

Электрохимические и электрокаталитические свойства ряда нитропроизводных 2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина

М. С. Кокорин, М. И. Базанов, А. С. Семейкин, Е. А. Желтова, Н. М. Березина[@]

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, Россия
[@]E-mail: sky_berezina@rambler.ru

Посвящается Академику РАН А. Ю. Цивадзе по случаю его юбилея

Впервые получены и проанализированы данные по электрохимическим и электрокаталитическим свойствам ряда нитропроизводных 2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина (ОМеР) в щелочном растворе. С использованием метода циклической вольтамперометрии определены значения редокс-потенциалов, связанных с процессами превращения порфиринового лиганда и молекулярного кислорода. Определены потенциалы окислительно-восстановительных процессов, обусловленных образованием катионных и анионных форм исследованных соединений. Проведена идентификация процесса электровосстановления нитрогруппы в области $E_{Red/Ox} = -0.40 - -0.6$ В. Предложена общая схема электрохимических процессов окисления-восстановления нитропроизводных октаметилпорфиринов в щелочном растворе. Проведена оценка электрокаталитической активности соединений в реакции электровосстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе. Установлено, что все, за исключением 10,15,20-тринитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина, не обладают высокими электрокаталитическими свойствами и направляют процесс электровосстановления молекулярного кислорода по двухэлектронному механизму через промежуточное образование пероксид-иона. Показано влияние скорости сканирования потенциала на электрохимические параметры и обратимость наблюдаемых процессов.

Ключевые слова: Нитропроизводные порфирины, циклическая вольтамперометрия, щелочной раствор, электровосстановление, молекулярный кислород.

Electrochemical and Electrocatalytic Properties of 2,3,7,8,12,13,17,18-Octamethylporphine Nitro Derivatives

Mikhail S. Kokorin, Mikhail I. Bazanov, Aleksander S. Semeikin, Ekaterina A. Zheltova, and Nadezhda M. Berezina[@]

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Russia
[@]Corresponding author E-mail: sky_berezina@rambler.ru

The results on the electrochemical and electrocatalytic properties a number of 2,3,7,8,12,13,17,18-octamethylporphine (OMeP) nitroderivatives in an alkaline solution were obtained and analyzed for the first time. The values of redox potentials of transformation processes of organic ligand and molecular oxygen using the method of cyclic voltammetry were determined. Potentials of redox processes caused by the formation of cationic and anionic forms were determined. The identification of the electroreduction process of the nitro group in the area of $E_{Red/Ox} = -0.40 - -0.6$ V is carried out. A general scheme of electrochemical processes of oxidation-reduction of nitro derivatives for octamethylporphyrins in an alkaline solution is proposed. The electrocatalytic activity of compounds in the oxygen reduction reaction (ORR) in an alkaline solution was evaluated. It has been established that all, with the exception of 10,15,20-trinitro-5-(4-nitrophenyl)-2,3,7,8,12,13,17,18-octamethylporphine, do not have high electrocatalytic properties and direct the ORR process by a two-electron mechanism through the intermediate formation of a peroxide ion. The effect of the scanning rate of the potential on the electrochemical parameters and reversibility of the observed processes were shown.

Keywords: Nitroderivatives of porphyrins, cyclic voltammetry, alkaline solution, electroreduction, molecular oxygen.

Введение

Порфирины – это макроциклические соединения, которые создала Природа в процессе эволюции для осуществления биологических, фотохимических и ферментативных функций. В настоящее время известны тысячи различных природных и синтетических структур, имеющих в своей основе тетрапиррольный макроцикл. Порфирины, в частности, нитропорфирины, и их структурные аналоги широко исследуются как биологически активные вещества,^[1-2] катализаторы для химических и электрохимических процессов,^[4-9] красители,^[10] ионоселективные мембранные материалы,^[11] компоненты для ионной самосборки твердых регулярных дискретных наноструктур и наноструктурированных материалов^[12] и др.

Одними из важнейших свойств порфиринов являются способность участвовать в окислительно-восстановительных процессах. Это определило биологические функции металлопорфиринов в живых системах, их участие в катализе многих редокс-реакций, в частности катодного восстановления молекулярного кислорода, пероксида водорода, углекислого газа, окисления сероводорода, меркаптанов, спиртов, фенолов, альдегидов и карбоновых кислот и др. Исследование электрохимических свойств свободных порфиринов и их металлокомплексов ведется уже больше шести десятилетий. Результатом серьезного анализа и обобщением огромного количества работ в данном направлении является труды К. Кадиша,^[13] М.Р. Тарасевича^[7] и других авторов.^[14] Следует отметить, что большое количество работ по электрохимическому поведению нитропорфиринов выполнено в органических средах.^[15-18]

Изучению реакции электровосстановления кислорода уделяется значительное внимание в течение двух последних десятилетий, что обусловлено его участием в преобразовании и хранении энергии, например, в протонно-обменном мембранном топливном элементе (ТЭ) и других типах источников тока.^[19,20] Однако, в процессе коммерциализации ее участники сталкиваются с такими проблемами, как высокая стоимость, недостаточный срок службы ключевых компонентов протонно-обменных мембранных ТЭ.^[21] Для обеспечения эффективной работы ТЭ в качестве катализаторов катодных масс используются платина, палладий, серебро и другие металлы, нанесенные на высокодисперсные углеродные материалы. Однако, их дефицитность требует поиска альтернативных катализаторов, не содержащих благородных металлов. Среди органических соединений N₄-макроциклические лиганды порфирина, фталоцианина, коррола представляют сегодня наибольший научный и практический интерес. Эти соединения имеют возможность широкой структурной модификации, обладают более низкой стоимостью по сравнению с благородными металлами и достаточно высокой устойчивостью к химическому и электрохимическому воздействию. Таким образом, поиск и исследование новых макрогетероциклических соединений, обладающих интересным набором электрохимических и электрокаталитических свойств, является актуальной задачей.

Данное исследование является продолжением цикла работ, проводимых на кафедре аналитической химии ФГБОУ ВО «ИГХТУ» по изучению электрохимических свойств порфиринов в композиции с углеродным материалом и их электрокаталитического действия в реакции электровосстановления кислорода в водно-щелочном растворе.^[4,22-26] Как будет показано ниже, объектами настоящего исследования послужили ранее не изученные в щелочном растворе нитропроизводные 2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина. Производные порфирина и их структурные аналоги, содержащие нитро-группы, были исследованы ранее в ряде работ.^[14,27-31] Следует отметить, что для неводных сред^[27-29] на циклических вольтамперограммах не отмечались процессы, непосредственно связанные с участием NO₂-групп. Для водно-щелочных растворов^[27,28] был отмечен электрохимический процесс восстановления с предположительным участием нитро-групп, входящих в структуру органического лиганда. Так, для производных фталоцианината циркония^[29] наблюдалась катодно-анодная пара максимумов с редокс-потенциалом -0.58 ± 0.02 В, который не мог быть отнесен к электровосстановлению как металла, так и органического макрокольца. Для ряда порфириновых соединений, в которых нитро-группы находились в фенильных фрагментах, изолированных от сопряженной системы макрокольца,^[14] редокс-процесс не наблюдался или накладывался по потенциалам с электровосстановлением центрального иона металла (Co²⁺). Для 5,10,15,20-тетракис(4'-нитрофенил)порфина при определенных экспериментальных условиях удалось наблюдать этот процесс в области потенциалов $-0.4 - -0.5$ В. Для ряда структурных аналогов порфиринов (корролов)^[31] также удалось определить процесс электровосстановления с участием нитро-группы при потенциалах близких к -0.6 В. В целом это не противоречит результатам исследований для процессов каталитического восстановления нитропроизводных в щелочном растворе.^[32] Следует добавить, что отдельно для октаалкил- и фенилзамещенных порфиринов электрохимические свойства и электрокаталитическая активность в реакции электровосстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе были описаны ранее.^[14,25,33] В этих работах проанализировано влияние на электрохимические свойства порфиринов только однотипных заместителей (электронодонорные или электроноакцепторные).

Нитропроизводные порфиринов с алкильными и фенильными группами и их металлокомплексы могут представлять большой научный интерес, поскольку в своем исходном состоянии содержат одновременно два типа заместителей различной электронной природы. При этом с научной точки зрения, интерес могут представлять ответы на вопросы, какое влияние может оказывать положение нитрогрупп (либо в фенильных фрагментах, либо в *мезо*-положениях макрокольца порфирина), а также их количество на одну молекулу порфирина на электрохимические и электрокаталитические свойства синтезированных макроциклических лигандов и их комплексов. Отсутствие исследований указанных свойств таких порфириновых структур определило цель и задачи настоящей работы.

Экспериментальная часть

10,20-Динитро-5,15-дифенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (1). К перемешиваемому раствору 5,15-дифенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина (0.1 г, 0.17 ммоль) в 5.0 мл трифторуксусной кислоты прибавляли водный раствор нитрита натрия (0.05 г, 0.72 ммоль). Затем смесь перемешивали 2.0 ч при комнатной температуре, выливали в 50 мл воды и нейтрализовали раствором аммиака. Осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали при комнатной температуре. Далее осадок растворяли в бензоле и хроматографировали на силикагеле, элюируя бензолом. Элюат упаривали и осаждали продукт метанолом, осадок отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход: 0.04 г (35.4%). ЭСП (CHCl₃) λ_{max} (lgε) нм: 691 (3.76); 608 (3.92), 539 (4.02), 450 (4.99). ¹H ЯМР (вн.ст. CHCl₃) (CDCl₃) δ (м.д.): 8.10-8.14 м (4H, 2,6-H-Ph), 7.77-7.84 м (6H, 3,4,5-H-Ph), 2.82 с (12H, 3,7,13,17-CH₃), 2.02 с (12H, 2,8,12,18-CH₃), -2.45 bs (2H, NH). ИК (KBr) ν_{max} см⁻¹: 3325, 2928, 2866, 1633, 1530с, 1445, 1354с, 1156, 1136, 962, 883, 806, 704. m/z [M]⁺ (MALDI-TOF) 665.54.

10,20-Динитро-5-(4-нитрофенил)-15-фенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (2). К перемешиваемому раствору 100 мг (0.1 г, 17 ммоль) 5,15-дифенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина в 5.0 мл трифторуксусной кислоты прибавляли водный раствор нитрита натрия (0.15 г, 2.17 ммоль). Затем смесь выдерживали четверо суток при комнатной температуре и выливали в 50 мл воды, нейтрализовали раствором аммиака до перехода окраски. Осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали при комнатной температуре. Осадок растворяли в бензоле и хроматографировали на силикагеле, элюируя бензолом. Элюат упаривали и осаждали продукт метанолом, осадок отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход: 0.05 г (41.4%). ЭСП (CHCl₃) λ_{max} (lgε) нм: 689 (3.47), 614 (3.77), 543 (4.00), 454 (4.94). ¹H ЯМР (вн.ст. CHCl₃) (CDCl₃) δ (м.д.): 8.83 d (2H, J = 8,5 Hz, 2,6-H-Ar), 8.67 d (2H, J = 8,5 Hz, 3,5-H-Ar), 8.40 d (2H, J = 7,9 Hz, 2,6-H-Ph), 8.00-8.07 м (3H, 3,4,5-H-Ph), 2.62 с (6H, 2,8-CH₃), 2.65 с (6H, 12,18-CH₃), 1.93 с (6H, 3,7-CH₃), 1.94 с (6H, 13,17-CH₃), 0.31 bs, 0.37 bs (2×2H, NH) (CDCl₃-TFA). ИК (KBr) ν_{max} см⁻¹: 2933, 2863, 1596, 1526, 1446, 1345, 1137, 1017, 848, 798, 711. m/z [M]⁺ (MALDI-TOF) 710.19.

10,20-Динитро-5,15-бис(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (3). К перемешиваемому раствору 5,15-бис(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина (0.1 г,

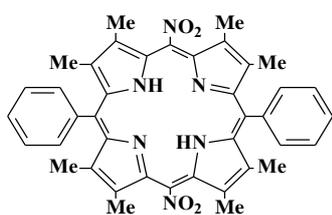
0.15 ммоль) в 5.0 мл трифторуксусной кислоты прибавляли раствор нитрита натрия (0.15 г, 2.17 ммоль). Затем смесь выдерживали 4 суток при комнатной температуре и выливали в 50 мл воды, нейтрализовали раствором аммиака. Осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали при комнатной температуре. Затем осадок растворяли в бензоле и хроматографировали на силикагеле, элюируя бензолом. Элюат упаривали и осаждали продукт метанолом, осадок отфильтровывали, промывали метанолом и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход 0.04 г (35.3%). ЭСП (CHCl₃) λ_{max} (lgε) нм: 693 (3.48), 617 (3.80), 543 (4.05), 454 (3.98). ¹H ЯМР (вн.ст. CHCl₃) (CDCl₃) δ (м.д.): 8.87 d (4H, J = 8,6Hz, 2,6-H-Ar); 8.68 d (4H, J = 8,6 Hz, 3,5-H-Ar); 2.68 с (12H, 2,8,12,18-CH₃), 1.98 с (12H, 3,7,13,17-CH₃), -0.17 bs (4H, NH) (CDCl₃-TFA). ИК (KBr) ν_{max} см⁻¹: 2936, 2860, 1594, 1524, 1451, 1345, 1138, 1017, 851, 801, 710. m/z [M]⁺ (MALDI-TOF) 755.31.

Порфирины **4-6** синтезированы по известным методикам.^[34-35]

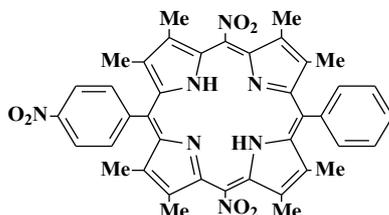
10,15,20-Тринитро-5-фенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (4). ЭСП (CHCl₃) λ_{max} (lgε) нм: 669 (3.48), 607 (3.78), 531 (4.07), 429 (4.95). ¹H ЯМР (вн.ст. CHCl₃) (CDCl₃) δ (м.д.): 8.08-8.12 м (2H, 2,6-H-Ph), 7.79-7.88 м (3H, 3,4,5-H-Ar), 3.01 bs (12H, 12,13,17,18-CH₃), 2.86 bs (6H, 2,8-CH₃), 2.03 bs (6H, 3,7-CH₃), -2.77 bs, -2.97 bs (2×1H, NH). ИК (KBr) ν_{max} см⁻¹: 3322, 2932, 2853, 1644, 1536, 1446, 1360, 1156, 1137, 873, 808, 707, 662. m/z [M]⁺ (MALDI-TOF) 634.33.

10,15,(20)-Динитро-5-фенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (5). ЭСП (CHCl₃) λ_{max} (lgε) нм: 640 (3.46), 589 (3.80), 516 (4.10), 409 (5.02). ¹H ЯМР (вн.ст. CHCl₃) (CDCl₃) δ (м.д.): 9.96 с (1H, 20-H), 8.02 d (2H, J = 7,6 Hz, 2,6-H-Ph), 7.75-7.87 м (3H, 3,4,5-H-Ph), 3.46 с, 3.36 с (2×3H, 2,18-CH₃), 3.21 с, 3.20 с, 3.19 с, 3.09 (4×3H, 8,12,13,17-CH₃), 2.29 с, 2.25 с (2×3H, 3,7-CH₃), -3.10 bs, -3.42 bs (1×1H, NH). ИК (KBr) ν_{max} см⁻¹: 2964, 2927, 2869, 1636, 1533с, 1447, 1361с, 1162, 1135, 1096, 885, 848, 793, 709. m/z [M]⁺ (MALDI-TOF) 589.38.

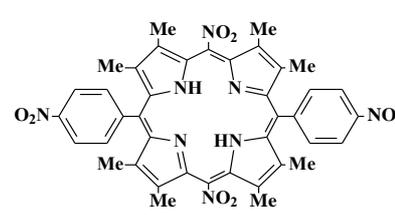
10,15,20-Тринитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (6). ЭСП (CHCl₃) λ_{max} (lgε) нм: 660 (3.46), 609 (3.79), 530 (4.11), 438 (4.99). ¹H ЯМР (вн.ст. CHCl₃) (CDCl₃) δ (м.д.): 8.70 d (2H, J = 8.5 Hz, 2,6-H-Ar), 8.34 d (2H, J = 8.5 Hz, 2,6-H-Ar), 3.02 bs (12H, 12,13,17,18-CH₃), 2.87 bs (6H, 2,8-CH₃), 2.03 bs (6H, 3,7-CH₃), -2.78 bs, -3.00 bs (2×1H, NH). ИК (KBr) ν_{max} см⁻¹: 3328, 2929, 1644, 1596, 1540, 1448, 1345, 1137, 1093, 1010, 873, 840, 735, 688, 599. m/z [M]⁺ (MALDI-TOF) 679.31.



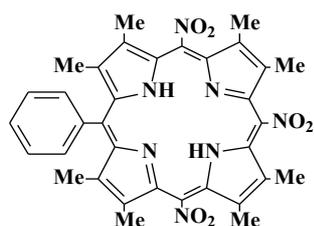
1



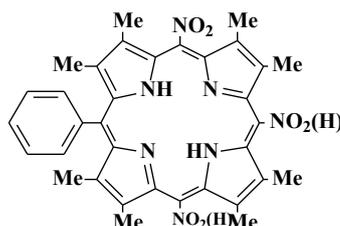
2



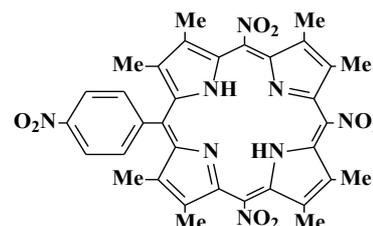
3



4



5



6

ЭСП растворов порфиринов регистрировали с помощью спектрофотометра SF-56 (ЛОМО, Россия). ИК-спектры порфиринов регистрировали на спектрометре VERTEX 80v с гранулой KBr в диапазоне волновых чисел от 4000–400 см⁻¹. Эксперименты ¹H ЯМР проводились на спектрометре Bruker 500. MALDI-TOF анализ выполнялся с использованием на масс-спектрометре SHIMADZU AXIMA CONFIDENCE (Shimadzu, Великобритания). Приготовление активных масс рабочего электрода и методики измерений циклических *I*,*E*-кривых описаны в [32].

Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с использованием потенциостата-гальваностата «J-31P» (Electrochemical Instruments, Россия). В качестве поляризующего электрода использовали платиновый электрод, в качестве электрода сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. При изучении окислительно-восстановительных процессов, протекающих на поверхности исходного и модифицированных порфиринами электродов, в начале осуществлялась продувка электролита аргоном (99.99%) путем барботажа в течение 40 мин. Далее в электролит погружался рабочий электрод, и проводилась регистрация циклических вольтамперограмм в интервале потенциалов 0.5 – -1.5 В. После завершения измерений в атмосфере аргона в электролит вводился газообразный кислород. Фиксация потенциалов катодных ($E_{кат}$) и анодных ($E_{ан}$) максимумов для электродных процессов осуществлялась с точностью ± 0.01 В. Значения окислительно-восстановительных потенциалов ($E_{red/ox}$) определялись как средние из серии пяти параллельных опытов. Относительная погрешность в определении значений редокс-потенциалов не превышала 3-5 %. Исследования проводили в водном растворе КОН (0.1М) квалификации «х.ч.». Кислород или аргон подавался в электролит со скоростью 20 мл·мин⁻¹.

Обсуждение результатов

Исследования электрохимических свойств нитро-замещенных порфириновых соединений

Отличительной особенностью объектов исследования является наличие от одного и четырех нитро заместителей в *мезо*-положениях и фенильных фрагментах, а также восьми алкильных групп в β -положениях молекулы порфина. Причем, как видно из структурных формул, NO₂-группы могут располагаться непосредственно в порфириновом макрокольце, так и входить в состав нитрофенильных групп, образуя соединения как симметричного, так и несимметричного строения. В этой связи, представляло интерес проследить влияние количества и природы функциональных групп в *мезо*-положениях порфина (нитро-, фенил- и нитрофенил-заместителей) на изменение электрохимического поведения этого ряда соединений в водно-щелочном растворе.

Для идентификации электронных переходов, наблюдаемых на циклических вольтамперограммах, в присутствии порфирина, за основу был выбран углерод технический элементный (УТЭ), который в исследуемой области потенциалов 0.5 – -1.5. В относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода, проявляет электрохимическую «инертность» (Рисунок 1, кривая 2). Такое же поведение наблюдалось и для углеродитового электрода, на который наносилась активная масса (Рисунок 1, кривая 1). Для указанных электродов в атмосфере аргона на циклических вольтамперограммах отсутствуют максимумы, отвечающие каким-либо

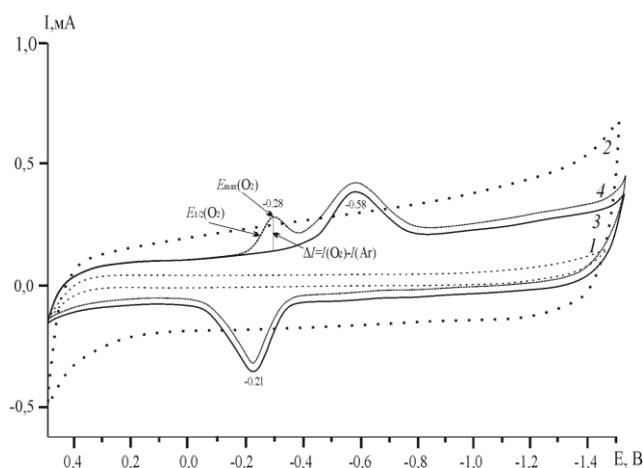


Рисунок 1. Циклические *I*,*E*-кривые при $\nu = 0.020$ В·с⁻¹: 1 – углеродитовый электрод (Ar), 2 – электрод с активной массой без катализатора (Ar), 3 – электрод с нанесением 10,20-динитро-5,15-дифенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина (1) (Ar), 4 – электрод с нанесением 10,20-динитро-5,15-дифенил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина (1) (при насыщении O₂).

окислительно-восстановительным превращениям. При наличии в активной массе исследуемых соединений на катодных и анодных участках *I*,*E*-кривой наблюдается ряд катодных и анодных максимумов, связанных с электрохимическим восстановлением (окислением) порфиринового макроцикла и функциональных заместителей (нитро-групп). В ходе выполнения работы ожидалось, что в зависимости от строения порфиринов, количество и положение редокс переходов по потенциалам будет различным.

В качестве первого объекта исследования нитропроизводных выбрано соединение **1**, содержащее две NO₂-группы в *мезо*-положениях. Ранее, для ближайшего структурного аналога OMeP^[3] зарегистрировано два одноэлектронных электрохимических процесса при потенциалах -0.77 В и -1.31 В, связанных с восстановлением порфиринового макрокольца. Дополнительное введение двух фенильных групп в *мезо*-положение порфирина приводит к более легкому протеканию процесса электровосстановления по первой стадии -0.52 В и слабо влияет на вторую (-1.33 В). Для соединения **1** на *I*,*E*-кривых (Рисунок 1, кривая 3) была зафиксирована лишь одна пара катодных и анодных максимумов с $E_{red/ox} = -0.40$ В. Указанное значение потенциала может быть отнесено как к первой стадии процесса электровосстановления макрокольца со смещением потенциала в анодную область за счет электроноакцепторного действия двух NO₂-групп (образованию моноанионной, радикальной формы), так и электровосстановлению NO₂-заместителей, как предполагалось ранее.^[27]

Дальнейшее усложнение структуры порфирина (соединение **2**) за счет замены фенильного фрагмента в пятом положении на 4-нитрофенил (или дополнительного введения NO₂-группы в пятое положение одного из фенильных фрагментов) несколько изменяет форму *I*,*E*-кривых и количество наблюдаемых стадий электрохимических процессов (Таблица 1). Как и для

предыдущего соединения, наблюдался широкий максимум со значением $E_{\text{red/ox}} = -0.41$ В и дополнительный максимум со значением $E_{\text{red/ox}} = -0.80$ В с ярко выраженной анодной предволной, который может быть отнесен к стадии электровосстановления лиганда с образованием дианиона.

Последующее усложнение структуры порфирина за счет введения нитрогруппы во второе фенильное ядро (соединение **3**) практически не изменяет количество максимумов и их положение (Таблица 1, $E_{\text{red/ox}} = -0.43$ В и -0.81 В для первого и второго процессов).

Картина существенно изменяется при введении третьей NO_2 -группы в мезо-положение макроцикла непосредственно к макроциклической сопряженной системе и замене одной нитрофенильной группы (соединение **4**). Увеличивается количество электрохимических стадий до четырех (Таблица 1).

Детальный анализ полученных данных указывает на то, что присоединение дополнительной электроноакцепторной нитро-группы к порфириновому макрокольцу приводит к возможному протеканию процесса электроокисления соединения в области положительных потенциалов и образованию монокатионной формы (процесс I) при $E_{\text{red/ox}} = 0.18 \pm 0.02$ В. Последующие стадии процессов электровосстановления с участием нитрогруппы и органического лиганда (процессы II и III) сохраняются с некоторым смещением значений окислительно-восстановительных потенциалов в область анодных (процесс II) и катодных (процесс III) значений потенциалов. Наблюдается также последующий процесс электровосстановления органического лиганда (процесс IV).

Для соединений **5** и **6** также возможно образование монокатионной формы порфириновых соединений (процессы I) с уменьшением по сравнению с **4** значениями окислительно-восстановительных потенциалов на 160 и 90 мВ, соответственно. Для образования анионных форм значения $E_{\text{red/ox}}$ близки к полученным для соединений **2-4**. Можно предположить, что процесс I, который ранее не наблюдался для лигандов порфиринов, относится к необычной моно-катионной форме порфирина, причем её возможное образование обусловлено наличием в молекуле трех электроноакцепторных нитрогрупп, связанных непосредственно с макроциклическим порфириновым кольцом. Следует также отметить, что введение фенильных (нитрофенильных) фрагментов в молекулу порфина приводит к сни-

жению возможности образования катионных форм порфирина в области положительных потенциалов. Возможно, это является следствием пространственного искажения порфиринового макрокольца при введении этих заместителей.

Для оценки обратимости наблюдаемых электрохимических процессов были выполнены исследования при скоростях сканирования в диапазоне от 0.005 до 0.100 $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$. Анализ полученных данных показывает, что с ростом скорости сканирования наблюдается закономерное смещение потенциалов катодных процессов в область отрицательных значений, а анодных – в область положительных значений потенциалов. При высоких скоростях сканирования значительно увеличиваются токи максимумов, снижается разрешённость сигналов и появляется возможность их слияния. Из полученных данных можно заметить также, что снижение ν способствует обратимости протекания наблюдаемых процессов, что проявляется в заметном снижении величины разности катодных и анодных значений потенциалов для отдельного процесса. Поэтому для проведения анализа окислительно-восстановительного поведения исследованных в данной работе соединений и сопоставления с литературными данными целесообразно было использовать результаты, полученные при скорости сканирования 0.020 $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$.

Электрохимическая активность нитрозамещенных порфиринов в реакции электровосстановления молекулярного кислорода

Наряду с исследованием собственно электрохимического поведения нитрозамещенных порфиринов в водно-щелочном растворе, был выполнен эксперимент по изучению процесса электровосстановления молекулярного кислорода на электродах, модифицированных нитрозамещенными порфиринами. Характеристическая I, E -кривая приведена на Рисунке 1 (кривая 4).

Исследование электрокаталитического поведения соединений **1-6** проводилось путем измерения циклических I, E -кривых при насыщении электролита кислородом. Следует отметить, что для всех соединений в этом случае наблюдается дополнительная катодная волна (максимум тока), либо существенное усиление сигнала в области потенциалов 0.0 - 0.4 В (для случая невозможности полного устранения кислородного максимума при длительной продувке электролита аргоном).

Таблица 1. Потенциалы (vs. Ag/AgCl, В) окислительно-восстановительных процессов для электродов, содержащих соединения **1-6** при $\nu = 0.020$ $\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$ (0.1М КОН).

Соединение	Процесс I			Процесс II			Процесс III			Процесс IV		
	$[\text{P}(\text{NO}_2)_n]^{n+} \xrightarrow{+e} \text{P}(\text{NO}_2)_n$			$\text{P}(\text{NO}_2)_n \xrightarrow{+e} [\text{P}(\text{NO}_2)_n]^-$			$[\text{P}(\text{NO}_2)_n]^{n-} \xrightarrow{+e} [\text{P}(\text{NO}_2)_n]^{n-2}$			$[\text{P}(\text{NO}_2)_n]^{n-} \xrightarrow{+e} [\text{P}(\text{NO}_2)_n]^{n-3}$		
	$E_{\text{кат}}$	$E_{\text{ан}}$	$E_{\text{red/ox}}$	$E_{\text{кат}}$	$E_{\text{ан}}$	$E_{\text{red/ox}}$	$E_{\text{кат}}$	$E_{\text{ан}}$	$E_{\text{red/ox}}$	$E_{\text{кат}}$	$E_{\text{ан}}$	$E_{\text{red/ox}}$
1	-	-	-	-0.58	-0.21	-0.40	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-0.71	-0.11	-0.41	-1.14	-0.46	-0.80	-	-	-
3	-	-	-	-0.75	-0.12	-0.43	-1.12	-0.51	-0.81	-	-	-
4	0.21	0.16	0.18	-0.47	-0.21	-0.34	-1.05	-0.77	-0.91	-1.33	-1.21	-1.27
5	-0.06	0.10	0.02	-0.61	-0.19	-0.40	-1.18	-0.57	-0.88	-	-	-
6	0.02	0.16	0.09	-0.56	-0.18	-0.37	-1.04	-0.60	-0.82	-	-	-

$E_{\text{кат}}$ и $E_{\text{ан}}$ – потенциалы катодных и анодных процессов, В; $E_{\text{red/ox}}$ – редокс-потенциал, В.

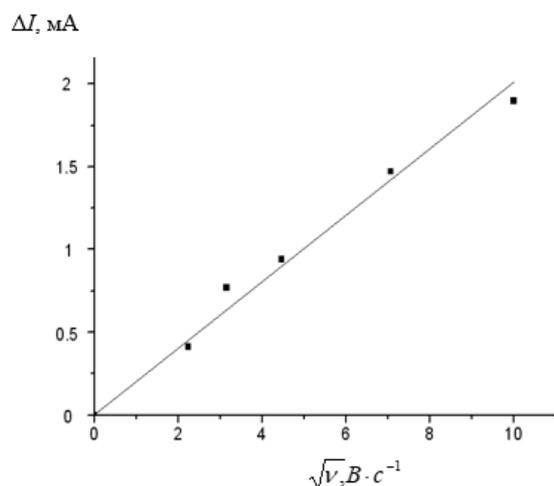


Рисунок 2. Зависимость изменения тока максимума для процесса электровосстановления молекулярного кислорода от квадратного корня из скоростей сканирования для электрода с нанесением соединения **3**.

Таблица 2. Электрохимические параметры процесса электровосстановления молекулярного кислорода для электродов, содержащих соединения **1-6**, при $v = 0.020 \text{ B c}^{-1}$, 0.1 M KOH .

Соединение	E_{max} , В	$E_{1/2}$ (O_2), В	$I_p = \Delta I$, мА	n
1	-0.28	-0.22	0.38	2.1
2	-0.36	-0.29	0.39	2.1
3	-0.36	-0.31	0.40	2.1
4	-0.33	-0.28	0.43	2.1
5	-0.35	-0.30	0.43	2.2
6	-0.39	-0.26	0.94	3.1

После полного насыщения электролита кислородом осуществлялось измерение циклических I, E -кривых в диапазоне $+0.5 - -1.5 \text{ В}$ и проводилась обработка экспериментальных данных. При этом измерялась величина тока в области максимумов для процесса электровосстановления с различными скоростями сканирования. Во всех случаях, как для приведенного примера (Рисунок 2) наблюдалась линейная зависимость в координатах $I_{\text{O}_2}^{\text{max}} - \sqrt{v}$.

Полученная закономерность свидетельствует о диффузионном контроле данного процесса и открывает возможность использования уравнения Рэндлса – Шевичка^[35] для расчета эффективного числа электро-

нов (n) с целью выяснения механизма протекания процесса электровосстановления молекулярного кислорода:

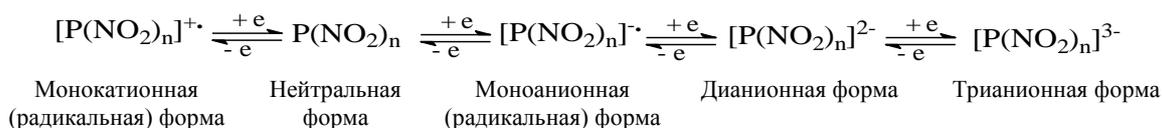
$$I_p = 272 n^{3/2} S c_A D_A^{1/2} v^{1/2},$$

где I_p – максимальный ток (ток пика) (А); S – поверхность электрода (cm^2); c_A – растворимость вещества A ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$); D_A – коэффициент диффузии ($\text{cm}^2 \cdot \text{c}^{-1}$); v – скорость сканирования ($\text{B} \cdot \text{c}^{-1}$). В расчетах использованы следующие значения параметров, входящих в уравнение: $S = 0.64 \text{ cm}^2$; $c(\text{O}_2) = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; $D(\text{O}_2) = 1.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{c}^{-1}$.

Расчет показал, что исследованные соединения **1-6** проявляют невысокую электрокаталитическую активность в реакции восстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе. Эффективное число электронов (n) для большинства соединений составляет 2.1-2.2. Это свидетельствует о преимущественном протекании процесса электровосстановления молекулярного кислорода с участием двух электронов, то есть через промежуточное образование пероксид-иона. Для катализатора *10,15,20*-тринитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфина эффективное число электронов составило 3.1, что указывает на возможность для ряда соединений направлять протекание процесса электровосстановления O_2 как, по двух ($\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$), так и по четырехэлектронному ($\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow 4 \text{OH}^-$) механизму. Полученные данные согласуются с результатами, опубликованными ранее.^[3,6,7, 25-28, 31-32]

Выводы

Впервые показана возможность использования метода циклической вольтамперометрии для измерений редокс-потенциалов и электрокаталитической активности в реакции электровосстановления молекулярного кислорода на угольных электродах, содержащих нитропроизводные октаметилпорфина. Впервые изучены электрохимические свойства шести порфиринов, содержащих различное количество NO_2 -групп, как непосредственно в *мезо*-положениях макроцикла, так и в фенильных заместителях. Показано, что строение порфириновых соединений, количество и положение нитро-групп влияет на редокс-процессы в макроцикле, что проявляется в сдвиге окислительно-восстановительных потенциалов и изменении количества электрохимических стадий. В исследуемой области потенциалов ($+0.5 - -1.5 \text{ В}$) для изученных соединений может быть предложена общая схема редокс-превращений с образованием катионных и анионных форм соединений (включая радикальные, где $\text{P}(\text{NO}_2)_n$ – нитрофенилпроизводное октаметилпорфина):



Для некоторых из исследованных соединений предложенная схема работает в полном объеме, для

других – реализуется только часть указанной схемы. Очередность процессов и их идентификация основыва-

лась на имеющихся литературных данных для ближайших структурных аналогов.

Впервые исследована электрокаталитическая активность нитропроизводных октаметилпорфина в реакции электровосстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе. Показано, что большинство из изученных соединений не проявляют высоких электрокаталитических свойств и направляют протекание процесса по двухэлектронному механизму через промежуточное образование пероксид-иона. Наибольшей электрокаталитической активностью обладало соединение с наибольшим количеством нитрогрупп в мезоположении - 10,15,20-тринитро-5-(4-нитрофенил)-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин (соединение 6), где эффективное число электронов составило 3.1. Это указывает на возможность синтеза соединений, способных направлять протекание процесса электровосстановления кислорода как по двух, так и по четырехэлектронному механизмам.

Проведенное исследование позволяет в дальнейшем осуществить выбор макроциклического лиганда для синтеза металлокомплексов с повышенной электрокаталитической активностью. Полученные данные об изменении окислительно-восстановительных и электрокаталитических свойств нитрозамещенных порфиринов являются теоретическим базисом для направленного получения новых электрокатализаторов на основе порфиринов и их структурных аналогов. Проведенная работа, на наш взгляд, способствует продвижению вперед в понимании механизмов электрохимических и электрокаталитических процессов с участием производных порфиринов. Выполненные исследования дают возможность для дальнейших разработок катализаторов кислородного (воздушного) электрода для химического источника тока с кислородной (воздушной) деполяризацией со щелочным электролитом.

Благодарность. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671) и Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований». Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (тема № FZZW-20230009).

References

Список литературы

- Kustov A.V., Berezina D.B., Koifman O.I. Antimicrobial and Antiviral Photodynamic Therapy: Mechanisms, Targets, Clinical Prospects. In: *Materials Based on Tetrapyrrole Macrocyclic Functional Compounds* (Koifman O.I., Ed.), Moscow: Lenand, 2019. pp. 532–576 [Кустов А.В., Березина Д.Б., Койфман О.И. Антимикробная и противовирусная фотодинамическая терапия: механизмы, мишени, перспективы клинического применения. В кн.: *Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений* (Койфман О.И., ред.), М.: Ленанд, 2019. с. 532–576].
- Mironov A.F., Grin M.A., Tsiprovskii A.G., Segenevich A.V., Dzardanov D.V., Golovin K.V., Tsygankov A.A., Shim Ya.K. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2003, 29, 190–197. DOI: 10.1023/a:1023272718636.
- Zapata-Morales J.R., Pérez-González C., Alonso-Castro A.J., Martell-Mendoza M., Hernández-Munive A., Pérez-Gutiérrez S.J.R. *Med. Chem. Res.* 2018, 27, 1782–17912. DOI: 10.1007/s00044-018-2191-z.
- Berezina N.M., Bazanov M.I., Koifman O.I. Pyridyl-Substituted Porphyrins: Electrochemistry and Catalysis of the Process of Electrical Recovery of Molecular Oxygen. In: *Materials Based on Tetrapyrrole Macrocyclic Functional Compounds* (Koifman O.I., Ed.), Moscow: Lenand, 2019. pp. 619–656 [Березина Н.М., Базанов М.И., Койфман О.И. Пиридилзамещенные порфирины: электрохимия и катализ процесса электровосстановления молекулярного кислорода. В кн.: *Функциональные материалы на основе тетрапиррольных макрогетероциклических соединений* (Койфман О.И., ред.), М.: Ленанд, 2019. с. 619–656].
- Sonkar P.K., Prakash K., Yadav M., Ganesan V., Sankar M., Gupta R., Yadav D.K. *J. Mater. Chem. A* 2017, 5, 6263–6276. DOI: 10.1039/C6TA10482G.
- Dias L.D., Rodrigues F.M.S., Calvete M.J.F., Carabineiro S.A.C., Scherer M.D., Caires A.R.L., Buijsters J.G., Figueiredo J.L., Bagnato V.S., Pereira M.M. *Catalysts* 2020, 10, 1402. DOI: 10.3390/catal10121402.
- Tarasevich M.R., Radyushkina K.A., Bogdanovskaya V.A. *Electrochemistry of Porphyrins*, Moscow: Nauka, 1991. 312 p. [Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А., Богдановская В.А. *Электрохимия порфиринов*, М.: Наука, 1991. 312 с.]
- Masa J., Ozoemena K., Schuhmann W., Zagal J.H. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2012, 16, 761–784. DOI: 10.1142/S1088424612300091.
- Tesakova M.V., Kuzmin S.M. Parfenyuk V.I. *Promising Materials* 2022, 7, 14–24. DOI:10.30791/1028-978X-2022-7-14-24.
- Zvezdina S.V., Berezina M.B., Berezina B.D. *Russ. J. Coord. Chem.* 2010, 36, 913–917. DOI: 10.1134/S1070328410120080.
- Shumilova G.I., Valiotti A.B., Makarychev-Mikhailov S.M. Metalloporphyrins in Ionometry. In: *Advances in Porphyrin Chemistry, Vol. 3* (Golubchikov O.A., Ed.), St. Petersburg, 2001. pp. 314–325 [Шумилова Г.И., Валиотти А.Б., Макарычев-Михайлов С.М. Металлопорфирины в ионометрии. В кн.: *Успехи химии порфиринов, Т. 3* (Голубчиков О.А., ред.). СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2001. с. 314–325].
- Medforth C.J., Wang J.A., Martin K.E., Song Y., Jacobsen J.L. *Chem. Commun.* 2009, 47, 7261–7277. DOI: 10.1039/B914432C.
- Kadish K.M., Caemelbecke E.V., Royal G. Electrochemistry of Metalloporphyrins in Nonaqueous Media. In: *The Porphyrin Handbook, Vol. 8* (Kadish K.M., Ed.) Academic Press: San Diego. 2000. Ch. 55, pp. 1–114.
- Bazanov M.I., Filimonov D.A., Volkov A.V., Koifman O.I. *Macrocyclic Compounds: Electrochemistry, Electrocatalysis, Thermochemistry*. Moscow: Lenand, 2016. 320 p. [Базанов М.И., Филимонов Д.А., Волков А.В., Койфман О.И. *Макрогетероциклические соединения: Электрохимия, электрокатализ, термохимия*. М.: Ленанд, 2016. 320 с.]
- Sun B., Ou Zh., Yang Sh. et al. *Dalton Trans.* 2014, 28, 10809–10815. DOI: 10.1039/C4DT01072H.
- Ye L., Ou Zh., Fang Y. et al. *Chemistry* 2015, 21, 14579–88. DOI: 10.1002/chem.201501720.
- Li B., Ou Zh., Meng D. et al. *J. Inorg. Biochem.* 2014, 136, 130–139. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2013.12.014.
- Ke X., Yadav P., Cong L., Kumar R. et al. *Inorg. Chem.* 2017, 56, 8527–8537. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01262.
- Komarova N.S., Konev D.V., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Manzhos R.A., Krivenko A.G. *Mendeleev Commun.* 2020, 30, 472–473. DOI: 10.1016/j.mencom.2020.07.021
- Hogarth M.P., Ralph T.R. *Platinum Met. Rev.* 2002, 46, 146–164.
- Ralph T.R., Hogarth M.P. *Platinum Met. Rev.* 2002, 46, 3–14.

22. Berezina N.M., Do Ngoc Minh, Bazanov M.I., Semeikin A.S., Maksimova A.A. *ChemChemTech* [*Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*]. **2018**, *61*(2), 29–34. DOI: 10.6060/тсст.20186102.5652. [Березина Н.М., До Ngoc Minh, Базанов М.И., Семейкин А.С., Максимова А.А. Синтез и электрохимические свойства Fe (III) - этиопорфина II и его 5,15-бис(пирид-3-ил)-производного. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 29-34].
23. Berezina N.M., Bazanov M.I., Maizlish V.E. *Russ. J. Electrochem.* **2018**, *54*, 873–878. DOI: 10.1134/S1023193518130074.
24. Коптыаев А.И., Bazanov M.I., Galanin N.E. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 788–796. DOI: 10.1134/S1070428020050103.
25. Berezina N.M., Klyueva M.E., Bazanov M.I. *Macroheterocycles* **2017**, *10*, 308–312. DOI: 10.6060/mhc170507b.
26. Berezina N.M., Thao V.T., Berezin D.B., Bazanov M.I. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2017**, *62*, 1619–1623. DOI: 10.1134/S0036023617120051.
27. Askarov K.A., Berezin B.D., Bystritskaya E.V. *Porphyrins: Spectroscopy, Electrochemistry, Application*. Moscow: Nauka, **1987**. 384 p. [Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В. *Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение*. М.: Наука, **1987**. 384 с].
28. Worthington P., Hambright P., Williams R. *J. Inorg. Biochem.* **1980**, *12*, 281–191.
29. Giraudeau A., Callot H., Gross M. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 201–206.
30. Bazanov M.I., Osipov Yu.M. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* **1989**, *32*(8), 53–55.
31. Berezina N.M., Karimov D.R., Bazanov M.I., Berezin D.B. *ChemChemTech* [*Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*]. **2013**, *56*(6), 37–41.
32. Barbov A.V., Gostikin V.P., Koifman O.I. *et al. Theory and Practice of Processes of Liquid-Phase Hydrogenation of Substituted Nitrobenzenes* (Koifman O.I., Ed.), Moscow: Krasand, **2016**. 528 p. [Барбов А.В., Гостикин В.П., Койфман О.И., др. *Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещённых нитробензолов* (Койфман О.И., ред.), М.: Красанд, **2016**. 528 с].
33. Bazanov M.I., Petrov A.V. Electrochemical and Electrocatalytic Properties of Porphine Derivatives and Its Structural Analogues. In: *Advances in Porphyrin Chemistry, Vol. 5* (Golubchikov O.A., Ed.), St. Petersburg. **2007**. pp. 273–292 [Базанов М.И., Петров А.В. Электрохимические и электрокаталитические свойства производных порфина и его структурных аналогов. В кн.: *Успехи химии порфиринов, Т. 5* (Голубчиков О.А., ред.), Спб.: НИИ химии СпбГУ, **2007**. с. 273–292].
34. Ivanova Yu.B., Semeikin A.S., Pukhovskaya S.G., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2018**, *63*, 764–771. DOI: 10.1134/S003602361806013X.
35. Lyubimtsev A., Syrbu S., Zheglova N., Semeikin A.S., Koifman O.I. *Macroheterocycles* **2011**, *4*, 265–269. DOI: 10.6060/mhc2011.4.05.

Received 28.09.2022

Accepted 30.11.2022