

КИНЕТИКА МЕТАЛЛООБМЕНА НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ Cd(II)-ТЕТРААРИЛПОРФИРИНОВ С ХЛОРИДАМИ КОБАЛЬТА И ЦИНКА В ДМФА

© 2023 г. С. В. Звездина^{1,*}, Н. В. Чижова¹, Н. Ж. Мамардашвили¹

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

*e-mail: zvezdina75@mail.ru

Поступило в редакцию 12 мая 2023 г.

После доработки 23 мая 2023 г.

Принято к печати 23 мая 2023 г.

Спектрофотометрическим методом изучены реакции металлообмена Cd(II)-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина и Cd(II)-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирина с хлоридами кобальта и цинка в диметилформамиде. Рассчитаны кинетические параметры металлообмена, установлен стехиометрический механизм. Выявлено влияние природы сольватосоли и химической модификации тетрапиррольного макроцикла на кинетические параметры реакции металлообмена.

Ключевые слова: Cd(II)-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин, Cd(II)-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин, хлориды кобальта и цинка, реакция металлообмена

DOI: 10.31857/S0044460X23070156, **EDN:** HHREIU

Порфирины, являясь хромофорами, обладают комплексообразующей способностью по отношению к биометаллам. Возможность химической модификации макроцикла функциональными группами позволяет создавать на их основе вещества, имеющие важную роль в жизнедеятельности различных организмов, в фотосинтезе и дыхании.

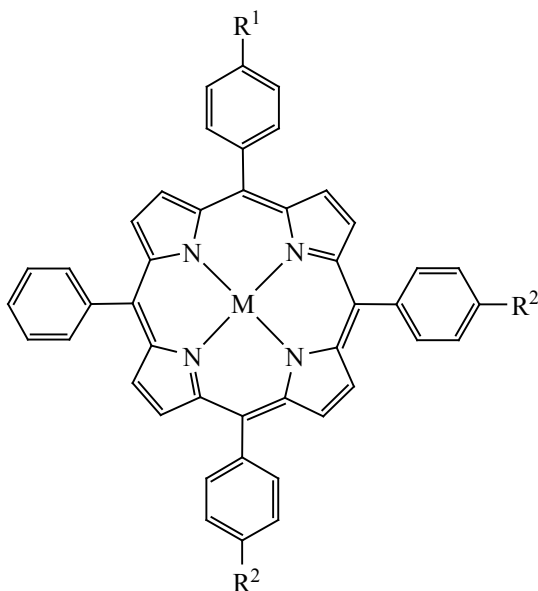
Благодаря своим уникальным физико-химическим и фотофизическим характеристикам, порфирины играют важную роль в метаболизме живых организмов, и по этой причине являются чрезвычайно перспективными объектами для использования в биологии, фармацевтике, диагностической медицине и других областях. Обладая свойствами рецептора, порфириновые комплексы металлов могут быть использованы для построения надмолекулярных структур различной морфологии.

Порфириновые комплексы цинка и кобальта активно изучаются на протяжении нескольких десятилетий, причем с каждым годом интерес к этой группе

соединений постоянно растет [1, 2]. Особый интерес представляют порфириновые комплексы металлов как модификаторы полимерных систем мезо-тетрафенилпорфириновых комплексов цинка и кобальта, включенных в пленки из полиметилметакрилата, полистирола и поливинилхлорида [3].

Порфириновые комплексы кобальта применяют в катализе анодного окисления SO₂ и различных углеводов [4], как регуляторы реакции полимеризации акрилатов [4]. В настоящее время актуальной является возможность использования металлокомплексов порфиринов в качестве чувствительных материалов химических сенсоров при создании нового поколения газовых датчиков адсорбционно-резистивного типа с улучшенными метрологическими характеристиками [5]. В работах [5–8] изучено влияние центрального атома металла комплексов этиопорфирина кобальта, никеля, меди, цинка, палладия и платины на газочувствительные свойства материала.

Схема 1.



$M = \text{Cd(II)}$; $R^1 = \text{NO}_2$, $R^2 = \text{H}$ ($[\text{CdTPPNO}_2]$); $R^1 = R^2 = \text{NO}_2$ [$\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$].

Кроме этого, большой интерес представляют исследования комплексов порфиринов в реакциях металлообмена с солями кобальта и цинка в органических растворителях. Впервые вопросы возможных механизмов металлообмена природных и синтетических металлопорфиринов в органических растворителях обсуждались в работах [9–13]. В общем виде реакция металлообмена может быть записана следующим образом:

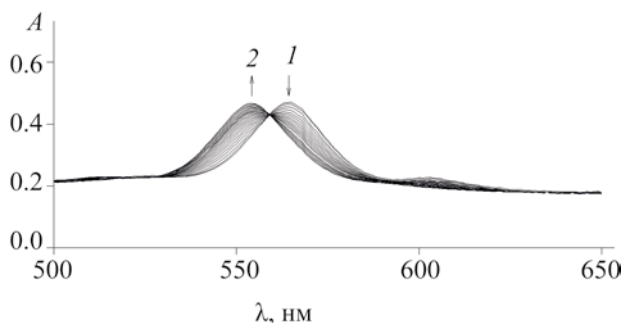


Рис. 1. Изменение ЭСП в ходе реакции металлообмена CdTPPNO_2 с CoCl_2 в ДМФА при $c_{\text{CdP}} 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{CoCl}_2} 2.5 \times 10^{-3}$ моль/л в начальный момент времени (1) и через 30 мин (2) при 298 К.



где MP и $\text{M}'\text{P}$ – металлопорфирины, $\text{M}'\text{X}_n(\text{Solv})_{m-n}$ – сольватоккомплексы 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). В связи с этим нами изучена реакция металлообмена Cd(II) -5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина (CdTPPNO_2) и Cd(II) -5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирина [$\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$] с хлоридами кобальта и цинка в ДМФА (схема 1).

Характер изменений ЭСП в ходе реакции металлообмена CdTPPNO_2 и $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$ с CoCl_2 и ZnCl_2 в ДМФА представлены на рис. 1. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 1–4. Установлено, что скорость реакции металлообмена CdTPPNO_2 и $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$ с CoCl_2 и ZnCl_2 в ДМФА описывается уравнением первого порядка по кадмиевому комплексу. Об этом свидетельствует прямолинейная зависимость $\log(c_{\text{MP}}^0/c_{\text{MP}})$ от времени прохождения реакции τ . Характер данной зависимости представлен на рис. 2.

В ходе исследования реакции металлообмена CdTPPNO_2 и $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$ с CoCl_2 и ZnCl_2 в ДМФА обнаружено, что порядок реакции по соли, определенный как тангенс угла наклона прямолинейной зависимости $\log k_{\text{эф}} = f(\log c_{\text{соли}})$ равен единице в обоих случаях. Характер данной зависимости представлен на рис. 3.

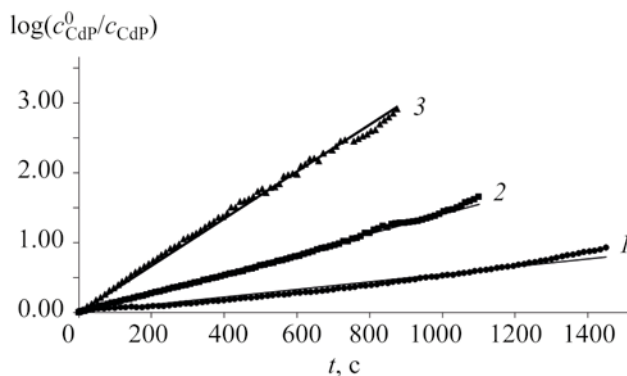


Рис. 2. Зависимость $\log(c_{\text{CdP}}^0/c_{\text{CdP}})$ от времени взаимодействия CdTPPNO_2 с CoCl_2 в ДМФА при $c_{\text{CoCl}_2} 2.0 \times 10^{-3}$ моль/л и T 288 (1), 298 (2), 308 К (3).

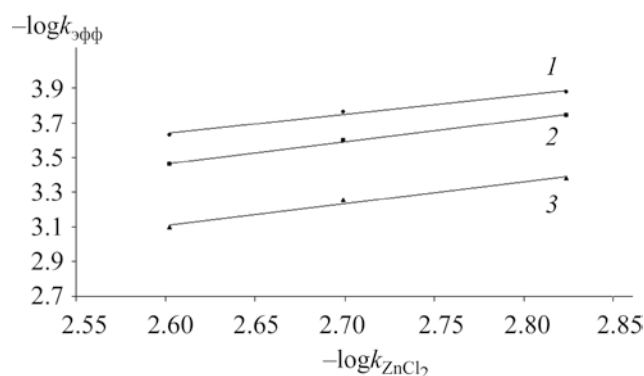


Рис. 3. Зависимость $\log k_{\text{эфф}}$ от $\log c_{\text{ZnCl}_2}$ в реакции металлообмена CdTPPNO_2 с ZnCl_2 в ДМФА при T 288 (1), 293 (2), 298 К (3).

Таким образом, в общем виде кинетическое уравнение реакции металлообмена CdTPPNO_2 и $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$ с CoCl_2 и ZnCl_2 в ДМФА имеют следующий вид:

$$-dc_{\text{MP}}/dt = k_v[\text{MP}][\text{MCl}_2], \quad (2)$$

где $\text{MP} = \text{CdTPPNO}_2$ и $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$, $\text{MCl}_2 = \text{CoCl}_2, \text{ZnCl}_2$.

Исходя из экспериментальных данных (табл. 1–4) установлено, что реакция металлообмена CdTPPNO_2 и $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$ с CoCl_2 и ZnCl_2 в ДМФА протекает по бимолекулярному ассоциативному механизму [14].

Выявлено влияние природы сольватосоли на скорость реакции металлообмена. Проведено сравнение эффективных констант скоростей ($k_{\text{эфф}}^{298}$) реакции металлообмена CdTPPNO_2 и $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$ с CoCl_2 и ZnCl_2 в ДМФА. Установлено, что реакция металлообмена CdTPPNO_2 протекает в 5.6 раза быстрее с ZnCl_2 , чем с CoCl_2 . Реакция металлообмена $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$ протекает в 3.5 раза быстрее с ZnCl_2 , чем с CoCl_2 .

Рассмотрено влияние NO_2 -заместителей в $\text{Cd}(\text{II})$ -тетрафенилпорфирине. Сравнением эффек-

Таблица 1. Скорости обмена Cd^{2+} на Co^{2+} в комплексе CdTPPNO_2 в ДМФА ($c_{\text{CdTPPNO}_2}^0$ 5.0×10^{-5} моль/л, $c_{\text{CoCl}_2}^0$ 5.0×10^{-3} моль/л)

$c_{\text{CoCl}_2} \times 10^3$, моль/л	T , К	$k_{\text{эфф}} \times 10^3$, с^{-1}	k_v , л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)
2.5	288	1.58 ± 0.05	0.63	68 ± 3	-73 ± 10
	298	3.91 ± 0.06	1.56		
	308	9.87 ± 0.06	3.95		
2.0	288	1.20 ± 0.03	0.60	71 ± 4	-62 ± 13
	298	3.10 ± 0.07	1.55		
	308	8.33 ± 0.15	4.17		
1.5	288	0.92 ± 0.04	0.61	72 ± 3	-61 ± 11
	298	2.41 ± 0.03	1.61		
	308	6.52 ± 0.13	4.35		

Таблица 2. Скорости обмена Cd^{2+} на Zn^{2+} в комплексе CdTPPNO_2 в ДМФА ($c_{\text{CdTPPNO}_2}^0$ 5.0×10^{-5} моль/л, $c_{\text{ZnCl}_2}^0$ 5.0×10^{-3} моль/л)

$c_{\text{ZnCl}_2} \times 10^3$, моль/л	T , К	$k_{\text{эфф}} \times 10^2$, с^{-1}	k_v , л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)
2.5	288	1.20 ± 0.06	4.80	43 ± 3	-141 ± 12
	293	1.59 ± 0.07	6.36		
	298	2.19 ± 0.04	8.76		
2.0	288	0.96 ± 0.03	4.80	42 ± 3	-148 ± 12
	293	1.28 ± 0.06	6.40		
	298	1.72 ± 0.04	8.60		
1.5	288	0.67 ± 0.01	4.47	43 ± 2	-147 ± 6
	293	0.92 ± 0.02	6.13		
	298	1.22 ± 0.02	8.13		

Таблица 3. Скорости обмена Cd^{2+} на Co^{2+} в комплексе $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$ в ДМФА ($c_{\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3}^0 5.0 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{CoCl}_2}^0 5.0 \times 10^{-3}$ моль/л)

$c_{\text{CoCl}_2} \times 10^3$, моль/л	T , К	$k_{\text{эф}} \times 10^3$, с^{-1}	k_v , л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)
2.5	288	1.61 ± 0.08	0.64	39 ± 9	-174 ± 30
	298	2.44 ± 0.07	0.98		
	308	4.55 ± 0.11	1.82		
2.0	288	1.13 ± 0.05	0.57	38 ± 5	-178 ± 15
	298	1.93 ± 0.07	0.97		
	308	3.16 ± 0.12	1.58		
1.5	288	0.86 ± 0.03	0.57	39 ± 3	-178 ± 12
	298	1.41 ± 0.06	0.94		
	308	2.45 ± 0.08	1.63		

Таблица 4. Скорости обмена Cd^{2+} на Zn^{2+} в комплексе $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$ в ДМФА ($c_{\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3}^0 5.0 \times 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{ZnCl}_2}^0 5.0 \times 10^{-3}$ моль/л)

$c_{\text{ZnCl}_2} \times 10^3$, моль/л	T , К	$k_{\text{эф}} \times 10^2$, с^{-1}	k_v , л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)
2.5	288	3.89 ± 0.04	1.56	44 ± 11	-146 ± 38
	298	8.44 ± 0.25	3.38		
	308	12.90 ± 0.15	5.16		
2.0	288	3.10 ± 0.09	1.55	46 ± 7	-140 ± 24
	298	6.53 ± 0.13	3.27		
	308	10.87 ± 0.34	5.44		
1.5	288	2.30 ± 0.04	1.53	44 ± 8	-151 ± 26
	298	4.75 ± 0.08	3.17		
	308	7.62 ± 0.15	5.08		

тивных констант скоростей ($k_{\text{эф}}^{298}$) реакции металлообмена CdTPPNO_2 и $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$ с CoCl_2 и ZnCl_2 в ДМФА установлено, что с CoCl_2 в ДМФА скорость металлообмена CdTPPNO_2 выше, чем $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$ в 1.6 раза. С ZnCl_2 в ДМФА скорость металлообмена CdTPPNO_2 в 2.6 раза выше, чем $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$. Данный факт, вероятнее всего, обусловлен электронным влиянием заместителей, усиливающимся по мере увеличения числа NO_2 -групп в *мезо*-арильных фрагментах тетрапиррольного макроцикла.

Таким образом, спектрофотометрическим методом изучена реакция металлообмена CdTPPNO_2 и $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$ с хлоридами кобальта и цинка в ДМФА. Рассчитаны кинетические параметры реакции металлообмена. Установлен стехиометрический механизм реакций металлообмена. Выявлено влияние природы сольватосоли и химической мо-

дификации тетрапиррольного макроцикла на кинетические параметры реакции металлообмена.

Полученные данные по реакции обмена ионами металлов в исследованном тетрапиррольном макроциклическом соединении представляют интерес для координационной химии порфиринов и могут быть использованы для синтеза труднодоступных комплексов природных и синтетических порфиринов, при создании селективных макроциклических рецепторов под определенный тип субстрата, изотопном обмене и конструировании гетерометаллических кластеров с заданной архитектурой и функциональными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хлориды цинка(II) и кобальта(II) (Acros), ДМФА (Panreac). Для синтеза исследуемых соединений использовали трифто-

рукусную кислоту (Acros), NaNO_2 (ЧДА); растворители: хлороформ, дихлорметан, ДМФА (ХЧ); ацетат кадмия (Acros) использовали без дополнительной обработки.

Изучение реакции металлообмена CdTPPNO_2 и $\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$ с хлоридами кобальта и цинка в ДМФА проводили методами химической кинетики и спектроскопии. Методика кинетического эксперимента и обработка экспериментальных данных подробно представлена в работе [15]. 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).

5-(4-Нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (H_2TPPNO_2) и 5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин [$\text{H}_2\text{TPP}(\text{NO}_2)_3$] синтезировали по оптимизированным методикам, приведенным в работе [16].

H_2TPPNO_2 . ЭСП (CHCl_3), λ , нм ($\lg \epsilon$): 419 (5.48), 515 (4.32), 551 (4.13), 590 (4.05), 646 (3.98). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 8.91 д (2H, β -H, $^3J = 4.3$ Гц), 8.88 с (4H, β -H), 8.76 д (2H, β -H, $^3J = 4.3$ Гц), 8.66 д (2H, 2',6'- PhNO_2 , $^3J = 8.6$ Гц), 8.43 д (2H, 3',5'- PhNO_2 , $^3J = 8.6$ Гц), 8.24 д (6H, 2',6'-Ph, $^3J = 6.7$ Гц), 7.69–7.83 м (9H, 3',4',5'-Ph), –2.75 с (2H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 659.2 (96) [M]⁺ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_2$: 659.8).

$\text{H}_2\text{TPP}(\text{NO}_2)_3$. ЭСП (CHCl_3), λ , нм ($\lg \epsilon$): 423 (5.36), 517 (4.40), 552 (4.16), 591 (4.04), 646 (3.88). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 8.94 д (2H пиррол, $J = 5.0$ Гц), 8.82 м (6H, пиррол), 8.65 д (6H, H^o , $J = 7.50$ Гц), 8.40 д (6H, H^u , $J = 7.50$ Гц), 8.24–8.21 м (2H, H^o), 7.84–7.81 м (3H, $\text{H}^{u,n}$), 2.85 уш. с (2H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 749.6 (92) [M]⁺ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{27}\text{N}_7\text{O}_6$: 749.9).

Cd(II)-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (CdTPPNO_2). Смесь 0.02 г (0.03 ммоль) H_2TPPNO_2 и 0.07 г (0.3 ммоль) $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ растворяли в 20 мл ДМФА. Полученную смесь нагревали до кипения, затем охлаждали и прибавляли воду. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и пересаживали из смеси дихлорметан–гексан (1:5). Выход 0.019 г

(0.0262 ммоль, 81%). ЭСП (ДМФА), λ , нм ($\lg \epsilon$): 438 (5.33), 582 (4.25), 625 (4.25). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 770.1 (74) [M]⁺ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_2\text{Cd}$: 770.2).

Cd(II)-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин [$\text{CdTPP}(\text{NO}_2)_3$]. Смесь 0.2 г (0.0265 ммоль) $\text{H}_2\text{TPP}(\text{NO}_2)_3$ и 0.06 г (0.265 ммоль) $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ растворяли в 20 мл ДМФА. Полученную смесь нагревали до кипения и обрабатывали аналогично CdTPPNO_2 . Выход 0.019 г (0.0225 ммоль, 84%). ЭСП (ДМФА), λ , нм ($\lg \epsilon$): 444 (5.16), 585 (4.26), 631 (4.30). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 859.3 (75) [M]⁺ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{O}_6\text{Cd}$: 860.08).

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>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 122040500043-7) с привлечением оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of porphyrin science with application to chemistry, physics, materials science, engineering, biology and medicine / Eds K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard. Singapore: World Scientific Publishing Co, Ltd, 2014. Vol. 12. P. 32, 33.
2. Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений / Под ред. О.И. Койфмана. М.: ЛЕНАНД, 2019. 848 с.
3. Glazkova M.E., Petrova M.V., Rodina Y.S., Rodina S.S., Ageeva T.A. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2020. Т. 63. № 10. С. 110. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206310.6301>

4. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / Под ред. Н.С. Ениколопьяна. М.: Наука, 1987. 384 с.
5. Гольдштрах М.А., Завьялов С.А., Румянцева В.Д., Ищенко А.А. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2006. Т. 49. № 8. С. 17.
6. Бахтин А.В., Гольдштрах М.А., Дорофеев С.Г., Ищенко А.А., Кононов Н.Н., Тарасов Ю.И. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2010. Т. 53. № 12. С. 55.
7. Гольдштрах М.А., Дорофеев С.Г., Ищенко А.А., Киселёв Ю.М., Кононов Н.Н. // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 10. С. 1960; Gol'Dshtrakh M.A., Ishchenko A.A., Kiselev Yu.M., Dorofeev S.G., Kononov N.N. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2009. Vol. 83. N 10. P. 1775. doi 10.1134/S0036024409100264
8. Гольдштрах М.А., Кононов Н.Н., Дорофеев С.Г., Ищенко А.А. // ЖАХ. 2009. Т. 64. № 12. С. 1276; Goldshtrakh, M.A., Kononov, N.N., Dorofeev, S.G., Ischenko, A.A. // J. Anal. Chem. 2009. Vol. 64. N 12. P. 1247. doi 10.1134/S1061934809120089
9. Grant C., Hambright P. // J. Am. Chem. Soc. 1969. Vol. 91. N 15. P. 4195. doi 10.1021/ja01043a030
10. Хембрайт П. // Усп. хим. 1977. Т. 46. № 7. С. 1207; Hambright P. // Russ. Chem. Rev. 1977. Vol. 46. N 7. P. 1207.
11. Hambright P. In: Porphyrin handbook / Eds K. Smith, K. Kadish, R. Guillard. New York: Academic Press, 2000. Vol. 3. P. 129.
12. 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
13. 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
14. 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
15. Звездина С.В., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 4. С. 519; Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Z. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 62. N 4. P. 517. doi 10.7868/S0044457X17040249
16. Luguva R., Jaquinod L., Fronczek F.R., Graca M., Vicente H., Smith K.M. // Tetrahedron. 2004. Vol. 60. P. 2757. doi 10.1016/j.tet.2004.01.080

Metal Exchange Kinetics of Asymmetrically Substituted Cd(II)-Tetraarylporphyrins with Cobalt and Zinc Chlorides in DMF

S. V. Zvezdina^{a,*}, N. V. Chizhova^a, and N. Z. Mamardashvili^a

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

*e-mail: zvezdina75@mail.ru

Received May 12, 2023; revised May 23, 2023; accepted May 23, 2023

The metal exchange reactions of Cd(II)-5-(4-nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin and Cd(II)-5,10,15-tri(4-nitrophenyl)-20-phenylporphyrin with cobalt and zinc chlorides in dimethylformamide were studied by the spectrophotometric method. The kinetic parameters of metal exchange were calculated and a possible stoichiometric mechanism of the process is established. The influence of the nature of the solvate salt and the chemical modification of the tetrapyrrole macrocycle on the kinetic parameters of the metal exchange reaction was revealed.

Keywords: Cd(II)-5-(4-nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin, Cd(II)-5,10,15-tri(4-nitrophenyl)-20-phenylporphyrin, cobalt and zinc chlorides, metal exchange reaction