

# СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НЕСИММЕТРИЧНОЗАМЕЩЕННЫХ ОКТАЭТИЛПОРФИРИНАТОВ Mn(II) И Mn(III)

© 2020 г. С. В. Звездина\*, Н. В. Чижова, Н. Ж. Мамардашвили

ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН», 153040, Россия, г. Иваново, ул. Академическая 1  
\*e-mail: svvr@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 17 марта 2020 г.  
После доработки 13 апреля 2020 г.  
Принята к публикации 13 апреля 2020 г.

Синтезированы 5-мононитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин, 5,10,15-тринитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин и их комплексы с кадмием(II). Спектрофотометрическим методом исследованы реакции координации 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина, его моно- и тринитрозамещенных и металлообмена их кадмиевых комплексов с хлоридом марганца(II) в диметилформамиде. Получены и идентифицированы соответствующие порфирилаты Mn(II) и Mn(III). Изучены реакции металлообмена октаэтилпорфирилатов Cd(II) с хлоридом Mn(II) в диметилформамиде. Определены кинетические параметры исследуемых реакций.

**Ключевые слова:** октаэтилпорфирин, моно-, тринитрозамещенные октаэтилпорфирины и их комплексы с Cd(II), Mn(II) и Mn(III), реакции нитрования, комплексообразования, металлообмена, спектральные свойства.

DOI: 10.31857/S0514749220080078

Порфирины и их металлокомплексы находят применение в качестве эффективных излучателей, компонентов солнечных батарей, агентов для фотодинамической терапии, сенсорных систем для определения различных металлов и газов [1]. Введение в молекулы порфиринов электроноакцепторных заместителей и фрагментов существенно повышает их электродефицитность, что может быть особенно интересно при создании материалов с увеличенной *n*-проводимостью [2]. Нитрозамещенные порфирины представляют особый интерес, поскольку проявляют повышенную устойчивость к окислению и могут быть использованы в качестве объектов для дальнейших химических превращений [3–4].

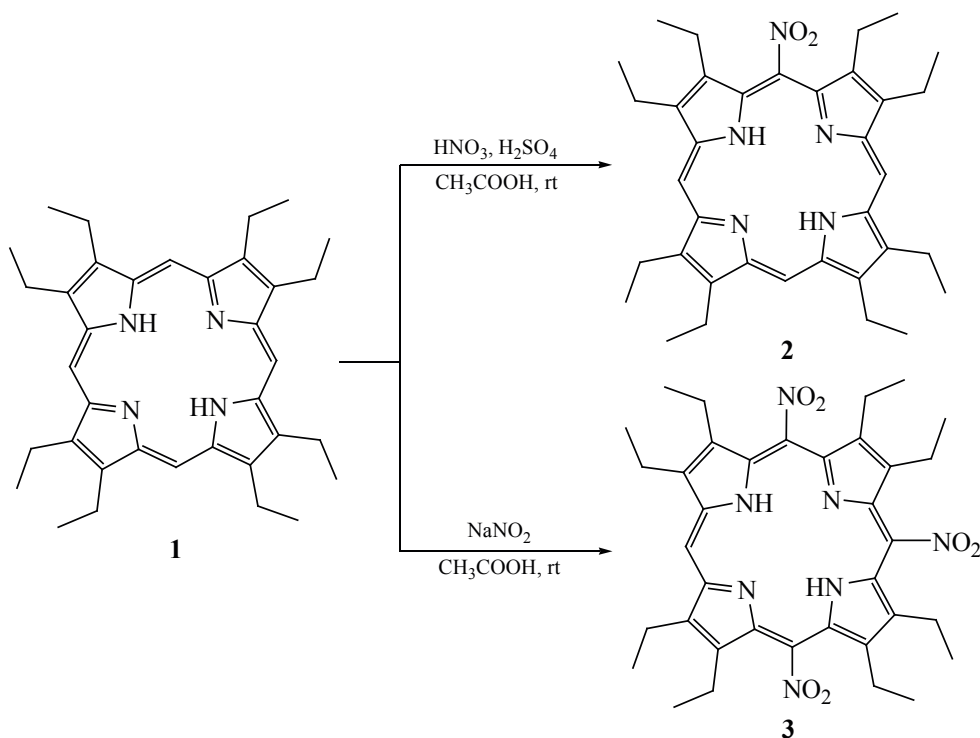
В работе [5] описано нитрование Zn(II)-октаэтилпорфина с помощью N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в хлористом метиле. В зависимости от концентрации нитрующего агента и времени реакции получены

мезо-нитрозамещенные, содержащие от одного до четырех нитрогрупп в молекуле порфирина. Цинковый комплекс 5,10,15,20-тетранитрооктаэтилпорфирина синтезирован с помощью нитрата цинка в уксусном ангидриде [6]. Соответствующие порфирины-лиганды получены при обработке нитрозамещенных порфирилатов цинка ледяной уксусной или соляной кислотами.

Исследованы реакции нитрования 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (**1**) смесью азотной и серной кислот в ледяной уксусной кислоте и нитритом натрия в трифторуксусной кислоте при комнатной температуре (схема 1).

Показано, что нитрование порфирина **1** смесью азотной и серной кислот в ледяной уксусной кислоте в соотношении 1:1:3 при комнатной температуре в течение 5 мин приводит к образованию 5-нитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (**2**). В масс-спектре полученного соединения при-

Схема 1.



сутствует сигнал со значением  $m/z$  579.1, соответствующий молекулярному иону соединения **2** (вычислено для  $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{O}_2 - 579.8$ ).

При обработке порфирина **1** нитритом натрия (мольное соотношение реагентов 1:50) в трифторуксусной кислоте в течение 3 сут получен 5,10,15-тринитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин (**3**) (рис. 1 дополнительные материалы). Увеличение избытка  $\text{NaNO}_2$  до 60-кратного и времени реакции до 5 сут не приводит к исчерпывающему нитрованию *мезо*-положений октаэтилпорфирина.

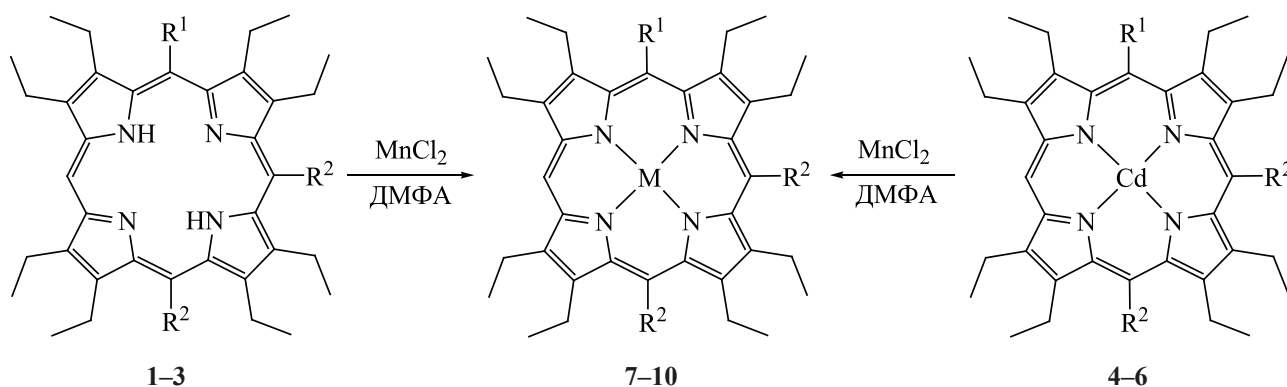
Известно, что порфирины проявляют свои полезные свойства в составе комплексов с металлами. Особая роль отводится марганцу. Марганец относится к биометаллам, необходимым для жизнедеятельности организмов [7]. Порфириновые комплексы марганца характеризуются низким окислительно-восстановительным потенциалом  $E_{(\text{Mn}_2^+/\text{Mn}_3^+)}$  центрального иона и являются эффективными биокатализаторами, переносчиками, молекулярными магнетиками, образуют нанопористые структуры, на основе которых могут быть созданы новые материалы [8]. У комплексов мар-

ганца обнаружена способность связывать свободные радикалы. Большое количество работ в этом направлении ведется на стыке химии, биологии и медицины. Многообразие структур порфиринов марганца, их особые, связанные со спецификой электронного строения молекул, спектральные и координационные свойства обуславливают важность исследования этих соединений для развития теоретических и прикладных аспектов бионеорганической и координационной химии.

Ранее [9–10], с использованием реакций комплексообразования и металлообмена получены комплексы марганца с бромзамещенными тетрафенилпорфиринами. Авторами [11] синтезирован комплекс  $(\text{Cl})\text{Mn}(\text{III})$  с октаэтилпорфирином.

В работе спектrophотометрическим методом исследованы реакции координации порфиринов **1–3** и металлообмена 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирината  $\text{Cd}(\text{II})$  (**4**), 5-нитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирината  $\text{Cd}(\text{II})$  (**5**) и 5,10,15-тринитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирината  $\text{Cd}(\text{II})$  (**6**) с хлоридом марганца(II) в диметилформамиде (ДМФА) (схема 2).

Схема 2.

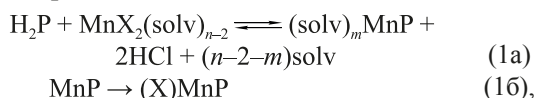


$R^1 = R^2 = H$  (1);  $R^1 = NO_2$ ,  $R^2 = H$  (2);  $R^1 = R^2 = NO_2$  (3);  $R^1 = R^2 = H$  (4);  
 $R^1 = NO_2$ ,  $R^2 = H$  (5);  $R^1 = R^2 = NO_2$  (6);  $R^1 = R^2 = H$ ,  $M = ClMn(III)$  (7);  $R^1 = NO_2$ ,  $R^2 = H$ ,  $M = ClMn(III)$  (8);  
 $R^1 = NO_2$ ,  $R^2 = H$ ,  $M = Mn(II)$  (9);  $R^1 = R^2 = NO_2$ ,  $M = Mn(II)$  (10).

Реакции координации порфиринов-лигандов с катионами биометаллов широко представлены в биологических системах животных и растений и играют важную роль в регуляции биологических процессов [12–15].

Известно, что комплексообразование порфиринов с  $MnX_2$  ( $X = Cl^-, CH_3COO^-$ ) обычно сопровождается мгновенным окислением  $Mn(II)$  в составе порфирина до  $Mn(III)(X)$  ( $X$  – ацидолиганд) [16]. Остановить процесс на стадии образования порфирина  $Mn(II)$ , как правило, не удается. Исключение составляют порфирины с большим количеством электроакцепторных атомов хлора и фтора в макроцикле и фенильных кольцах [17].

В общем виде реакцию комплексообразования порфирина с солью марганца можно записать следующим образом:



где  $H_2P$  – порфирин,  $MnX_2(solvent)_{n-2}$  – сольватокomплекс соли металла,  $solvent$  – растворитель,  $MnP$  – порфиринат  $Mn(II)$ ,  $(X)MnP$  – порфиринат  $Mn(III)$ .

Исследования показали, что комплексообразование порфирина **1** с  $MnCl_2$  (молярное соотношение реагентов 1:20) в кипящем ДМФА протекает в течение 45 мин с образованием 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирината  $ClMn(III)$  (**7**) (уравнения 1a и 16). В электронном спектре поглощения (ЭСП) пробы, растворенной в ДМФА спустя 45 мин,

присутствуют полосы с  $\lambda_{max}$  575, 544, 458, 388 и 366 нм, исчезают полосы исходного соединения **1** с максимумами 620, 566, 529, 497 и 396 нм. В аналогичных условиях, при взаимодействии порфирина **2** с  $MnCl_2$  в ДМФА в течение 30 мин получен 5-нитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфиринат  $(Cl)Mn(III)$  (**8**).

При встряхивании диметилформамидного раствора комплекса **7** с  $NaOH_{тв}$  в герметичной кювете в течение 1 ч при комнатной температуре наблюдается лишь частичное восстановление  $Mn(III) \rightarrow Mn(II)$ . Введение одной нитрогруппы в мезо-положение октаэтилпорфирина приводит к тому, что при растворении комплекса **8** в ДМФА образуется смесь  $Mn(II)$  и  $Mn(III)$  порфиринов. В течение ~40 мин наблюдается дальнейшее восстановление  $Mn(III) \rightarrow Mn(II)$ . В присутствии твердой щелочи в растворе ДМФА в течение ~15 мин образуется неустойчивый порфиринат  $Mn(II)$  **9** с максимумами в ЭСП 587, 554 и 423 нм, который при выделении из реакционной смеси окисляется до порфирината марганца(III).

При взаимодействии порфирина **3** с  $MnCl_2$  (молярное соотношение 1:20) в ДМФА уже при комнатной температуре в течение 1 ч образуется тринитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфиринат  $Mn(II)$  (**10**). Полученное соединение в твердом состоянии и в растворе (хлороформ, дихлорметан) в течение нескольких суток частично окисляется до смеси  $Mn(II)$  и  $Mn(III)$  порфиринов. В ЭСП комплексов марганца в дихлорметане помимо полос

с максимумами 591, 561, 431, 365 нм появляется полоса переноса заряда (478 нм) и наблюдается bathochromное смещение первой и второй полос 613 и 569 нм.

Исследование реакции комплексообразования (1) показало, что при переходе от октаэтилпорфирина к его моно- и тринитрозамещенным порфиринам **2–3** наблюдается уменьшение времени образования соответствующих марганецпорфиринов. Данный факт можно объяснить состоянием внутрициклических NH-связей в макроцикле и влиянием природы растворителя [18]. Согласно [18], реакция (1) с участием порфиринов, являющихся слабыми NH-кислотами (октаэтилпорфирин), протекает медленнее всего в сильнокоординирующем растворителе основного характера – ДМФА. Для сильных NH-кислот (тринитрозамещенный порфирин **3**) ситуация противоположная.

Реакция металлообмена в комплексах с макроциклическими лигандами относится к особому типу сложных координационных взаимодействий [19–20]. Металлообмен в комплексах с простыми и хелатными лигандами широко применяют при изотопном обмене [21], при создании металлических кластеров [22], в медицине в качестве противоядий цианидных соединений [23]. Следует отметить, что некоторые комплексы металлов с порфиринами не могут быть получены реакцией комплексообразования порфирина – лиганда с катионом металла. В этом случае используют реакцию металлообмена лабильных металлопорфиринов с соответствующим катионом металла [24]. Часто порфирилаты Cd(II) и Mg(II) получают методом темплатной циклотетрамеризации, в этом случае целесообразно использовать реакцию металлообмена [25–26].

В общем виде реакцию металлообмена можно записать следующим образом:



где MP и M'P – металлопорфирины,  $M'X_n(\text{Solv})_{m-n}$  – сольватоккомплексы металлов X –ацидолиганд.

Исследования показали, что реакция (2) октаэтилпорфирилата Cd(II) с  $Mn(Cl)_2$  (мольное соотношение 1:20) в ДМФА при 20°C уже в течение

5 мин приводит к образованию октаэтилпорфирилата Mn(III) **7** [уравнения (2a) и (2б)]. При 10-кратном избытке соли время образования комплекса **7** увеличивается до 15 мин.

Существенное сокращение времени реакции металлообмена лабильного комплекса кадмия **4** по сравнению с реакцией комплексообразования можно объяснить отсутствием необходимости разрыва NH-связей макроцикла.

При взаимодействии моонитрозамещенного порфирилата кадмия **5** с  $MnCl_2$  (мольное соотношение 1:20) в ДМФА при комнатной температуре в течение 3 ч образуется 5-нитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирилат (Cl)Mn(III) (**8**). 5,10,15-Тринитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирилат Mn(II) (**10**) получен при нагревании раствора комплекса **6** с  $MnCl_2$  в ДМФА до температуры кипения.

В табл. 1 приведены характеристики электронных спектров поглощения октаэтилпорфирилатов марганца. Отличительной особенностью Mn(III) порфиринов является наличие сильного акцепторного взаимодействия атома металла с порфирином за счет (N→Mn)  $p(\pi)-d(\pi)$ -взаимодействия, совпадающего по направлению с  $\sigma$ -связью. Введение ацидолиганда во внутреннюю координационную сферу октаэтилпорфирилатов Mn(III) **7–8** изменяет геометрию молекул, что приводит к возникновению дополнительной полосы (471–478 нм) и bathochromному смещению полос по сравнению с комплексами марганца(II) (табл. 1).

В масс-спектрах лабильных порфирилатов кадмия наряду с сигналами со значением  $m/z$  647.2, 692.4 и 783.7, соответствующих молекулярным ионам соединений **4–6**, присутствуют сигналы порфиринов-лигандов **1–3** с  $m/z$  535.1, 581.4 и 669.9. В масс-спектрах порфирилатов Mn(III) **7, 8** зафиксированы сигналы со значением  $m/z$  587.5 и 632.9, соответствующие молекулярным ионам, полученным в результате диссоциации по связи M–Cl (рис. 2 дополнительные материалы, экспериментальная часть). В масс-спектре порфирилата Mn(II) **10** присутствует сигнал молекулярного иона с массой 724.02 (вычислено для  $C_{36}H_{41}N_7O_6N_4Mn$  – 722.8) (экспериментальная часть).

Октаэтилпорфирилат (Cl)Mn(III), как и октаэтилпорфирилат Co(II) проявляет парамагнитные

**Таблица 1.** Электронные спектры поглощения порфиринов марганца

Соединение	Растворитель	Полосы поглощения, $\lambda$ , нм ( $\lg \epsilon$ )
1-Mn(III) <sup>a</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	589 (3.68), 558 (4.04), 471 (4.76), 424 (4.15), 358 (4.92)
1-Mn(III)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	589 (3.90), 559 (4.20), 472 (4.83), 422 (4.32), 359 (4.98)
2-Mn(III)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	594 (3.78), 564 (3.99), 474 (4.57), 362 (4.80)
2-Mn(III)	ДМФА	596 (3.77), 565 (4.07), 475 (4.70), 363 (4.79)
2-Mn(II)	ДМФА + NaOH <sub>ТВ</sub>	587, 554, 423
3-Mn(II)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	591 (3.96), 561 (4.10), 430 (4.76), 365 (4.58)
3-Mn(II)	ДМФА	592 (4.01), 563 (4.16), 433 (4.82), 367 (4.70)

<sup>a</sup> Данные работы [11].

свойства [27]. Это приводит к тому, что в спектре ЯМР <sup>1</sup>H соединения **7** сигналы *мезо*-протонов сильно уширены и проявляются в слабом поле при 23.70 м.д. Смещение сигналов *мезо*-протонов комплекса **7** в слабое поле по сравнению с диамагнитным порфирином Cd(II) составляет ~ 14 м.д. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H мононитрозамещенного комплекса марганца **8** сигналы *мезо*-протонов проявляются при 26.05, 21.99 и 19.46 м.д.

С целью определения кинетических параметров реакции (2) изучена кинетика металлообмена порфиринов Cd(II) **4–6** с MnCl<sub>2</sub> в диметилформамиде.

Изменение ЭСП в ходе реакции металлообмена комплекса **4** с MnCl<sub>2</sub> в ДМФА приведено на рис. 1.

Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 2.

Характер изменения ЭСП реакции металлообмена моно- и тринитрозамещенных порфиринов кадмия **5–6** с MnCl<sub>2</sub> в ДМФА представлен на рис. 3–4 (дополнительные материалы).

Экспериментальные данные приведены в табл. 3–4.

В ходе проведения эксперимента нами установлено, что скорость реакции металлообмена комплексов **5** и **6** с MnCl<sub>2</sub> в ДМФА описывается уравнением первого порядка по кадмиевому комплексу. Об этом свидетельствуют прямолинейные зависимости  $\lg(c^0/c)$  от времени прохождения реакции  $\tau$  (рис. 2, 5 дополнительные материалы).

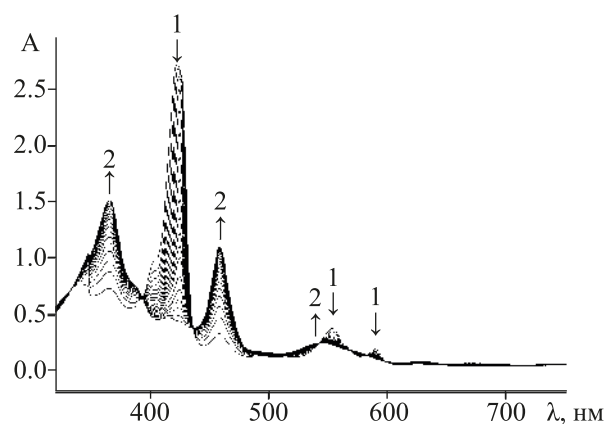
Порядок реакции по соли, определенный как тангенс угла наклона прямолинейной зависимости  $\lg k_{\text{эф}} = f(\lg c_{\text{MnCl}_2})$  равен единице (рис. 3, 6 дополнительные материалы).

В общем виде кинетическое уравнение реакции металлообмена комплексов **5** и **6** с MnCl<sub>2</sub> в ДМФА можно записать:

$$-dc_{\text{CdP}}/d\tau = k_v[\text{CdP}][\text{MnCl}_2]. \quad (2)$$

Согласно полученным результатам и данным, приведенным в работе [28], можно предположить, что реакция металлообмена моно- и тринитрозамещенных порфиринов кадмия с MnCl<sub>2</sub> в ДМФА протекает по бимолекулярному ассоциативному механизму.

Проведено сравнение эффективных констант скоростей реакции металлообмена (2) порфири-



**Рис. 1.** Изменение ЭСП реакции металлообмена комплекса **4** с MnCl<sub>2</sub> в ДМФА при  $c = 2.5 \times 10^{-5}$  моль/л,  $c_{\text{MnCl}_2} = 2.5 \times 10^{-3}$  моль/л,  $T = 283$  К.



**Таблица 2.** Скорости обмена октаэтилпорфирината Cd(II) на Mn(III) в ДМФА ( $c$   $2.5 \times 10^{-5}$  моль/л;  $c_{\text{MnCl}_2}$   $2.5 \times 10^{-5}$  моль/л).

Комплекс	$T$ , К	$k_{\text{эф}} \times 10^3$ , $\text{с}^{-1}$	$E_a$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К)
4	283	2.64±0.08	104±4	66±13
	288	5.55±0.16		
	293	12.03±0.32		
	298	24.38 <sup>a</sup>		

<sup>a</sup> Рассчитано по уравнению Аррениуса.**Таблица 3.** Кинетические параметры реакции металлообмена комплекса Cd(II) 5 с MnCl<sub>2</sub> в ДМФА ( $c$   $2.5 \times 10^{-5}$  моль/л).

$c_{\text{MnCl}_2} \times 10^3$ , моль/л	$T$ , К	$k_{\text{эф}} \times 10^3$ , $\text{с}^{-1}$	$k_v$ , л/(моль·с)	$E_a$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К)
2.5	298	0.85±0.02	0.34	75±7	-60±24
	308	2.07±0.02	0.83		
	318	5.70±0.30	2.28		
2.0	298	0.65±0.02	0.33	77±5	-57±16
	308	1.67±0.04	0.84		
	318	4.54±0.20	2.27		
1.5	298	0.49±0.02	0.33	76±15	-63±50
	308	1.09±0.02	0.73		
	318	3.32±0.12	2.21		

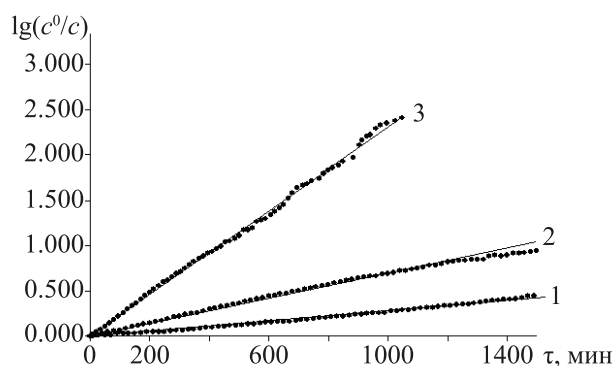
натов Cd(II) 4–6 с MnCl<sub>2</sub> в ДМФА. Установлено сильное влияние нитрогрупп в *мезо*-положениях макроциклов 5–6 на скорость реакции. На основании полученных результатов показано, что ско-

рость реакции металлообмена MnCl<sub>2</sub> с октаэтилпорфирином Cd(II) выше, чем с моно- и тринитрозамещенными порфиринами Cd(II) ~ в 30 и 700 раз соответственно. Данный факт, вероятно,

**Таблица 4.** Кинетические параметры реакции металлообмена комплекса Cd(II) 6 с MnCl<sub>2</sub> в ДМФА ( $c$   $2.5 \times 10^{-5}$  моль/л).

$c_{\text{MnCl}_2} \times 10^3$ , моль/л	$T$ , К	$k_{\text{эф}} \times 10^4$ , $\text{с}^{-1}$	$k_v \times 10^2$ , л/(моль·с)	$E_a$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К)
2.50	298 <sup>a</sup>	0.35	1.40	40±8	-206±28
	333	1.92±0.05	7.68		
	343	2.67±0.08	10.68		
	353	4.30±0.18	17.20		
2.00	298 <sup>a</sup>	0.25	1.25	42±11	-200±37
	333	1.51±0.07	7.55		
	343	2.10±0.06	10.50		
	353	3.56±0.12	17.80		
1.50	298 <sup>a</sup>	0.19	1.27	41±11	-206±37
	333	1.13±0.04	7.53		
	343	1.55±0.07	10.33		
	353	2.60±0.08	17.33		

<sup>a</sup> Рассчитано по уравнению Аррениуса.



**Рис. 2.** Зависимость  $\lg(c^0/c)$  от времени взаимодействия комплекса **5** с  $\text{MnCl}_2$  в ДМФА при  $c_{\text{MnCl}_2} 2.0 \times 10^{-3}$  моль/л и  $T$  298 (1), 308 (2), 318 (3) К.

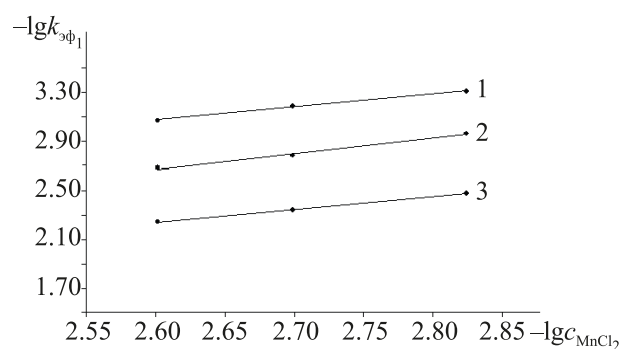
обусловлен стерическим влиянием  $\text{NO}_2$ -групп, затрудняющих металлообмен.

В сравнимых условиях с реакцией металлообмена (2) изучена реакция комплексообразования тринитрозамещенного порфирина **3** с  $\text{MnCl}_2$  в диметилформамиде.

Кинетические параметры реакции комплексообразования порфирина **3** с  $\text{MnCl}_2$  в ДМФА представлены в табл. 5.

Сравнением эффективных констант скоростей реакции комплексообразования тринитрозамещенного порфирина **3** и металлообмена его кадмиевого комплекса **6** с  $\text{MnCl}_2$  в ДМФА установлено, что комплексообразование проходит в 35 раз быстрее, чем металлообмен.

Синтезированы и идентифицированы 5-монитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин, 5,10,15-тринитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин и их комплексы с  $\text{Cd}(\text{II})$ . Проведено сравнительное исследование реакций комплексообразования 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина, моно- и тринитрозамещенных порфиринов и металлообмена их кадмиевых комплексов с хлоридом марганца(II) в диметилформамиде. Показано, что для синтеза 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирината



**Рис. 3.** Зависимость  $-\lg k_{\text{эф1}}$  от  $-\lg c_{\text{MnCl}_2}$  в реакции металлообмена комплекса **5** с  $\text{MnCl}_2$  в ДМФА при  $T$  298 (1), 308 (2), 318 (3) К.

$\text{Mn}(\text{III})$  и 5-нитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирината  $\text{Mn}(\text{III})$  целесообразно использовать реакцию металлообмена, для получения 5,10,15-тринитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирината марганца(II) – реакцию комплексообразования порфирина-лиганда с соответствующим катионом металла. Изучены реакции металлообмена октаэтилпорфиринатов  $\text{Cd}(\text{II})$  с хлоридом  $\text{Mn}(\text{II})$  в диметилформамиде. Определены кинетические параметры исследуемых реакций.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Cary-100. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  – на приборе Bruker AV III-500 (внутренний стандарт – ТМС). Масс-спектры получали на масс-спектрометре Maldi TOF Shimadzu Biotech Axima Confidence (матрица – дигидроксибензойная кислота). В работе использовали 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-порфирин фирмы «PorphyChem»,  $\text{MnCl}_2$ , трифторуксусную кислоту – «Acros», оксид алюминия фирмы «Merck». Растворители марки «хч», нитрид натрия «ч» использовали без дополнительной очистки. Кинетические исследования проводили в ДМФА фирмы «Panreas». Методика эксперимента и обработка экспериментальных данных подробно описаны в работе [29].

**Таблица 5.** Кинетические параметры реакции комплексообразования порфирина **3** с  $\text{MnCl}_2$  в ДМФА ( $c 2.5 \times 10^{-5}$  моль/л).

$c_{\text{MnCl}_2} \times 10^3$ , моль/л	$T$ , К	$k_{\text{эф}} \times 10^3$ , $\text{с}^{-1}$	$E_a$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К)
2.50	293	1.07±0.05	20±3	-243±10
	298	1.22±0.04		
	303	1.40±0.04		

**Синтез 5-нитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (2).** К раствору 0.025 г (0.0467 ммоль) порфирина **1** в 1.5 мл ледяной уксусной кислоты, прибавляли при перемешивании 0.5 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , затем 0.5 мл  $\text{HNO}_3$ . Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 5 мин, выливали в воду, добавляли хлороформ. Органический слой отделяли, промывали водой, водным раствором бикарбоната натрия, снова водой, высушивали с помощью  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , упаривали. Остаток растворяли в дихлорметане, хроматографировали на оксиде алюминия сначала смесью гексан–дихлорметан, 1:1, затем дихлорметаном. Выход 0.023 г (0.0397 ммоль, 85%). ЭСП в дихлорметане,  $\lambda$ , нм, lge: 624 (3.67), 571 (3.74), 537 (3.88), 502 (4.05), 396 (5.08). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: –3.85 (1H, NH), –3.95 (1H, NH), 1.69 (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.93 (18H,  $\text{CH}_3$ ), 3.75 (4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.11 (12H,  $\text{CH}_2$ ), 10.10 (1H, мезо-H), 10.25 (2H, мезо-H). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 579.1 (98) [ $M$ ] $^+$ .  $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{O}_2$ . Вычислено  $M$  579.8.

**5,10,15-Тринитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин (3).** К 0.03 г (0.0561 ммоль) порфирина **1** в 2 мл трифторуксусной кислоты прибавляли 0.193 г (2.8 ммоль)  $\text{NaNO}_2$ , перемешивали при комнатной температуре в течение 3 сут. После завершения реакции прибавляли 10 мл хлороформа, воду, органический слой отделяли, промывали водой, раствором  $\text{NaHCO}_3$ , снова водой, сушили с помощью  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель упаривали до минимального количества, хроматографировали на оксиде алюминия хлороформом. Выход 0.024 г (0.0358 ммоль, 61%). ЭСП в дихлорметане,  $\lambda$ , нм, lge: 637 (3.33), 589 (3.64), 540 (3.79), 513 (4.01), 385 (4.99). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ , ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: –3.86 (2H, NH-протоны), 1.43 (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.49 (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.55 (6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.81 (6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.56 (8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.59 (4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.96 (4H,  $\text{CH}_2$ ), 10.08 (1H, мезо-H). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 671.6 (97) [ $M + 2\text{H}$ ] $^+$ .  $\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{N}_7\text{O}_6$ . Вычислено  $M$  669.9.

**2,3,7,8,12,13,17,18-Октаэтилпорфиринат Cd(II) (4).** Смесь 0.02 г (0.0374 ммоль) порфина **1** и 0.086 г (0.374 ммоль)  $\text{Cd}(\text{OAc})_2$  растворяли в 10 мл ДМФА. Реакционную смесь кипятили 1 мин, охлаждали, выливали в воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали. Выход 0.0185 г (0.0287 ммоль, 77%). ЭСП

в ДМФА,  $\lambda$ , нм, lge: 582 (3.95), 546 (4.15), 416 (5.52). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.88 т (24H,  $\beta\text{-CH}_3$ ), 3.97 к (16H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 9.94 с (4H, мезо-H). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 647.2 (17) [ $M + 2\text{H}$ ] $^+$ .  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Cd}$ . Вычислено  $M$  645.2.

**5-Нитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфиринат Cd(II) (5).** Смесь 0.02 г (0.0345 ммоль) порфирина **2** и 0.078 г (0.345 ммоль)  $\text{Cd}(\text{OAc})_2$  растворяли в 10 мл ДМФА. Реакционную смесь нагревали до кипения, кипятили 30 сек, охлаждали, выливали в воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали. Выход 0.018 г (0.0245 ммоль, 77%). ЭСП в ДМФА,  $\lambda$ , нм, lge: 591 (3.98), 558 (4.14), 423 (5.01). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.64–1.80 м (24H,  $\beta\text{-CH}_3$ ), 3.64–3.84 м (16H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 9.95 с (1H, мезо-H), 10.10 с (2H, мезо-H). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 692.4 (9) [ $M + 2\text{H}$ ] $^+$ .  $\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_2\text{Cd}$ . Вычислено  $M$  690.2.

**5,10,15-Тринитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфиринат Cd(II) (6).** Смесь 0.02 г (0.0299 ммоль) порфирина **3** и 0.068 г (0.299 ммоль)  $\text{Cd}(\text{OAc})_2$  растворяли в 8 мл ДМФА. Реакционную смесь нагревали до кипения, охлаждали, выливали в воду, прибавляли  $\text{NaCl}_{\text{ТВ}}$ , выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали. Выход 0.017 г (0.0218 ммоль, 74%). ЭСП в ДМФА,  $\lambda$ , нм, lge: 598 (4.05), 571 (4.26), 436 (5.03), 362 (4.75). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.60–1.79 м (24H,  $\beta\text{-CH}_3$ ), 3.65–3.74 м (16H,  $\beta\text{-CH}_2$ ), 10.06 с (1H, мезо-H). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 783.7 (37) [ $M + 3\text{H}$ ] $^+$ .  $\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{N}_7\text{O}_6\text{Cd}$ . Вычислено  $M$  780.3.

**2,3,7,8,12,13,17,18-Октаэтилпорфиринат (Cl) Mn(III) (7).** а. 0.02 г (0.0374 ммоль) порфирина **1** растворяли в 20 мл ДМФА, прибавляли 0.094 г (0.748 ммоль)  $\text{MnCl}_2$ , нагревали до температуры кипения. Реакционную смесь кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 45 мин, охлаждали, прибавляли дистиллированную воду,  $\text{NaCl}_{\text{ТВ}}$ . Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, переосаждали из гексана. Выход 0.017 г (0.0162 ммоль, 74%).

б. 0.02 г (0.031 ммоль) комплекса **4** и 0.039 г (0.31 ммоль)  $\text{MnCl}_2$  растворяли в 10 мл ДМФА. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 15 мин. Обработывали аналогично методу а. Выход 0.018 г (0.0289 ммоль,



94%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.07–1.34 м (24H,  $\beta$ - $\text{CH}_3$ ), 2.63–2.88 м (16H,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 23.70 уш.с (4H, *мезо*-H). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 587.5 (97) [ $M - \text{Cl}$ ] $^+$ .  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Mn}$ . Вычислено  $M$  587.7.

**5-Нитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфиринат (Cl)Mn(III) (8).** а. 0.02 г (0.0345 ммоль) порфирина **2** растворяли в 15 мл ДМФА, прибавляли 0.087 г (0.69 ммоль)  $\text{MnCl}_2$ , нагревали до температуры кипения. Реакционную смесь кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 30 мин, охлаждали, прибавляли воду,  $\text{NaCl}_{\text{ТВ}}$ , осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, пересаждали из гексана. Выход 0.018 г (0.0269 ммоль, 77%).

б. 0.02 г (0.029 ммоль) комплекса **5** и 0.072 г (0.58 ммоль)  $\text{MnCl}_2$  растворяли в 10 мл ДМФА. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 3 ч. Обработывали аналогично методу а. Выход 0.017 г (0.0254 ммоль, 87%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.08–1.31 м (24H,  $\beta$ - $\text{CH}_3$ ), 2.67–2.98 м (16H,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 19.46 уш.с (1H, *мезо*-H), 21.99 уш.с (1H, *мезо*-H), 26.05 уш.с (1H, *мезо*-H). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 632.9 (98) [ $M - \text{Cl}$ ] $^+$ .  $\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_2\text{Mn}$ . Вычислено [ $M - \text{Cl}$ ] 632.7.

**5,10,15-Тринитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфиринат Mn(II) (10).** а. 0.02 г (0.0299 ммоль) порфирина **3** растворяли в 15 мл ДМФА, прибавляли 0.075 г (0.597 ммоль)  $\text{MnCl}_2$ , выдерживали при комнатной температуре в течение 1 ч, прибавляли воду,  $\text{NaCl}_{\text{ТВ}}$ , осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, хроматографировали на оксиде алюминия хлороформом. Выход 0.017 г (0.0235 ммоль, 77%).

б. 0.02 г (0.0256 ммоль) комплекса **6** и 0.064 г (0.51 ммоль)  $\text{MnCl}_2$  растворяли в 10 мл ДМФА. Реакционную смесь нагревали до температуры кипения, охлаждали. Обработывали аналогично методу а. Выход 0.014 г (0.0194 ммоль, 75%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 6.30 с (1H, *мезо*-H), 2.08–2.50 м (16H,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 0.81–1.60 м (24H,  $\beta$ - $\text{CH}_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 724.02 (97) [ $M + \text{H}$ ] $^+$ .  $\text{C}_{36}\text{H}_{41}\text{N}_7\text{O}_6\text{Mn}$ . Вычислено  $M$  722.8.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с привлечением оборудования центра коллективного пользования «Верх-

неволжский региональный центр физико-химических исследований».

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ: проект № 19-03-00078 А [в части синтеза порфиринов – лигандов и их комплексов с катионами Cd(II) и Mn(II, III)] и проект № 1843370001 р-а [в части исследования реакции металлообмена кадмиевых комплексов синтезированных порфиринов с хлоридом марганца(II)].

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li L.-L., Diao E.W.-G. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 291–304. doi 10.1039/C2CS35257E
- Stuzhin, P.A., Goryachev M.Yu., Ivanova S.S., P Nazarova A., Pimkov I., Koifman O.I. *J. Porphyr. Phthalocyanines.* **2013**, *17*, 905–912. doi 10.1142/S1088424613500892
- Luguya R., Jaquinod L., Fronczek F.R., Vicente M.G.H., Smith K.M. *Tetrahedron.* **2004**, *60*, 2757–2763. doi 10.1016/j.tet.2004.01.080
- Любимцев А., Семейкин А., Жеглова Н., Шейнин В., Куликова О., Сырбу С. *Макрогетероциклы.* **2018**, *11*, 103–110. doi 10.6060/mhc171151
- Gong L.Ch., Dolphin D. *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 401–405. doi 10.1139/v85-066
- Watanabe E, Nichimura S., Ogoshi H., Yoshida Z. *Tetrahedron.* **1975**, *31*, 1385–1390. doi 10.1016/0040-4020(75)87068-2
- Яцимирский К.Б. *Введение в бионеорганическую химию.* Киев: Наукова Думка, **1976**, 144.
- da Silva V.S., Teixeira L.I., do Nascimento A.E., Idemoria Y.M., De Freitas-Silva G. *Appl. Catal. A: Gen.* **2014**, *469*, 124–131. doi 10.1016/j.apcata.2013.09.033
- Чижова Н.В., Звездина С.В., Каталева Ю.С., Мамардашвили Н.Ж. *ЖОХ.* **2015**, *85*, 838–841. [Chizhova N.V., Zvezdina S.V., Katalava Y.S. *Russ. J. Gen. Chem.* **2015**, *85*, 1132–1135.] doi 10.1134/S1070363215050217
- Chizhova N.V., Maltceva O.V., Zvezdina S.V., Mamardashvili N.Z., Koifman O.I. *J. Coord.*

- Chem.* **2018**, *71*, 3222–3232. doi 10.1080/00958972.2018.1519186
11. Cheng B., Cukiernik F., Fries P.H., Marchon J.C., Scheidt W.R. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4627–4639. doi 10.1021/ic00122a020
  12. Березин Б.Д. *Координационные соединения порфиринов и фталоцианина*. М.: Наука, **1978**, 280.
  13. Мамардашвили Г.М., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И. *Усп. хим.* **2008**, *77*, 61–77. [Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. *Russ. Chem. Rev.* **2008**, *77*, 59–75.] doi 10.1070/RC2008v077n01ABEH003743
  14. Березин Б.Д., Ениколопян Н.С. *Металлопорфирины*. Наука: Москва, **1988**, 158.
  15. Березин Б.Д., Румянцева С.В., Березин М.Б. *Коорд. хим.* **2004**, *30*, 312–316. [Berezin B.D., Romyantseva S.V., Berezin M.B. *Russ. J. Coord. Chem.* **2004**, *30*, 291–295.] doi 10.1023/B:RUCO.0000022806.85114.93
  16. Boucher L.J. *Coord. Chem. Rev.* **1972**, *7*, 289–329. doi 10.1016/S0010-8545(00)80024-7
  17. Doro F.G., Lindsay Smith J.R., Ferreira A.G., Assis M.D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *164*, 97–108. doi 10.1016/S1381-1169(00)00352-6
  18. Березин Б.Д., Карманова Т.В., Громова Т.В., Сырбу С.А., Семейкин А.С. *Коорд. хим.* **2002**, *28*, 648–653. [Berezin B.D., Karmanova T.V., Gromova T.V., Syrbu S.A., Semeikin A.S. *Russ. J. Coord. Chem.* **2002**, *28*, 608–612.] doi 10.1023/A:1020030714257
  19. Hambright R. *The Porphyrin Handbook, Chemistry of Water Soluble Porphyrins*. Ed. K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. New York: Academic Press. **2000**, *3*, 129–210.
  20. Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д. *Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами*. Киев: Наукова Думка, **1985**, 217.
  21. Басоло Ф., Пирсон Р. *Механизмы неорганических реакций*. Ред. А.Н. Ермаков. М.: Мир, **1971**, 592. [Basolo F., Pearson R.G. *Mechanisms of Inorganic Reactions a Study of Metal Complexes in Solution*. New York: John Wiley and Sons, Inc. **1967**, 590.]
  22. Губин С.П. *Химия кластеров. Основы классификации и строения*. М.: Наука, **1987**, 212.
  23. Энтелис С.Г. *Кинетика реакций в жидкой фазе*. Ред. С.Г. Энтелис, Р.П. Тигер. М.: Химия, **1973**, 416.
  24. Чижова, Н. В. Хелевина О.Г., Березин Б.Д. *ЖОХ.* **2003**, *73*. 1738–1741. [Chizhova N.V., Khelevina J.G., Berezin B.D. *Russ. J. Gen. Chem.* **2003**, *73*. 1645–1647.] doi 10.1023/B:RUGC.0000016039.52090.d2
  25. Linstead R.P., Weiss F.T. *J. Chem. Soc.* **1950**, 2975–2981. doi 10.1039/JR9500002975
  26. Cook A.H., Linstead R.P. *J. Chem. Soc.* **1937**, 929–933. doi 10.1039/JR9370000929
  27. Ali B.B., Belkhiria M.S., Giorgi M., Nasri H. *Open J. Inorg. Chem.* **2011**, 39–46. doi 10.4236/ojic.2011.13006
  28. Звездина С.В., Березин М.Б., Березин Б.Д. *ЖНХ.* **2007**, *52*, 1354–1358. [Zvezdina S.V., Berezin M.B., Berezin B.D. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2007**, *52*, 1269–1273.] doi 10.1134/S0036023607080177
  29. Звездина С.В., Мамардашвили Н.Ж. *Коорд. хим.* **2012**, *38*, 333–338. [Zvezdina S.V., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Coord. Chem.* **2012**, *38*, 323–328.] doi 10.1134/S1070328412050120

# Synthesis and Spectral Properties of Unsymmetric Substituted Mn(II) and Mn(III) Octaethylporphyrins

S. V. Zvezdina\*, N. V. Chizhova, and N. Zh. Mamardashvili

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences,  
153045, Russia, Ivanovo, ul. Akademicheskaya 1*

*\*e-mail: svvr@isc-ras.ru*

Received March 17, 2020; revised April 13, 2020; accepted April 13, 2020

5-Mononitro-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin, 5,10,15-trinitro-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin and their Cd(II) complexes were synthesized. The coordination reactions of 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin, mono- and trinitrosubstituted octaethylporphyrins and metal exchange of their Cd(II) complexes with manganese(II) chloride in dimethylformamide were investigated by spectrophotometric method. The corresponding Mn(II) and Mn(III) porphyrins were obtained and identified. The metal exchange reactions of Cd(II) octaethylporphyrins with Mn(II) chloride in dimethylformamide were studied. The kinetic parameters of the studied reactions were determined.

**Keywords:** octaethylporphyrin, mono-, trinitrosubstituted octaethylporphyrins and their complexes with Cd(II), Mn(II) and Mn(III), nitration, complexation, metal exchange reactions, spectral properties