

Н.М. Березина, Н.Н. Туманова, До Нгок Минь, М.И. Базанов, А.С. Семейкин, А.В. Глазунов

Надежда Михайловна Березина (✉), Наталия Николаевна Туманова, До Нгок Минь, Михаил Иванович Базанов
Кафедра аналитической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000,
Иваново, пр. Шереметевский, д. 7, Российская Федерация
E-mail: sky_berezina@rambler.ru (✉), tumanataliya@yandex.ru, dongocminh@mail.ru, bazanov@isuct.ru

Александр Станиславович Семейкин, Алексей Владимирович Глазунов
Кафедра органической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Иваново, пр. Шереметевский, д. 7, Российская Федерация
E-mail: semeikin@isuct.ru, alexei.glaz@yandex.ru

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ 5-(ПИРИД-3-ИЛ)-10,15,20-ТРИФЕНИЛПОРФИНА И ЕГО Co-, (Py)Co-КОМПЛЕКСОВ

Методом циклической вольтамперометрии проведено сравнительное исследование электрохимического поведения 5-(пирид-3-ил)-10,15,20-трифенилпорфина ($H_2(3-Py)triPhP$) и его Co(II)-, (Py)Co(II)-комплексов в водно-щелочном растворе. Установлено влияние природы функционального замещения металла, а также дополнительного экстралиганда, на характер циклических вольтамперных кривых, значения редокс-потенциалов и электрокаталитическую активность соединений в реакции ионизации молекулярного кислорода.

Ключевые слова: вольтамперометрия, порфирины, электровосстановление, молекулярный кислород

N.M. Berezina, N.N. Tumanova, Do Ngoc Minh, M.I. Bazanov, A.S. Semeikin, A.V. Glazunov

Nadezhda M. Berezina (✉), Nataliya N. Tumanova, Minh Ngoc Do, Mikhail I. Bazanov
Department of Analytical Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
153000 Ivanovo, Sheremetievskiy Ave., 7, Russia
E-mail: sky_berezina@rambler.ru (✉), tumanataliya@yandex.ru, dongocminh@mail.ru, bazanov@isuct.ru

Aleksander S. Semeikin, Aleksey V. Glazunov
Department of Organic Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
153000 Ivanovo, Sheremetievskiy Ave., 7, Russia
E-mail: semeikin@isuct.ru, alexei.glaz@yandex.ru

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF 5-(PYRID-3-YL)-10,15,20-TRIPHENYLPORPHYRIN AND ITS Co-, (Py)Co-COMPLEXES

The comparative study of electrochemical behaviour of 5-(pyrid-3-yl)-10,15,20-triphenylporphyrin ($H_2(3-Py)triPhP$) and its Co-, (Py)Co-complexes was carried out by the method of cyclic voltammetry in an aqueous alkaline solution. The influence of the nature of the functional substituents and the metal, as well as additional extraligand on the character of cyclic I_E-curves, values of the redox potentials and the electrocatalytic activity of the compounds in the reaction of ionization of molecular oxygen was established.

Key words: voltammetry, porphyrins, electroreduction, molecular oxygen

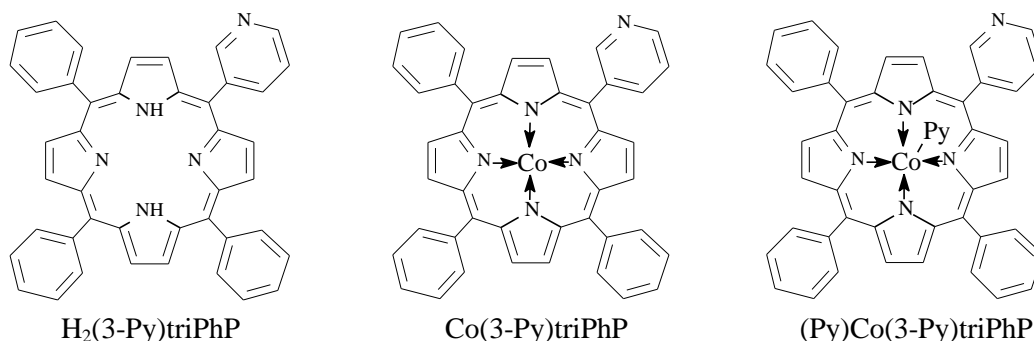
К настоящему времени синтезированы разнообразные производные порфиринов и фталоцианинов с простыми и сложными электронодонорными, электроноакцепторными и электрононейтральными заместителями в пиррольных и мезо-положениях, а также в фенильных и бензольных ядрах [1-5]. Исследования порфиринов и их металлокомплексов интенсивно развиваются. Это обусловлено непрерывно расширяющимися возможностями их практического применения в качестве биологически активных веществ [6], катализаторов и ингибиторов для окислительно-восстановительных реакций [7, 8], сенсбилизаторов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний [9], красителей [10], аналитических реагентов и др. [11]. Поэтому изучение свойств порфиринов и их аналогов является одним из перспективных фундаментальных направлений химии макрогетероциклических соединений.

Металлопорфирины и металлофталоцианины являются высокоэффективными катализаторами многих реакций окисления и восстановления [5,12]. Наиболее подробно изучен случай гетерогенного электрокатализа порфиринами – восстановление молекулярного кислорода. Развитие этих

работ связано с решением важных задач, в частности с заменой катализатора – драгоценных металлов и созданием более экономичных источников энергии.

В проведенных ранее исследованиях [13, 14] было показано, что замещение мезо-положение пиридилными фрагментами (Т(4- и 3-Рy)РyР) оказывает положительное влияние на электрокаталитическую активность соединений в реакции электровосстановления молекулярного кислорода, по сравнению с ближайшими по структуре аналогами – соединениями тетрафенилпорфина. Деполаризационный эффект реакции электровосстановления молекулярного кислорода для электродов с CoТ(4-Рy)РyР и CoТ(3-Рy)РyР в водно-щелочной среде составляет соответственно 50 и 80 мВ, по сравнению с CoТPhР. Из изученных комплексов Т(4- и 3-Рy)Р в реакции электровосстановления кислорода наиболее активны комплексы Со и Fe, наименее – Си.

В настоящей работе представлены результаты исследования электрохимического и электрокаталитического поведения H₂(3-Рy)triPhР и его Со(II)-, (Рy)Со(II)-комплексов.



Представляло интерес проследить влияние металла, собственно пиридилного заместителя, а также дополнительной координации лиганда (пиридина) по атому металла на электрохимическое поведение и каталитическую активность этого ряда соединений в водно-щелочном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порфирин-лиганд и металлокомплексы синтезировали по методикам, описанным ранее [15].

Электрохимические измерения выполнены по методике [16] в трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве поляризующего электрода использовали платиновый электрод. Рабочий электрод – углеграфитовый стержень, боковая поверхность которого изолирована фторопластовой оболочкой. На рабочую, торцевую поверхность электрода (S=0,64 см²) слоем

(толщиной 0,2-0,3 мм) наносилась активная масса, приготовленная в спиртовом растворе, включающая: углеродный носитель (УТЭ – углерод технический элементный П-514 (ГОСТ 7885-86) с зольностью 0,45%), суспензию фторопласта (6% ФП-4Д) и исследуемое вещество, в массовом соотношении 7:2:1.

Измерения проводились с использованием потенциостата «ПИ-50-1» и аппаратно-программного комплекса с персональным компьютером. Фиксация потенциалов катодных (E_{кат}) и анодных (E_{ан}) максимумов для электродных процессов с участием исследуемых соединений осуществлялась с точностью ±0,01 В. Значения окислительно-восстановительных потенциалов определялись как средние из серии 5-6 параллельных опытов. Полученные экспериментальные результаты и расчетные данные представлены в табл. 1-2 и на рис. 1-4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимические превращения $H_2(3-Py)triPhP$

В атмосфере аргона на циклических вольтамперных кривых для $H_2(3-Py)triPhP$ наблюдается (рис. 1) три стадии процесса электровосстановления (процессы I-III, табл.1). Согласно работам [17, 18], для ближайшего структурного аналога – соединения тетрафенилпорфина (H_2TPhP) при тех же экспериментальных условиях фиксировались два одноэлектронных процесса электровосстановления π -сопряженной системы: на катодном участке – два максимума электровосстановления в области потенциалов: $-0,60 - -0,80$ В и $-0,96 - -1,15$ В, а на анодном участке – соответствующие им два максимума обратных электрохимических процессов в диапазоне потенциалов $-0,45 - -0,60$ В и $-0,90 - -1,00$ В. Сопоставление полученных в нашей работе и литературных данных позволяет утверждать, что для соединения $H_2(3-Py)triPhP$ процесс I_k связан с присоединением первого электрона в π -электронную систему макроцикла и образованием анион-радикала с $E_{red/ox} = -0,44$ В. Процесс II_k обусловлен одноэлектронным электровосстановлением пиридинного фрагмента молекулы порфирина ($E_{red/ox} = -0,76$ В). Процесс III_k , соответствует присоединению третьего электрона к π -сопряженной

системе с получением трианионной формы ($E_{red/ox} = -0,87$ В). На анодной ветви вольтамперной кривой для процессов I, II, III наблюдаются максимумы обратных электрохимических процессов.

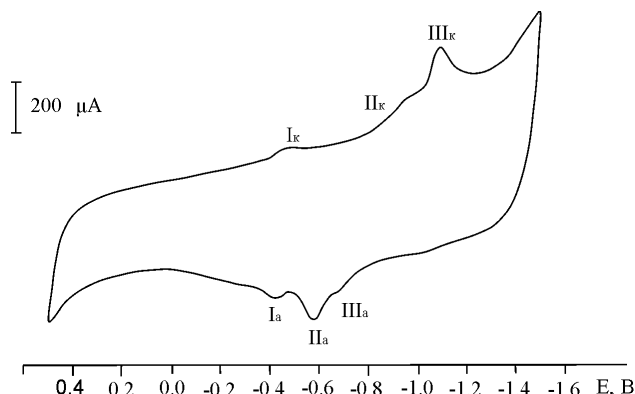


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма для электрода, модифицированного $H_2(3-Py)triPhP$ в насыщенном аргоном водном растворе 0.1М КОН при $\nu = 20$ мВ·с⁻¹.

Время насыщения - 60 мин

Fig.1. Cyclic voltammogram for electrode modified with $H_2(3-Py)triPhP$ in argon-saturated aqueous solution of 0.1 M KOH at $\nu = 0.02$ V·s⁻¹. The time of saturation is 60 min

В табл. 1 представлены значения редокс-потенциалов для всех наблюдаемых процессов для электродов с $H_2(3-Py)triPhP$ и Co-комплексами.

Таблица 1

Электрохимические параметры окислительно-восстановительных превращений для электродов с нанесением порфиринов (H_2P , MP) при $\nu = 0.02$ В·с⁻¹

Table 1. Electrochemical parameters of redox reactions for electrodes covered with porphyrins (H_2P , MP) at $\nu = 0.02$ V·s⁻¹

Соединение	$Co^{3+} \leftrightarrow Co^{2+}$			Процесс I $L \leftrightarrow L^{\cdot-}$			Процесс II $L^{\cdot-} \leftrightarrow L^{2-}$ (Py)			Процесс III $L^{2-} \leftrightarrow L^{3-}$		
	E_k, B	E_a, B	$E_{red/ox}, B$	$-E^I_k, B$	$-E^I_a, B$	$-E^I_{red/ox}, B$	$-E^{II}_k, B$	$-E^{II}_a, B$	$-E^{II}_{red/ox}, B$	$-E^{III}_k, B$	$-E^{III}_a, B$	$-E^{III}_{red/ox}, B$
$H_2(ms-Ph)_4P$ [17]	-	-	-	0,66	0,56	0,62	-	-	-	1,08	0,97	1,03
$Co(ms-Ph)_4P$ [18]	0,13	0,26	0,20	0,58	0,48	0,53	-	-	-	1,21	1,00	1,11
$H_2(3-Py)triPhP$	-	-	-	0,45	0,42	0,44	0,86	0,57	0,76	1,09	0,65	0,87
$Co(3-Py)triPhP$	0,15	0,22	0,19	0,57	0,53	0,55	0,98	0,65	0,81	1,12	1,09	1,11
$(Py)Co(3-Py)triPhP$	0,22	0,29	0,26	0,54	0,44	0,49	1,12	0,64	0,88	1,33	1,03	1,18

Электрохимические превращения $Co(3-Py)triPhP$ и $(Py)Co(3-Py)triPhP$

При наличии в активной массе кобальт-порфиринов на циклических вольтамперограммах (рис. 2, 3), наряду с электрохимическими процессами порфиринового макрокольца, обнаружены

электродные процессы, связанные с окислением (восстановлением) металла. Следует отметить ряд особенностей электрохимического поведения комплексов с кобальтом(II) (рис. 2, 3). Во-первых, для всех исследованных комплексов наблюдаются пары максимумов, которые связаны с квазиобра-

тимым протеканием процесса окисления (восстановления) $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+}$ при $E_{\text{red/ox}} = 0,19$ В для $\text{Co}(3\text{-Py})\text{triPhP}$ и $E_{\text{red/ox}} = 0,26$ В для $(\text{Py})\text{Co}(3\text{-Py})\text{triPhP}$. Сдвиг редокс-потенциала для рассматриваемого процесса в область положительных значений на 70 мВ, по сравнению с $\text{Co}(3\text{-Py})\text{triPhP}$, может объясняться дополнительной координацией пиридина на ионе кобальта. Таким образом, наличие экстралиганда в данном случае затрудняет протекание процесса электрохимического окисления металла и, в конечном итоге, приводит к стабилизации комплекса, в котором ион металла находится в степени окисления 2+. Во-вторых, в щелочном растворе при измерении циклических I,E-кривых для перехода по кобальту наблюдается заметное смещение равновесия $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+}$ в сторону окисленной формы (рис. 2, 3).

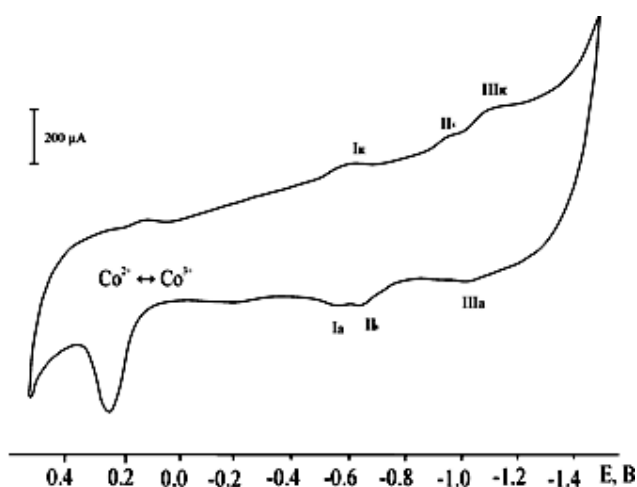


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма для электрода, содержащего $\text{Co}(3\text{-Py})\text{triPhP}$, в растворе 0.1М KOH при $\nu = 0,02 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$. Ar

Fig. 2. Cyclic voltammogram for electrode containing $\text{Co}(3\text{-Py})\text{triPhP}$ in a solution of 0.1 M KOH $\nu = 0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Ar

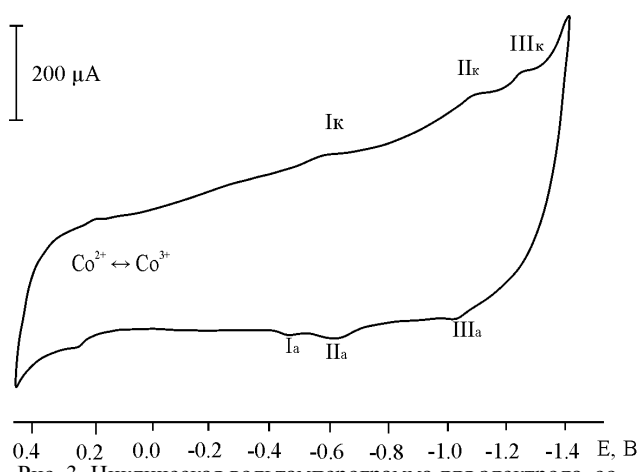


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма для электрода, содержащего $(\text{Py})\text{Co}(3\text{-Py})\text{triPhP}$, в растворе 0.1М KOH при $\nu = 0,02 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$. Ar

Fig. 3. Cyclic voltammogram for the electrode containing $(\text{Py})\text{Co}(3\text{-Py})\text{triPhP}$ in a solution of 0.1 M KOH at $\nu = 0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Ar

Электровосстановление молекулярного кислорода

При введении в электролит газообразного кислорода (рис. 4) на катодной части I,E-кривой для электродов с изученными соединениями наблюдается дополнительный интенсивный максимум тока в области потенциалов (-0,1 – -0,4) В, который отвечает процессу электровосстановления молекулярного кислорода.

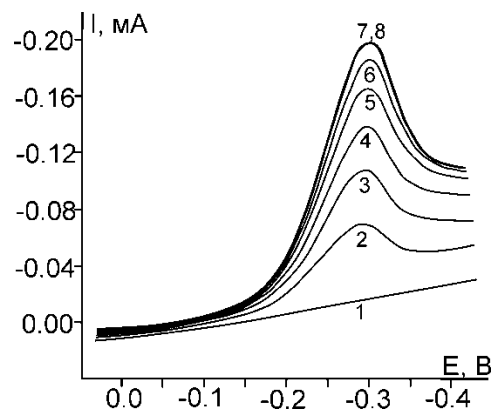


Рис. 4. Фрагменты катодной части I,E-кривых при насыщении раствора кислородом. Время насыщения, мин.: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 15, 4 – 20, 5 – 30, 6 – 40, 7 – 55, 8 – 60. $\nu = 0,02 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$

Fig. 4. Fragments of the cathodic part of I,E – curves at saturation of solution by oxygen. The time of saturation, min.: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 15, 4 – 20, 5 – 30, 6 – 40, 7 – 55, 8 – 60. $\nu = 0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

Таблица 2

Значение потенциалов полуволны для процесса электровосстановления молекулярного кислорода при $\nu = 0,02 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$

Table 2. The value of half-wave potentials for the process of molecular oxygen electroreduction at $\nu = 0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

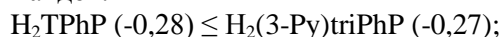
Соединение	$E_{\text{max}}(\text{O}_2)$, В	$E_{1/2}(\text{O}_2)$, В
УТЭ	-0,40	-0,35
$\text{H}_2(\text{ms-Ph})_4\text{P}$ [17]	-0,34	-0,28
$\text{Co}(\text{ms-Ph})_4\text{P}$ [18]	-	-0,23
$\text{H}_2(3\text{-Py})\text{triPhP}$	-0,32	-0,27
$\text{Co}(3\text{-Py})\text{triPhP}$	-0,21	-0,18
$(\text{Py})\text{CoPy}(3\text{-Py})\text{triPhP}$	-0,21	-0,17

Для оценки деполаризующего действия различных катализаторов на процесс электровосстановления молекулярного кислорода в табл. 2 приведены значения потенциалов, отвечающих максимумам тока ($E_{\text{max}}(\text{O}_2)$, В) и потенциалов полуволны ($E_{1/2}(\text{O}_2)$, В) наблюдаемого процесса при полном насыщении электролита кислородом. Следует заметить, полному насыщению электролита кислородом отвечает постоянство хода вольтамперных кривых (постоянство тока в области

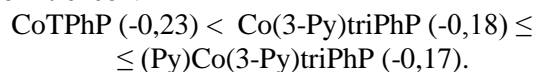
максимума). Из полученных результатов следует, что, по сравнению с лигандом, для комплексов этот максимум смещен в область более положительных значений потенциала. Это свидетельствует о более высоком деполаризующем действии кобальтпорфиринов на указанный процесс, а значит, их более высокой электрокаталитической активности по сравнению с лигандом и системой без катализатора (УТЭ).

Анализ значений потенциалов полувольтного процесса электровосстановления молекулярного кислорода показал, что все исследованные соединения обладают более высокой электрокаталитической активностью по сравнению с ближайшими структурными аналогами – соединениями тетрафенилпорфина ($H_2(ms-Ph)_4P$ и $Co(ms-Ph)_4P$). Этот факт может свидетельствовать о том, что активность изученных соединений зависит от природы мезо-заместителя и возрастает согласно росту величины потенциала полувольтного электровосстановления кислорода $E_{1/2}(O_2)$:

для лигандов:



для комплексов:



ВЫВОДЫ

Таким образом, установлено, что для всех изученных порфиринов в водно-щелочном растворе:

– наблюдаются три стадии процесса электровосстановления, включая участие пиридинового заместителя;

– катион металла оказывает значительное влияние на электрокаталитическую активность металлокомплексов в реакции ионизации молекулярного кислорода в водно-щелочном растворе (сдвиг $E_{1/2}(O_2)$ 90-100 мВ, по сравнению с лигандом);

– замена в мезо-положении порфина одного фенильного заместителя на пиридинильный приводит к заметному росту электрокаталитической активности исследованных Co -комплексов ($Co(3-Py)triPhPE_{1/2}(O_2) = -0,18$ В), по сравнению с ближайшими структурными аналогами – соединениями тетрафенилпорфина ($Co(ms-Ph)_4PE_{1/2}(O_2) = -0,23$ В);

– экстраординация дополнительного лиганда на атоме металла оказывает влияние на электрохимическое поведение исследованных соединений, что проявляется в смещении потенциала окисления(восстановления) кобальта в область положительных значений при сохранении электрокаталитических свойств в реакции электровосстановления молекулярного кислорода.

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦС ИГХТУ и НИИ ТиКХП ИГХТУ при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31232мол_а (электрохимические измерения) и Министерства образования и науки РФ (синтез объектов исследования).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Березин Б.Д.** Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука. 1978. 280 с.;
Berezin B.D. Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. M.: Nauka. 1978. 280 p. (in Russian).
2. **Березин Б.Д., Ениколопян Н.С.** Металлопорфирины. М.: Наука. 1988. 160 с.;
Berezin B.D., Enikolopyan N.S. Metalloporphyrins. M.: Nauka. 1988. 160 p. (in Russian).
3. The porphyrin handbook. / Eds. Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. New York: Academic Press. 2000. V. 1, 2, 6.
4. **Semeykin A.S., Syrbu S.A., Koifman O.I.** Meso-Phenylporphyrins as Synthetic Models of Natural Porphyrins: Synthesis and Modification // in «Chemical Processes with Participation of Biological and Related Compounds» / Eds. T.N. Lomova, G.E. Zaikov. 2008. Brill. The Netherlands. P. 45-93.
5. **Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е.** Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги / Под ред. О.И. Койфмана. М.: Красанд. 2012. 480 с.;
Shaposhnikov G.P., Kulnich V.P., Maizlish V.E. Modified phthalocyanines and their structural analogies/ Ed. by O.I. Koifman. M.: Krasand. 2012. 480 p. (in Russian).
6. **Миронов А.Ф., Грин М.А., Ципровский А.Г., Сегеневич А.В., Дзарданов Д.В., Головин К.В., Цыганков А.А., Шим Я.К.** // Биоорг. хим. 2003. Т. 29. № 2. С. 214-221;
Mironov A.F., Grin M.A., Tsiprovskiy A.G., Segenevich A.V., Dzardanov D.V., Golovin K.V., Tsygankov A.A., Shim Ya.K. // Russ. J. Bioorg. Chem. 2003. V. 29. N 2. P. 190-197.
7. **Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А.** Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. М.: Наука. 1982. 168 с.;
Tarasevich M.R., Radyushkina K.A. Catalysis and electro catalysis by metal porphyrins. M.: Nauka. 1982. 168 p. (in Russian).
8. **Shirley N., Gabriel K.B.F., Geani M.U., Kelly A.D.F.C.** // Molecules. 2013. V. 18. P. 7279-7308.
9. **Решетников А.В., Швец В.И., Пономарев Г.В.** Успехи химии порфиринов. / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: НИИ химии СПбГУ. 1999. Т.2. С. 70-114;
Reshetnikov A.V., Shvets V.I., Ponomarev G.V. Successes of porphyrins chemistry. / Ed. by O.A. Golubchikov/ StP: NI Khimii SPSU. 1999. V. 2. P. 70-114 (in Russian).
10. **Звездина С.В., Березин М.Б., Березин Б.Д.** // Коорд. хим. 2010. Т. 36. № 9. С. 717-720;
Zvezdina S. V., Berezin M.B., Berezin B.D. // Russ. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. N 9. P. 711-714
11. **Шумилова Г.И., Валиотти А.Б., Макарычев-Михайлов С.М.** Успехи химии порфиринов. / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: НИИ химии СПбГУ. 2001. Т. 3. С. 314-325;

- Shumilova G.I., Valiotti A.B., Makarychev-Mikhailov S.M.** Successes of porphyrins chemistry. / Ed. by O.A. Golubchikov/ StP: NII Khimii SPSU. 2001. V. 3. P. 314-325 (in Russian).
12. **Базанов М.И., Петров А.В.** Органические комплексы с металлами: электрохимия, электрокатализ, термохимия. Иваново: ИИГПС МЧС России. 2007. 174 с.;
Bazanov M.I., Petrov A.V. Organic complexes with metals: electrochemistry, electro catalysis, thermo chemistry. Ivanovo: IGPS MChS Rossii. 2007. 174 p. (in Russian).
13. **Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 1. С. 32-36;
Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 1. P. 32-36 (in Russian).
14. **Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С., Глазуннов А.В.** // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 1. С. 46-51;
Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Glazunov A.V. // Russ. J. Electrochem. 2011. V. 47. N 1. P. 42-46.
15. **Do Ngoc Minh, Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Glazunov A.V.** // Macroheterocycles. 2014. V. 7. N 1. P. 73-79.
16. **Do Ngoc Minh, Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Glazunov A.V.** // Macroheterocycles. 2015. V. 8. N 1. P. 56-64.
17. **Базанов М.И., Березина Н.М., Каримов Д.Р., Березин Д.Б.** // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 9. С. 992-998;
Bazanov M.I., Berezina N.M., Karimov D.R., Berezin D.B. // Russ. J. Electrochem. 2012. V. 48. N 9. P. 905-910.
18. **Самолетов О.В., Базанов М.И., Евсеев А.А., Семейкин А.С., Шатунов П.А., Андриевски Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 2. С. 87-91;
Samoletov O.V., Bazanov M.I., Evseev A.A., Semeikin A.S., Shatunov P.A., Andrievskiy G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 2. P. 87-91 (in Russian).