

РЕАКЦИЯ МЕТАЛЛООБМЕНА *o,o'*-ДИГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТОВ Cd(II) С СОЛЯМИ *d*-МЕТАЛЛОВ В ДМФА

© 2021 г. С. В. Звездина*, Н. В. Чижова, Н. Ж. Мамардашвили

*Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук,
ул. Академическая 1, Иваново, 153040 Россия*

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

Поступило в Редакцию 24 мая 2021 г.

После доработки 24 мая 2021 г.

Принято к печати 10 июня 2021 г.

Спектрофотометрическим методом изучены реакции металлообмена 5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)-порфирина Cd(II) и 5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина Cd(II) с хлоридами кобальта и цинка в ДМФА. Рассчитаны кинетические параметры металлообмена, предложен возможный стехиометрический механизм. Синтезированы и идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР ^1H спектроскопии и масс-спектрометрии комплексы цинка(II) и кобальта(II) с 5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирином и 5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирином.

Ключевые слова: тетраис(2,6-дигалогенофенил)порфирины, комплексы Cd(II), реакции металлообмена, электронная спектроскопия поглощения

DOI: 10.31857/S0044460X2108014X

Все проявления жизни на Земле так или иначе связаны с фотосинтетической функцией растений, в основе которой лежит вещество, имеющее порфириновую структуру. Реакции металлообмена с природными порфиринами протекают в биосистемах животных и растений и играют важную роль в регулировании биологических процессов. Впервые возможные механизмы металлообмена природных и синтетических металлопорфиринов в органических растворителях обсуждались в работах [1–6].

Реакции металлообмена нашли практическое применение в синтезе труднодоступных комплексов природных и синтетических порфиринов и фталоцианинов. В качестве исходных соединений используют лабильные комплексы порфиринов с ионами Cd(II) и Mg(II) [7, 8], которые в условиях реакции металлообмена с солями металлов легко

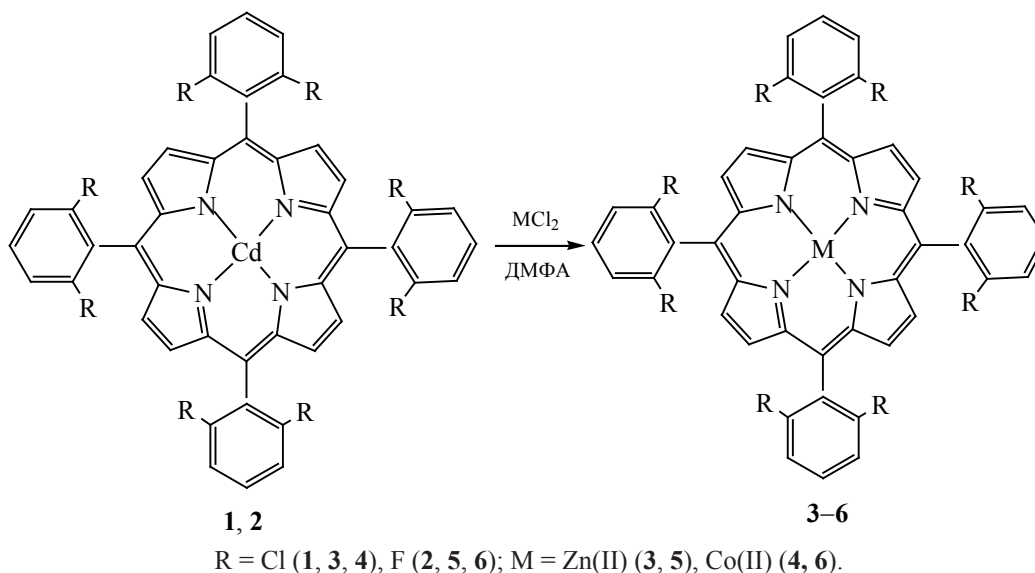
превращаются в новые металлопорфирины [9, 10]. Реакция металлообмена (1) может быть использована для получения заданных металломолекулярных структур на поверхностях, причем отмечается возможность металлообмена при взаимодействии тетрафенилпорфиринов Fe(II) и Cu(II) с металлическим кобальтом [11].



Здесь MP и M'P – металлопорфирины, $\text{M}'\text{X}_n(\text{Solv})_{m-n}$ – сольваты солей металлов.

Исследование действия различных факторов на протекание металлообмена в растворах металлопорфиринов позволяет не только лучше понять механизм процесса, но и подобрать оптимальные условия синтеза металлопорфиринов, образующихся по реакции (1). Нами изучены реакции металлообмена 5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирина Cd(II) **1** и 5,10,15,20-тетра-(2,6-ди-

Схема 1.



фторфенил)порфирина $Cd(II)$ **2** с хлоридами кобальта и цинка в диметилформамиде (схема 1).

Изменения ЭСП в ходе реакций металлообмена соединений **1** и **2** с $CoCl_2$ и $ZnCl_2$ в ДМФА представлены на рис. 1, полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1–4.

Экспериментальные данные показывают, что скорость металлообмена соединений **1** и **2** с $CoCl_2$ и $ZnCl_2$ в ДМФА описывается уравнением первого порядка по кадмиевому комплексу. Об этом свидетельствует прямолинейная зависимость $\log(c_{MP}^0/c_{MP})$ от времени прохождения реакции τ (рис. 2).

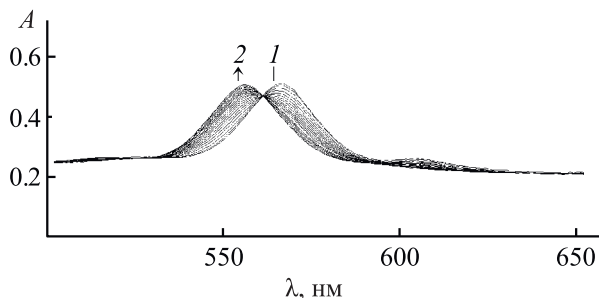


Рис. 1. Изменение ЭСП в ходе реакции металлообмена 5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина $Cd(II)$ **2** с $ZnCl_2$ в ДМФА при 343 К в начальный момент времени (1) и через 80 мин (2). $c_{Cdp} 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л; $c_{ZnCl_2} 2.5 \times 10^{-3}$ моль/л.

В ходе исследования металлообмена комплексов кадмия **1** и **2** с $CoCl_2$ и $ZnCl_2$ в ДМФА обнаружено, что порядок реакции по соли, определенный как тангенс угла наклона прямолинейной зависимости $\log k_{эф} = f(\log c_{соли})$, равен единице во всех случаях, и кинетическое уравнение реакции металлообмена соединений **1** и **2** с $CoCl_2$ и $ZnCl_2$ в ДМФА имеет вид (2).

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

$$MP = 1, 2, MCl_2 = CoCl_2, ZnCl_2.$$

Из данных табл. 1–4 следует, что реакция металлообмена соединений **1** и **2** с $CoCl_2$ и $ZnCl_2$ в ДМФА протекает по бимолекулярному ассоциа-

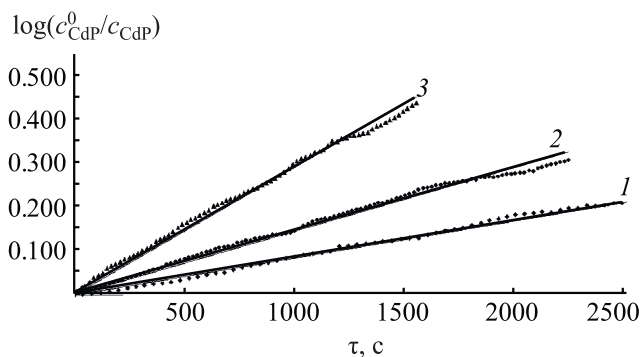


Рис. 2. Зависимость $\log(c_{Cdp}^0/c_{Cdp})$ от времени взаимодействия 5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина $Cd(II)$ **2** с $ZnCl_2$ в ДМФА при 323 (1), 333 (2), 343 К (3). $c_{ZnCl_2} 2.5 \times 10^{-3}$ моль/л.

Таблица 1. Скорости обмена Cd^{2+} на Co^{2+} в комплексе 5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирина $\text{Cd}(\text{II})$ в ДМФА ($c_{\text{CDP}} 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л)

$c_{\text{CoCl}_2} \times 10^3$, моль/л	T , К	$k_{\text{эф}} \times 10^4$, с^{-1}	$k_v \times 10^2$, л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)
2.5	298	0.38 ^a	1.52	37±15	-208±50
	338	2.20±0.07	8.80		
	343	2.88±0.10	11.52		
	348	3.22±0.14	12.88		

^a Рассчитанное значение.**Таблица 2.** Скорости обмена Cd^{2+} на Zn^{2+} в комплексе 5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирина $\text{Cd}(\text{II})$ в ДМФА ($c_{\text{CDP}} 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л)

$c_{\text{ZnCl}_2} \times 10^2$, моль/л	T , К	$k_{\text{эф}} \times 10^4$, с^{-1}	$k_v \times 10^3$, л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)
1.25	298	0.81 ^a	6.48	36±8	-211±26
	333	3.79±0.09	30.32		
	343	5.10±0.07	40.80		
	353	7.89±0.37	63.12		
1.0	298	0.70 ^a	7.00	32±1	-224±4
	333	2.78±0.0	27.80		
	343	3.96±0.06	39.60		
	353	5.41±0.23	54.10		
0.75	298	0.52 ^a	6.93	32±8	-228±26
	333	2.07±0.10	27.60		
	343	2.67±0.12	35.60		
	353	3.97±0.15	52.94		

^a Рассчитанное значение.**Таблица 3.** Скорости обмена Cd^{2+} на Co^{2+} в комплексе 5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирина $\text{Cd}(\text{II})$ в ДМФА ($c_{\text{CDP}} 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л)

$c_{\text{CoCl}_2} \times 10^3$, моль/л	T , К	$k_{\text{эф}} \times 10^4$, с^{-1}	$k_v \times 10^2$, л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)
2.5	298	1.35 ^a	5.40	71±13	-90±42
	303	2.27± 0.09	9.08		
	313	4.76±0.11	19.04		
	323	12.86±0.32	51.44		
2.0	298	1.09 ^a	5.45	73±11	-84±38
	303	1.86±0.06	9.30		
	313	4.08± 0.11	20.40		
	323	11.14±0.50	55.70		
1.5	298	0.9 ^a	6.07	69±17	-98±57
	303	1.55± 0.06	10.33		
	313	3.02± 0.09	20.13		
	323	8.46±0.29	56.40		

^a Рассчитанное значение.

Таблица 4. Скорости обмена Cd^{2+} на Zn^{2+} в комплексе 5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирина $\text{Cd}(\text{II})$ в ДМФА ($c_{\text{сдф}} 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л)

$c_{\text{ZnCl}_2} \times 10^3$, моль/л	T , К	$k_{\text{эф}} \times 10^4$, с^{-1}	$k_v \times 10^2$, л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)
2.5	298	0.38 ^a	1.52	57±22	-148±74
	323	2.35±0.07	9.40		
	333	3.46±0.09	13.84		
	343	7.93±0.20	31.72		
2.0	298	0.31 ^a	1.55	54±20	-159±68
	323	1.73±0.07	8.65		
	333	2.52±0.10	12.60		
	343	5.52±0.18	27.60		
1.5	298	0.24 ^a	1.60	53±25	-164±85
	323	1.33±0.05	8.87		
	333	1.81±0.06	12.07		
	343	4.14±0.12	27.60		

^a Рассчитанное значение.

тивному механизму [12]. Размер иона металла в составе исходного комплекса способствует металлообмену. Из-за большого размера ион $\text{Cd}(\text{II})$ выходит из плоскости порфиринового цикла и может эффективно сольватироваться растворителем. В совокупности с активацией внеплоскостных колебаний связей N–M это облегчает протекание реакции (1).

Для установления влияния природы сольвата соли на скорость металлообмена проведено сравнение истинных констант скоростей (k_v^{298}) реакций комплексов кадмия **1** и **2** с CoCl_2 и ZnCl_2 в ДМФА. Металлообмен соединения **1** с CoCl_2 в ДМФА протекает в 2 раза быстрее, чем с ZnCl_2 (табл. 1, 2). Металлообмен комплекса **2** с CoCl_2 в ДМФА протекает в 3.6 раза быстрее, чем с ZnCl_2 (табл. 3, 4).

Из-за более выраженного $-I$ -эффекта o -F-замещенные тетрафенилпорфирилаты $\text{Cd}(\text{II})$ **2** обладают в 3.6 раза большей скоростью металлообмена в ДМФА с CoCl_2 и в 2.3 раза – с ZnCl_2 по сравнению с o -Cl-замещенными **1**.

Методом отбора проб исследованы реакции металлообмена *орто*-замещенных порфиринов $\text{Cd}(\text{II})$ **1**, **2** с хлоридами и ацетатами цинка(II) и кобальта(II) в диметилформамиде. Найдены оптимальные условия синтеза 2,6-дигалогенозамещенных порфиринов $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{II})$.

5,10,15,20-Тетра-(2,6-дихлорфенил)порфиринат $\text{Zn}(\text{II})$ **3** получен при кипячении раствора $\text{Cd}(\text{II})$ -порфирина **1** в диметилформамиде с ZnCl_2 (мольное соотношение реагентов 1:10) в течение 2 мин. Для образования 5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина $\text{Zn}(\text{II})$ **5** достаточно нагревания до температуры кипения раствора комплекса кадмия **2** с хлоридом цинка в ДМФА. На реакцию металлообмена (1) существенное влияние оказывает положение заместителей в фенильных группах $\text{Cd}(\text{II})$ -порфирина. В отличие от *o,o'*-дигалогенофенилзамещенных комплексов **1**, **2** при смешивании 5,10,15,20-тетра-(4-хлорфенил)порфирина $\text{Cd}(\text{II})$ с хлоридом цинка *n*-хлорфенилзамещенный комплекс $\text{Zn}(\text{II})$ образуется при комнатной температуре через 20 мин [13].

Металлообмен кадмиевых комплексов с ацетатами цинка протекает медленнее, чем с хлоридами цинка, из-за образования более прочного сольвата соли Zn [14]. 5,10,15,20-Тетра-(2,6-дихлорфенил)порфиринат $\text{Zn}(\text{II})$ образуется через 12 мин при кипячении раствора $\text{Cd}(\text{II})$ -порфирина **1** в диметилформамиде с $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (мольное соотношение реагентов 1:10). В сравнимых условиях 5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфиринат $\text{Zn}(\text{II})$ образуется через 2 мин.

При кипячении раствора комплекса кадмия **1** в диметилформамиде с CoCl_2 в течение 30 с об-

разуется 5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирилат Co(II) **4**. Для образования 5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирилата Co(II) **6** достаточно нагревания Cd(II) -порфирина **2** с CoCl_2 в ДМФА до 100°C . Замена хлорида кобальта на ацетат кобальта приводит к существенному увеличению времени реакции металлообмена: *o,o'*-дихлорфенилзамещенный комплекс Co(II) **4** получен при взаимодействии Cd(II) -порфирина **1** с Co(OAc)_2 (мольное соотношение реагентов 1:10) в течение 20 мин. Реакция металлообмена Cd(II) -порфирина **2** с Co(OAc)_2 в кипящем ДМФА протекает в течение 2 мин с образованием 5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирилата Co(II) **6**.

На рис. 3 приведены электронные спектры поглощения *o,o'*-дихлорфенилзамещенных порфирилатов Cd(II) , Zn(II) и Co(II) в хлороформе. Характеристики электронных спектров поглощения синтезированных соединений в ДМФА представлены в табл. 5.

Строение полученных комплексов изучено методами масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР ^1H . Спектральные данные Co(II) -тетрафенилпорфиринов подобны описанным ранее в работе [15].

Таким образом, при изучении металлообмена 5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирилата Cd(II) и 5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирилата Cd(II) с хлоридами и ацетатами кобальта и цинка в ДМФА обнаружено сильное влияние *орто*-замещения в комплексах и природы соли на скорость реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирин и 5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирин (Porphychem), хлориды и ацетаты цинка(II) и кобальта(II) (Across), оксид алюминия (Merck), CDCl_3 , C_6D_6 (Aldrich), ДМФА (Panreac); растворители (ХЧ) использовали без дополнительной обработки.

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Cary-100 (Varian). Спектры ЯМР ^1H (500 МГц) получали на приборе Bruker AV III-500 (внутренний стандарт – ТМС). Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре Maldi ToF Shimadzu Biotech Axima Confidence (матрица – дигидроксibenзойная кислота).

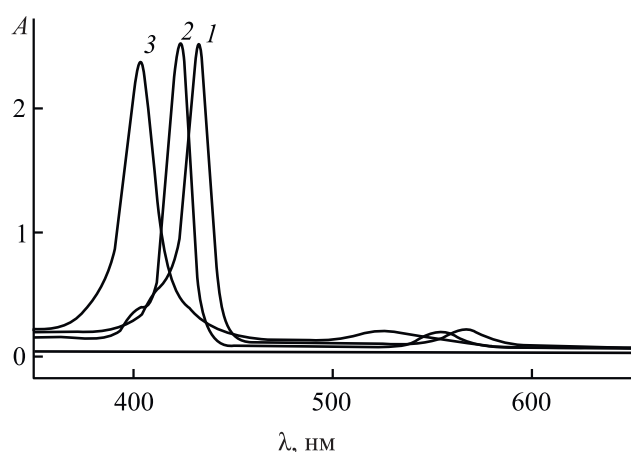


Рис. 3. ЭСП 2,6-дихлорзамещенных комплексов Cd(II) (1), Zn(II) (2), Co(II) (3) в хлороформе.

Методика кинетического эксперимента и обработка экспериментальных данных подробно описаны в работе [16].

Комплексы кадмия **1** и **2** получали по методу Адлера [17].

5,10,15,20-Тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирилат Cd(II) (1) получали по известной методике [18] из 0.02 г (0.0225 ммоль) тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирина и 0.052 г (0.225 ммоль) Cd(OAc)_2 , продолжительность реакции – 3 мин. Выход 0.02 г (0.02 ммоль, 88%). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6), δ , м. д.: 8.73 с (8H, пиррол), 7.36 д (8H, H^a , J 7.6 Гц), 6.97 т (4H, H^b , J 7.65 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1000.2 (82) $[M]^+$ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{20}\text{CdCl}_8\text{N}_4$: 1000.7).

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

Таблица 5. Параметры электронных спектров поглощения галогензамещенных тетрафенилпорфирилатов Cd(II) (1, 2), Zn(II) (3, 5) и Co(II) (4, 6) в ДМФА

Комплекс	Полосы Core, λ , нм (lgε)	Q-Полосы, λ , нм (lgε)
1	418 (4.77), 438 (5.53)	578 (4.34), 620 (3.98)
2	413 (4.88), 435 (5.63)	572 (4.41), 612 (3.89)
3	405 (4.66), 426 (5.50)	559 (4.35), 594 пл
5	399 (4.76), 419 (5.64)	552 (4.44), 588 пл
4	411 (5.32)	532 (4.26)
6	407 (5.39)	532 (4.36)

тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина и 0.061 г (0.264 ммоль) $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ в 5 мл ДМФА кипятили 30 с. Реакционную смесь охлаждали, выливали в воду, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и пересаждали из гексана. Выход 0.021 г (0.0242 ммоль, 92%). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6), δ , м. д.: 8.96 с (8H, пиррол), 7.09 д (8H, H^n , J 7.6 Гц), 6.96 т (4H, H^n , J 7.65 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 870.88 (87) $[M + 2\text{H}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{20}\text{CdF}_8\text{N}_4$: 869.08).

Исследование реакций металлообмена 2,6-дигалогенозамещенных порфиринов $\text{Cd}(\text{II})$ с солями цинка и кобальта в ДМФА проводили методом отбора проб. Через определенные промежутки времени из реакционной смеси отбирали равные по объему пробы, растворяли в равном количестве ДМФА, помещали в кювету спектрофотометра и записывали электронные спектры поглощения при комнатной температуре.

**5,10,15,20-Тетра-(2,6-дихлорфенил)порфири-
нат $\text{Zn}(\text{II})$ (3).** а. Смесь 0.02 г (0.02 ммоль) комплекса **1** и 0.027 г (0.2 ммоль) хлорида цинка(II) в 12 мл ДМФА кипятили 2 мин. Реакционную смесь охлаждали, выливали в воду, осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и хроматографировали на оксиде алюминия, элюент – дихлорметан. Выход 0.018 г (0.0190 ммоль, 94%).

б. Смесь 0.02 г (0.02 ммоль) комплекса **1** и 0.037 г (0.2 ммоль) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ в 12 мл ДМФА кипятили 12 мин, затем обрабатывали, как в описано в методе а. Выход 0.017 г (0.0179 ммоль, 89%). Спектр ЯМР ^1H , (CDCl_3), δ , м. д.: 8.75 с (8H, пиррол), 7.79 д (8H, H^n , J 7.6 Гц), 7.70 т (4H, H^n , J 7.65 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 952.9 (98) $[M]^+$ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{20}\text{Cl}_8\text{N}_4\text{Zn}$: 953.7).

**5,10,15,20-Тетра-(2,6-дихлорфенил)порфири-
нат $\text{Co}(\text{II})$ (3).** а. Смесь 0.02 г (0.02 ммоль) комплекса **1** и 0.026 г (0.2 ммоль) CoCl_2 в 15 мл ДМФА кипятили 30 с. Реакционную смесь охлаждали, выливали в воду, затем прибавляли твердый NaCl. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и хроматографировали на оксиде алюминия, элюент – хлороформ. Выход 0.018 г (0.0190 ммоль, 94%).

б. Смесь 0.02 г (0.02 ммоль) комплекса **1** и 0.035 г (0.2 ммоль) $\text{Co}(\text{OAc})_2$ в 15 мл ДМФА кипя-

тили 20 мин, затем обрабатывали, как описано в методе а. Выход 0.017 г (0.0180 ммоль, 89). Спектр ЯМР ^1H , (CDCl_3), δ , м. д.: 14.65 уш. с (8H, пиррол), 9.45 уш. с (4H, H^n), 8.90 уш. с (8H, H^n). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 947.69 (98) $[M + \text{H}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{20}\text{Cl}_8\text{CoN}_4$: 947.22).

**5,10,15,20-Тетра-(2,6-дифторфенил)порфи-
ри-
нат $\text{Zn}(\text{II})$ (5).** а. Смесь 0.02 г (0.023 ммоль) комплекса **2** и 0.031 г (0.23 ммоль) ZnCl_2 в 5 мл ДМФА нагревали до температуры кипения. Реакционную смесь охлаждали, выливали в воду, затем прибавляли твердый NaCl. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и хроматографировали на оксиде алюминия, элюент – дихлорметан, затем хлороформ. Выход 0.018 г (0.0219 ммоль, 95%).

б. Смесь 0.02 г (0.023 ммоль) комплекса **2** и 0.042 г (0.23 ммоль) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ в 5 мл ДМФА кипятили 2 мин, затем обрабатывали, как в описано в опыте а. Выход 0.017 г (0.0297 ммоль, 90%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 8.99 с (8H, пиррол), 7.82 т (4H, H^n , J 7.65 Гц), 7.41 д (8H, H^n , J 7.6 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 823.4 (98) $[M + \text{H}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{20}\text{F}_8\text{N}_4\text{Zn}$: 822.1).

**5,10,15,20-Тетра-(2,6-дифторфенил)порфи-
ри-
нат $\text{Co}(\text{II})$ (6).** а. Смесь 0.02 г (0.023 ммоль) комплекса **2** и 0.03 г (0.23 ммоль) CoCl_2 в 5 мл ДМФА нагревали до 100°C. Реакционную смесь охлаждали, выливали в воду, затем прибавляли твердый NaCl. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и хроматографировали на оксиде алюминия, элюент – дихлорметан, затем хлороформ. Выход 0.018 г (0.0221 ммоль, 95%).

б. Смесь 0.02 г (0.023 ммоль) комплекса **2** и 0.041 г (0.23 ммоль) $\text{Co}(\text{OAc})_2$ в 5 мл ДМФА кипятили 2 мин, затем обрабатывали, как описано в методе а. Выход 0.017 г (0.0209 ммоль, 90%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 15.36 уш. с (8H, пиррол), 9.43 уш. с (4H, H^n), 9.28 уш. с (8H, H^n). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 815.96 (97) $[M + \text{H}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{20}\text{CoF}_8\text{N}_4$: 815.61).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ:

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

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

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00078 А) с привлечением оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grant C., Hembright P. // J. Am. Chem. Soc. 1969. Vol. 91. N 15. P. 4195. doi 10.1021/ja01043a030
2. Хембрайт П. // Усп. хим. 1977. Т. 46. № 7. С. 1207; Hembright P. // Russ. Chem. Rev. 1977. Vol. 46. N 7. P. 1207.
3. Hembright P. In: Porphyrin handbook / Eds K. Smith, K. Kadish, R. Guillard. New York: Academic Press, 2000. Vol. 3. P. 129.
4. Березин Б.Д., Румянцева С.В., Березин М.Б. // Коорд. хим. 2004. Т. 30. № 4. С. 312; Berezin B.D., Rumyantseva S.V., Berezin M.B. // Russ. J. Coord. Chem. 2004. Vol. 30. N 4. P. 291. doi 10.1023/B:RU CO.0000022806.85114.93
5. Березин М.Б., Звездина С.В., Березин Б.Д. // Коорд. хим. 2007. Т. 33. № 7. С. 499; Berezin M.B., Zvezdina S.V., Berezin B.D. // Russ. J. Coord. Chem. 2007. Vol. 33. N 7. P. 488. doi:10.1134/S1070328407070032
6. Звездина С.В., Березин М.Б., Березин Б.Д. // Корд. химия. 2010. Т.36. № 12. С. 925; Zvezdina S.V., Berezin M.B., Berezin B.D. // Russ. J. Coord. Chem. 2010. Vol. 36. N 12. P. 913. doi 10.1134/S1070328410120080
7. Linstead R.P., Weiss F.T. // J. Chem. Soc. 1950. P. 2975. doi 10.1039/JR9500002975
8. Чиждова Н.В., Хелевина О.Г., Березин Б.Д. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 10. С. 1738; Chizhova N.V., Khelevina O.G., Berezin B.D. // Russ. J. Gen. Chem. 2003. Vol. 73. N 10 P. 1645. doi 10.1023/B:RUGC.0000016039.52090.d2
9. Stuzhin P.A., Ivanova S.S., Koifman O.I., Petrov O.A., Nazarova A. // Inorg. Chem. Commun. 2014. Vol. 49. P. 72. doi 10.1016/j.inoche.2014.09.002
10. Чиждова Н.В., Иванова Ю.Б., Русанов А.И., Хрушкова Ю.В., Мамардашвили Н.Ж. // ЖОрХ. 2019. Т. 55. Вып. 5. С. 753; Chizhova N.V., Ivanova J.B., Rusanov A.I., Khrushkova J.V., Mamardashvili N.Z. // Russ. J. Org. Chem. 2019. Vol. 55. N 5. P. 655. doi 10.1134/S1070428019050129
11. Hötger D., Abufager P., Morchutt C., Alexa P., Grumelli D., Dreiser J., Stepanow S., Gambardella P., Busnengo H., Etzkorn M., Gutzler R., Kerna K. // Nanoscale. 2018. Vol. 10. P. 21116. doi 10.1039/c8nr04786c
12. Звездина С.В., Березин М.Б., Березин Б.Д. // ЖНХ. 2007. Т. 52. № 8. С. 1354; Zvezdina S.V., Berezin M.B., Berezin B.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. Vol. 52. N 8. P. 1269. doi 10.1134/S0036023607080177
13. Звездина С.В., Чиждова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 11. С. 1732; Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Z. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. N 11. P. 2105. doi 10.1134/S1070363220110134
14. Березин Б.Д., Голубчиков О.А. Координационная химия сольваток комплексов солей переходных металлов. М.: Наука, 1992. 234 с.
15. Чиждова Н.В., Кумеев Р.С., Мамардашвили Н.Ж. // ЖНХ. 2013. Т. 58. № 6. С. 836; Chizhova N.V., Kumeev R.S., Mamardashvili N.Z. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. Vol. 58. N 6. P. 740. doi 10.1134/S0036023613060089
16. Звездина С.В., Мамардашвили Н.Ж. // Коорд. хим. 2012. Т. 38. № 5. С. 333; Zvezdina S.V., Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Coord. Chem. 2012. Vol. 38. N 5. P. 323. doi 10.1134/S1070328412050120
17. Adler A.D., Longo F.R., Kampas F., Kim J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. Vol. 32. P. 2443. doi 10.1016/0022-1902(70)80535-8
18. Чиждова Н.В., Мамардашвили Г.М., Дмитриева О.А., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И. // Макрогетероциклы. 2019. Т. 12. № 4. С. 364; Chizhova N.V., Mamardashvili G.M., Dmitrieva O.A., Mamardashvili N.Z., Koifman O.I. // Macroheterocycles. 2019. Vol. 12. N 4. P. 364. doi 10.6060/mhc190556m

Metal Exchange Reactions of *o,o'*-Dihalosubstituted Cd(II) Tetraphenylporphyrinates with *d*-Metal Salts in DMF

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

G.A. Krestov Institute of Solutions Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia

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

Received May 24, 2021; revised May 24, 2021; accepted June 10, 2021

The metal exchange reactions of Cd(II)-5,10,15,20-tetra-(2,6-dichlorophenyl)porphyrin and Cd(II)-5,10,15,20-tetra-(2,6-difluorophenyl)porphyrin with Zn(II) and Co(II) cations in dimethylformamide were studied by the spectrophotometric method. The kinetic parameters of the metal exchange reaction were calculated and a possible stoichiometric mechanism of the process is proposed. The metal exchange reactions of 2,6-dihalogenated cadmium porphyrins with Zn(II) and Co(II) chlorides and acetates in dimethylformamide were investigated by the sampling method. Zn(II)- and Co(II)-complexes with 5,10,15,20-tetra-(2,6-dichlorophenyl)porphyrin and 5,10,15,20-tetra-(2,6-difluorophenyl)porphyrin were synthesized and identified by UV-Vis, ¹H NMR spectroscopy and mass spectrometry methods.

Keywords: tetra-(2,6-dihalophenyl)porphyrins, Cd(II) complexes, complexation, metal exchange reactions, electronic absorption spectroscopy