

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ И Cd(II)-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ С $MnCl_2$ В ДМФА

© 2023 г. С. В. Звездина*, Н. В. Чижова, Н. Ж. Мамардашвили

ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН», Россия, 153040 Иваново, ул. Академическая, 1
*e-mail: zvezdina75@mail.ru

Поступила в редакцию 19.04.2022 г.

После доработки 14.05.2022 г.

Принята к публикации 16.05.2022 г.

С целью нахождения оптимальных условий синтеза комплексов марганца(II, III) с тетрапиррольными макроциклическими соединениями исследованы реакции комплексообразования 5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирина, 5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина и металлообмена их кадмиевых комплексов с хлоридом марганца(II) в ДМФА. *орто*-Замещенные комплексы марганца синтезированы длительным кипячением соответствующих порфиринов с избытком $MnCl_2$ в ДМФА. С использованием реакции металлообмена $Cd(II)$ -5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирина и $Cd(II)$ -5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина получены соответствующие $Mn(III)$ -тетрафенилпорфирины. Напротив, реакции комплексообразования замещенных по пиррольным и фенильным кольцам порфиринов с хлоридом марганца в ДМФА протекают в мягких условиях с образованием комплексов $Mn(II)$ -2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирина (соединение на воздухе окисляется до смеси $Mn(II)$ и $Mn(III)$ -порфиринов) и $Mn(II)$ -2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина. Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР 1H спектроскопии и масс-спектрометрии. Спектрофотометрическим методом изучена реакция металлообмена *орто*-замещенных $Cd(II)$ -порфиринов и комплексообразования 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирина с хлоридом марганца в ДМФА, рассчитаны кинетические параметры реакций. Обнаружено значительное влияние β - и *орто*-замещения на реакции комплексообразования и металлообмена изученных соединений.

Ключевые слова: β - и *орто*-галогензамещенные порфирины и их комплексы с $Cd(II)$ -, $Mn(II)$ - и $Mn(III)$, реакции комплексообразования, металлообмена, кинетические параметры, спектральные свойства

DOI: 10.31857/S0514749223040067, **EDN:** ASBZQH

ВВЕДЕНИЕ

Многообразие структур порфиринов и их металлокомплексов открывают широкие перспективы для их применения в различных областях науки и техники [1–7].

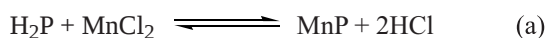
Порфирилаты марганца являются интересными объектами для исследования влияния структуры комплекса на физико-химические, каталитические и другие свойства координационных соединений биометаллов с органическими лигандами. Благодаря высокой активности в реакциях окисле-

ния и оксигенирования, комплексы марганца изучают в качестве моделей ферментов. Обнаружены марганец-порфирины, являющиеся молекулярными магнетиками, и комплексы, образующие нанопористые структуры [8], открывающие путь к синтезу новых материалов с заданными свойствами. Возрастающий интерес к использованию порфириновых комплексов марганца для терапевтических целей [9], создания каталитических систем [10, 11], биологически активных препаратов, функциональных материалов ставит задачу получения новых знаний о строении и физико-химиче-

ских свойствах этих соединений. Использование металлов с переменной валентностью в реакциях комплексообразования и металлообмена позволит изучить процессы окисления и восстановления с участием центрального иона металла в координационном центре металлопорфирина. Ранее [12–17] синтезированы комплексы марганца с порфинами и их аза-аналогами различного строения.

С целью нахождения оптимальных условий синтеза комплексов марганца на основе *орто*-замещенных тетрафенилпорфиринов проведено сравнительное исследование реакций комплексообразования 5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирина (1), 5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина (2) и металлообмена их кадмиевых комплексов (соединения 3, 4) с MnCl_2 в ДМФА (схема 1).

Известно [18], что при синтезе металлопорфиринов в обычных условиях Mn(II) окисляется до Mn(III) и в комплексных соединениях с порфинами содержит ацидолиганд в качестве противоиона (уравнения а–д).



Исследования показали, что реакция комплексообразования порфирина 1 с MnCl_2 (молярное соотношение реагентов 1:20) в кипящем ДМФА протекает в течение 5 ч и приводит к образованию смеси комплексов Mn(II) и Mn(III) . В электронном спектре поглощения (ЭСП) пробы, взятой из реакционной смеси и растворенной в ДМФА, присутствуют полосы с λ_{max} 372, 396, 415, 437, 464, 565 и 775 нм. После выделения полученных соединений из реакционной смеси наблюдается окисление $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(III)}$ с образованием $(\text{Cl})\text{Mn(III)}\text{-}5,10,15,20\text{-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирина}$ (5) $[\text{Mn(III)TRPPCl}_8]$.

В аналогичных условиях реакция комплексообразования 2,6-дифторзамещенного порфирина 2 с хлоридом марганца в ДМФА протекает еще медленнее. Так степень превращения исходного порфирина в комплекс марганца в течение 5 ч составила $\sim 50\%$. Вероятно, меньший размер коор-

динационной полости порфирина 2 препятствует образованию переходного состояния порфирина с сольватоккомплексом соли металла [8].

Напротив, с использованием реакции металлообмена $\text{Cd(II)}\text{-}5,10,15,20\text{-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирина}$ (3) и $\text{Cd(II)}\text{-}5,10,15,20\text{-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина}$ (4) с MnCl_2 (молярное соотношение реагентов 1:10) в ДМФА легко образуется смесь соответствующих комплексов Mn(II) и Mn(III) . Комплексы марганца с тетра(2,6-дихлорфенил)порфирином получены при кипячении реакционной смеси в течение 15 с, комплексы марганца с тетра(2,6-дифторфенил)порфирином – при нагревании реакционной смеси до температуры кипения. Данный факт можно объяснить отсутствием необходимости разрыва NH -связей в реакции металлообмена лабильных комплексов кадмия.

При выделении полученных соединений из реакционной смеси наблюдается окисление $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(III)}$ с образованием комплекса 5 и $(\text{Cl})\text{Mn(III)}\text{-}5,10,15,20\text{-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина}$ (6) $[\text{Mn(III)TRPPF}_8]$.

Показано, что *орто*-замещенные Mn(III) -порфирины могут частично восстанавливаться в сильно координирующем растворителе основного характера – ДМФА. Так, при растворении хлорзамещенного комплекса марганца 5 в ДМФА и выдерживании его при комнатной температуре в течение 2.5 ч образуется смесь Mn(II) и Mn(III) -порфиринов (рис. 1).

В аналогичных условиях процесс восстановления фторзамещенного комплекса марганца проходит быстрее. Так, при растворении Mn(III)TRPPF_8 в ДМФА и дальнейшем его выдерживании при комнатной температуре в течение 1 ч образуется преимущественно $\text{Mn(II)}\text{-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин}$ $[\text{Mn(II)TRPPF}_8]$ (рис. 2).

При увеличении времени до 4 ч процесс восстановления $\text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn(II)}$ замедляется, дальнейшее выдерживание реакционной смеси в течение 3 сут приводит к образованию Mn(III) -порфирина.

Для получения восстановленных форм *орто*-замещенных комплексов марганца мы также использовали метод, предложенный ранее [19, 20]. В качестве восстановителя взят щелочной ДМФА

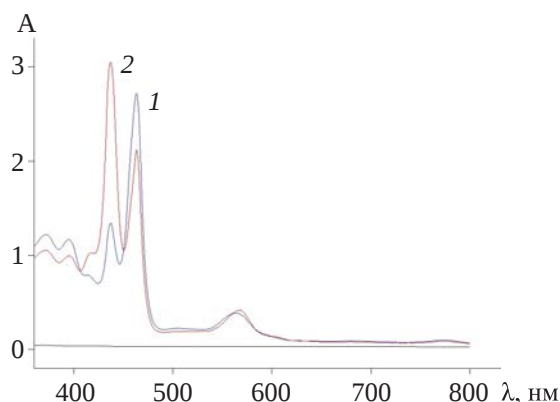
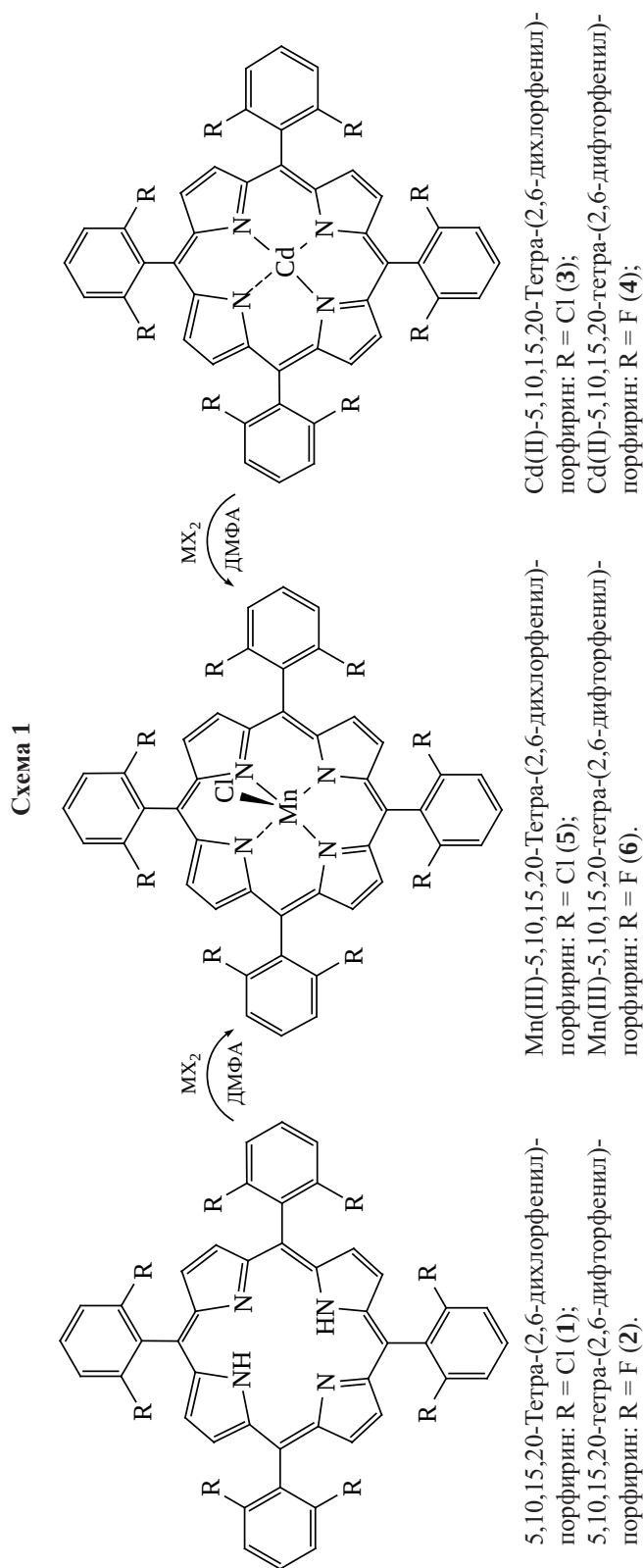


Рис. 1. ЭСП смеси Mn(II) -тетра-(2,6-дихлорфенил)-порфирина $[\text{Mn(II)TPPCl}_8]$ и Mn(III)TPPCl_8 в ДМФА: 1 – спустя 15 мин, 2 – спустя 2.5 ч

(с добавлением $\text{NaOH}_{\text{ТВ}}$). При концентрации комплексов $\sim 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{NaOH}} \sim 10^{-1}$ моль/л в ДМФА и перемешивании реакционной смеси в течение ~ 10 мин (для соединения **5**) и 2 мин (для соединения **6**) при комнатной температуре наблюдается восстановление $\text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn(II)}$ (рис. 3). При выделении Mn(II) -порфиринов из реакционной смеси наблюдается обратный процесс – окисление.

Отличительной особенностью комплексов марганца(III) является наличие взаимодействия атома металла с порфирином за счет прямого ($\text{N} \rightarrow \text{Mn}$) $\text{p}(\pi)\text{-d}(\pi)$ -взаимодействия, совпадающего по направлению с σ -связью. Введение ацидолиганда во внутреннюю координационную сферу Mn(III) -порфиринов изменяет геометрию молекул, что приводит к возникновению дополнительных полос (в нашем случае λ_{max} 478 и 474 нм) и суще-

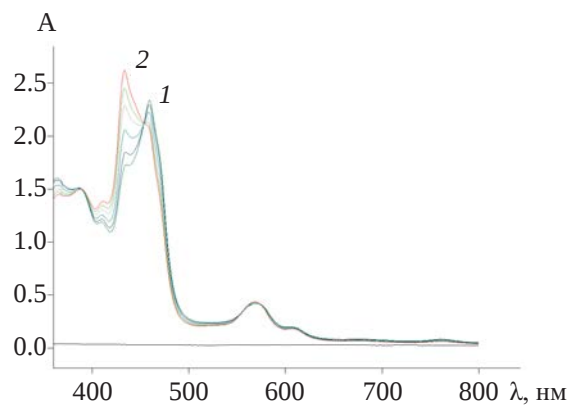


Рис. 2. ЭСП смеси Mn(II) и Mn(III) -тетра(2,6-дифторфенил)порфиринов в ДМФА: 1 – при растворении, 2 – спустя 1 ч

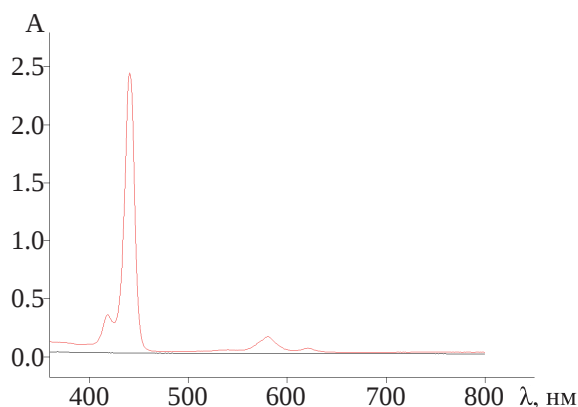


Рис. 3. ЭСП комплекса Mn(II) с тетра(2,6-дифторфенил)порфирином в ДМФА в присутствии NaOH_{ТВ}

ственному батохромному смещению по сравнению с комплексами марганца(II) (табл. 1).

В масс-спектрах *орто*-замещенных Mn(III)-порфиринов **5**, **6** присутствуют сигналы со значением m/z 942.7 и 812.1, соответствующие молекулярным ионам, полученным в результате диссоциации по связи Mn–Cl (рис. 1, 2, см. дополнительные материалы).

Mn(III)-порфирины проявляют парамагнитные свойства. Это приводит к тому, что в спектрах ЯМР ^1H соединений **5**, **6** сигналы фенильных и пиррольных колец значительно уширены и смещены в слабое поле по сравнению с диамагнитными нитридными комплексами марганца(V) [21].

Ранее нами синтезированы Zn(II)-2,3,7,8,-12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-ди-

хлорфенил)порфирин (**7**) и Zn(II)-2,3,7,8,12,-13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (**8**) [22, 23]. При обработке комплексов цинка трифторуксусной кислотой образуются 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирин (**9**) и 2,3,7,8,12,-13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (**10**) [22, 23].

В данной работе для получения порфиринов **9**, **10** мы использовали соляную кислоту (схема 2). Характеристики ЭСП полученных соединений в хлороформе приведены в экспериментальной части. В масс-спектрах порфиринов **9**, **10** присутствуют сигналы со значением m/z 1523.71 и 1032.67, соответствующие молекулярным ионам полученных соединений (рис. 3, 4, см. дополнительные материалы).

В спектре ЯМР ^1H порфирина **10** в CDCl_3 присутствует сигнал NH-протонов при -2.24 м.д., дублет сигналов *мета*-протонов при 7.09 м.д. и триплет сигналов *пара*-протонов при 7.57 м.д. (рис. 5, см. дополнительные материалы).

С целью изучения влияния β -замещения на координационные свойства *орто*-замещенных порфиринов исследованы реакции комплексообразования соединений **9**, **10** с хлоридом марганца в ДМФА (схема 2).

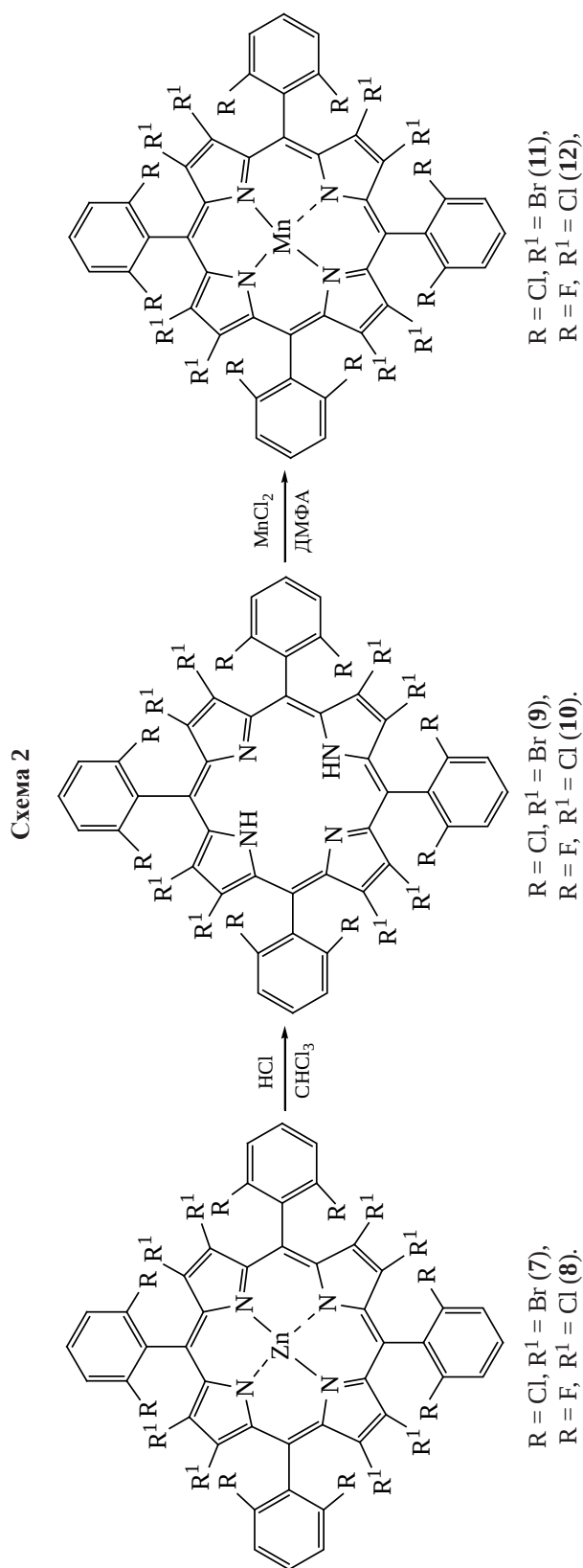
Показано, что при нагревании раствора порфирина **9** в ДМФА с MnCl_2 (мольное соотношение реагентов 1:10) до температуры кипения образует-

Таблица 1. ЭСП марганец-порфиринов **5**, **6**, **11**, **12**

Соединение	Растворитель	λ , нм (lg ϵ)
5 [Mn(III)TPPCl ₈]	CHCl ₃	371 (4.70), 398 _{пл} , 478 (4.99), 581 (4.07), 610 _{пл} , 772 (3.49)
6 [Mn(III)TPPF ₈]	CHCl ₃	368 (4.73), 395 _{пл} , 413 _{пл} , 474 (4.94), 573 (4.06), 605 _{пл} , 762 (3.42)
Mn(II)TPP ^a	ДМСО	437, 530, 569, 607
Mn(II)TPPCl ₈ ^b	ДМФА + NaOH	416 _{пл} , 437 [2.932], 530 _{пл} , 570 [0.289], 609 _{пл}
Mn(II)TPPF ₈ ^b	ДМФА + NaOH	418 _{пл} , 441 [2.446], 539 _{пл} , 580 [0.175], 621 _{пл}
11 [Mn(II)TPPBr ₈ Cl ₈]	ДМФА	425 (4.64), 474 (4.91), 598 (4.12), 637 _{пл}
12 [Mn(II)TPPCl ₈ F ₈]	CHCl ₃	382 (4.67), 449 (5.01), 576 (4.07), 614 _{пл}
12 [Mn(II)TPPCl ₈ F ₈]	ДМФА	416 (4.68), 457 (4.93), 586 (4.06)

^a лит. данные [12]

^b приведены относительные интенсивности



ся Mn(II) -2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирин (**11**) [$\text{Mn(II)TPPBr}_8\text{Cl}_8$]. Полученное соединение устойчиво в течение суток. Дальнейшее его выдерживание при комнатной температуре приводит к частичному окислению с образованием смеси Mn(II) и Mn(III) -порфиринов. В масс-спектре $\text{Mn(II)TPPBr}_8\text{Cl}_8$ зафиксирован сигнал со значением m/z 1575.52, соответствующий молекулярному иону полученного соединения (рис. 6, см. дополнительные материалы).

Замена атомов хлора и брома в соединении **9** на более электроотрицательные атомы фтора и хлора приводит к тому, что реакция комплексообразования порфирина **10** с хлоридом марганца (мольное соотношение 1:10) в ДМФА протекает при комнатной температуре очень быстро (в течение ~ 2–3 мин) с образованием Mn(II) -2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина (**12**) [$\text{Mn(II)TPPCl}_8\text{F}_8$].

Характеристики ЭСП β -бромзамещенного комплекса марганца(II) **11** в ДМФА и β -хлорзамещенного комплекса марганца(II) **12** в хлороформе и ДМФА приведены в табл. 1. При растворении $\text{Mn(II)TPPBr}_8\text{Cl}_8$ в хлороформе наблюдается частичное окисление $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{Mn(III)}$. В ЭСП смеси порфиринов марганца в CHCl_3 присутствуют полосы с максимумами 399, 467, 507, 607, 615 и 658 нм.

Нами изучена кинетика комплексообразования порфирина **9** с MnCl_2 в ДМФА. Кинетические параметры этой реакции представлены в табл. 2.

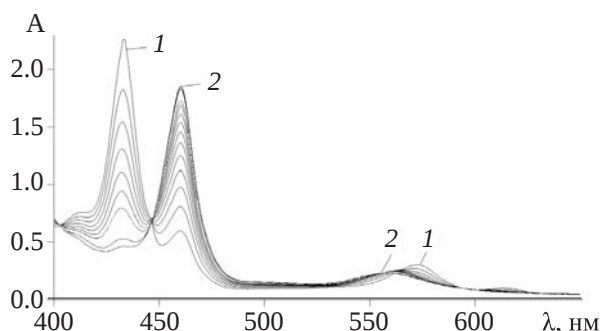
Изучить кинетику комплексообразования соединения **10** с MnCl_2 в ДМФА не удалось, поскольку реакция протекает практически мгновенно (при сливании свежеприготовленных растворов порфирина и соли металла) при 298 К.

С целью выявления закономерностей протекания металлообмена и установления возможного механизма реакции нами изучено взаимодействие *орто*-замещенных комплексов кадмия **3** и **4** с хлоридом марганца в ДМФА.

Изменение ЭСП в ходе реакции металлообмена комплекса **4** с MnCl_2 в ДМФА представлено на рис. 4. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 3, 4.

Таблица 2. Кинетические параметры реакции комплексообразования порфирина **9** с хлоридом Mn(II) в ДМФА ($C_{H_2P} 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л)

$C_{MnCl_2} \times 10^3$, моль/л	T , К	$k_{эф} \times 10^3$, с ⁻¹	E_a , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)
2.5	298	0.06 ^a	34±11	-218±38
	318	1.95±0.08		
	328	2.55±0.11		
	338	4.19±0.17		

^a рассчитанное значение**Рис. 4.** Изменение ЭСП в ходе реакции металлообмена комплекса **4** с $MnCl_2$ в ДМФА при $C_{Cdp} 2.5 \times 10^{-5}$, $C_{MnCl_2} 2.5 \times 10^{-3}$ моль/л в начальный момент времени (1), через 15 мин (2), $T 338$ К

Молярный 100-кратный избыток соли $MnCl_2$ относительно комплексов **3** и **4** позволяет описать реакцию металлообмена уравнением псевдопервого порядка по комплексу $Cd(II)$.

В ходе исследования реакции металлообмена комплекса **4** с $MnCl_2$ в ДМФА обнаружено, что порядок реакции по соли, определенный как тангенс угла наклона прямолинейной зависимости $\lg k_{эф} = f(\lg C_{соли})$ равен единице (рис. 5).

Таким образом, в общем виде кинетическое уравнение реакции металлообмена **4** с $MnCl_2$ в ДМФА можно записать:

$$-dc_{MP}/dt = k_v[MP][MCl_2], \quad (2)$$

где MP = соединение **4**, $MCl_2 = MnCl_2$.

Таблица 3. Скорость обмена $Cd(II)$ и $Mn(III)$ в комплексе **3** в ДМФА ($C_{Cdp} 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л)

$C_{MnCl_2} \times 10^3$, моль/л	T , К	$k_{эф} \times 10^3$, с ⁻¹	E_a , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)
2.5	298	0.005 ^a	62±18	-131±62
	338	0.53±0.02		
	348	1.21±0.06		
	358	1.85±0.08		

^a рассчитанное значение

Исходя из экспериментальных данных (табл. 4), установлено, что реакция металлообмена комплекса **4** с $MnCl_2$ в ДМФА протекает по бимолекулярному ассоциативному механизму [24].

Рассмотрено влияние *орто*-F- и *орто*-Cl-заместителей в тетрафенилпорфиринате $Cd(II)$. Сравнением эффективных констант скоростей реакции металлообмена соединений **3** и **4** с $CoCl_2$ и $ZnCl_2$ [25] и с $MnCl_2$ в ДМФА установлено, что с $CoCl_2$ в ДМФА скорость металлообмена комплекса **4** больше, чем комплекса **3**, в 3.6 раза. С $ZnCl_2$ в ДМФА скорость металлообмена комплекса **4** больше, чем комплекса **3**, в 2.3 раза. С $MnCl_2$ скорость металлообмена комплекса **4** больше, чем комплекса **3**, в 8 раз. Данный факт, вероятнее всего, обусловлен тем, что *орто*-F-замещенные $Cd(II)$ -тетрафенилпорфирины обладают наиболее выраженным *-I*-эффектом, по сравнению с *орто*-Cl-замещенными.

Выявлено влияние природы сольватосоль на скорость реакции металлообмена. Проведено сравнение эффективных констант скоростей ($k_{эф}^{2,98}$) реакции металлообмена комплексов **3** и **4** с $CoCl_2$, $ZnCl_2$ [25] и $MnCl_2$ в ДМФА. Показано, что изученные хлориды металлов по увеличению скорости металлообмена с комплексами **3** и **4** в ДМФА можно представить в ряд: $Mn \approx Co > Zn$. Установлено, что в ходе реакции металлообмена

Таблица 4. Скорость обмена Cd(II) на Mn(III) в комплексе **4** в ДМФА ($C_{\text{CdP}} 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л)

$C_{\text{MnCl}_2} \times 10^3$, моль/л	T , К	$k_{\text{эф}} \times 10^3$, с $^{-1}$	$k_v \times 10^2$, л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)
2.5	298	0.04 ^a	0.02	70±2	-108±6
	328	2.09±0.07	0.84		
	338	4.40±0.09	1.76		
	348	9.23±0.25	3.69		
2.0	298	0.03 ^a	0.02	66±9	-118±31
	328	1.84±0.07	0.92		
	338	4.17±0.10	2.09		
	348	7.46±0.40	3.73		
1.5	298	0.02 ^a	0.01	82±19	-67±64
	328	1.16±0.05	0.77		
	338	3.48±0.11	2.32		
	348	6.61±0.32	4.41		

^a рассчитанное значение

орто-замещенных Cd(II)-тетрафенилпорфиринов с MnCl_2 в ДМФА образуются комплексы состава $(\text{Cl})\text{Mn(III)P}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5,10,15,20-Тетра(2,6-дихлорфенил)порфирин и 5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (Porphychem), ацетат кадмия(II), хлорид марганца(II) (Acros), оксид алюминия (Merck), C_6D_6 , CDCl_3 (Aldrich), ДМФА (Merck), растворители (х.ч.) использовали без дополнительной обработки. ЭСП записывали на спектрофотометре Cary-100 Varian (Австралия). Спектры ЯМР ^1H (500 МГц) получали на приборе Bruker AV III-500 (Германия), (внутренний стандарт TMC). Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре Maldi ToF Shimadzu Biotech Axima Confidence (матрица – дигидроксibenзойная кислота).

Использована методика [26] кинетических измерений и обработки экспериментальных данных.

Cd(II)-5,10,15,20-Тетра(2,6-дихлорфенил)-порфирин (3) синтезировали по методике [27]. ЭСП (ДМФА), λ , нм ($\lg \epsilon$): 418 (4.77), 438 (5.53), 578 (4.34), 620 (3.98). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6), δ , м.д.: 6.97 т (4Н, Phⁿ, J 7.6 Гц), 7.36 д (8Н, Ph^m, J 7.6 Гц), 8.73 с (8Н, пиррол). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1000.7 (82) $[M]^+$. $\text{C}_{44}\text{H}_{20}\text{Cl}_8\text{N}_4\text{Cd}$. M 1000.7.

Cd(II)-5,10,15,20-Тетра(2,6-дифторфенил)-порфирин (4). Смесь 0.02 г (0.0264 ммоль) пор-

фирина **2** и 0.06 г (0.264 ммоль) $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ в 5 мл ДМФА нагревали в колбе с обратным холодильником до температуры кипения, кипятили 30 с. Реакционную смесь охлаждали, выливали в воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили, переосаждали из гексана. Выход 0.021 г (0.0242 ммоль, 92%). ЭСП (ДМФА), λ , нм ($\lg \epsilon$): 413 (4.88), 435 (5.63), 572 (4.41), 612 (3.89). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6), δ , м.д.: 6.96 т (4Н, Phⁿ, J 7.6 Гц), 7.09 д (8Н, Ph^m, J 7.6 Гц), 8.96 с (8Н, пиррол). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 870.88 (87) $[M + 2\text{H}]^+$. $\text{C}_{44}\text{H}_{20}\text{F}_8\text{N}_4\text{Cd}$. M 869.08.

(Cl)Mn(III)-5,10,15,20-Тетра(2,6-дихлорфенил)порфирин (5). а. К раствору 0.02 г порфирина **1** (0.0225 ммоль) в 15 мл ДМФА прибавляли 0.056 г (0.450 ммоль) хлорида марганца.

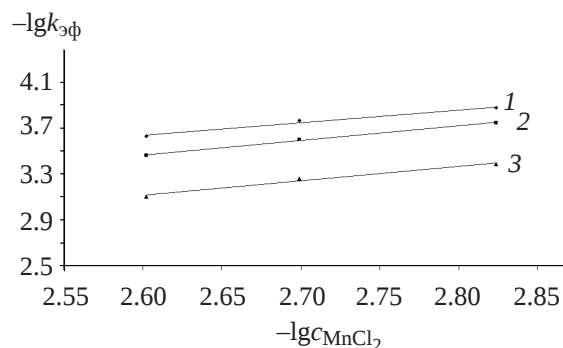


Рис. 5. Зависимость $\lg k_{\text{эф}}$ от $\lg C_{\text{MnCl}_2}$ в реакции металлообмена комплекса **4** с MnCl_2 в ДМФА при T 328 (1), 338 (2), 348 (3) К

Реакционную смесь нагревали в колбе с обратным холодильником до температуры кипения, кипятили в течение 5 ч. Смесь охлаждали, прибавляли дистиллированную воду, $\text{NaCl}_{\text{тв}}$, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили. Остаток растворяли в минимальном количестве дихлорметана, прибавляли гексан, выпавший осадок отфильтровывали, сушили. Выход 0.016 г (0.0164 ммоль, 74%).

b. К раствору 0.02 г (0.02 ммоль) комплекса **3** в 15 мл ДМФА прибавляли 0.025 г (0.2 ммоль) MnCl_2 . Реакционную смесь нагревали в колбе с обратным холодильником до температуры кипения, кипятили в течение 15 с. Обработывали аналогично методике *a*. Выход 0.017 г (0.0174 ммоль, 86%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 8.06 уш.с (4H, Phⁿ), 8.31 уш.с (8H, Ph^m), 8.69 уш.с (8H, пиррол). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 942.68 (98) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$. $\text{C}_{44}\text{H}_{20}\text{Cl}_8\text{N}_4\text{Mn}$. M 943.24.

(Cl)Mn(III)-5,10,15,20-Тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (6). Растворяли 0.02 г (0.0345 ммоль) комплекса **4** в 15 мл ДМФА, прибавляли 0.043 г (0.345 ммоль) MnCl_2 . Реакционную смесь нагревали до температуры кипения, охлаждали. Обработывали аналогично соединению **5**. Выход 0.017 г (0.0201 ммоль, 88%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.40–7.55 уш.м (12H, Ph^{m,n}), 8.13 уш.с (8H, пиррол). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 812.11 (97) $[\text{M} - \text{Cl}]^+$. $\text{C}_{44}\text{H}_{20}\text{F}_8\text{N}_4\text{Mn}$. M 811.70.

2,3,7,8,12,13,17,18-Октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирин (9). К раствору 0.02 г (0.0126 ммоль) комплекса **7** в 4 мл CHCl_3 прибавляли 4 мл соляной кислоты, перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Органический слой отделяли, промывали водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой, сушили с помощью Na_2SO_4 , хроматографировали на оксиде алюминия хлороформом. Выход 0.015 г (0.0099 ммоль, 80%). ЭСП (CHCl_3), λ , нм ($\lg \epsilon$): 369 (4.43), 462 (5.13), 558 (4.21), 604_{пл}, 645 (3.92), 713 (3.73). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: –1.26 с (NH-протоны), 7.67–7.71 м (12H, Ph^{n,m}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1523.72 (96) $[\text{M} + 2\text{H}]^+$. $\text{C}_{44}\text{H}_{14}\text{Br}_8\text{Cl}_8\text{N}_4$. M 1521.60.

2,3,7,8,12,13,17,18-Октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (10). К раствору

0.02 г (0.0182 ммоль) комплекса **8** в 4 мл хлороформа прибавляли 4 мл соляной кислоты, перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. Обработывали аналогично соединению **9**. Выход 0.015 г (0.0145 ммоль, 78%). ЭСП (CHCl_3), λ , нм ($\lg \epsilon$): 442 (5.18), 539 (4.30), 587 (4.11), 629 (4.02). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: –2.24 с (NH-протоны), 7.09 д (8H, Phⁿ, J 7.6 Гц), 7.57 т (4H, Phⁿ, J 7.7 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1032.7 (97) $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{44}\text{H}_{14}\text{Cl}_8\text{F}_8\text{N}_4$. M 1034.3.

Mn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-Октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирин (11). К раствору 0.02 г (0.0131 ммоль) порфирина **9** в 10 мл ДМФА прибавляли 0.017 г (0.131 ммоль) MnCl_2 . Реакционную смесь нагревали до температуры кипения, охлаждали. Обработывали аналогично соединению **5**. Выход 0.018 г (0.0114 ммоль, 88%). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 5.63 д (8H, Ph^m, J 7.6 Гц), 6.07 т (4H, Phⁿ, J 7.7 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1575.52 (98) $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{44}\text{H}_{12}\text{Br}_8\text{Cl}_8\text{N}_4\text{Mn}$. M 1574.14.

Mn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-Октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (12). К раствору 0.02 г (0.0193 ммоль) порфирина **10** в 10 мл ДМФА прибавляли 0.024 г (0.193 ммоль) MnCl_2 . Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 3 мин. Обработывали аналогично соединению **5**. Выход 0.019 г (0.0175 ммоль, 92%). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 4.08 т (4H, Phⁿ, J 7.7 Гц), 4.96 д (8H, Ph^m, J 7.6 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1086.45 (96) $[\text{M}]^+$. $\text{C}_{44}\text{H}_{12}\text{Cl}_8\text{F}_8\text{N}_4\text{Mn}$. M 1087.22.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР ^1H спектроскопии и масс-спектрометрии Mn(III)-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирин, Mn(III)-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин, 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирин, 2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин и их комплексы с Mn(II). Выявлено значительное влияние β - и *орто*-галогенирования тетрафенилпорфиринов и их кадмиевых комплексов на координационные свойства тетрапиррольного макроцикла по отношению к MnCl_2 .

Спектрофотометрическим методом изучена реакция металлообмена *орто*-замещенных комплексов кадмия и комплексообразования пергалогенированных порфиринов с хлоридом марганца в ДМФА. Рассчитаны кинетические параметры реакций. Установлен стехиометрический механизм реакции металлообмена.

Полученные данные обмена ионами металлов исследованных тетрапиррольных макроциклических соединений представляют интерес для органической и координационной химии порфиринов и могут быть использованы в синтезе труднодоступных комплексов природных и синтетических порфиринов, при создании селективных макроциклических рецепторов под определенный тип субстрата, при изотопном обмене и конструировании металлических кластеров.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ [проект № 075-15-2021-579, в части исследования процессов комплексообразования порфиринов лигандов с катионом марганца(II) и Тема гос. задания «Тетрапиррольные макрогетероциклические соединения – взаимосвязь физико-химических и прикладных свойств» № ААА-А21-121011490061-8, в части исследования процессов переметаллирования кадмиевых комплексов порфиринов], с привлечением оборудования Верхне-волжского регионального центра физико-химических исследований.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Звездина Светлана Вениаминовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6474-5085>

Чижова Наталья Васильевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5387-5933>

Мамардашвили Нугзар Жораевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9778-5227>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы доступны на <https://www.elibrary.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антипин И.С., Алфимов М.В., Арсланов В.В., Бурилов В.А., Вацадзе С.З., Волошин Я.З., Волчо К.П., Горбачук В.В., Горбунова Ю.Г., Громов С.П., Дудкин С.В., Зайцев С.Ю., Захарова Л.Я., Зиганшин М.А., Золотухина А.В., Калинина М.А., Караханов Э.А., Кашапов Р.Р., Койфман О.И., Коновалов А.И., Керенев В.С., Максимов А.Л., Мамардашвили Н.Ж., Мамардашвили Г.М., Мартынов А.Г., Мустафина А.Р., Нугманов Р.И., Овсянников А.С., Падня П.Л., Потапов А.С., Селектор С.Л., Соколов М.Н., Соловьева С.Е., Стойков И.И., Стужин П.А., Суслов В.Е., Ушаков Е.Н., Федин В.П., Федоренко С.В., Федорова О.А., Федоров Ю.В., Чвалун С.Н., Цивадзе А.Ю., Штыков С.Н., Шурпик Д.Н., Щербина М.А., Якимова Л.С. *Усп. хим.* **2021**, *90*, 895–1107. [Antipin I.S., Alfimov M.V., Arslanov V.V., Burilov V.A., Vatsadze S.Z., Voloshin Ya.Z., Volcho K.P., Gorbachuk V.V., Gorbunova Yu.G., Gromov S.P., Dudkin S.V., Zaitsev S.Yu., Zakharova L.Ya., Ziganshin M.A., Zolotukhina A.V., Kalina M.A., Karakhanov E.A., Kashapov R.R., Koifman O.I., Kononov A.I., Korenev V.S., Maksimov A.L., Mamardashvili N.Zh., Mamardashvili G.M., Martynov A.G., Mustafina A.R., Nugmanov R.I., Ovsyannikov A.S., Padnya P.L., Potapov A.S., Selector S.L., Sokolov M.N., Solovieva S.E., Stoikov I.I., Stuzhin P.A., Suslov E.V., Ushakov E.N., Fedin V.P., Fedorenko S.V., Fedorova O.A., Fedorov Yu.V., Chvalun S.N., Tsivadze A.Yu., Shtykov S.N., Shurpik D.N., Shcherbina M.A., Yakimova L.S. *Russ. Chem. Rev.* **2021**, *90*, 895–1107.] doi 10.1070/RCR5011
2. *Успехи химии порфиринов*. Ред. О.А. Голубчиков. СПб: Изд-во НИИ химии СПбГУ, **2001**, 3.
3. *Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений*. Ред. О.И. Койфман. М.: Ленанд, **2019**.
4. Койфман О.И., Агеева Т.А., Белецкая И.П., Аврин А.Д., Якушев А.А., Томилова Л.Г., Дубинина Т.В., Цивадзе А.Ю., Горбунова Ю.Г., Мартынов А.Г., Конарев Д.В., Хасанов С.С., Любопытская Р.Н., Ломова Т.Н., Королев В.В., Зенькевич Э.И., Блаудек Т., К. фон Бордисковски, Цан Д.Р.Т., Миронов А.Ф., Брагина Н.А., Ежов А.В., Жданова К.А., Стужин П.А., Пахомов Г.Л., Русакова Н.В., Семенишин Н.Н., Смола С.С., Парфенюк В.И., Вашурин А.С., Макаров С.В., Деревеньков И.А., Мамардашвили Н.Ж., Куртиян Т.С., Мартиросян Г.Г., Бурмистров В.А., Александрийский В.В., Новиков И.В., Притымов Д.А., Грин М.А., Суворов Н.В., Цыганков А.А., Фёдоров А.Ю., Кузьмина Н.С., Нючев А.В., Отвагин В.Ф., Кустов А.В., Белых Д.В.,

- Березин Д.Б., Соловьёва А.Б., Тимашев П.С., Милаева Е.Р., Грачёва Ю.А., Додохова М.А., Сафроненко А.В., Шпаковский Д.Б., Сырбу С.А., Губарев Ю.А., Киселёв А.Н., Койфман М.О., Лебедева Н.Ш., Юрина Е.С. *Макрогетероциклы*. **2020**, *13*, 311–467. [Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P., Averin A.D., Yakushev A.A., Tomilova L.G., Dubinina T.V., Tsivadze A.Yu., Gorbunova Yu.G., Martynov A.G., Konarev D.V., Khasanov S.S., Lyubovskaya R.N., Lomova T.N., Korolev V.V., Zenkevich E.I., Blaudeck T., Ch. von Borczyskowski, Zahn D.R.T., Mironov A.F., Bragina N.A., Ezhov A.V., Zhdanova K.A., Stuzhin P.A., Pakhomov G.L., Rusakova N.V., Semenishyn N.N., Smola S.S., Parfenyuk V.I., Vashurin A.S., Makarov S.V., Dereven'kov I.A., Mamardashvili N.Zh., Kurtikyan T.S., Martirosyan G.G., Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Pritmov D.A., Grin M.A., Suvorov N.V., Tsigankov A.A., Fedorov A.Yu., Kuzmina N.S., Nyuchev A.V., Otvaigin V.F., Kustov A.V., Belykh D.V., Berezin D.B., Solovieva A.B., Timashev P.S., Milaeva E.R., Gracheva Yu.A., Dodokhova M.A., Safronenko A.V., Shpakovsky D.B., Syrбу S.A., Gubarev Yu.A., Kiselev A.N., Koifman M.O., Lebedeva N.Sh., Yurina E.S. *Macroheterocycles*. **2020**, *13*, 311–467.] doi 10.6060/mhc200814k
5. Зданович С.А., Мамардашвили Н.Ж., Голубчиков О.А. *ЖОрХ*. **1996**, *32*, 788–792. [Zdanovich S.A., Mamardashvili N.Zh., Golubchikov O.A. *Russ. J. Org. Chem.* **1996**, *32*, 756–761.]
6. Mamardashvili G., Mamardashvili N., Koifman O. *Molecules*. **2021**, *26*, 5292–5332. doi 10.3390/molecules26175292
7. Mamardashvili G., Kaigorodova E., Dmitrieva O., Koifman O., Mamardashvili N. *Molecules*. **2021**, *26*, 868–888. doi 10.3390/molecules26040868
8. Березин Б.Д. *Координационные соединения порфиринов и фталоцианина*. М.: Наука, **1978**. [Berezin B.D. *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines*. Wiley: New York-Toronto, **1981**.]
9. Budimir A., Kalmár J., Fábrián I., Lente G., Bányai I., Batinić-Haberle I., Biruš M. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4405–4410. doi 10.1039/b926522h
10. Chino M., Leone L., Zambrano G., Pirro F., D'Alonzo D., Firpo V., Aref D., Lista L., Maglio O., Nastri F., Lombardi A. *Biopolymers*. **2018**, *109*, 23107–23109. doi 10.1002/bip.23107
11. Lieb D., Zahl A., Shubina T.E., Ivanović-Burmazović I. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7282–7284. doi 10.1021/ja1014585
12. Valentine J.S., Quinn A.E. *Inorg. Chem. Commun.* **1976**, *15*, 1997–1999. doi 10.1021/ic50162a058
13. Camenzind M.J., Hollander F.J., Hill C.L. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3776–3784. doi 10.1021/ic00167a021
14. Шейнин В.Б., Чиждова Н.В., Романова А.О. *ЖОХ*. **2010**, *80*, 326–331. [Sheinin V.B., Chizhova N.V., Romanova A.O. *Russ. J. Gen. Chem.* **2010**, *80*, 351–356.] doi 10.1134/S107036321002026X
15. Чиждова Н.В., Мальцева О.В., Мамардашвили Н.Ж. *ЖОХ*. **2016**, *86*, 1371–1375. [Chizhova N.V., Mal'tseva O.V., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Gen. Chem.* **2016**, *86*, 1907–1911.] doi 10.1134/S1070363216080211
16. Звездина С.В., Чиждова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. *ЖОХ*. **2014**, *84*, 1194–1199. [Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Gen. Chem.* **2014**, *84*, 1389–1393.] doi 10.1134/S1070363214070251
17. Чиждова Н.В., Звездина С.В., Каталева Ю.С., Мамардашвили Н.Ж. *ЖОХ*. **2015**, *85*, 838–841. [Chizhova N.V., Zvezdina S.V., Kataleva Yu.S., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Gen. Chem.* **2015**, *85*, 1132–1135.] doi 10.1134/S1070363215050217
18. Boucher L.J. *Coord. Chem. Rev.* **1972**, *7*, 289–329. doi 10.1016/S0010-8545(00)80024-7
19. Ключев С.А., Шейнин В.Б., Березин Б.Д. *ЖНХ*. **1990**, *35*, 2214–2219.
20. Ключев С.А., Врублевский А.И., Липатов Н.Г., Шейнин В.Б. Березин Б.Д. *ЖФХ*. **1992**, *66*, 827–829.
21. Buchler J.W., Drecher C., Lay K.L. *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 1155–1158.
22. Иванова Ю.Б., Чиждова Н.В., Шумилова И.А., Русанов А.И., Мамардашвили Н.Ж. *ЖОрХ*. **2020**, *56*, 957–965. [Ivanova Yu.B., Chizhova N.V., Shumilova I.A., Rusanov A.I., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 1054–1061.] doi 10.1134/S1070428020060147
23. Чиждова Н.В., Дмитриева О.В., Мамардашвили Н.Ж. *ЖНХ*. **2022**, *67*, 286–293. [Chizhova N.V., Dmitrieva O.A., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2022**, *67*, 267–275.] doi 10.1134/S0036023622030056
24. 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
25. Звездина С.В., Чиждова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. *ЖОХ*. **2021**, *91*, 1261–1268. [Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Z. *Russ. J. Gen. Chem.* **2021**, *91*, 1526–1532.] doi 10.1134/S1070363221080144
26. 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

27. Чиждова Н.В., Мамардашвили Г.М., Дмитриева О.А., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И. *Макрогетероциклы*. **2019**, 12, 364–369. [Chizhova N.V.,

Mamardashvili G.M., Dmitrieva O.A., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. *Macroheterocycles*. **2019**, 12, 364–369.] doi 10.6060/mhc190556m

Complex Formation of Halogen Substituted Tetraphenylporphyrins and Cd(II)-Tetraphenylporphyrins with MnCl₂ in DMF

S. V. Zvezdina*, N. V. Chizhova, and N. Z. Mamardashvili

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

*e-mail: zvezdina75@mail.ru

Received April 19, 2022; revised May 14, 2022; accepted May 16, 2022

Reactions of complex formation of 5,10,15,20-tetra-(2,6-dichlorophenyl)porphyrin, 5,10,15,20-tetra-(2,6-difluorophenyl)porphyrin and metal exchange of their cadmium complexes with manganese chloride(II) in dimethylformamide were investigated. *ortho*-Substituted manganese complexes were synthesized by prolonged refluxing of the corresponding porphyrins with an excess of MnCl₂ in dimethylformamide. Using the metal exchange reaction of Cd(II)-5,10,15,20-tetra-(2,6-dichlorophenyl)porphyrin and Cd(II)-5,10,15,20-tetra-(2,6-difluorophenyl)porphyrin, the corresponding Mn(III)-tetraphenylporphyrins were obtained. On the contrary, the coordination reactions of porphyrins substituted at the pyrrole and phenyl rings with manganese chloride in dimethylformamide proceed under mild conditions with the formation of complexes Mn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromo-5,10,15,20-tetra-(2,6-dichlorophenyl)porphyrin [the compound oxidizes in air to a mixture of Mn(II) and Mn(III)-porphyrins] and Mn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-octachloro-5,10,15,20-tetra-(2,6-difluorophenyl)porphyrin. The synthesized compounds were identified using UV-Vis, ¹H NMR spectroscopy and mass-spectrometry. Metal exchange reaction of *ortho*-substituted Cd(II)-porphyrins and complex formation of 2,3,7,8,12,13,17,18-octabromo-5,10,15,20-tetra-(2,6-dichlorophenyl)porphyrin with manganese chloride in dimethylformamide were studied by the spectrophotometric method. The kinetic parameters of the reactions were calculated. A strong effect of β- and *ortho*-substitution on the reactions of complex formation and metal exchange of the studied compounds was found.

Keywords: β- and *ortho*-halogenated porphyrins and their complexes with Cd(II)-, Mn(II)- and Mn(III), complexation and metal exchange reactions, kinetic parameters, spectral properties