-13,17-диэтилпорфин (3). ЭСП, λ_{max} , нм (lg ϵ): 624 (3.50), 573 (3.82), 537 (3.87), 505 (4.15), 403 (5.18). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: -3.25 уш. с (2H, NH), 10.16 с (2H, $H^{10,20}$), 9.97 с (1H, H^{15}), 8.56 д (2H, $H^{2,6}$ -Ph, $J = 7.2$ Гц), 8.20 д (2H, $H^{3,5}$ -Ph, $J = 7.2$ Гц), 4.05 к (4H, CH_2 , Et, $J = 7.4$ Гц), 3.62 с (6H, 12,18- CH_3), 3.62 с (6H, 2,8- CH_3), 2.38 с (6H, 3,7- CH_3). Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 571,363 $[M]^+$. $M_{\text{выч}}$ 571.725.

Комплексы ZnP, CuP, CoP, (AcO)MnP получали кипячением порфиринов **1–3** с избытком соответствующих ацетатов (цинка, меди, кобальта, марганца) в смеси растворителей уксусная кислота–хлороформ, 1:1, и очищали двукратным хроматографированием на оксиде алюминия III степени активности по Брокману, элюент – хлороформ. Чистоту комплексов контролировали по электронным спектрам поглощения.

Кинетику диссоциации металлопорфиринов в уксусной кислоте, содержащей 1.5 мас% смеси H_2SO_4 – CF_3COOH , 1:1, исследовали спектрофотометрическим методом на приборе Shimadzu UV-1800 в термостатируемых кюветах в интервале температур 298–338 К. Колебание температуры не превышало ± 0.1 К.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ

(проект № 4.7305.2017/8.9) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета и Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин Д.Б., Ениколопан Н.С. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988. 160 с.
2. Vashurin A., Maizlish V., Kuzmin I., Petrov O., Razumov M., Pukhovskaya S., Golubchikov O., Koifman O. // J. Incl. Phenom. Mac. Chem. 2016. Vol. 1–2. P. 37. doi 10.1007/s10847-016-0674-4
3. Семейкин А.С., Колодина Е.А., Кувшинова Е.М., Сырбу С.А., Голубчиков О.А. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 3. С. 495; Semeikin A.S., Kolodina E.A., Kuvshinova E.M., Syrbu S.A., Golubchikov O.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 3. P. 488. doi 10.1134/S1070363212030218
4. Кувшинова Е.М., Вершинина И.А., Сырбу С.А., Голубчиков О.А. // Рос. хим. ж. 2015. Т. 59. № 4. С. 51; Kuvshinova E.M., Vershinina I.A., Syrbu S.A., Golubchikov O.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 9. P. 2181. doi 10.1134/S1070363217090444
5. Кувшинова Е.М., Вершинина И.А., Исляйкин М.К., Сырбу С.А., Голубчиков О.А. // Рос. хим. ж. 2016. Т. 60. № 5. С. 35.
6. Kolodina E.A., Lubimova T.V., Syrbu S.A., Semeikin A.S. // Macroheterocycles. 2009. Vol. 2. N 1. P. 33.
7. Колодина Е.А., Сырбу С.А., Семейкин А.С., Коифман О.И. // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 1. С. 136; Kolodina E.A., Syrbu S.A., Semeikin A.S. Koifman O.I. // Russ. J. Org. Chem. 2010. Vol. 46. N. 1. P. 138. doi 10.1134/S107042801001015X
8. Barkigia K.M., Berber M.D., Fajer J., Medforth C.J., Renner M.W., Smith K.M. // J. Am. Chem. Soc. 1990. Vol. 112. N 24. P. 8851. doi 10.1021/ja00180a029
9. Barkigia K.M., Fajer J., Berber M.D., Smith K.M. // Acta Crystallogr. Sect. (C). 1995. Vol. 51. P. 511. doi 10.1107/S0108270194008978
10. Medforth C.J., Hobbs J.D., Rodriguez M.R., Abraham R.J., Smith K.M., Shelnut J.A. // Inorg. Chem. 1995. Vol. 34. N. 6. P. 1333. doi 10.1021/ic00110a008
11. Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Сырбу С.А., Голубчиков О.А. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 9. С. 1666; Kuvshinova E.M., Semeikin A.S., Syrbu S.A.,

- Golubchikov O.A.* // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2010. Vol. 84. N 9. С. 1516. doi 10.1134/S0036024410090128
12. *Advanced Biologically Active Polyfunctional Compounds and Composites: Health, Cultural Heritage and Environmental Protection* / Eds. N. Lekishvili, G. Zaikov, B. Howell. New York: Nova Biomedical, 2010. P. 169.
13. *Березин Д.Б., Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б.* // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 12. С. 2205; *Berezin D.B., Ivanova Yu.B., Sheinin V.B.* // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2007. Vol. 81. N 12. P. 1986. doi 10.1134/S003602440712014X
14. *Березин Б.Д., Голубчиков О.А.* Координационная химия сольваток комплексов солей переходных металлов. М.: Наука, 1992. 234 с.

Synthesis and Dissociation Kinetics of Zinc, Copper, Cobalt, and Manganese Complexes with 2,3,7,8,12,18-Hexamethyl-5-phenyl-13,17-diethylporphin and Its Nitro-Substituted Analogs in Proton-Donor Media

E. M. Kuvshinova^{a,*}, M. A. Bykova^a, I. A. Vershinina^b,
O. V. Gornukhina^{a,c}, and A. S. Semeikin^{a,c}

^a *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskii pr. 7, Ivanovo, 153000 Russia*
*e-mail: kuvshinovae@isuct.ru

^b *G.A. Krestov Institute of Solutions Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia*

^c *Research Institute of Macroheterocyclic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia*

Received November 15, 2018; revised November 15, 2018; accepted November 24, 2018

Nitrosubstituted 2,3,7,7,8,12,18-hexamethyl-5-phenyl-13,17-diethylporphyrins with nitro groups in positions 10, 20 of the porphyrin core and in the *para*-position of the benzene ring were synthesized. The structure of the compounds obtained was proved by ¹H NMR, IR spectroscopy, mass spectrometry and UV spectroscopy. The kinetics of dissociation of zinc, copper, cobalt, and manganese complexes of the obtained porphyrins in proton-donor media was studied. The stability of porphyrin metal complexes is associated with the electronic effects of substituents of the tetrapyrrole cycle and its spatial distortion.

Keywords: porphyrins, coordination properties, dissociation kinetics, metal complexes