

**Для цитирования:**

Звездина С.В., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И. Синтез и исследование окта(4-метоксифенил)порфирина кадмия в реакции металлообмена с хлоридом олова в ДМФА. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 44-48.

**For citation:**

Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. Study of cadmium octa(4-methoxyphenyl)porphyrinate in reaction of metal exchange with tin chloride in DMF. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 44-48.

УДК 541.572.128

**С.В. Звездина, Н.В. Чижова, Н.Ж. Мамардашвили, О.И. Койфман**

Светлана Вениаминовна Звездина (✉), Наталья Васильевна Чижова, Нугзар Жораевич Мамардашвили  
Лаборатория «Координационная химия макроциклических соединений», Институт химии растворов им.  
Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045  
E-mail: svvr@isc-ras.ru (✉), nvc@isc-ras.ru, ngm@isc-ras.ru

Оскар Иосифович Койфман

Лаборатория «Новые материалы на основе макроциклических соединений», Институт химии растворов  
им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045  
Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химико-  
технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000  
E-mail: koifman@isuct.ru

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОКТА(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)ПОРФИРИНАТА КАДМИЯ В  
РЕАКЦИИ МЕТАЛЛООБМЕНА С ХЛОРИДОМ ОЛОВА В ДМФА**

*Синтезирован и спектрофотометрическим методом изучен окта(4-метоксифенил)порфирилат кадмия в реакции металлообмена с  $\text{SnCl}_2$  в диметилформамиде. Определены кинетические параметры реакции металлообмена. Предложен возможный стехиометрический механизм реакции.*

**Ключевые слова:** реакция металлообмена, окта(4-метоксифенил)порфирилат кадмия, окта(4-метоксифенил)порфирилат олова, электронные спектры поглощения

**S.V. Zvezdina, N.V. Chizhova, N.Zh. Mamardashvili, O.I. Koifman**

Svetlana V. Zvezdina (✉), Natalya V. Chizhova, Nugzar Zh. Mamardashvili

Laboratory of Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: svvr@isc-ras.ru (✉), nvc@isc-ras.ru, ngm@isc-ras.ru

Oskar I. Koifman

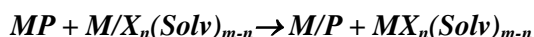
Laboratory of New Materials Based on Macrocyclic Compounds, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia

Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: koifman@isuct.ru

## STUDY OF CADMIUM OCTA(4-METHOXYPHENYL)PORPHYRINATE IN REACTION OF METAL EXCHANGE WITH TIN CHLORIDE IN DMF

*Metal-exchange reaction for complexes with macrocyclic ligands refers to a special type of complex coordination interactions. The reaction of metal exchange has founded wide application for the synthesis of complexes of natural and synthetic porphyrins. In the general form, the metal-exchange reaction may be written as follows:*



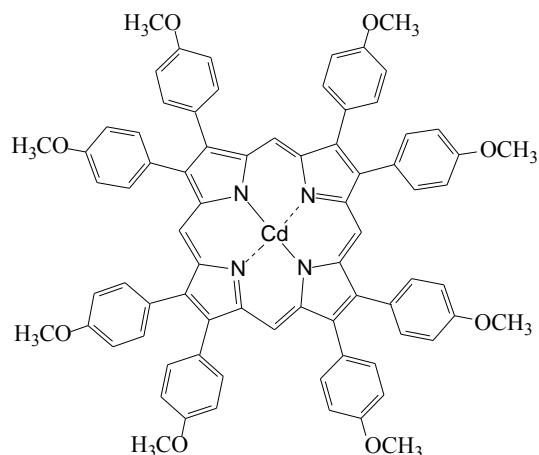
*where MP and M/P are metalloporphyrins, M/X<sub>n</sub>(Solv)<sub>m-n</sub> are metal salts of solvate complexes. Cd-octa(4-methoxyphenyl)porphyrin was obtained by the reaction of octa(4-methoxyphenyl)porphyrin-ligand with cadmium chloride in the presence of potassium acetate in dimethylformamide. The obtained compound was identified by the methods of UV-VIS spectroscopy, <sup>1</sup>H NMR and mass-spectrometry. The reaction order on the salt and the complex of cadmium in the case of the reactions of the Cd-octa(4-methoxyphenyl)porphyrin metal-exchange with tin chloride in dimethylformamide is equal to 1. Thus, the metal-exchange reaction is bimolecular and its total rate obeys to the second-order kinetic equation. It is suggested that the metal-exchange reaction of Cd-octa(4-methoxyphenyl)porphyrin with tin chloride in dimethylformamide proceeds through a bimolecular associative mechanism.*

**Key words:** metal exchange reaction, cadmium octa(4-methoxyphenyl)porphyrinate, tin octa(4-methoxyphenyl)porphyrinate, electron adsorption spectra

Известно, что порфирины осуществляют свои биологические и каталитические функции, как правило, в составе комплексов с металлами. Избирательное действие металлопорфиринов обусловлено природой атома металла и структурой молекулы [1, 2]. Своеобразие химического поведения замещенных металлопорфиринов в основном обусловлено наличием сложного разветвленного макроцикла, сильным сопряжением π-электронной системы [3] и макроциклическим эффек-

том, то есть пространственным искажением макроцикла и стерическим экранированием заместителями реакционных центров.

Особый интерес представляет изучение реакции металлообмена порфиринов кадмия с солями металлов в органических растворителях. С этой целью нами была изучена реакция металлообмена окта(4-метоксифенил)порфирината кадмия (Cd(OCH<sub>3</sub>Ph)<sub>8</sub>P) с хлоридом олова SnCl<sub>2</sub> в диметилформамиде (ДМФА).



Окта(4-метоксифенил)порфиринат кадмия

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорид олова(IV) прокаливали при 200 °С в течение 4 ч. В ходе эксперимента использовали ДМФА фирмы Мерск. Окта(4-метоксифенил)порфиринат кадмия синтезирован реакцией окта(4-метоксифенил)порфирина лиганда ( $\text{H}_2(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}$ ) с ацетатом калия и хлоридом кадмия в ДМФА.  $\text{H}_2(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}$  получен по оптимизированной методике [4].

ЭСП  $\text{H}_2(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}$  в  $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda$ , нм,  $\lg(\epsilon)$  из работы [4]: 424 (5,52), 518 (4,36), 555 (4,23), 583 (4,08), 638 (3,78).

ЭСП  $\text{H}_2(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}$  в  $\text{CHCl}_3$ ,  $\lambda$ , нм,  $\lg(\epsilon)$ : 424 (5,44), 520 (4,35), 556 (4,26), 584 (4,18), 639 (3,90).

**Окта(4-метоксифенил)порфиринат Cd(II).** Навески 0,05 г (0,0431 ммоль) окта(4-метоксифенил)порфирина, 0,042 г (0,431 ммоль) ацетата калия, 0,16 г (0,862 ммоль)  $\text{CdCl}_2$  растворяли в 30 мл ДМФА, нагревали в колбе с обратным холодильником до кипения, кипятили 1 мин. Реакционную смесь охлаждали, выливали в воду, прибавляли  $\text{NaCl}$ , выпавший осадок отфильтровывали, последовательно промывали водой, этанолом и гексаном. Продукт высушивали при комнатной температуре. Получено 0,045 г (0,0273 ммоль) ( $\text{Cd}(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}$ ) (85%).

Найдено, %: С 71,62; Н 4,64; N 4,30.  $\text{C}_{76}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cd}$ . Вычислено, %: С 71,89; Н 4,76; N 4,41.

ЭСП в ДМФА,  $\lambda$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 450 (5,35), 571 (4,52), 608 (4,33).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $d_6$  ДМСО,  $\beta$ , м.д.). 10,02 с. (4Н, мезо-протоны), 7,95 д. (16Н, орто- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,34 д. (16Н, мета- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6,90 д. (24Н,  $\text{OCH}_3$ -группы).

Методика эксперимента и обработки экспериментальных данных представлена в работе [5].

На рис. 1 представлено изменение ЭСП в ходе реакции металлообмена  $\text{Cd}(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}$  с  $\text{SnCl}_2$  в ДМФА. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице.

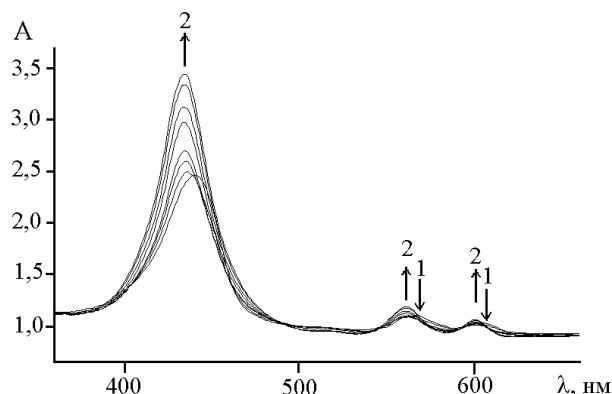


Рис. 1. Изменение ЭСП в ходе реакции металлообмена  $\text{Cd}(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}$  с  $\text{SnCl}_2$  в ДМФА при  $c_{\text{Cd}(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $c_{\text{SnCl}_2} = 2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $T = 343$  К

Fig. 1. The change in electronic absorption spectrum in the course of the reaction of metal exchange between the  $\text{Cd}(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}$  complex and  $\text{SnCl}_2$  in DMF.  $c_{\text{Cd}(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}} = 2.5 \cdot 10^{-5}$  mol/l,  $c_{\text{SnCl}_2} = 2.0 \cdot 10^{-3}$  mol/l,  $T = 343$  K

## Таблица

Скорости обмена  $\text{Cd}^{2+}$  на  $\text{Sn}^{2+}$  в комплексе  $\text{Cd}(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}$  в ДМФА ( $c_{\text{Cd}(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л)  
Table. The rates of  $\text{Cd}^{2+}$  exchange with  $\text{Sn}^{2+}$  in  $\text{Cd}(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}$  complex in DMF ( $c_{\text{Cd}(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}} = 2.5 \cdot 10^{-5}$  mol/l)

$c_{\text{SnCl}_2} \cdot 10^3$ , моль/л	T, K	$k_{\text{эф}} \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>	$k_v$ , л/(моль·с)	$E_a$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К)
2,5	298*	0,19	0,08	54±8	-143±29
	338	2,59±0,10	1,04		
	343	3,28±0,16	1,31		
	348	4,50±0,24	1,80		
2,0	298*	0,10	0,05	61±12	-145±20
	338	1,85±0,08	0,93		
	343	2,71±0,12	1,36		
	348	3,47±0,19	1,74		
1,5	298*	0,09	0,06	56±1	-142±3
	338	1,35±0,07	0,90		
	343	1,70±0,07	1,13		
	348	2,25±0,10	1,50		

Примечание: \* Рассчитанное значение.

Note: \* The calculated value

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Порфиринаты кадмия ( $\text{CdP}$ ) являются преимущественно ионными, кинетически малоустойчивыми комплексами, которые в среде органических растворителей способны к сравнительно быстрой диссоциации под действием не только сильных, но и слабых кислот.

Порядок реакции по соли для металлообмена  $\text{Cd}(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}$  с  $\text{SnCl}_2$  в ДМФА, определенный как тангенс угла наклона прямолинейной зависимости  $\text{lg}k_{\text{эф.}} = f(\text{lg}c_{\text{SnCl}_2})$ , равен единице (рис. 2). Скорость реакции металлообмена описывается уравнением первого порядка по кадмиевому комплексу, о чем свидетельствует прямолинейная зависимость  $\text{lg}(c_{\text{Cd}(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}}^0/c_{\text{Cd}(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}})$  от времени прохождения реакции  $\tau$  (рис. 3).

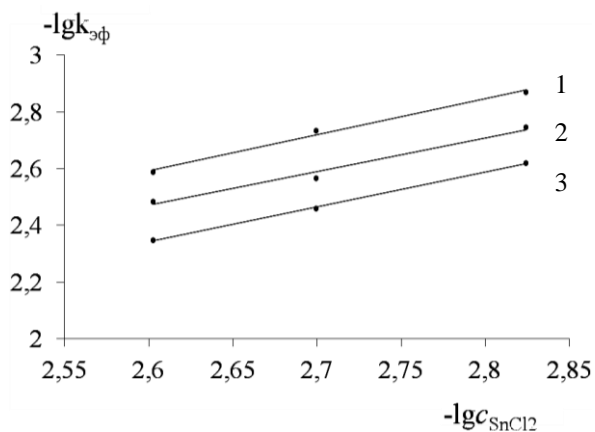


Рис. 2. Зависимость  $\text{lg}k_{\text{эф.}}$  от  $\text{lg}c_{\text{SnCl}_2}$  в реакции металлообмена  $\text{Cd}(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}$  с  $\text{SnCl}_2$  в ДМФА при  $T = 338$  (1), 343 (2), 348 К (3)  
Fig. 2. The dependence of  $\text{lg}k_{\text{эф.}}$  on  $\text{lg}c_{\text{SnCl}_2}$  in the metal exchange reaction of the  $\text{Cd}(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}$  with  $\text{SnCl}_2$  in DMF at  $T = 338$  (1), 343 (2), 348 К (3)

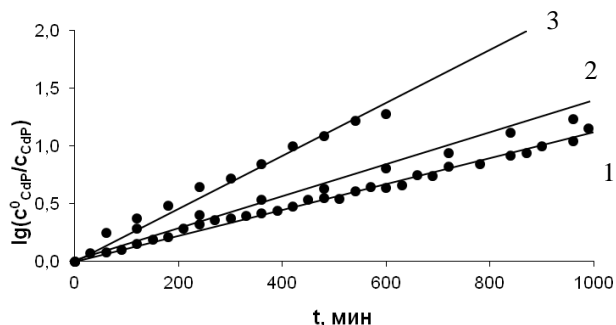
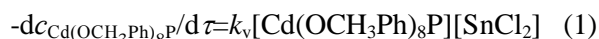


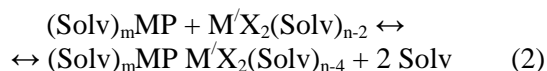
Рис. 3. Зависимость  $\text{lg}(c_{\text{CdP}}^0/c_{\text{CdP}})$  от времени взаимодействия  $\text{Cd}(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}$  с  $\text{SnCl}_2$  в ДМФА при  $c_{\text{SnCl}_2} = 2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $T = 338$  (1), 343 (2), 348 К (3)  
Fig. 3. The dependence of  $\text{lg}(c_{\text{CdP}}^0/c_{\text{CdP}})$  on the time for the  $\text{Cd}(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}$  interaction with  $\text{SnCl}_2$  in DMF at  $c_{\text{SnCl}_2} = 2,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l and  $T = 338$  (1), 343 (2), 348 К (3)

Таким образом, в общем виде кинетическое уравнение реакции металлообмена  $\text{Cd}(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}$  с  $\text{SnCl}_2$  в ДМФА можно записать:



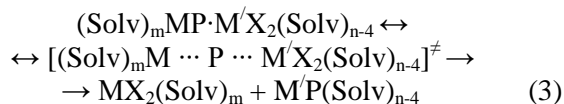
В литературе имеются сведения о возможном стехиометрическом механизме реакции металлообмена в макроциклических [6] и порфириновых [7] комплексах. Из этих источников вытекает существование двух стехиометрических механизмов обмена – ассоциативного и диссоциативного.

Нами сделано предположение, что реакция металлообмена  $\text{Cd}(\text{OCH}_3\text{Ph})_8\text{P}$  с  $\text{SnCl}_2$  в ДМФА протекает по бимолекулярному ассоциативному механизму [8 - 10]. На первой бимолекулярной стадии образуется промежуточный биядерный комплекс (интермедиат):



Он может образоваться сразу же после сливания растворов и тогда легко определяется спектрально, либо эта стадия может быть заторможенной.

На второй медленной мономолекулярной стадии интермедиат диссоциирует с образованием конечных продуктов:



Эта стадия наблюдается в ЭСП по изменению интенсивности полос поглощения (рис.1).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект №14-23-00204.*

*Спектрофотометрические исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Березин Б.Д. Координационная химия порфиринов и фталоцианина. М.: Наука. 1978. 280 с.
2. Звездина С.В., Мальцева О.В., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. // Макрогетероциклы. 2014. Т. 7. № 3. С. 276-280.
3. Березин Б.Д., Коифман О.И. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 11. С. 2008-2036.
4. Takeda Jun, Ohya Toshie, Sato Mitsuo // Chem. Pharm. Bull. 1990. V. 38. N 1. P. 264.

#### REFERENCES

1. Berezin B.D. Coordination chemistry of porphyrins and phthalocyanine. M.: Nauka. 1978. 280 p.(in Russian).
2. Zvezdina S.V., Mal'tseva O.V., Chizhova N.V., Mamar-dashvili N.Zh. // Macroheterocycles. 2014. V. 7. N 3. P. 276-280 (in Russian).
3. Berezin B.D., Koifman O.I. // Uspekhi khimii. 1973. V. 42. N 11. P. 2008-2036 (in Russian).
4. Takeda Jun, Ohya Toshie, Sato Mitsuo // Chem. Pharm. Bull. 1990. V. 38. N 1. P. 264.

5. Звездина С.В., Козгова Е.В., Березин М.Б., Березин Б.Д. // Журн. неорг. химии. 2007. Т. 52. № 9. С. 1527-1534.
6. Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д. Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев: Науковадумка. 1985. 217 с.
7. Hambright P. Chemistry of water soluble porphyrins // In: The porphyrin handbook / Eds. Smith K., Guillard R. New York: Acad. Press. 2000. V. 3. P. 129.
8. Березин Б.Д., Шухто О.В., Березин Д.Б. // Журн. неорг. химии. 2002. Т. 47. № 8. С. 1305-1310.
9. Березин Б.Д., Румянцева С.В., Березин М.Б. // Коорд. химия. 2004. Т. 30. № 4. С. 312-316.
10. Березин Б.Д., Звездина С.В., Березин М.Б. // Журн. общей химии. 2013. Т. 83. № 7. С. 1160-1169.
5. Zvezdina S.V., Kozgova E.V., Berezin M.B., Berezin B.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. N 9. C. 1430-1434.
6. Yatsimirskiy K.B., Lampeka Ya.D. Physical chemistry of metal complexes with macrocyclic ligands. Kiyev: Naukova dumka. 1985. 217 p. (in Russian).
7. Hambright P. Chemistry of water soluble porphyrins // In: The porphyrin handbook / Eds. Smith K., Guillard R. New York: Acad. Press. 2000. V. 3. P. 129.
8. Berezin B.D., Shukhto O.V., Berezin D.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. V. 47. N 8. C. 1187-1192.
9. Berezin B.D., Rumyantseva S.V., Berezin M.B. // Russ. J. Coord. Chem. 2004. V. 30. N 4. C. 291-295.
10. Berezin B.D., Zvezdina S.V., Berezin M.B. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. N 7. C. 1410-1418.

*Поступила в редакцию 24.02.2016  
Принята к опубликованию 30.05.2016*

*Received 24.02.2016  
Accepted 30.05.2016*