

УДК 547.022

## СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА мезо-ТЕТРААРИЛПОРФИРИНОВ

© 2019 г. Ю. Б. Иванова<sup>а,\*</sup>, А. С. Семейкин<sup>б</sup>, С. Г. Пуховская<sup>б</sup>, Н. Ж. Мамардашвили<sup>а</sup>

<sup>а</sup> ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН»,  
153045, Россия, г. Иваново, ул. Академическая 1  
\*e-mail: jjiv@yandex.ru

<sup>б</sup> ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,  
153460, Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский 7

Поступила в редакцию 04 июня 2019 г.  
После доработки 23 октября 2019 г.  
Принята к публикации 24 октября 2019 г.

Осуществлен синтез 5,10,15,20-тетраakis(3,5-дибром-фенил)порфирина и 5,10,15,20-тетраakis(4-метокси-3-бромфенил)порфирина и спектрофотометрическим методом исследованы их комплексообразующие свойства по отношению к  $Pd^{2+}$  в ацетонитриле при 308–328 К. Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР  $^1H$  спектроскопии и масс-спектрометрии. Выявлено влияние заместителей в мезо-фенильных фрагментах макроцикла на спектральные и координационные свойства синтезированных соединений. В качестве объекта сравнения использовали 5,10,15,20-тетрафенилпорфин.

**Ключевые слова:** порфирины, основные свойства, металлопорфирины, координационные свойства.

**DOI:** 10.1134/S0514749219120115

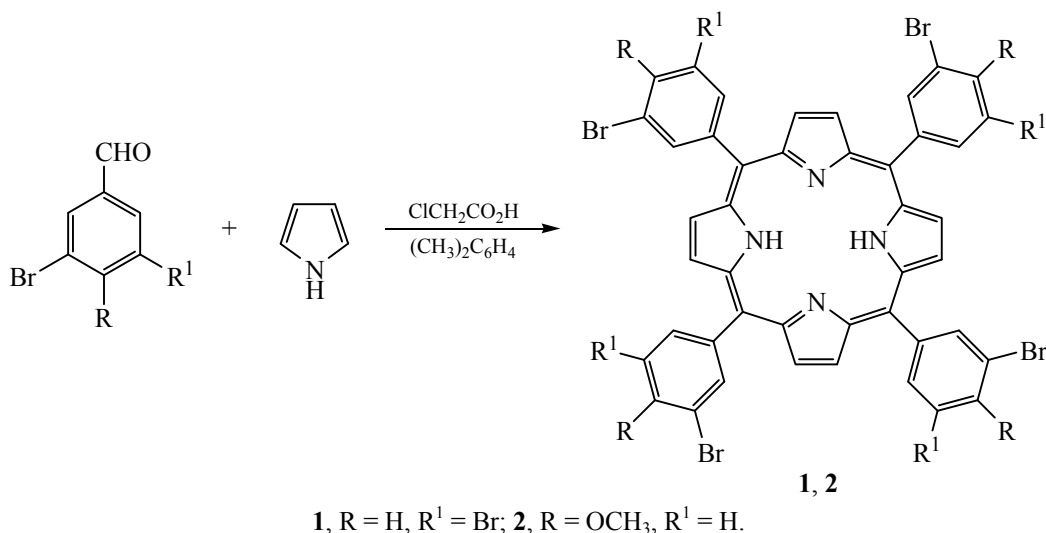
Порфирины – это обширный класс природных и синтетических тетрапиррольных соединений, имеющих сопряженный 16-ти членный ароматический цикл. Основными особенностями этих соединений являются их высокая термическая и фотохимическая стабильность, наличие интенсивного поглощения в широком диапазоне длин волн, селективная и обратимая комплексообразующая способность по отношению к субстратам различной природы [1–14]. Проявляемые данными соединениями ярко выраженные люминесцентные, нелинейно-оптические, окислительно-восстановительные, полупроводниковые и рецепторные свойства определяют возможность их использования в качестве препаратов для селективного связывания и направленного транспорта биологически активных субстратов, а также элементов памяти высокой емкости, электрохромных и фотовольтаических устройств [13–15].

Металлопорфирины, за счет координации дополнительных молекулярных или ацидолигандов способны к формированию упорядоченных структур в кристаллах и растворах [16]. К настоящему

времени получены комплексы практически со всеми металлами периодической системы Д.И. Менделеева. Процесс образования металлопорфирина легко и надежно контролируется с помощью электронных спектров поглощения, что способствует бурному развитию исследований в данной области. Координационные свойства порфиринов по отношению к солям металлов находятся в прямой зависимости от природы заместителей, связанных с порфириновым макроциклом, что определяется взаимосвязью координационных и основных свойств порфиринов, поскольку протонирование лигандов по отношению к координации является конкурирующей реакцией.

Особый интерес представляют комплексы порфиринов с палладием, обладающие интенсивными электронными спектрами, которые могут быть использованы для преобразования первичного диагностического отклика в аналитический оптический сигнал сенсора, а также способные фосфоресцировать, что позволяет использовать их в качестве фотосенсибилизаторов и в качестве меток для люминесцентного иммуноанализа с временным разрешением [17].

Схема 1.



В данной работе осуществлен синтез 5,10,15,20-тетракис(3,5-дибром-фенил)порфирина [1, H<sub>2</sub>(3,5-BrPh)P] и 5,10,15,20-тетракис(4-метокси-3-бромфенил)порфирина [2, H<sub>2</sub>(4-MeO-3-BrPh)P] и спектрофотометрическим методом исследованы их комплексообразующие свойства по отношению к Pd<sup>2+</sup> в ацетонитриле при 308–328 К. Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии и масс-спектрометрии. Исследовано влияние заместителей в мезо-фенильных фрагментах макроцикла на спектральные и координационные свойства синтезированных соединений. В качестве объекта сравнения использовали 5,10,15,20-тетрафенилпорфин (3, H<sub>2</sub>TPP).

Исследуемые порфирины 1 и 2 были синтезированы с выходом 16.5 и 23.5% соответственно, конденсацией соответствующих бромзамещенных бензальдегидов с пирролом в ксилоле [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>] при катализе хлоруксусной кислотой и окислении кислородом воздуха (схема 1).

Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии и масс-спектрометрии. Методика синтеза подробно описана в экспериментальной части.

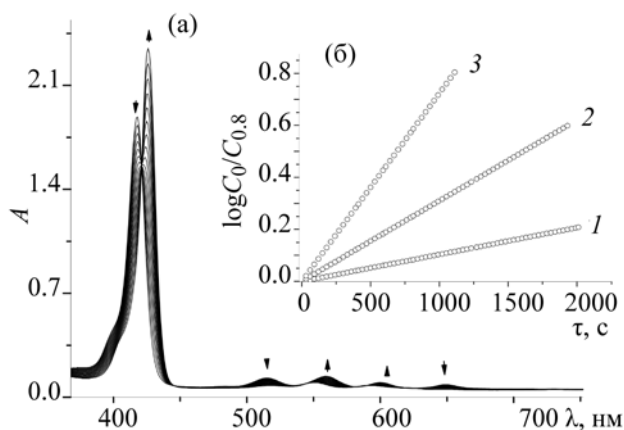
Известно, что природа заместителя и его положение в макроцикле оказывают сильное влияние на кислотно-основные свойства порфирина. Ранее [18], нами было показано, что введение атомов брома и метокси-группы уменьшают основность

тетрапиррольного макроцикла в ряду: H<sub>2</sub>TPP < H<sub>2</sub>(4-MeO-3-BrPh)P < H<sub>2</sub>(3,5-BrPh)P.

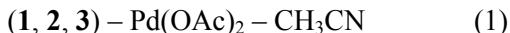
Атомы брома в фенильных кольцах тетрафенилпорфина, проявляют индукционный (–I) эффект и слабый (+C) эффект сопряжения. Это приводит к ослаблению основных свойств молекулы по сравнению с H<sub>2</sub>TPP [19] более чем на порядок в случае H<sub>2</sub>(4-MeO-3-BrPh)P, а в случае H<sub>2</sub>(3,5-BrPh)P более чем на два порядка. Введение в фенильные кольца тетрафенилпорфина метокси групп, у которых индукционный (–I) эффект меньше, чем +C-эффект, приводит к ослаблению основных свойств молекулы по сравнению с замещением фенильных колец тетрафенилпорфина атомами бром. Оптимизацией геометрических параметров замещенных производных ТФП с использованием квантово-химического метода РМЗ (программа HyperChem, версия 7.02) установлено, что порфирины (1, 2, 3), как и незамещенный тетрафенилпорфин имеют практически плоскую структуру с небольшим рифлением макроцикла [18].

Следует отметить, что константы диссоциации протонированных форм замещенных порфиринов находятся в хорошем согласии с классическими представлениями о природе заместителей [17].

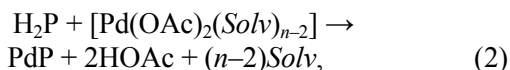
Кинетику образования палладиевых комплексов порфиринов (1–3) в ацетонитриле (система 1) изучали спектрофотометрическим методом [18–20]. Использование этого метода возможно благодаря значительным различиям в электронных спектрах поглощения порфиринов и их комплексов.



**Рис. 1.** Изменение ЭСП (а) и (б) зависимость  $\log C_0/C$  ( $\lambda$  417 нм) при образовании палладиевого комплекса 5,10,15,20-тетракис(4-метокси-3-бромфенил)порфина в ацетонитриле,  $[C_{\text{порф}} 1.8 \times 10^{-5}$  моль/л;  $C_{\text{Pd}(\text{OAc})_2} 4.5 \times 10^{-3}$  моль/л], (1) – 308, (2) – 318, (3) – 328 К.

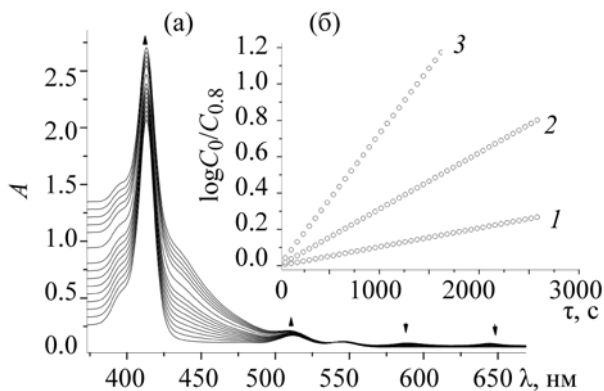


В индивидуальном растворителе координация порфиринового лиганда ацетатом палладия протекает согласно уравнению (2):

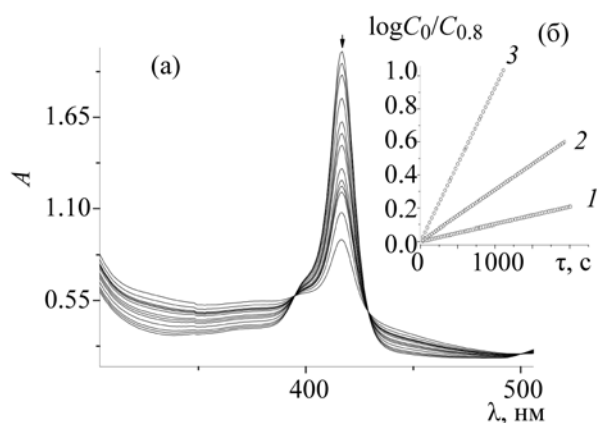


где  $\text{H}_2\text{P}$  – порфирин (1, 2, 3),  $\text{Pd}^{2+}$  – катион палладия,  $\text{OAc}$  – ацидолиганд – ацетат ион,  $\text{Solv}$  – лиганд – молекула растворителя,  $n$  – координационное число катиона металла.

Электронные спектры поглощения и скорость реакций образования комплексов порфиринов (1, 2, 3) измеряли на спектрофотометре «Сару 100». Во всех изученных случаях в спектрах реагирующих

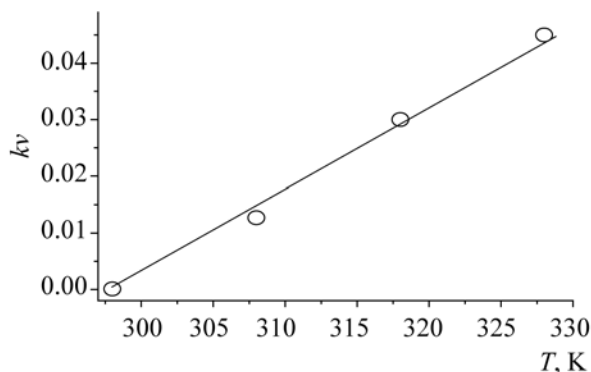


**Рис. 3.** Изменение ЭСП (а) и (б) зависимость  $\log C_0/C$  ( $\lambda$  413 нм) при образовании палладиевого комплекса 5,10,15,20-тетрафенилпорфина в ацетонитриле,  $[C_{\text{порф}} 1.97 \times 10^{-5}$  моль/л;  $C_{\text{Pd}(\text{OAc})_2} 4.5 \times 10^{-3}$  моль/л], (1) – 308, (2) – 318, (3) – 328 К.

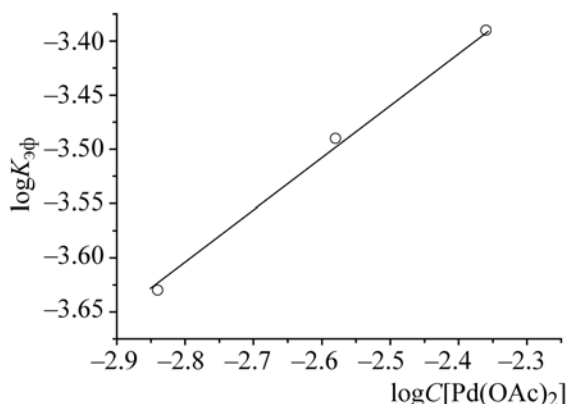


**Рис. 2.** Изменение ЭСП (а) и (б) зависимость  $\log C_0/C$  ( $\lambda$  417 нм) при образовании палладиевого комплекса 5,10,15,20-тетракис(3,5-дибромфенил)порфина в ацетонитриле,  $[C_{\text{порф}} 1.90 \times 10^{-5}$  моль/л;  $C_{\text{Pd}(\text{OAc})_2} 4.5 \times 10^{-3}$  моль/л], (1) – 308, (2) – 318, (3) – 328 К.

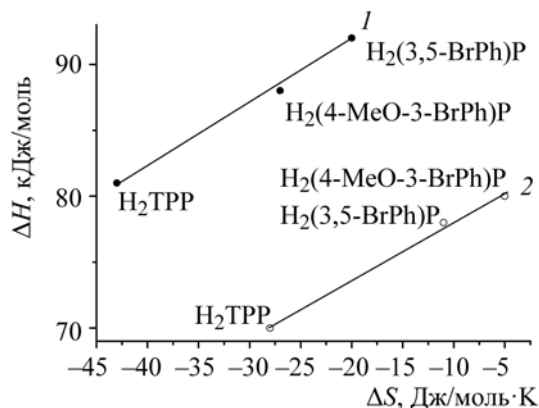
систем наблюдались чёткие изосбестические точки и реакция (2) подчинялась первому порядку по порфируну, о чем свидетельствует прямолинейный характер зависимостей  $\log (C_{\text{H}_2\text{P}}^0/C_{\text{H}_2\text{P}})$  от времени  $\tau$  (с) (рис. 1–3). Образование палладиевых комплексов порфиринов (1, 2, 3) протекало с низкими скоростями и при повышенных температурах (308–318 К), поэтому константу скорости кинетического процесса при стандартной температуре определяли из аппроксимационных зависимостей (характерный пример рис. 4). Порядок реакции по соли определялся из графических зависимостей как  $\text{tg}$  угла наклона прямой  $\log K_{\text{эф}}$  от  $\log C_{\text{Zn}(\text{OAc})_2}$  (характерный пример на рис. 5). Полученные параметры электронных спектров поглощения для порфиринов (1, 2, 3) и их палладиевых комплексов, а также кинетические параметры реакции (2) в системе (1) представлены в таблицах 1 и 2. Сравнивая кинетические параметры реакции координации  $\text{Pd}(\text{II})$  для исследуемых лигандов можно сделать



**Рис. 4.** Зависимости  $kv$  от  $T$  для соединения 1.



**Рис. 5.** Зависимость  $\log K_{\text{эф}}$  от  $\log C_{\text{Pd}(\text{OAc})_2}$  для реакции образования палладиевого комплекса (2) в ацетонитриле при 328 К. Тангенс угла наклона равен 1.1, коэффициент корреляции равен 0.999.



**Рис. 6.** Зависимости  $E_a$  от  $\Delta S^\ddagger$  для производных тетрафенилпорфина [(1) – комплексы с  $\text{Zn}^{2+}$ , (2) – комплексы с  $\text{Pd}^{2+}$ ].

вывод, что введение заместителей в фенильные кольца порфиринового макроцикла влияют на изменение координационных и основных свойств порфиринов, что, очевидно, связано с электронным влиянием заместителей и способностью к деформации тетрапиррольного макрокольца. Активность лигандов в таких системах определяется также строением образующихся в растворах кислотно-основных комплексов, ионизирующая способность которых зависит от степени переноса протона от молекулы кислоты к молекуле основания (растворителя). Природа металла-комплексобразователя может приводить к значительному возрастанию или снижению констант скорости. Анализируя данные табл. 2 и ранее полученные данные по образованию цинковых комплексов исследуемых порфиринов [18], можно сделать вывод, что скорость образования палладиевых комплексов соединений незамещенного тетрафенилпорфирина 3 и его дибром-

производного 2 уменьшается более чем в 500 раз, по сравнению со скоростью образования их цинковых комплексов в аналогичной системе и с большими энергетическими затратами. В случае метоксипроизводного 1 эта разница составляет более чем 800 раз.

По-видимому переходное состояние молекулы образующегося комплекса более полярно чем исходное. Это подтверждается отрицательными значениями энтропии реакции и зависимостями  $E_a$  от  $\Delta S^\ddagger$ , которые показывают наличие кинетического компенсационного эффекта, обусловленного процессами сольватации в переходном состоянии М–Х соли и N–Н- координационного центра порфирина [20]. Для производных тетрафенилпорфина зависимости  $E_a$  от  $\Delta S^\ddagger$  показали хорошую корреляцию (рис. 6), как для цинковых так и для палладиевых комплексов.

**Таблица 1.** Параметры электронных спектров поглощения молекулярных форм производных тетрафенилпорфина и их палладиевых комплексов, значения суммарной константы протонирования  $pK_{b1,2}$ .

Соединения	$\lambda(\log \epsilon)$ Core	$\lambda_4(\log \epsilon)$	$\lambda_3(\log \epsilon)$	$\lambda_2(\log \epsilon)$	$\lambda_1(\log \epsilon)$	$pK_{b1,2}$
H <sub>2</sub> TPP	413(5.02)	512(3.56)	546(3.12)	589(2.92)	646(2.96)	19.8[19] (18.61)[18]
PdTPP	412(5.14)		508(4.06)		544(3.76)	
H <sub>2</sub> T (3,5-BrPh) PP	417(5.01)	513(3.91)	546(3.67)	588(3.66)	649(4.59)	
PdT (3,5-BrPh)PP	375 sh (4.43), 416(4.66)	511(4.05)		593(3.97)	654(3.96)	17.50
H <sub>2</sub> T (4-MeO-3- BrPh)PP	418(5.03)	515(3.84)	552(3.70)	593(3.62)	651(3.750)	
PdT (4-MeO-3-Br Ph)PP	426(5.12)	559(3.90)	–	–	600(3.75)	18.09

**Таблица 2.** Кинетические параметры реакции образования цинковых и палладиевых комплексов порфиринов в ацетонитриле.

Порфирин	$C_{Zn(OAc)_2} \times 10^3$ , моль/л	$k_v^{298} \times 10^3$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$E_a$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль·К
H <sub>2</sub> TPP[28]	1.84	302 ± 1	70 ± 2	-28 ± 2
H <sub>2</sub> (3,5-BrPh)P	4.5	88 ± 1	78 ± 2	-11 ± 1
H <sub>2</sub> (4-MeO-3-BrPh)P	4.5	91 ± 1	80 ± 1	-5 ± 1
Порфирин	$C_{Pd(OAc)_2} \times 10^3$ , моль/л	$k_v^{298} \times 10^5$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$E_a$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/моль·К
H <sub>2</sub> TPP[20]	4.5	56 ± 1	81 ± 2	-43 ± 2
H <sub>2</sub> (3,5-BrPh)P	4.5	10 ± 1	92 ± 2	-20 ± 2
H <sub>2</sub> (4-MeO-3-BrPh)P	4.5	17 ± 2	88 ± 2	-29 ± 2

Полученные исследования показывают, что химическая модификация макроцикла приводит к направленному изменению основных и комплексообразующих свойств макрогетероциклических лигандов и может способствовать изменению реакционной способности порфиринов, подстраивая их свойства под определенные задачи.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектрофотометрическое титрование ацетонитрильными растворами хлорной кислоты в ацетонитриле проводили на спектрофотометрах Cary 100 фирмы Varian и СПЕК ССП-715. Методика эксперимента, препаративная химия и обработки экспериментальных данных подробно представлены в работах [23, 24]. Спектры протонного магнитного резонанса (ЯМР <sup>1</sup>H) измеряли на спектрофотометре Bruker. Масс-спектры регистрировали на время-пролетном масс-спектрометре Shimadzu Axima Confidence (MALDI-TOF). Кинетические измерения проводили в термостатируемых кюветах на шлифах в интервале температур от 308 до 328 К не менее трех раз при 3-х температурах. Колебание температуры не превышало ±0.1 К. В работе использовали 5,10,15,20-тетрафенилпорфин (3) производства Porphyrchem. Лиганды 1 и 2 очищали хроматографически на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (III степени активности по Брокману). В качестве элюента использовали дихлорметан. Индивидуальность соединения контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol с толщиной слоя 0.5 мм («Merck»), элюент CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Очистку и идентификацию соединения проводили согласно [22]. В качестве растворителя использовался диполярный апротонный растворитель ацетонитрил высокой степени очистки (содержание воды менее чем 0.03%), в котором исходные объекты находились в молекулярной форме, что подтверждалось исходными спектрами порфиринов.

**5,10,15,20-Тетраakis(3,5-дибромфенил)порфин (1)** получали следующим образом: В колбе с вододелительной насадкой Дина-Старка к раствору 5.0 г (~3%) хлоруксусной кислоты в 150 мл ксилола (смесь изомеров) при кипении постепенно прибавляли раствор 8.7 г (33.0 ммоль) 3,5-дибромбензальдегида и 2.3 мл (33.2 ммоль) пиррола в 50 мл ксилола. Смесь кипятили 0.5 ч и дополнительно 1 ч при пропускании воздуха, затем отгоняли ксилол с водяным паром. Осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали на воздухе при 70°C. Осадок растворяли в хлороформе и отфильтровывали порфирин. Для очистки растворяли порфирин в смеси хлороформ–трифторуксусная кислота (100 мл хлороформа – 1 мл трифторуксусной кислоты), фильтровали, фильтрат нейтрализовали диэтиламинол до перехода окраски с зеленой на красную, отфильтровывали порфирин, промывали хлороформом и высушивали. Выход 1.5 г. Хлороформные фильтраты объединяли и хроматографировали на оксиде алюминия III степени активности. Элюат упаривали и осаждали порфирин метанолом. Выход 0.2 г. Суммарный выход 1.7 г (16.5%).  $R_f$  0.87 (бензол–гексан, 2:1). ЭСП в хлороформе,  $\lambda$ , нм (log  $\epsilon$ ): 648 (3.73), 590 (3.91), 550 (3.93), 516 (4.33), 421 (5.64). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>–TFA),  $\delta$ , м.д.: -1.14 с (4H, NH), 8.40 т (4H, H<sup>d</sup>,  $J$  1.6 Гц), 8.64 д (8H, H<sup>2,6</sup>,  $J$  1.6 Гц), 8.87 с (8H,  $\beta$ -H). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 1167.38 [ $M$  – Br + H]<sup>+</sup>, 1246.64 [ $M$  + H]<sup>+</sup>. Вычислено для C<sub>44</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>8</sub>N<sub>4</sub>  $M$  1246.96.

**5,10,15,20-Тетраakis(4-метокси-3-бромфенил)порфин (2)** получали аналогичным образом из 7.1 г (33 ммоль) 3-бром-4-метоксибензальдегида. Выход 2.0 г (23.5%).  $R_f$  0.63 (бензол). ЭСП в хлороформе,  $\lambda$ , нм (log  $\epsilon$ ): 651 (3.90), 594 (3.90), 555 (4.10), 519 (4.31), 423 (5.69). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: -2.84 с (2H, NH), 4.22 с (12H,

ОСН<sub>3</sub>), 7.31 д (4Н, Н<sup>5</sup>, *J* 8.2 Гц), 8.13 д (4Н, Н<sup>6</sup>, *J* 8.2 Гц), 8.44 с (4Н, Н<sup>2</sup>), 8.90с (8Н, β-Н). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>-TFA), δ, м.д.: -0.99 с (4Н, NH), 4.26 с (12Н, ОСН<sub>3</sub>), 7.57 д (4Н, Н<sup>5</sup>), 8.41 д (4Н, Н<sup>6</sup>), 8.77 с (4Н, Н<sup>2</sup>), 8.64 с (8Н, β-Н). Вычислено для C<sub>48</sub>H<sub>34</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> *M* 1050.44.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с привлечением оборудования центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН».

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00078 А.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Базанов М.И. *Успехи химии порфиринов*. СПб.: Изд-во НИИ химии СПбГУ. **1999**, 2, 336.
2. Андрианов В.Г. *Успехи химии порфиринов*. СПб.: Изд-во НИИ химии СПбГУ. **2001**, 3, 359.
3. Авласевич Ю.А. *Успехи химии порфиринов*. СПб.: ВВМ. **2004**, 4, 385.
4. Антипин И.С. *Успехи химии порфиринов*. СПб.: Изд-во НИИ химии СПбГУ. **2007**, 5, 322.
5. Sheinin V.B., Mamardashvili N.Z., Ratkova E.L. *J. Porphyr. Phthalocyanines*. **2008**, 12, 1211. doi 10.1142/S1088424608000595
6. Kruk M.M., Starukhin A.S., Mamardashvili N.Z., Mamardashvili G.M., Ivanova Y.B., Maltseva O.V. *J. Porphyr. Phthalocyanines*. **2009**, 13, 1148. doi 10.1142/S1088424609001492
7. Mamardashvili N.Zh., Maltseva O.V., Ivanova Y.B., Mamardashvili G.M. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 3752. doi 10.1016/j.tetlet.2008.04.029
8. Иванова Ю.Б., Мамардашвили Н.Ж., Семейкин А.С., Глазунов А.В. *ЖОХ*. **2010**, 46, 918. [Ivanova Yu.B., Semeikin A.S., Glazunov A.V., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, 46, 917.] doi 10.1134/S1070428010060230
9. Крук Н.Н., Старухин А.С., Мамардашвили Н.Ж., Шейнин В.Б., Иванова Ю.Б. Пат. 2345352 (**2007**). РФ.
10. Dougherty T.J., Gomer C.J., Henderson B.W., Jori G., Kessel D., Korbek M., Moan J., Peng Q. *J. Natl. Cancer Inst.* **1998**, 90, 889. doi 10.1093/jnci/90.12.889
11. Barth R.F., Soloway A.H., Goodman J.H., Gahbauer R.A., Gupta N., Blue T.E., Yang W., Tjarks W. *Neurosurgery*. **1999**, 44, 433. doi 10.1097/00006123-199903000-00001
12. Vicente M.G.H. *Curr. Med. Chem. Anticancer Agents*. **2001**, 1, 175. doi 10.2174/1568011013354769
13. Fukuzumi S. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 609. doi 10.1039/B300053B
14. Gust D., Moore T.A., Moore A.L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 40. doi 10.1021/ar9801301
15. Коновалова Н.В., Кириенко Е.В., Лузгина В.Н. *Вест. МИТХТ*. **2006**, 1, 38.
16. Мамардашвили Г.М. *Успехи химии порфиринов*. СПб.: Изд-во НИИ химии СПбГУ. **2007**, 168.
17. Strachan J.P., Gentemann S., Seth J., Kalsbeck W.A., Lindsey J.S., Holten D., Bocian D.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11191. doi 10.1021/ja971678q
18. Иванова Ю.Б., Пуховская С.Г., Семейкин А.С., Мамардашвили Н.Ж. Тезисы докл. XIII Межд. Науч. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». **2018**, Суздаль, Россия, 129.
19. Андрианов В.Г., Малкова О.В. *Макрогетероциклы*. **2009**, 2, 130.
20. Berezin B.D. *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines*. New York–Toronto: Wiley. **1981**, 286.
21. Миронов А.Ф. *Итоги науки и техники. Совр. пробл. лаз. физ.* М.: ВИНТИ. **1990**, 3, 5.
22. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. *Чистые химические реактивы*. М.: Химия. **1974**, 407.
23. Иванова Ю.Б., Чурахина Ю.И., Мамардашвили Н.Ж. *ЖОХ*. **2008**, 78, 691. [Ivanova Yu.B., Churakhina Yu.I. Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Gen. Chem.* **2008**, 78, 673.] doi 10.1134/S1070363208040269
24. Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б., Мамардашвили Н.Ж. *ЖОХ*. **2007**, 77, 1380. [Ivanova Yu.B., Sheinin V.B., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Gen. Chem.* **2007**, 77, 1458.] doi 10.1134/S1070363207080270
25. Ivanova Y.B., Mamardashvili N.Zh. *J. Fluoresc.* **2017**, 27, 303. doi 10.1007/s10895-016-1958-1

# Synthesis, Spectral and Coordination Properties of *meso*-Tetraarylporphyrins

Yu. B. Ivanov<sup>a, \*</sup>, A. S. Semeykin<sup>b</sup>, S. G. Pukhovskaya<sup>b</sup>, and N. Zh. Mamardashvili<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *G.A. Krestov Institute of Chemistry of Solutions, RAS, 153045, Russia, Ivanovo, ul. Akademicheskaya 1*  
*\*e-mail: jjiv@yandex.ru*

<sup>b</sup> *Ivanovo State University of Chemical Technology, 153460, Russia, Ivanovo, pr. Sheremetevskii 7*

Received June 4, 2019; revised October 23, 2019; accepted October 24, 2019

Synthesis of 5,10,15,20-tetrakis(3,5-dibromophenyl)porphyrin and 5,10,15,20-tetrakis(4-methoxy-3-bromophenyl)porphyrin and spectrophotometric method investigated their complexing properties with respect to Pd<sup>2+</sup> in acetonitrile at 308–328 K. Synthesized compounds identified by electron absorption, NMR <sup>1</sup>H spectroscopy and mass spectrometry. The effect of substituents in *meso*-phenyl fragments of macrocycle on spectral and coordination properties of synthesized compounds was revealed. 5,10,15,20-Tetraphenylporphinato was used as the object of comparison.

**Keywords:** porphyrins, basic properties, metalloporphyrins, coordination properties