

## Генерация, спектральные свойства и устойчивость $\pi$ -катион-радикалов (5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)(хлоро)родия(III)

Н. Г. Бичан, Е. Ю. Тюляева, Т. Н. Ломова<sup>@</sup>

Посвящается профессору Евгению Антоновичу Лукьянцу по случаю его 75-летнего юбилея

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук, 153045 Иваново, Россия

<sup>@</sup>E-mail: tnl@isc-ras.ru

*Получено полное кинетическое описание реакции одноэлектронного окисления хлоро(5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)родия(III) аэрированной серной кислотой с образованием устойчивого  $\pi$ -катион-радикала, необходимое при расшифровке механизма катализа на родий(III) порфиринах. Исследованы спектральные свойства и устойчивость по макроциклическому и аксиальному лигандам радикальной формы в растворах.*

**Ключевые слова:**  $\pi$ -Катион-радикал, химическое окисление, родий(III) порфирины, свойства, кинетическая устойчивость.

## Generation, Spectral Properties and Stability of $\pi$ -Cation Radicals of (5,10,15,20-Tetraphenylporphyrinato)(chloro)rhodium(III)

Nataliya G. Bichan, Elena Yu. Tyulyaeva, Tatiyana N. Lomova<sup>@</sup>

Dedicated to Professor Evgenij A. Lukyanets on the occasion of his 75<sup>th</sup> Birthday

Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, 153045 Ivanovo, Russia

<sup>@</sup>Corresponding author E-mail: tnl@isc-ras.ru

*Earlier it was shown by us that for metal porphyrins in the presence of strong acids dissociation of axial/macrocyclic ligands or formation of  $H^+$ -associates takes place. Recently one-electron oxidation of stable metal porphyrins in aerated sulphuric acid has been observed as well. This paper is devoted to kinetic description of the multistep one-electron oxidation of chloro(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)rhodium(III) by aerated sulfuric acid with formation of a stable  $\pi$ -cation radical. The multistep mechanism involving two slow irreversible reactions and rapid preequilibrium has been suggested. For the first time,  $H^+$ -associate of metalloporphyrin was found to coordinate molecular oxygen with formation of  $(O_2)RhTPP \cdots H^+ \cdots R$ . This is followed by two slow consecutive reactions: (i) one-electron oxidation of macrocycle in  $(O_2)RhTPP \cdots H^+ \cdots R$  by coordinated oxygen with an assistance of  $H^+$  ( $k_1^{298K} = 0.3 \cdot 10^{-5} M^{-2} s^{-1}$ ); (ii) coordination of  $HSO_4^-$  which is in large excess ( $k_2^{298K} = 0.04 \cdot 10^{-5} M^{-1} s^{-1}$ ) by  $[RhTPP^+ \cdots O_2]^+$ . The precise spectral picture of each consecutive reaction and their rate ratio allow us to study the kinetics of each stage separately. Spectral properties and stability of oxidized form of metal porphyrin are described. The identification and study of the stable oxidized forms of metal porphyrin complexes are needed to elucidate the mechanisms of their catalysis and to suggest the systems with the best catalytic activity.*

**Keywords:**  $\pi$ -Cation radical, chemical oxidation, rhodium(III) porphyrins, properties, kinetic stability.

## Введение

Металлопорфирины (МР) проявляют каталитическую активность в реакциях окисления олефинов,<sup>[1]</sup> эпоксицирования алкенов,<sup>[2,3]</sup> окисления циклоалкенов<sup>[4]</sup> и карбаматов<sup>[5]</sup> и выступают моделями некоторых природных оксидоредуктаз,<sup>[6]</sup> инициируя устойчивый интерес к изучению собственной физикохимии. Большая роль в катализе принадлежит промежуточным окисленным формам МР. Окислительно-восстановительные свойства порфириновых комплексов родия с галоген-, азот-, фосфор- или углерод-связанными аксиальными лигандами исследованы электрохимически. Так, известно, что окисление комплексов 5,10,15,20-тетрафенил-21*H*,23*H*-порфина ( $H_2TPP$ ) протекает по ароматическому макроциклу с образованием  $\pi$ -катион-радикала или дикатионов,<sup>[7-10]</sup> в то время как восстановление в зависимости от природы аксиального лиганда и температуры может приводить к продуктам двух типов. Это  $\pi$ -анион-радикал и димер  $[RhTPP]_2$  в случае комплексов с аксиальными лигандами соответственно  $-Cl$ ,  $-CH_3$ ,  $-Ar$ , диметилфенилфосфин и  $-O_2$ , (в  $Pu$ ,  $THF$ ,  $PhCN$ ), трифенилфосфин (в  $CH_2Cl_2$ ).<sup>[11-13]</sup> Факторы, влияющие на состав конечного продукта реакции, в цитированных работах не определены. Известно, что в процессах получения топливного водорода в сернокислотном цикле,<sup>[14-16]</sup> где некоторые стабильные МР функционируют в качестве катализаторов наравне с платиной, в качестве интермедиатов выступают окисленные формы комплексов. Поэтому изучение образования и свойств окисленных форм МР необходимо для полного описания каталитического процесса.

В настоящей работе представлены результаты исследования кинетики и механизма сложной реакции одноэлектронного окисления  $(Cl)RhTPP$  кислородом воздуха при содействии протонов серной кислоты, химического состава и свойств промежуточных форм комплекса.

## Экспериментальная часть

5,10,15,20-Тетрафенилпорфинато(хлоро)родий(III),  $(Cl)RhTPP$ .  $H_2TPP$  и  $RhCl_3$  в мольном соотношении 1:5 кипятили в  $PhCN$  до исчезновения полос  $H_2TPP$  в электронном спектре поглощения (ЭСП) пробы реакционной смеси. Затем растворитель отгоняли под вакуумом, остаток растворяли в минимальном количестве  $CHCl_3$  и дважды хроматографировали на колонке с  $Al_2O_3$ , используя хлороформ в качестве элюента. Вещество основной зоны  $(Cl)RhTPP$  выделяли путем отгонки хлороформа. Содержание, %: найдено – 70.36 (C), 3.76 (H), 7.46 (N); вычислено для  $C_{44}H_{28}N_4ClRh$  – 69.70 (C), 3.43(H), 7.05 (N).  $m/z$  (MALDI-TOF) 715.01  $[M-Cl]^+$ . IR (KBr)  $\nu_{max}$   $cm^{-1}$ : колебания бензольных колец – 703, 754 ( $\gamma$  C–H); 1074, 1174 ( $\delta$  C–H); 1489, 1536, 1575 ( $\nu$  C=C); 3026, 3047 ( $\nu$  C–H); колебания пиррольных колец – 795 ( $\gamma$  C–H); 1014 (C3–C4,  $\nu$  C–N,  $\delta$  C–H); 1355 ( $\nu$  C–N); 1442 ( $\nu$  C=N); 1536 (скелетные колебания пиррольного кольца), 2827, 2907 ( $\nu$  C–H); Rh–N – 470. IR (CsBr)  $\nu_{max}$   $cm^{-1}$ : Rh–Cl – 345.  $^1H$  ЯМР ( $CDCl_3$ , 298 K)  $\delta_H$ , м.д.: 8.93 (с, 8H,  $C_4H_2N$ ); 8.19 (д, 4H, *o*-Ph,  $J = 7.7$  Гц), 8.34 (д, 4H, *o'*-Ph,  $J = 7.7$  Гц), 7.76 (м, 8H, *m*-Ph, 4H, *n*-Ph). Данные УФ-видимой и  $^1H$  ЯМР спектроскопии совпадают с литературными.<sup>[17]</sup> ЭСП ( $CHCl_3$ )  $\lambda_{max}$  нм (lg $\epsilon$ ): 569 (3.79), 535 (4.33), 421 (5.31).

ЭСП регистрировали на спектрофотометрах Agilent 8453 UV–Vis с автоматической регистрацией спектра и программным обеспечением для автоматической метрологической аттестации системы и качественного и количественного анализа и Specord M-400, ИК спектры – на спектрометре VERTEX 80v;  $^1H$  ЯМР и масс-спектры – на спектрометрах Bruker AVANCE-500 и Bruker Autoflex, соответственно, элементный анализ проводили на элементном анализаторе Euro EA 3000.

Скорости реакций комплекса с серной кислотой определяли спектрофотометрически. Растворы  $(Cl)RhTPP$  в водной концентрированной  $H_2SO_4$  ( $C_{(Cl)RhTPP} = 10^{-6}$  моль/л) термостатировали в кювете в отделении спектрофотометра. Погрешность при определении температуры составляла  $\pm 0.1$  К. Концентрацию серной кислоты определяли методом кислотно-основного титрования с погрешностью не более 0.15 %.

Определение величин констант скорости диссоциации, энергий активации и порядка по протону ( $k_{эф}$ ,  $E$ ,  $n$ ) вместе с поиском средних квадратичных отклонений проводили по методу наименьших квадратов в программе Microsoft Excel с использованием зависимостей  $lg(A_0 - A_\infty)/(A_t - A_\infty) = f(\tau)$ ,  $lnk_{эф} = f(1/T)$  и  $lgk_{эф} = f[H_2SO_4]$ , где  $A_0$ ,  $A_\infty$ ,  $A_t$  – оптические плотности на рабочей длине волны растворов,  $T$  – температура,  $[H_2SO_4]$  – равновесная концентрация неионизированной серной кислоты. Энтропии активации ( $\Delta S^\ddagger$ ) реакции определяли по уравнению Эйринга в применении к жидким системам.

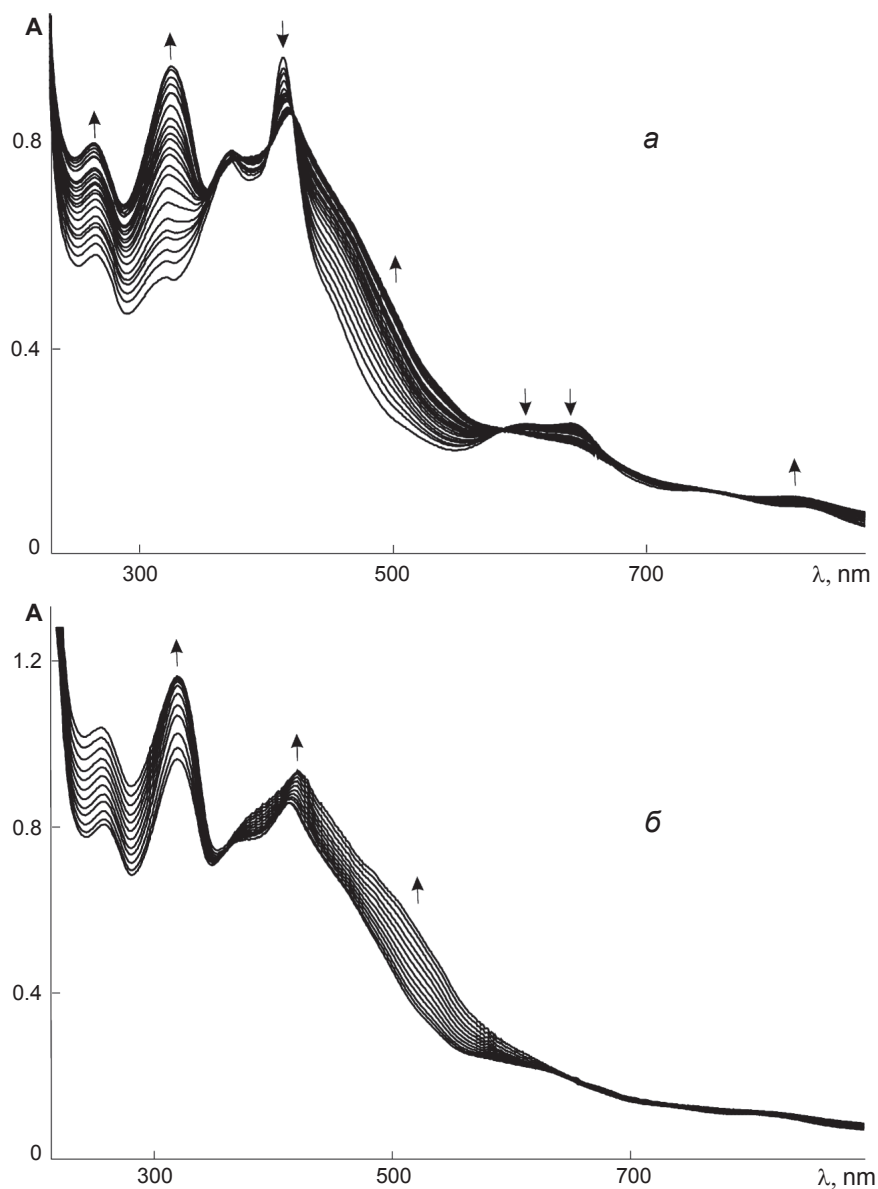
## Результаты и обсуждение

$(Cl)RhTPP$  медленно растворяется при перемешивании в концентрированной водной  $H_2SO_4$  с концентрацией выше 15.5 моль/л с образованием растворов зелёного цвета, ЭСП которых содержит 4 широкие полосы – с максимумами при 598 и 635 нм и в области 745 и 820 нм (Рисунок 1а, начальный спектр). Этот спектр резко отличается от ЭСП  $(Cl)RhTPP$  в хлороформе (Экспериментальная часть). Назовём растворную форму комплекса в кислоте соединением **I**. При температурах выше 298 К ЭСП комплекса трансформируется во времени, как показано на Рисунке 1, образуя последовательно две серии полос с четкими изобестическими точками.

В первой из последовательных реакций (Рисунок 1а) цвет раствора меняется с зелёного (соединение **I**) на коричневый, интенсивность полосы  $Sore$  (408 нм) уменьшается, и ее максимум сдвигается батохромно до 413 нм, а полосы при 598 и 635 нм постепенно исчезают (соединение с конечным ЭСП – соединение **II**).

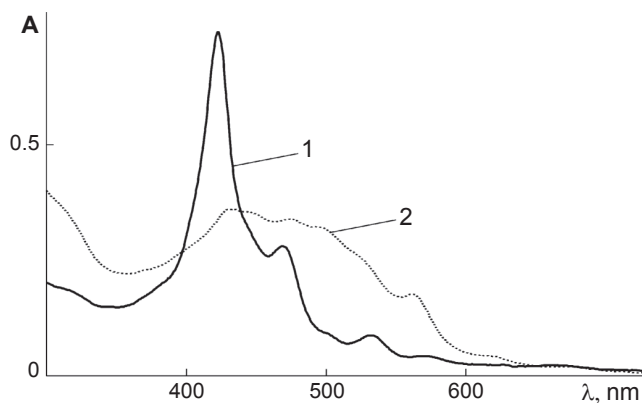
Вторая из последовательных реакций (Рисунок 1б) характеризуется дальнейшим батохромным смещением максимума полосы  $Sore$  до 421 нм (с одновременным гиперхромным эффектом) и увеличением поглощения в области 500 нм (конечный продукт – соединение **III**). Заметного изменения цвета раствора при этом не происходит.

Известно, что комплексы высокозарядных катионов ( $X$ )<sub>*n-2*</sub>МТРР ( $X$  – однозарядный ацидолиганд) существуют в среде сильных кислот в трёх формах – молекулярной, ионизированной по координационному центру ( $H_4TPP^{2+}$ ) и  $H^+$ -ассоциированной<sup>[18]</sup> (с частичным переносом протона от растворителя к атому  $C_{mezo}$  в комплексе). Очевидно, что  $(Cl)RhTPP$  в растворе в концентрированной  $H_2SO_4$  первых двух форм не образует. Комплекс содержит в первой координационной сфере  $\sigma$ -донорный



**Рисунок 1.** Изменение электронных спектров поглощения (Cl)RhTPP в 17.41 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 328 K и τ, с: (а) – от 0 до 1760, (б) – от 1760 до 19500.

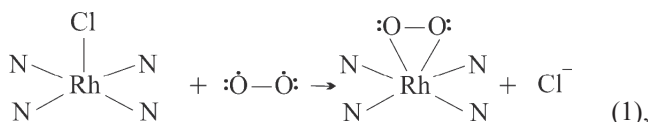
ацидолиганд (как в случае (Cl)<sub>2</sub>PtTPP<sup>[19]</sup>), и имеет дативную  $\pi$ -составляющую Rh→N в координационном взаимодействии (как в случае AgTPP<sup>[20]</sup>). Оба этих фактора являются условиями образования комплексом H<sup>+</sup>-ассоциата.<sup>[18]</sup> Однако, весьма характерный двухполосный ЭСП H<sup>+</sup>-ассоциированных форм МР с  $\lambda_{\max} \approx 540$  и 690 нм изменяется в случае раствора (Cl)RhTPP: указанные полосы в спектре соединения I смещены батохромно и первая из упомянутых полос – двойная (см. выше и на Рисунке 1, τ = 0). В то же время по виду спектра в области полосы Soret с максимумом при 408 нм и коротковолновым плечом при 366 нм идентифицируется<sup>[18]</sup> H<sup>+</sup>-ассоциированная форма. Как будет видно из приводимых ниже кинетических данных, изменения в ЭСП (Cl)RhTPP по сравнению со спектрами H<sup>+</sup>-ассоциатов других МР связаны с координацией молекулярного кислорода H<sup>+</sup>-ассоциированной формой (Cl)RhTPP.



**Рисунок 2.** Электронные спектры поглощения соединений, выделенных из H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на разных стадиях превращения в системе (Cl)RhTPP–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: (1) – II в хлороформе; (2) – III в этаноле.

ЭСР продукта первой из последовательных реакций в водной серной кислоте (Рисунок 1а) идентичен спектрам продуктов электрохимического окисления (X)RhTPP в неводных растворителях.<sup>[7-10]</sup> Из этих данных следует, что соединение II представляет собой окисленный по ароматическому макроциклу π-катион-радикал (X)RhTPP<sup>+</sup>. Ранее образование радикальной формы МР было обнаружено для комплексов H<sub>2</sub>TPP с Ru(IV)<sup>[21]</sup> и Pd(II).<sup>[22]</sup> Для подтверждения природы соединений I и II, как и соединения III, предпринято их спектральное исследование после выделения из серной кислоты (Рисунок 2). ЭСП выделенного соединения I в хлороформе аналогичен таковому для исходного (Cl)RhTPP (Экспериментальная часть) с небольшим смещением полос: λ<sub>max</sub> 532 и 422 нм. По данным<sup>[7,23]</sup> такой спектр принадлежит комплексу H<sub>2</sub>TPP с Rh<sup>III</sup> с координированным молекулярным кислородом (O<sub>2</sub>)RhTPP, молекулы которого представляют собой электронейтральный продукт внутримолекулярного окисления макроцикла и восстановления O<sub>2</sub>. В цитированных работах координация кислорода при добавлении O<sub>2</sub> к [RhOEP]<sub>2</sub> подтверждена методами УФ, видимой, ИК и ЭПР спектроскопии.

С учетом этих данных строение координационного центра соединения I может быть представлено как:



а процесс окисления макроцикла и восстановления кислорода с его протонированием наблюдается лишь

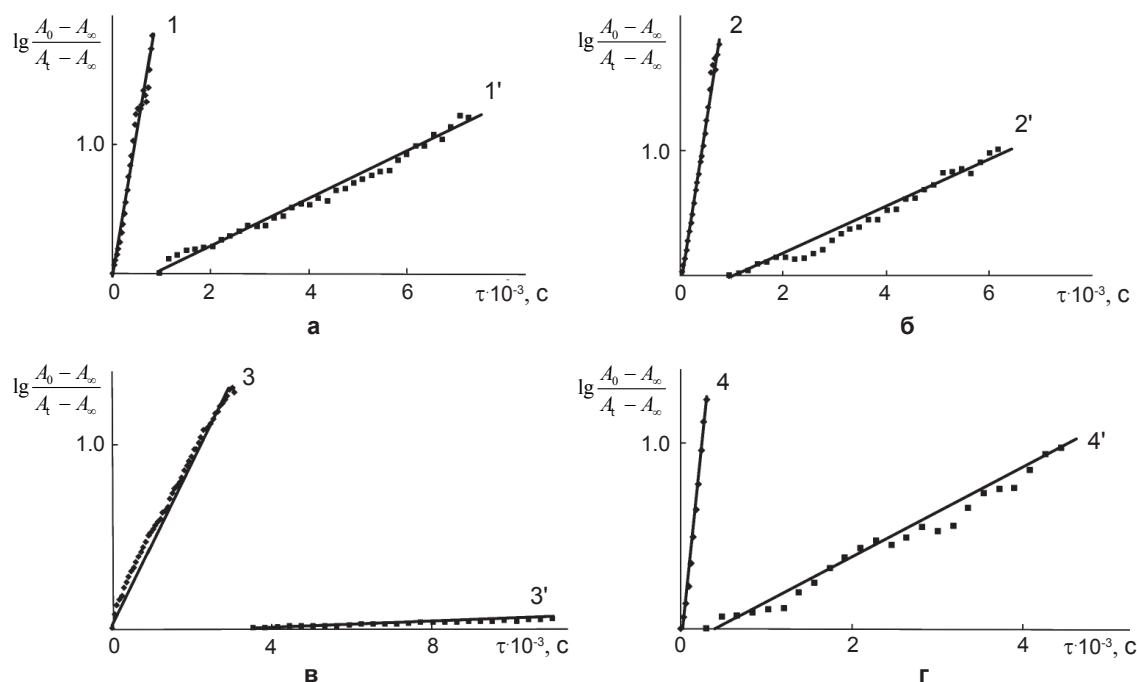
затем, при нагревании в присутствии кислоты. Последнее приводит к соединению II в растворе МР.

В спектре соединения II, выделенного в хлороформе (Рисунок 2), фиксируются полосы поглощения молекулярной (424 и 533.5 нм) и π-катион-радикальной (470 и 502 нм) форм комплекса. Конечный продукт превращения (соединение III) демонстрирует спектр поглощения аналогичной смеси, в которой преобладает уже радикальная форма (Рисунок 2, линия 2). Ни в одном из продуктов переосаждения из серной кислоты не обнаружены следы ионизации комплекса - дикатион H<sub>4</sub>TPP<sup>2+</sup> либо его сульфированная форма [H<sub>4</sub>TPP(HSO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>]<sup>2+</sup>.<sup>[24]</sup>

Как видно из Рисунка 1б, трансформации в ЭСП во второй из последовательных реакций менее значительны. Можно видеть, что по-прежнему не отмечается появление полос ионизированного макроциклического лиганда H<sub>4</sub>TPP<sup>2+</sup>, а комплекс остается в радикальной форме.

Аналогичный результат дает исследование кинетики реакции (Cl)RhTPP с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 318 ÷ 348 К. Линейная зависимость «концентрация комплекса – время» обнаруживается при всех концентрациях кислоты в диапазоне 16.41 ÷ 17.77 моль/л в координатах уравнения первого порядка lg(C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub>)–τ. Однако эта зависимость имеет характерную особенность – излом, указывающий на смену реакции во временном поле (Рисунок 3). То есть наблюдаются, как и в общей спектральной картине превращения, две реакции комплекса с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Первая медленная реакция протекает быстрее второй на порядки (Таблицы 1, 2), что и позволило получить четкое, с изобестическими точками, спектральное проявление обеих последовательных реакций.

Эффективные константы скорости первого порядка k<sup>T</sup><sub>эф</sub> при температурах Т линейно коррелируют



**Рисунок 3.** Зависимости lg(C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub>)–τ для последовательных реакций (Cl)RhTPP с аэрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (λ<sub>max</sub> = 408 нм). C<sup>0</sup><sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>, моль/л: (а, в) – 17.77; (б, г) – 17.41. Т, К: (а, б) – 338, (в) – 318, (г) – 348. (1, 2, 3, 4) – первая реакция, (1', 2', 3', 4') – вторая реакция. A<sub>∞1</sub> = A<sub>02</sub>.

**Таблица 1.** Эффективные кинетические параметры первой реакции в системе (Cl)RhTPP–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – атмосферный кислород.

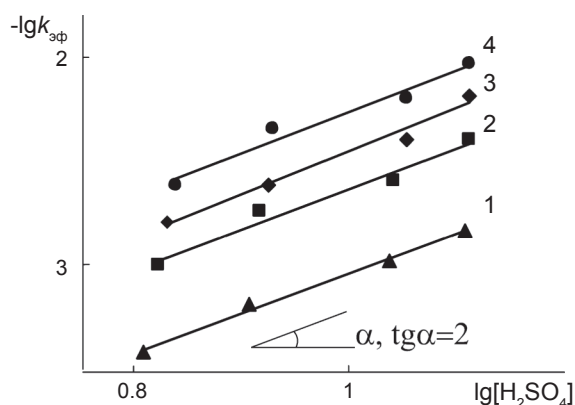
$C_{H_2SO_4}^0$ , % (моль/л)	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ], моль/л	T, K	$k_{эф} \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>	<i>E</i> , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К)
88.98 (16.41)	5.98	298 <sup>a)</sup>	0.22±0.02	42 ± 1	189 ± 4
	6.475	318	0.38±0.01		
	6.665	328	1.0± 0.1		
	6.805	338	1.6 ± 0.1		
	6.915	348	2.4 ± 0.1		
90.61 (16.794)	7.65	298 <sup>a)</sup>	0.37±0.03	44 ± 6	177 ± 19
	8.085	318	0.64±0.04		
	8.3	328	1.8 ± 0.2		
	8.45	338	2.6 ± 0.2		
	8.53	348	4.5± 0.3		
93.39 (17.414)	10.75	298 <sup>a)</sup>	0.60±0.05	43 ± 8	175 ± 25
	10.905	318	1.05±0.10		
	11.045	328	2.5 ± 0.3		
	11.325	338	4.7 ± 0.3		
	11.335	348	6.3 ± 0.4		
95.03 (17.77)	12.55	298 <sup>a)</sup>	0.97±0.06	40 ± 7	182 ± 21
	12.82	318	1.45± 0.10		
	12.92	328	4.0 ± 0.3		
	12.94	338	5.5 ± 0.4		
	12.92	348	9.3 ± 0.5		

Примечание: а) найдено экстраполяцией зависимости  $\lg k_{эф} - 1/T$ .

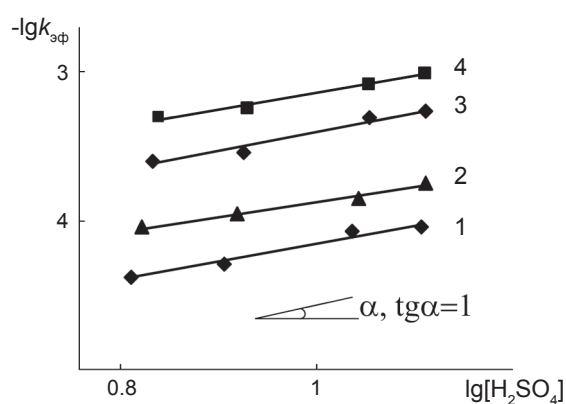
**Таблица 2.** Эффективные кинетические параметры второй реакции в системе (Cl)RhTPP–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – атмосферный кислород.

$C_{H_2SO_4}^0$ , % (моль/л)	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ], моль/л	T, K	$k_{эф} \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	<i>E</i> , кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К)
88.98 (16.41)	5.98	298 <sup>a)</sup>	0.06±0.01	80 ± 9	93 ± 12
	6.475	318	0.42±0.04		
	6.665	328	0.90± 0.08		
	6.805	338	2.5 ± 0.1		
	6.915	348	4.90 ± 0.4		
90.61 (16.794)	7.65	298 <sup>a)</sup>	0.07±0.01	78 ± 7	98 ± 10
	8.085	318	0.5±0.03		
	8.3	328	1.1 ± 0.1		
	8.45	338	2.9 ± 0.2		
	8.53	348	5.7± 0.2		
93.39 (17.414)	10.75	298 <sup>a)</sup>	0.12±0.01	84 ± 15	77 ± 14
	10.905	318	0.85±0.05		
	11.045	328	1.4 ± 0.1		
	11.325	338	4.9 ± 0.2		
	11.335	348	8.3 ± 0.5		
95.03 (17.77)	12.55	298 <sup>a)</sup>	0.13±0.01	79 ± 13	89 ± 8
	12.82	318	0.90± 0.05		
	12.92	328	1.8 ± 0.1		
	12.94	338	5.4 ± 0.3		
	12.92	348	9.7 ± 0.6		

Примечание: а) найдено экстраполяцией зависимости  $\lg k_{эф} - 1/T$ .



**Рисунок 4.** Зависимость  $\lg k_{эф}$  от  $\lg[H_2SO_4]$  для первой реакции в системе (Cl)RhTPP– $H_2SO_4$  T, K: 1 – 318; 2 – 328; 3 – 338; 4 – 348. Коэффициент корреляции ( $\rho$ ), соответственно: 0.99. 0.97. 0.99 и 0.97.



**Рисунок 5.** Зависимость  $\lg k_{эф}$  от  $\lg[H_2SO_4]$  для второй реакции в системе (Cl)RhTPP– $H_2SO_4$  T, K: 1 – 318; 2 – 328; 3 – 338; 4 – 348. Коэффициент корреляции ( $\rho$ ), соответственно: 0.96. 0.98. 0.97 и 0.99.

с равновесной концентрацией неионизированной кислоты  $[H_2SO_4]^{[24]}$  в логарифмических координатах, демонстрируя тангенсы угла наклона прямых к положительному направлению абсциссы, близкие к 2 и 1 для первой и второй реакций соответственно (Рисунки 4, 5). Полные кинетические уравнения для двух реакций в жидкой фазе запишутся в виде (кислород, находящийся в другой фазе, не входит в уравнение):

$$-dC_I/d\tau = k_1 \cdot C_I \cdot [H_2SO_4]^2 \quad (2)$$

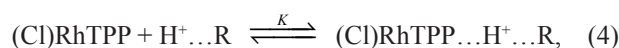
**Таблица 3.** Параметры элементарных реакций (Cl)RhTPP в  $H_2SO_4$ .

T, K	$k_1 \cdot 10^5$ , моль <sup>-2</sup> ·л <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	$k_2 \cdot 10^5$ , моль <sup>-1</sup> ·л·с <sup>-1</sup>	$E_1$ , кДж/моль	$E_2$ , кДж/моль	$-\Delta S_1^\ddagger$ , Дж/(моль·К)	$-\Delta S_2^\ddagger$ , Дж/(моль·К)
318	1.1	0.4				
328	2.6	1.3				
338	3.9	2.0	34±7	68±10	237±24	140±12
348	5.3	5.4				
298a)	0.3	0.04				

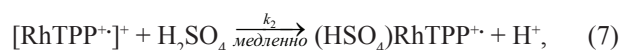
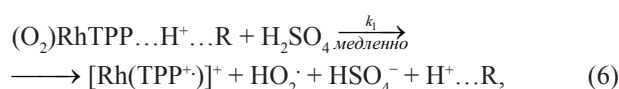
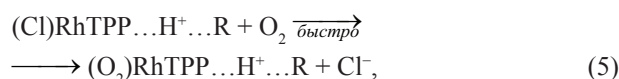
Примечание: а) найдено экстраполяцией зависимости  $\lg k - 1/T$ .

$$-dC_{II}/d\tau = k_2 \cdot C_{II} \cdot [H_2SO_4] \quad (3)$$

Несмотря на то, что ассоциированная с протоном форма комплекса (Cl)RhTPP...H<sup>+</sup>...R не фиксируется спектрально по причине смещения квазиравновесия (4, 5) вправо, второй порядок по  $[H_2SO_4]$  (уравнение (2)) и кинетическое уравнение (3) можно объяснить, лишь считая ассоциированный протон вовлеченным в реакцию, а процесс координации молекулярного кислорода (5) - необратимым:



где  $R = HSO_4^-$



Для системы реакций (4) – (7):

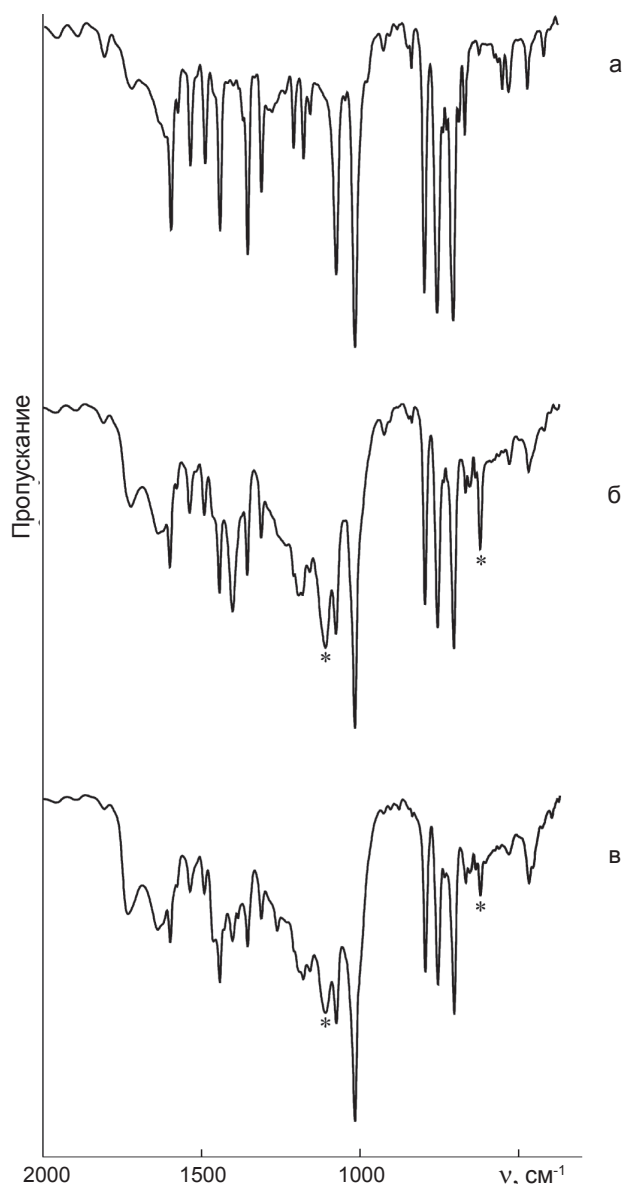
$$-dC_{(O_2)RhTPP \dots H^+ \dots R}/d\tau = -dC_{(Cl)RhTPP}/d\tau = \\ = k_1 \cdot C_{(O_2)RhTPP \dots H^+ \dots R} \cdot C_{H_2SO_4} = k_1 \cdot C_{(Cl)RhTPP} \cdot K \cdot C_{H^+ \dots R} \cdot C_{H_2SO_4} = \\ = k_1 \cdot C_{(Cl)RhTPP} \cdot K \cdot C_{H_2SO_4}^2 \quad (8)$$

$$dC_{(HSO_4)RhTPP^+}/d\tau = k_2 \cdot C_{[Rh(TPP^+)]^+} \cdot C_{H_2SO_4} \quad (9)$$

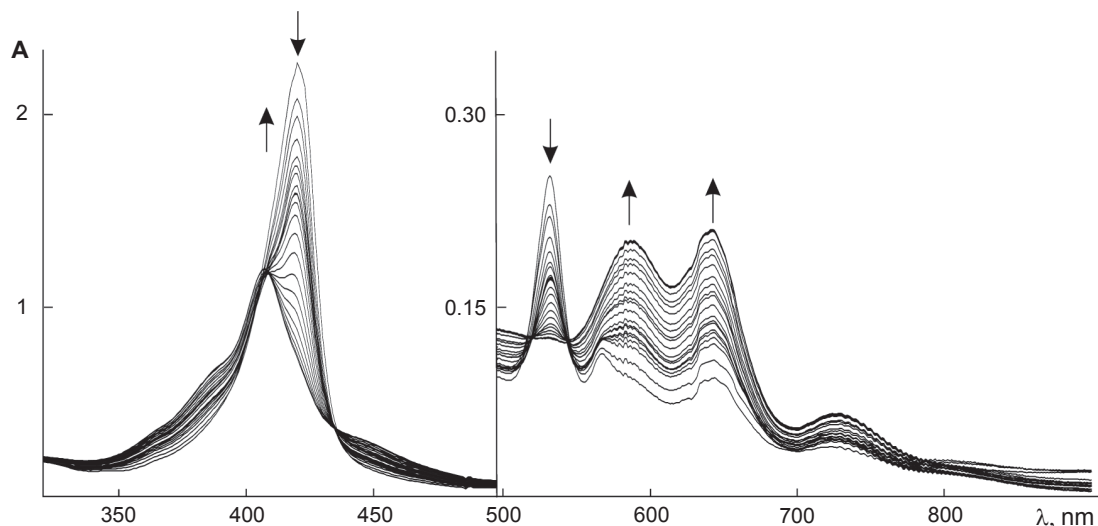
Уравнения (8, 9), полученные для теоретической схемы реакций (4)-(7) подтверждают полученные нами экспериментально кинетические уравнения (2, 3) и порядки по веществам, принимающим участие в реакции. Суммирование уравнений (4)-(7) приводит к уравнению всего превращения (10), которое находится в хорошем соответствии с представлениями о реакциях окисления азрированной серной кислотой.<sup>[25]</sup>



В Таблице 3 приведены значения констант скорости и параметров активации каждой реакции в системе (Cl)RhTPP –  $H_2SO_4$ , найденные в ходе обработки



**Рисунок 6.** ИК спектры в KBr: (а) – (Cl)RhTPP; (б) – соединения **I**, выделенного в хлороформ сразу после растворения в 17.77 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (в) – соединения **II**, выделенного в хлороформ в конце первой реакции в 17.77 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Полосы, отнесенные к координированному O<sub>2</sub>, отмечены звездочкой.



**Рисунок 7.** Изменение электронных спектров поглощения (Cl)RhTPP в AcOH–5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 328 К. τ, с: 0 – 1200.

зависимостей на Рисунках 4 и 5 методом НК. Как видно, значения параметров активации согласуются с более заметным участием растворителя-реагента H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в первой медленной необратимой реакции.

В соответствии с данной системой реакций спектрально фиксируемыми в среде серной кислоты соединениями являются (O<sub>2</sub>)RhTPP...H<sup>+</sup>...R (**I**) зелёного, а также [RhTPP<sup>+</sup>]<sup>+</sup> (**II**) и (HSO<sub>4</sub>)RhTPP<sup>+</sup> (**III**) коричневого цвета. Присутствие дополнительно координированного O<sub>2</sub> подтверждается наличием новых по сравнению со спектром исходного (Cl)RhTPP (Рисунок 6а) полос в ИК спектре соединения **I**, выделенного в хлороформ сразу после растворения, с частотами 620 и 1109 см<sup>-1</sup> (Рисунок 6б).

Первая из упомянутых полос отнесена нами к валентным колебаниям связи ν Rh–O<sub>2</sub>, а вторая – к ν O–O (567 и 1107 см<sup>-1</sup> соответственно для связи ν Fe–O<sub>2</sub> и ν O–O в гемоглобине,<sup>[27]</sup> и 1075 см<sup>-1</sup> для связи ν Rh–O<sub>2</sub> в (O<sub>2</sub>)RhOEP<sup>[27]</sup>). В ИК спектре образца соединения **II**, выделенного в хлороформ и отмытого от кислоты в конце первой реакции (6), эти полосы заметно ниже по относительной интенсивности и принадлежат непрореагировавшему исходному соединению **I** (Рисунок 6в).

Таким образом, реакция (Cl)RhTPP с концентрированной серной кислотой в условиях атмосферного кислорода проходит через стадию координации молекулярного кислорода как процесс одноэлектронного окисления координированным кислородом при содействии H<sup>+</sup>. Далее наблюдается медленная реакция присоединения находящегося в растворе в большом избытке лиганда HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> в аксиальное положение π-катион-радикальной формы.

Ранее<sup>[28]</sup> была изучена реакция (Cl)RhTPP с серной кислотой в среде AcOH (в смешанном растворителе AcOH - 3÷5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). С учетом уменьшения интенсивности на полосе Core 415 нм и полосе λ<sub>max</sub> = 539 нм с одновременным их сдвигом до 424 и 533 нм и появления полосы поглощения с максимумом 647-650 нм полученные константы скорости реакции были отнесены к процессу диссоциации комплекса по связям Rh–N. В свете новых данных, полученных в настоящей работе, можно утверждать, что отнесение изученной ранее реакции к процессам образования H<sup>+</sup>-ассоциированной и координированной с триплетным молекулярным кислородом O<sub>2</sub> формы более

вероятно. На Рисунке 7, полученном нами для системы (Cl)RhTPP – AcOH–5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, заметно усиление поглощения с максимумом 565 нм в ходе термостатирования.

Реализация возможности контроля ЭСП раствора в ближней ИК области на современном оборудовании дает дополнительный аргумент для заключения, что конечный спектр принадлежит не продукту диссоциации комплекса по связям Rh–N, а его новой форме, соответствующей соединению **I** в водной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (исходный спектр на Рисунке 1а). Наблюдать во времени образование соединения **I** в последнем случае (см. начало раздела) невозможно по причине его более быстрого прохождения в сильно кислой среде.

## Выводы

Координационная химия и реакционная способность комплексов порфиринов с формальным зарядом катиона-комплексобразователя > 2+ в растворах, содержащих серную кислоту, очень многообразна. На фоне уже изученных реакций МР - замещения, ионизации и дополнительной координации молекулярных и ацидолигандов, ионизации макроциклического лиганда и одноэлектронного окисления по макроциклу или катиону металла, в настоящей работе впервые обнаружена и изучена координация O<sub>2</sub> порфириновым комплексом, которая становится возможной благодаря переходу последнего в H<sup>+</sup>-ассоциированную форму в растворе концентрированной серной кислоты. Определение и изучение устойчивых окисленных форм комплексов является многообещающим для обоснования механизмов каталитических процессов МР и выбора лучших систем для катализа на основе порфиринов.

**Благодарность.** Работа выполнена при частичной поддержке грантов Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 8, Президента Российской Федерации для поддержки научных школ, НШ-3993.2012.3 и РФФИ, № 12-03-00697.

## Список литературы

### References

1. Rayati S., Zakavi S., Bohloulbandi E., Jafarian M., Rashvand avei M. *Polyhedron* **2012**, *34*, 102-107.
2. Gross Z., Ini S. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2077-2080.
3. Wada S., Shimomura M., Kikuchi T., Yuge H., Miyamoto T.K.

4. Ghaemi A., Rayati S., Zakavic S. *Macroheterocycles* **2011**, *4*, 18-21.
5. Vashurin A.S., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. *Macroheterocycles* **2012**, *5*, 72–75.
6. Kiseleva E.N., Lomova T.N., Klyueva M.E., Klyuev M.V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2006**, *76*, 1487-1493.
7. Wayland B.B., Newman A.R. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3093.
8. Kadish K.M., Yao C.-L., Anderson J.E., Cocolio P. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4515.
9. Kadish K.M., Anderson J.E., Yao C.-L., Guillard R. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1277.
10. Kadish K.M., Araullo C., Yao C.-L. *Organometallics* **1988**, *7*, 1583.
11. Anderson J.E., Yao C.-L., Kadish K.M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3224.
12. Anderson J.E., Yao C.-L., Kadish K.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1106.
13. Anderson J.E., Yao C.-L., Kadish K.M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 718.
14. Lomova T.N., Berezin B.D., Oparin L.V., Zvezdina V.V. *Zh. Neorg. Khim.* **1982**, *27*, 683 (in Russ.).
15. Bochin V.P., Oparin L.V., Berezin B.D., Golubchikov O.A. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Ser. Atomno-vodorodnaya energetika i tekhnologiya* **1987**, *3*, 19 (in Russ.).
16. Golubchikov O.A., Berezin B.D., Koifman O.I., Bochin V.P. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Ser. Atomno-vodorodnaya energetika i tekhnologiya* **1987**, *3*, 23 (in Russ.).
17. Daphnomili D., Scheidt W.R., Zajicek J., Coutsolelos A.G. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3675.
18. Lomova T.N., Klyueva M.E., Tyulyaeva E.Yu., Bichan N.G., Zaitseva S.V., Zdanovich S.A. *Mendeleev Commun.* **2012**, *22*, 281-283.
19. Tyulyaeva E.Yu., Lomova T.N., Andrianova L.G. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2001**, *46*, 371-375.
20. Tyulyaeva E.Yu., Lomova T.N. *Russ. J. Coord. Chem.* **2001**, *27*, 433-438.
21. Lomova T.N., Tyulyaeva E.Yu., Mozhzhuhina E.G. *Russ. J. Coord. Chem.* **2003**, *29*, 564-568.
22. Tyulyaeva E.Yu., Kosareva O.V., Klyueva M.E., Lomova T.N. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2008**, *53*, 1405-1410.
23. Wayland B.B., Newman A.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6472.
24. Klyueva M.E., Lomova T.N., Berezin B.D. *Russ. J. Phys. Chem.* **2002**, *76*, 603.
25. Rozovskii G., Gal'dikene O., Zhelis H., Motkus Z. *Zh. Neorg. Khim.* **1996**, *41*, 53 (in Russ.).
26. Berezin B.D., Lomova T.N. *Dissociation Reactions of Complexes*. Moscow: Nauka, **2007**. 280 p. (in Russ.).
27. Solov'ev L.N., Gladkov L.L., Starukhin A.S., Shkirman S.F. *Porphyrin Spectroscopy: Vibrational States*. Minsk: Nauka i tekhnika, **1985**. 416 p. (in Russ.).
28. Lomova T.N., Volkova N.I., Berezin B.D. *Zh. Neorg. Khim.* **1987**, *32*, 969 (in Russ.).

Received 07.12.2012

Accepted 14.03.2013