

Supplemental Material

**NEW CLASS OF POTENT CATALYSTS OF O<sub>2</sub><sup>-</sup> DISMUTATION.  
Mn(III) *ORTHO*-METHOXYETHYLPYRIDYL- AND DI-*ORTHO*-  
METHOXYETHYLIMIDAZOLYLPORPHYRINS**

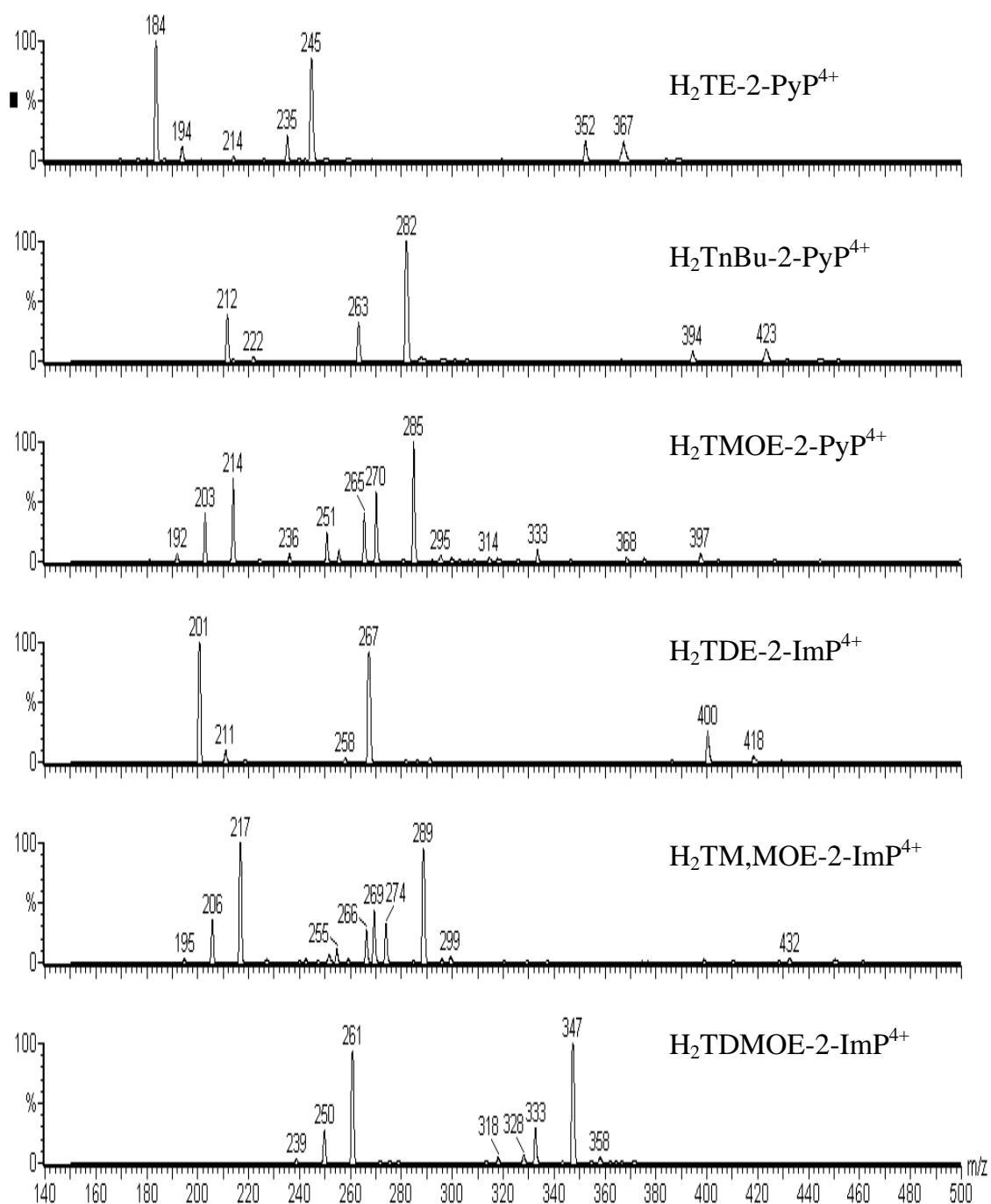
by

Ines Batinic-Haberle,<sup>1\*</sup> Ivan Spasojevic,<sup>2</sup> Robert D. Stevens,<sup>3</sup> Peter Hambright,<sup>4</sup> Pedatsur Neta,<sup>5</sup> Ayako Okado-Matsumoto<sup>6</sup> and Irwin Fridovich<sup>6</sup>

*Departments of <sup>1</sup>Radiation Oncology, <sup>2</sup>Medicine, <sup>3</sup>Pediatrics, and <sup>6</sup>Biochemistry Duke University Medical Center, Durham, NC, 27710.*

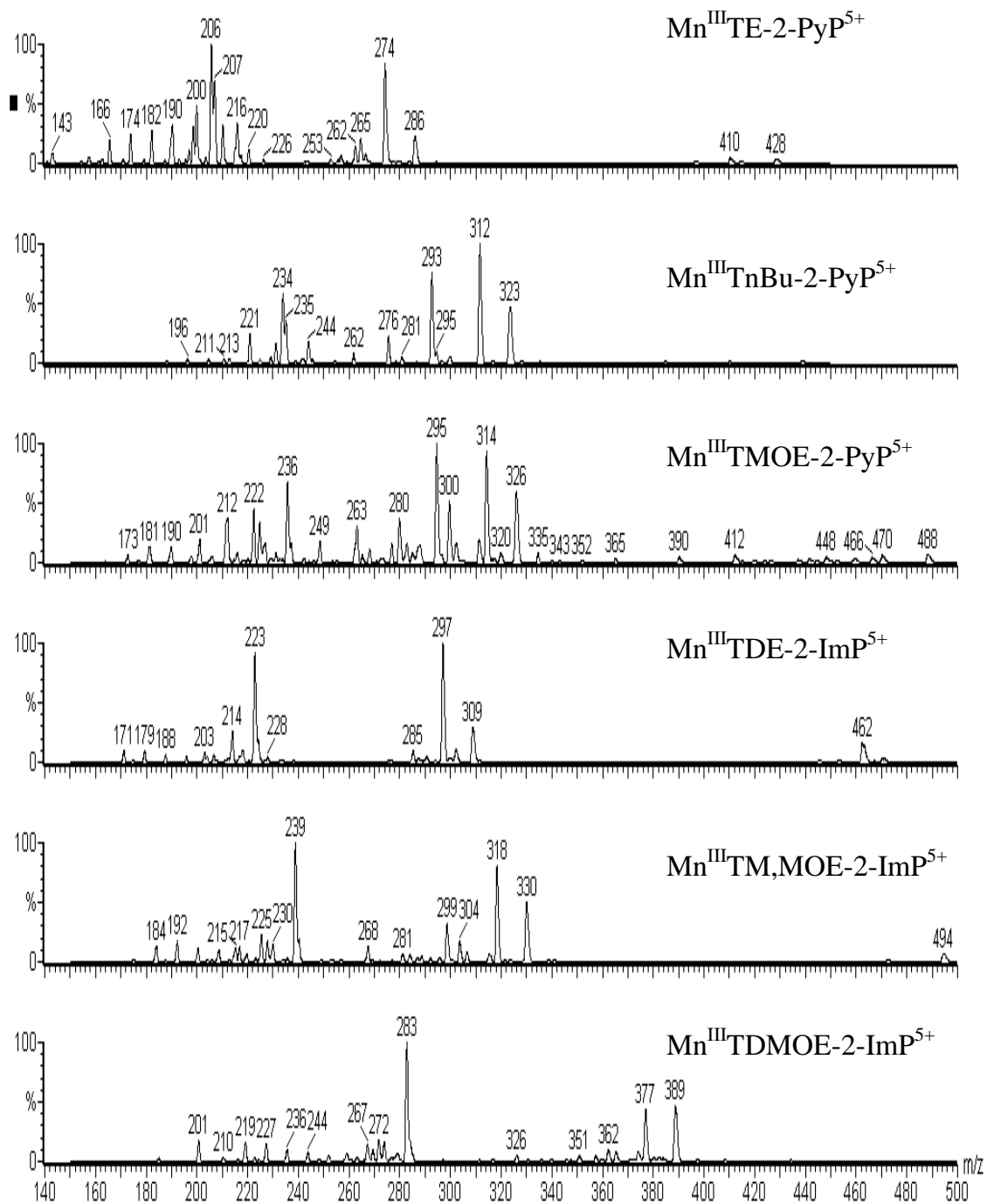
<sup>4</sup>*Department of Chemistry, Howard University, Washington, D.C. 2005.*

<sup>5</sup>*Physical and Chemical Properties Division, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland 20899.*

**Figure 1**

**Figure 1.** The ESMS spectra of metal-free porphyrins. ESMS measurements were performed on a Micromass Quattro LC triple quadrupole mass spectrometer equipped with a pneumatically assisted electrostatic ion source operating at atmospheric pressure as previously described.<sup>7,20</sup> Typically, metal-free porphyrins or their Mn(III) complexes were introduced by loop injection into a stream of 50% aqueous acetonitrile flowing at 8  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Mass spectra were acquired in continuum mode, scanning from 100-500  $m/z$  in 5 s, with cone voltages of 20 V. The mass scale was calibrated using polyethylene glycol.

**Figure 2**



**Figure 2.** The ESMS spectra of Mn(III) porphyrins. All conditions are the same as with metal-free porphyrins (Figure 1).

**Table 1.** ESMS of methoxyethylporphyrins and their alkyl analogues.<sup>a</sup>

Porphyrin	m/z					
	E <sup>b</sup>	nBu <sup>b</sup>	MOE	DE	M,MOE	DMO
H <sub>2</sub> P <sup>4+</sup> /4	184	212	214	201	217	261
H <sub>2</sub> P <sup>4+</sup> +AN/4	194	222	224	211	227	
H <sub>2</sub> P <sup>4+</sup> -H <sup>+</sup> /3	245	282	285	267	289	347
H <sub>2</sub> P <sup>4+</sup> -H <sup>+</sup> +AN/3	258					
H <sub>2</sub> P <sup>4+</sup> -a <sup>+</sup> -H <sup>+</sup> +CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /3			270		274	333
H <sub>2</sub> P <sup>4+</sup> -a <sup>+</sup> /3	235	263	265	258	269	328
H <sub>2</sub> P <sup>4+</sup> -a <sup>+</sup> -H <sup>+</sup> /2	352	394	397	386 <sup>c</sup>	403 <sup>c</sup>	491 <sup>c</sup>
H <sub>2</sub> P <sup>4+</sup> -2a <sup>+</sup> /2		366 <sup>c</sup>	368	372 <sup>c</sup>	374 <sup>c</sup>	462 <sup>c</sup>
H <sub>2</sub> P <sup>4+</sup> -2a <sup>+</sup> +H <sup>+</sup> /3				249 <sup>c</sup>		
H <sub>2</sub> P <sup>4+</sup> -a <sup>+</sup> -a-2H <sup>+</sup>				743 <sup>c</sup>		
H <sub>2</sub> P <sup>4+</sup> -3a <sup>+</sup>			677			
H <sub>2</sub> P <sup>4+</sup> -3a <sup>+</sup> +H <sup>+</sup> /2				239 <sup>c</sup>		
H <sub>2</sub> P <sup>4+</sup> -a <sup>+</sup> +CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /4					206	250
H <sub>2</sub> P <sup>4+</sup> -2a <sup>+</sup> +CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /3			251 <sup>c</sup>		203	255
H <sub>2</sub> P <sup>4+</sup> -2a <sup>+</sup> +2CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /4			192			313
H <sub>2</sub> P <sup>4+</sup> -3a <sup>+</sup> +CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /2			346 <sup>c</sup>			195
H <sub>2</sub> P <sup>4+</sup> -3a <sup>+</sup> +2CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /3			236			352 <sup>c</sup>
H <sub>2</sub> P <sup>4+</sup> -3a <sup>+</sup> +2CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> -H <sup>+</sup> /2			324 <sup>c</sup>			
H <sub>2</sub> P <sup>4+</sup> -4a <sup>+</sup> +CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>			633 <sup>c</sup>			
H <sub>2</sub> P <sup>4+</sup> -2H <sup>+</sup> /2	367	423	426	400	432	520 <sup>c</sup>
H <sub>2</sub> P <sup>4+</sup> -H <sup>+</sup> +Cl <sup>-</sup> /2				418	450	

<sup>a</sup>~0.5mM solutions of porphyrins in 1:1=acetonitrile:H<sub>2</sub>O, 20 V cone voltage. AN is acetonitrile, a is either alkyl or methoxyethyl group. <sup>b</sup>Ref. 7. <sup>c</sup>30 V cone voltage. The fission of <sup>•</sup>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub> radical from methoxyethyl group is noted for simplicity as the loss of methoxyethyl (a<sup>+</sup>) and the gain of CH<sub>3</sub><sup>+</sup>.

**Table 2.** ESMS of Mn(III) methoxyethylporphyrins, and their alkyl analogues.<sup>a</sup>

Porphyrins	E <sup>b</sup>	nBu <sup>b</sup>	m/z			
			MOE	DE	M,MOE	DMOE
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> /5	157		181	171	184	219
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> +AN/5	166	188	190	179	192	227
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> +2AN/5	174	196	198	187	201	236
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> +3AN/5	182	205	206	195	209	244
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> +4AN/5	190	213	214	204		252
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> +5AN/5						260
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> +Cl <sup>-</sup> /4	206	234	236	223	239	283
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> +Cl <sup>-</sup> +AN/4	216					
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> +2Cl <sup>-</sup> /3	286	323	326	309	330	389
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> -a <sup>+</sup> +Cl <sup>-</sup> /3	265	293	295			357
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> -a <sup>+</sup> /4			212	207	215	259
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> -a <sup>+</sup> +AN/4	200	221				269
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> -2a <sup>+</sup> /3	243	262	263	266 <sup>c</sup>	268	
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> -2a <sup>+</sup> +AN/3		276	277			
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> -3a <sup>+</sup> /2			365		371 <sup>b</sup>	
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> -3a <sup>+</sup> +Cl <sup>-</sup>			765			
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> -4a <sup>+</sup>			671			
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> -a <sup>+</sup> +CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> +Cl <sup>-</sup> /4			225			272
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> -2a <sup>+</sup> +CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> +Cl <sup>-</sup> /3			280			
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> -4a <sup>+</sup> +CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /2						
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> -CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> +H <sup>+</sup> /5					181 <sup>b</sup>	
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> -Mn <sup>3+</sup> +H <sup>+</sup> /3		281				
Mn <sup>III</sup> P <sup>5+</sup> -Mn <sup>3+</sup> +2H <sup>+</sup> /4			214		217	
Mn <sup>II</sup> P <sup>4+</sup> /4	197		227	214		274
Mn <sup>II</sup> P <sup>4+</sup> +AN/4	207	235		224		
Mn <sup>II</sup> P <sup>4+</sup> +Cl <sup>-</sup> /3	274	312	314	297	318	377
Mn <sup>II</sup> P <sup>4+</sup> +2Cl <sup>-</sup> /2	428		488	462	494	583
Mn <sup>II</sup> P <sup>4+</sup> -a <sup>+</sup> /3	253	281	283 <sup>c</sup>	276 <sup>c</sup>	287	
Mn <sup>II</sup> P <sup>4+</sup> -2a <sup>+</sup> /2					401 <sup>c</sup>	
Mn <sup>II</sup> P <sup>4+</sup> -2a <sup>+</sup> +H <sup>+</sup> /3						326
Mn <sup>II</sup> P <sup>4+</sup> -a <sup>+</sup> +CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> +Cl <sup>-</sup> /3			300		304	362
Mn <sup>II</sup> P <sup>4+</sup> -4a <sup>+</sup> +CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>			687			
Mn <sup>II</sup> P <sup>4+</sup> -7a <sup>3+</sup>				653 <sup>d</sup>		
Mn <sup>II</sup> P <sup>3+</sup> /3 or Mn <sup>I</sup> P <sup>3+</sup> /3		295	303	285 <sup>c</sup>	307	365

<sup>a</sup>~0.5mM solutions of porphyrins in 1:1=acetonitrile:H<sub>2</sub>O, 20 V cone voltage. AN is acetonitrile, a is either alkyl or methoxyethyl group. <sup>b</sup>Ref 7. <sup>c</sup>30 V cone voltage. <sup>d</sup>signal of very low intensity. The fission of ·CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub> radical from methoxyethyl group is noted for simplicity as the loss of methoxyethyl (a<sup>+</sup>) and the gain of CH<sub>3</sub><sup>+</sup>.