

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ МЕТАЛЛООБМЕНА 5,15-ДИНИТРО-2,3,7,8,12,13,17,18- ОКТАЭТИЛПОРФИРИНАТА Cd(II) С СОЛЯМИ d-МЕТАЛЛОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 2022 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 29 октября 2021 г.
После доработки 29 октября 2021 г.
Принято к печати 5 ноября 2021 г.

Спектрофотометрическим методом изучена кинетика реакции металлообмена 5,15-динитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина кадмия(II) с хлоридами меди(II) и цинка(II) в диметилформамиде и диметилсульфоксиде. Определены кинетические параметры реакции металлообмена. Предложен возможный стехиометрический механизм реакции. Выявлено влияние природы растворителя и сольватосили на скорость реакции металлообмена.

Ключевые слова: реакция металлообмена, 5,15-динитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирилат Cd(II), хлориды меди и цинка, ассоциативный механизм, электронная спектроскопия поглощения

DOI: 10.31857/S0044460X22020159

Макроцикл порфирина входит в состав соединений, участвующих в осуществлении важнейших биологических, фотохимических и ферментативных функций [1, 2]. Реализация уникальных свойств природных соединений на основе порфиринов (гемоглобин, хлорофилл и др.) в жизненно важных процессах зависит как от природы центрального атома металла-комплексообразователя (в фотосинтезе – магний, в дыхательном процессе – железо, в коферментах – кобальт и т. д.), так и от типа заместителей. Большое число синтетических аналогов природных соединений характеризуются химической и термической стойкостью, высокими коэффициентами экстинкции в ультрафиолетовом, видимом и ближнем ИК диапазонах, большим количеством обратимых редокс-переходов в доступной области потенциалов, а также проявляют флуоресцентные свойства. Путем вариации периферийных заместителей и катионов металлов в

порфиринах и их аналогах получены устойчивые супрамолекулярные ансамбли с каналами электронной и ионной проводимости, селективно реагирующие на слабые энергетические воздействия и открывающие широкие возможности для создания уникальных материалов с целью использования в различных областях науки и техники [3–8].

Одна из важнейших реакций, в которые могут вступать комплексы порфиринов, – это металлообмен (1) [1, 9–13].



Здесь MP и M'P – металлопорфирины, M'X_n(Solv)_{m-n} – сольватоккомплексы металлов.

В схеме обобщенной реакции (1) не учитываются изменение электронной и атомарной структуры порфиринового лиганда и его пересольватация в результате металлообмена, которые происхо-

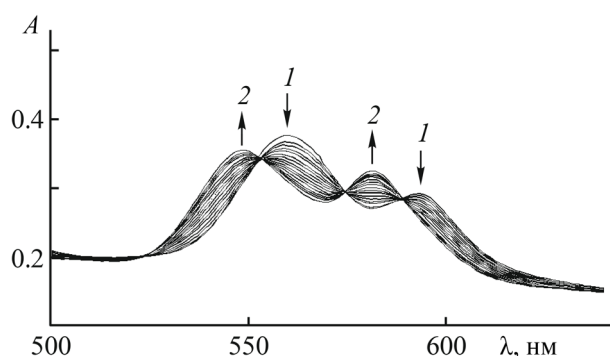


Рис. 1. Изменение ЭСП в ходе реакции металлообмена $\text{Cd}[\text{Et}_8\text{P}(\text{NO}_2)_2]$ ($c\ 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л) с ZnCl_2 ($c\ 2.5 \times 10^{-3}$ моль/л) в ДМФА в начальный момент времени (1) и через 20 мин (2) при 308 К.

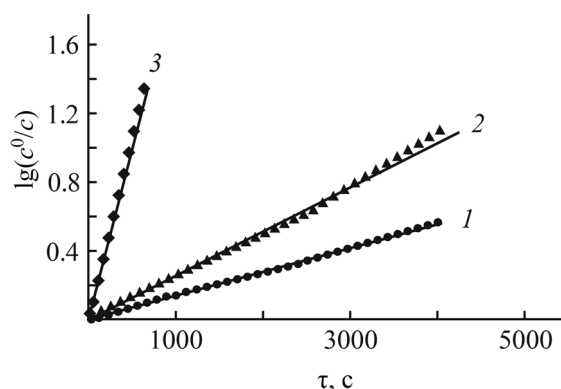


Рис. 2. Зависимость $\lg(c^0/c)$ от времени взаимодействия $\text{Cd}[\text{Et}_8\text{P}(\text{NO}_2)_2]$ с ZnCl_2 ($c\ 2.5 \times 10^{-3}$ моль/л) в ДМФА при 298 (1), 308 (2), 318 К (3).

дят при замене одного катиона на другой. Пересольватация порфиринового лиганда обусловлена различным химическим сродством и размерами координированного катиона. Если Zn^{2+} может плотно входить в полость N_4 , то Cd^{2+} выходит из плоскости порфиринового макроцикла из-за большего ионного радиуса и неспособности (в отличие от Zn^{2+}) к плоскочватратной гибридизации dsp^2 [14]. Степень пересольватации координированного порфирина зависит от изменения его структуры в ходе металлообмена [15], а также от свойств сольватоккомплексов металлов [16, 17].

Несмотря на многочисленные исследования реакций переметаллирования металлопорфиринов, вопросы кинетики и механизма этих реакций, а также закономерностей их протекания и роли растворителя остаются неясными. Накопление экспериментальных результатов в этой области знания актуально, поскольку реакции обмена ионами металлов в комплексных соединениях используются при изотопном обмене [18], для изучения порядка устойчивости комплексов с теми лигандами, которые не удается охарактеризовать константами устойчивости [19], при конструировании кластеров с металлами [20] и металлоорганических соединений [21], в синтезе координационных соединений [22], в медицине [23].

Нами проведено спектрофотометрическое исследование с целью установления особенностей кинетики и механизма реакции металлообмена 5,15,-динитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфи-

рината кадмия $\text{Cd}[\text{Et}_8\text{P}(\text{NO}_2)_2]$ с хлоридами меди(II) и цинка(II) в ДМФА и ДМСО (схема 1). На рис. 1 представлен характер изменения электронного спектра поглощения (ЭСП) в ходе реакции металлообмена $\text{Cd}[\text{Et}_8\text{P}(\text{NO}_2)_2]$ с ZnCl_2 в ДМФА.

Кадмий-порфирины – преимущественно ионные кинетически неустойчивые комплексы [1, 2, 17], и реакции металлообмена с катионами Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} или Cu^{2+} протекают с образованием более прочных соединений [24]. В ходе проведения эксперимента нами установлено, что скорость реакции металлообмена $\text{Cd}[\text{Et}_8\text{P}(\text{NO}_2)_2]$ с ZnCl_2 в ДМФА описывается уравнением первого порядка по кадмиевому комплексу. Об этом свидетельствует прямолинейная зависимость $\lg(c^0/c)$ от времени протекания реакции τ (рис. 2). Порядок реакции

Схема 1.

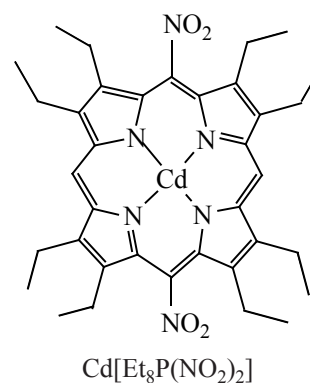


Таблица 1. Скорости обмена Cd^{2+} на Zn^{2+} в комплексе $\text{Cd}[\text{Et}_8\text{P}(\text{NO}_2)_2]_2$ в ДМФА ($c = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л)

| $c_{\text{ZnCl}_2} \times 10^3$, моль/л | T , К | $k_{\text{эф}} \times 10^4$, с^{-1} | $k_v \times 10^2$, л/(моль·с) | E_a , кДж/моль | ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К) |
|--|---------|---|--------------------------------|------------------|-----------------------------------|
| 2.5 | 298 | 3.08 ± 0.05 | 12.32 | 69 ± 17 | -90 ± 58 |
| | 308 | 6.03 ± 0.35 | 24.12 | | |
| | 318 | 17.37 ± 0.93 | 69.48 | | |
| 2.0 | 298 | 2.35 ± 0.05 | 11.75 | 64 ± 15 | -108 ± 52 |
| | 308 | 4.45 ± 0.26 | 22.25 | | |
| | 318 | 11.85 ± 0.69 | 59.25 | | |
| 1.5 | 298 | 1.57 ± 0.04 | 10.47 | 69 ± 13 | -96 ± 43 |
| | 308 | 3.27 ± 0.06 | 21.80 | | |
| | 318 | 8.90 ± 0.57 | 59.33 | | |

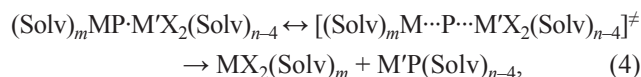
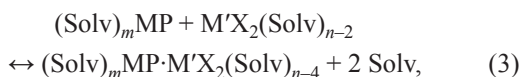
Таблица 2. Скорости обмена Cd^{2+} на Zn^{2+} в комплексе $\text{Cd}[\text{Et}_8\text{P}(\text{NO}_2)_2]_2$ в ДМСО ($c = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л)

| $c_{\text{ZnCl}_2} \times 10^3$, моль/л | T , К | $k_{\text{эф}} \times 10^4$, с^{-1} | E_a , кДж/моль | ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К) |
|--|---------|---|------------------|-----------------------------------|
| 7.5 | 298 | 0.59 ^a | 35 ± 5 | -215 ± 16 |
| | 338 | 3.23 ± 0.17 | | |
| | 348 | 4.42 ± 0.20 | | |
| | 358 | 6.53 ± 0.32 | | |

по соли, определенный как тангенс угла наклона прямолинейной зависимости $\lg k_{\text{эф}} = f(\lg c_{\text{ZnCl}_2})$, равен единице (рис. 3). Таким образом, в общем виде кинетическое уравнение реакции металлообмена $\text{Cd}[\text{Et}_8\text{P}(\text{NO}_2)_2]_2$ с ZnCl_2 в ДМФА имеет вид (2).

$$-dc/dt = k_v \{ \text{Cd}[\text{Et}_8\text{P}(\text{NO}_2)_2] \} [\text{ZnCl}_2]. \quad (2)$$

Реакция металлообмена $\text{Cd}[\text{Et}_8\text{P}(\text{NO}_2)_2]_2$ с ZnCl_2 в ДМФА протекает по бимолекулярному ассоциативному механизму. На первой бимолекулярной стадии (3) образуется промежуточный биядерный комплекс (интермедиат), который может образоваться сразу же после сливания растворов и тогда легко определяется спектрально, либо эта стадия может быть заторможенной. На второй медленной мономолекулярной стадии (4) интермедиат диссоциирует с образованием конечных продуктов реакции. Эта стадия наблюдается в ЭСП по изменению интенсивности полос поглощения (рис. 1).



Для изучения влияния природы растворителя и сольватосоли на скорость реакции металлообмена проведено сравнение эффективных констант скоростей ($k_{\text{эф}}^{298}$) реакции металлообмена $\text{Cd}[\text{Et}_8\text{P}(\text{NO}_2)_2]_2$ с CuCl_2 и ZnCl_2 в ДМФА и ДМСО (табл. 1–3). Реакция металлообмена $\text{Cd}[\text{Et}_8\text{P}(\text{NO}_2)_2]_2$ с CuCl_2 в ДМФА при 283 К протекает мгновенно, а реакции металлооб-

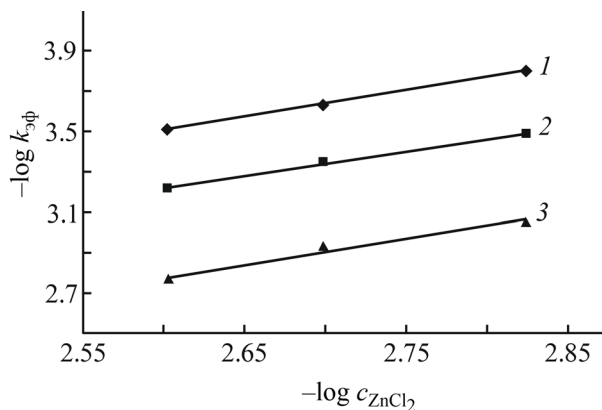
**Рис. 3.** Зависимость $\lg k_{\text{эф}}$ от $\lg c_{\text{ZnCl}_2}$ в реакции металлообмена $\text{Cd}[\text{Et}_8\text{P}(\text{NO}_2)_2]_2$ с ZnCl_2 в ДМФА при 298 К (1), 308 К (2), 318 К (3).

Таблица 3. Скорости обмена Cd^{2+} на Cu^{2+} в комплексе $\text{Cd}[\text{Et}_8\text{P}(\text{NO}_2)_2]$ в ДМСО ($c = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л)

| $c_{\text{ZnCl}_2} \times 10^3$, моль/л | T , К | $k_{\text{эф}} \times 10^3$, с^{-1} | E_a , кДж/моль | ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К) |
|--|---------|---|------------------|-----------------------------------|
| 2.5 | 298 | 2.68 ± 0.12 | 71±16 | -63±57 |
| | 293 | 1.84 ± 0.11 | | |
| | 288 | 0.98 ± 0.04 | | |

мена $\text{Cd}[\text{Et}_8\text{P}(\text{NO}_2)_2]$ с CuCl_2 и ZnCl_2 в ДМФА протекают быстрее, чем в ДМСО. Это связано с тем, что по мере возрастания сольватирующей способности растворителя, как правило, увеличивается прочность сольватной оболочки соли, препятствуя металлообмену. Поэтому наиболее эффективны в реакции металлообмена растворители с умеренно выраженной электронодонорной функцией.

Таким образом, спектрофотометрическим методом нами изучена реакция металлообмена 5,15,-динитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина кадмия(II) с хлоридами меди(II) и цинка(II) в ДМФА и ДМСО. Определены кинетические параметры реакции металлообмена. Предложен возможный стехиометрический механизм реакции. Выявлено влияние природы растворителя и сольватосоли на скорость реакции металлообмена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку ZnCl_2 проводили согласно работе [25]. В ходе эксперимента использовали CuCl_2 (Acros), ДМСО (Merck), ДМФА (Panreac).

5,15-Динитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфиринат кадмия(II) получен согласно методике [26]. ЭСП (ДМФА), λ , нм, (lg ϵ): 595 (3.89), 564 (4.07), 428 (4.97). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6), δ , м. д.: 10×10 с (2H-*мезо*), 3.84–3.74 м (16H, β - CH_2), 1.80–1.71 м (24H, β - CH_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 737.4 (15) [$M + 2\text{H}$] $^+$. $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{CdN}_6\text{O}_4$. M 735.2.

Изучение реакции металлообмена проводили на спектрофотометре Cary 100 фирмы Varian. В термостатируемую кювету помещали раствор $\text{Cd}[\text{Et}_8\text{P}(\text{NO}_2)_2]$ и соли заданной концентрации. Измерения оптической плотности раствора проводили через определенные промежутки времени на длине волны $\lambda = 560$ нм (металлообмен $\text{Cd}[\text{Et}_8\text{P}(\text{NO}_2)_2]$ с ZnCl_2 в ДМФА и ДМСО) и $\lambda =$

539 нм (металлообмен $\text{Cd}[\text{Et}_8\text{P}(\text{NO}_2)_2]$ с CuCl_2 в ДМСО).

Начальная концентрация Cd-комплекса порфирина $c^0 = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л, концентрация CuCl_2 в реакции металлообмена с $\text{Cd}[\text{Et}_8\text{P}(\text{NO}_2)_2]$ в ДМСО – 2.5×10^{-3} моль/л, концентрация ZnCl_2 в реакции металлообмена с $\text{Cd}[\text{Et}_8\text{P}(\text{NO}_2)_2]$ в ДМФА – 2.5×10^{-3} – 1.5×10^{-3} моль/л, концентрация ZnCl_2 в реакции металлообмена с $\text{Cd}[\text{Et}_8\text{P}(\text{NO}_2)_2]$ в ДМСО – 7.5×10^{-3} моль/л.

Текущую концентрацию $\text{Cd}[\text{Et}_8\text{P}(\text{NO}_2)_2]$ рассчитывали по уравнению (5), где A_0 , A_t и A_∞ – оптическая плотность раствора в начальный момент времени, в момент времени t и после завершения реакции, c_0 и c – начальная и текущая концентрация комплекса соответственно. Эффективные константы скорости реакции $k_{\text{эф}}$ рассчитывали по уравнению (6). Энергию активации E_a рассчитывали по уравнению Аррениуса (7), где k_1 и k_2 – истинные константы скорости, $k_v = k_{\text{эф}}/c_{\text{соли}}^n$, n – порядок реакции по соли. Изменения энтропии активации ΔS^\ddagger рассчитывали в соответствии с уравнением (8) теории абсолютных скоростей реакций.

$$c = c_0 (A_t - A_\infty) / (A_0 - A_\infty), \quad (5)$$

$$E_a = 19.1 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1}, \quad (7)$$

$$\Delta S^\ddagger = 8.314 \ln k_v^{298} + \frac{E_a}{298} - 253.22. \quad (8)$$

$$-dc/dt = k_{\text{эф}} \cdot c, \quad (6)$$

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин Б.Д., Ениколопян Н.С. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988. 159 с.
2. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.; *Berezin B.D. Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. New York; Toronto: Wiley, 1981. 286 p.*
3. *Stuzhin P.A., Goryachev M.Yu., Ivanova S.S., Nazarova A., Pimkov I., Koifman O.I. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2013. Vol. 17. P. 905. doi 10.1142/S1088424613500892*
4. *Lyubimtsev A., Semeikin A., Zheglova N., Sheinin V., Kulikova O., Syrbu S. // Macroheterocycles. 2018. Vol. 11. N 1. P. 103.*
5. Исикава Н., Абэ Т., Нагасэ С. Соединения фтора: синтез и применение. М: Мир, 1990. 405 с.
6. Шилов И.П., Алексеев Ю.В., Ковалева А.М., Шамхалов К.С., Румянцева В.Д., Ковалев М.И., Ивановская Н.П., Иванов А.В. // Рос. биотерапевт. ж. 2018. Т. 17. С. 83.
7. *Li L.-L., Diao E. // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42. N 1. P. 291. doi 10×1039/C2CS35257E*
8. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука, 1987. 384 с.
9. *Hambright P. In: Porphyrin handbook / Eds K. Smith, K. Kadish, R. Guillard. San Diego: Wiley, 1990. Vol. 3. P. 129.*
10. Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д. Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев: Наукова думка, 1985. С. 217.
11. *Березин Д.Б., Шухто О.В., Березин Б.Д. // ЖНХ. 2002. Т. 47. № 8. С.1305; Berezin B.D., Shukhto O.V., Berezin D.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. Vol. 47. N 8. P. 1187.*
12. *Березин Б.Д., Румянцева С.В., Березин М.Б. // Ко-орд. хим. 2004. Т. 30. № 4. С.312; Berezin B.D., Rutyantseva S.V., Berezin M.B. // Russ. J. Coord. Chem. Vol. 30. N 4. 2004 291. doi 10×1023/B:RU CO.0000022806.85114.93*
13. *Звездаина С.В., Чижова 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. Яцимирский К.Б., Яцимирский В.К. Химическая связь. Киев: Вища школа, 1975. 304 с.
15. *Березин М.Б. Термохимия сольватации хлорофилла и родственных соединений. М.: URSS, Красанд, 2008. 256 с.*
16. *Березин Б.Д. // Усп. хим. 1991. Т. 60. № 9. С. 1946; Berezin B.D. // Russ. Chem. Rev. 1991. Vol. 60. N 9. P. 996. doi 10×1070/RC1991v060n09ABEN001124*
17. *Березин Б.Д., Голубчиков О.А. Координационная химия сольватоккомплексов солей переходных металлов. М.: Наука, 1992. 236 с.*
18. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971. 592 с.
19. Mashiko T., Dolphin D. Porphyrins, hydroporphyrins, azaporphyrins, phtalocyanines, corroles, corrins and related macrocycle. Oxford: Pergamon Press, 1987. Vol. 2. P. 813.
20. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строения. М.: Наука, 1987. 129 с.
21. *Реутов О.А., Белецкая И.П., Соколов В.И. Механизмы реакций металлоорганических соединений. М.: Химия, 1972. 367 с.*
22. *Кукушкин Ю.Н., Кукушкин В.Ю. Теория и практика синтеза координационных соединений. Л.: Наука, 1990. 260 с.*
23. *Аскарлов Б.Д., Березин Е.В., Быстрицкая К.А. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука, 1987. 384 с.*
24. *Семейкин А.С., Березин М.Б., Койфман О.И., Крестов Г.А. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 1987. Т. 30. № 1. С. 48.*
25. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества М.: Химия, 1974. 406 с.*
26. *Dmitrieva O.A., Chizhova N.V., Tesakova M.V., Parfenyuk V.I., Mamardashvili N.Z. // J. Organometal. Chem. 2021. Vol. 940. P. 121790. doi 10.1016/j.jorganchem. 2021.121790*

Study of the Metal Exchange Reaction of Cadmium(II) 5,15-Dinitro-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinate with *d*-Metal Salts in Organic Solvents

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 October 29, 2021; revised October 29, 2021 ; accepted November 5, 2021

The kinetics of the metal exchange reactions of cadmium(II) 5,15,-dinitro-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinate with copper(II) and zinc(II) chlorides in DMF and DMSO were investigated by the spectrophotometric method. The kinetic parameters of the metal exchange reaction were determined. A possible stoichiometric reaction mechanism was proposed. The effect of the solvent and solvate salt nature on the rate of the metal exchange reaction was revealed.

Keywords: metal exchange reaction, cadmium(II) 5,15,-dinitro-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrinate, copper and zinc chloride, associative mechanism, electronic absorption spectroscopy