

УДК 547.947.733

## СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРААРИЛПОРФИРИНОВ

© 2019 г. Ю. Б. Иванова<sup>а, \*</sup>, Н. В. Чижова<sup>а</sup>, Ю. В. Хрушкова<sup>б</sup>,  
А. И. Русанов<sup>б</sup>, Н. Ж. Мамардашвили<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук,  
ул. Академическая 1, Иваново, 153045 Россия

\*e-mail: jjiv@yandex.ru

<sup>б</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Поступило в Редакцию 20 сентября 2018 г.

После доработки 20 сентября 2018 г.

Принято к печати 27 сентября 2018 г.

Осуществлен синтез 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(4-хлорфенил)порфирина и 2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(4-бромфенил)порфирина. Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии и масс-спектрометрии. Изучены комплексообразующие свойства полученных порфиринов в системе ацетат цинка(II)–ацетонитрил при 278–298 К. Определены кинетические параметры образования соответствующих цинковых комплексов в ацетонитриле.

**Ключевые слова:** 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(4-хлорфенил)порфирин, 2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(4-бромфенил)порфирин, галогензамещенные тетраарилпорфирины, комплексы Co(II), комплексы Zn(II)

**DOI:** 10.1134/S0044460X19030156

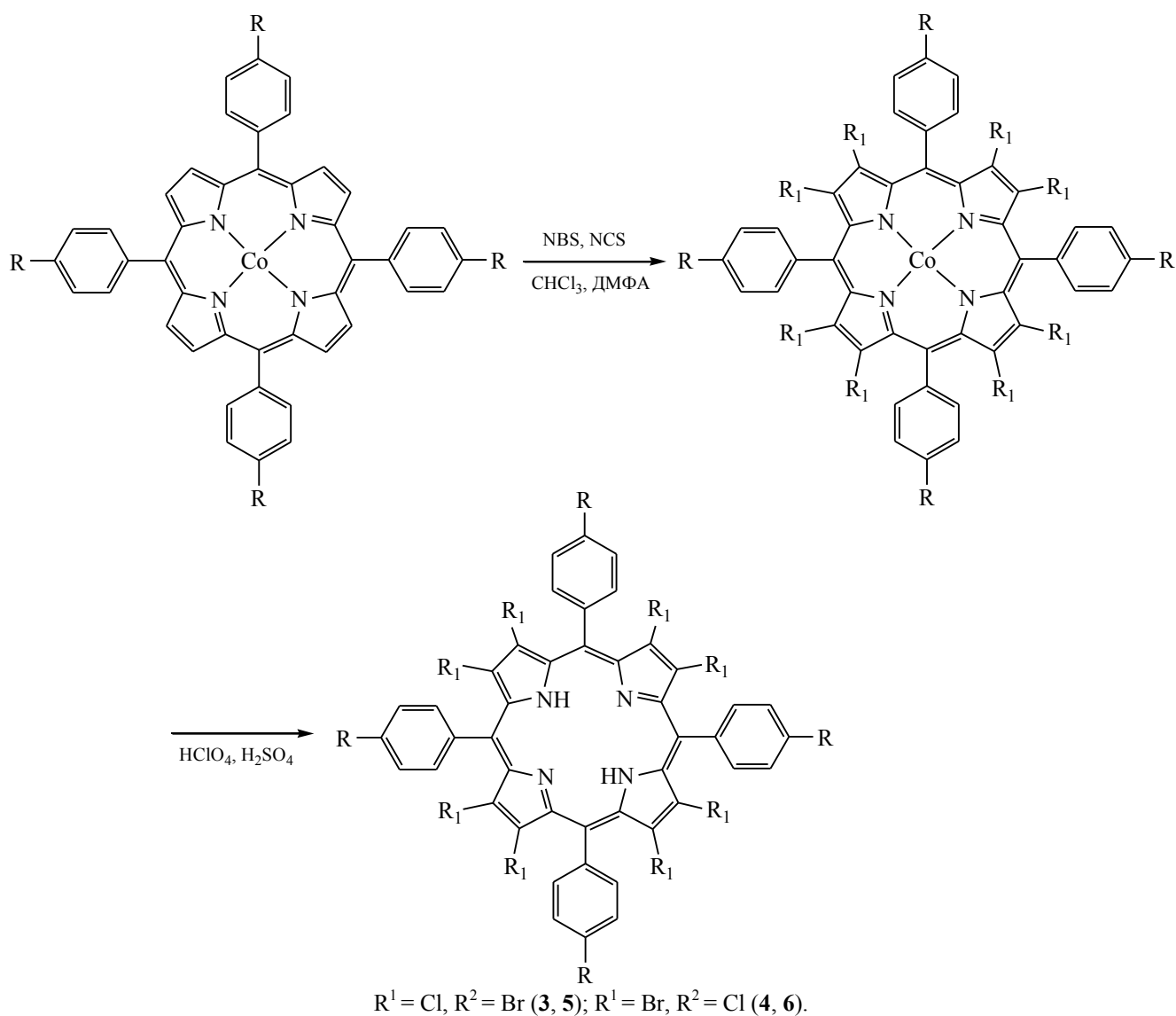
Порфирины играют исключительную роль в природных биохимических и биофизических процессах [1–6]. Применение порфиринов для решения конкретных практических задач требует определенной модификации структуры молекулы с целью избирательного усиления или ослабления ее свойства применимо к конкретным изучаемым процессам. Особый интерес представляют синтетические порфирины, содержащие в β-положениях атомы брома и хлора, которые способствуют возникновению пространственного искажения макроцикла, в результате которого молекула способна реализовывать ряд недоступных ранее химических превращений. Свои биологические и каталитические функции порфирины осуществляют в составе комплексов с металлами [7]. Особый интерес представляют комплексы порфиринов с металлами, проявляющими переменную валентность. В частности, порфиринаты кобальта с высокой эффективностью применяют в катализе анодного окисления SO<sub>2</sub> и различных углеводо-

родов [8]. Большой интерес представляет способность полигалогензамещенных металлопорфиринов проявлять каталитическую активность в реакциях оксигенирования [9, 10]. Поэтому целью настоящей работы явилось получение замещенных по пиррольным и фенильным кольцам галогензамещенных порфиринов и изучение влияния атомов хлора и брома в тетрафенилпорфирине на комплексообразующие свойства молекул.

В работе исследованы реакции бромирования 5,10,15,20-тетра-(4-хлорфенил)порфирината Co(II) **1** с помощью *N*-бромсукцинимид (NBS) в смеси хлороформ–ДМФА и хлорирования 5,10,15,20-тетра-(4-бромфенил)порфирината Co(II) **2** избытком *N*-хлорсукцинимид (NCS) в смеси хлороформ–ДМФА и изучены координационные свойства галогензамещенных порфиринов с ацетатом цинка(II) в ацетонитриле при 278–298 К (схема 1).

Бромирование Co(II)-порфирина **1** с помощью NBS (мольное соотношение 1:25) в смеси

Схема 1.



хлороформ–ДМФА (4:1) при комнатной температуре в течение 6 ч приводит к образованию смеси Co(II) и Co(III)-порфиринов. В электронном спектре поглощения (ЭСП) полученных соединений в хлороформе присутствуют полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 634, 584$  и  $455$  нм, характерные как для порфирината Co(II), так и для порфирината Co(III). Полосы исходного комплекса с  $\lambda_{\text{max}} = 529$  и  $410$  нм исчезают. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  в  $\text{CDCl}_3$ , выделенных из реакционной смеси кобальтпорфиринов, присутствуют сигналы *орто*- и *мета*-протонов в области  $8.90\text{--}7.80$  м. д. (конфигурация  $3d^6$ ) и сигналы в области  $15.10\text{--}10.08$  м. д. (конфигурация  $3d^7$ ). Хроматографическая очистка полученных соединений на основном оксиде алюминия приводит к

образованию 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(4-хлорфенил)порфирината Co(II) **3**. В ЭСП полученного соединения в хлороформе присутствуют полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 564$  и  $449$  нм. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  порфирината Co(II) **3** в  $\text{CDCl}_3$  сигналы *орто*- и *мета*-протонов уширены и проявляются в слабом поле при  $15.10$  и  $10.08$  м. д. Подобные спектры для парамагнитных октаэтилпорфиринатов Co(II) приведены в работе [11].

Хлорирование бромзамещенного кобальтпорфирина **2** 130-кратным избытком *N*-хлорсукцинимидом в кипящей смеси хлороформ ДМФА в течение 10 мин также приводит к образованию смеси  $\beta$ -октахлорзамещенных Co(II) и Co(III)-

**Таблица 1.** Данные ЭСП для тетрафенилпорфиринов Со(II) 1–4

Комплекс	Растворитель	$\lambda$ , нм, (lg $\epsilon$ )	
		полоса I	полоса Core
1	CHCl <sub>3</sub>	529 (4.23)	410 (5.32)
2	CHCl <sub>3</sub>	528 (4.50)	411 (5.57)
3	CHCl <sub>3</sub>	564 (4.17)	449 (5.04)
	ДМФА	567 (4.29)	457 (5.12)
4	CHCl <sub>3</sub>	554 (4.16)	438 (5.01)
	ДМФА	557 (4.31)	446 (5.07)

порфиринов. Хроматографическая очистка смеси октахлорзамещенных кобальтпорфиринов на основном оксиде алюминия приводит к образованию 2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(4-бромфенил)порфирина Со(II) **4** и лишь последняя фракция содержит смесь кобальтпорфиринов. В ЭСП соединения **4** в хлороформе присутствуют полосы с  $\lambda_{\max} = 554$  и 438 нм (последняя фракция с  $\lambda_{\max} = 624, 558$  и 445 нм). В спектре ЯМР <sup>1</sup>H соединения **4** в CDCl<sub>3</sub> присутствуют уширенные сигналы *орто*- и *мета*-протонов при 14.30 и 10.14 м. д.

При обработке раствора комплекса **3** в хлороформе смесью хлорной и серной кислот (4:3) в течение 2 ч образуется дважды протонированная форма (H<sub>4</sub>ОВР<sup>2+</sup>) свободного основания. В электронном спектре поглощения H<sub>4</sub>ОВР<sup>2+</sup> в хлороформе присутствуют полосы с максимумами при 746, 499 и 434 нм. После удаления минеральных кислот и обработки протонированной формы H<sub>4</sub>ОВР<sup>2+</sup> раствором аммиака получен 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(4-хлорфенил)порфирин **5**. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H бромзамещенного порфирина **5** в CDCl<sub>3</sub> присутствуют сигналы *орто*- и *мета*-протонов при 8.14 и 7.78 м. д.

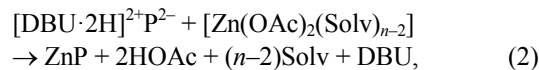
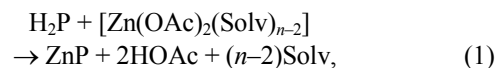
В аналогичных условиях при обработке комплекса **4** смесью хлорной и серной кислот в течение 5 ч полного демеаллирования порфирина кобальта **4** не наблюдается. При повторном добавлении к смеси свободного основания и комплекса кобальта в хлороформе хлорной и серной кислот (4:3) в течение 3 ч образуется дважды протонированная форма (H<sub>4</sub>ОСР<sup>2+</sup>) хлорзамещенного порфирина. В электронном спектре поглощения H<sub>4</sub>ОСР<sup>2+</sup> в хлороформе присутствуют полосы с максимумами при 734, 489 и 422 нм. После удаления кислот и обработки

протонированной формы H<sub>4</sub>ОСР<sup>2+</sup> раствором аммиака получен 2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(4-бромфенил)порфирин **6**. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H октахлорзамещенного порфирина **6** в CDCl<sub>3</sub> зафиксированы сигналы *орто*- и *мета*-протонов при 8.04 и 7.92 м. д.

В табл. 1 приведены характеристики электронных спектров поглощения тетрафенилпорфиринов Со(II). Галогенирование  $\beta$ -положений кобальтпорфиринов приводит к батохромному смещению полос поглощения по сравнению с незамещенными комплексами **1** и **2**. В масс-спектрах галогензамещенных Со(II)-порфиринов и их свободных оснований зафиксированы сигналы, соответствующие молекулярным ионам соединений **1–6**.

2,3,7,8,12,13,17,18-Октабром-5,10,15,20-тетра-(4-хлорфенил)порфирин и 2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(4-бромфенил)порфирин в присутствии кислот и оснований, растворенных в ацетонитриле, могут протонироваться и депротонироваться по внутрициклическим атомам азота [12]. Ранее методом спектрофотометрического титрования [13] были изучены кислотно-основные свойства порфиринов **5** и **6** в системах ацетонитрил–НСlO<sub>4</sub> и ацетонитрил–1,8-диазабицикло[5.4.0]-ундец-7-ен при 298 К [12]. Результаты этой работы (в частности, анализ значений констант протонирования и депротонирования порфиринов) показали, что введение атомов брома и хлора в  $\beta$ -положения тетрафенилпорфина приводит к изменению  $\pi$ -электронной плотности в макроцикле и способствует уменьшению основных и, соответственно, повышению кислотных свойств изученных порфиринов по сравнению с незамещенным тетрафенилпорфином. По возрастанию кислотности соединения можно расположить в ряд: H<sub>2</sub>Br<sub>8</sub>TPP < H<sub>2</sub>Br<sub>8</sub>T(4-ClPh)P < H<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>T(4-BrPh)P (табл. 2).

Порфирины, обладающие выраженными кислотными свойствами в ацетонитриле, способны координировать катион цинка по двум механизмам [молекулярному (1) и ионному (2)] в зависимости от состояния молекулы в растворе [16, 17].



где H<sub>2</sub>P – порфирин, Zn – катион металла координационного центра металлопорфирина, OAc –

**Таблица 2.** Параметры электронных спектров поглощения молекулярных и ионных форм порфиринов, их цинковых комплексов в ацетонитриле и значения соответствующих констант основности и кислотности

Форма, соединение	$\lambda$ , нм (lg $\epsilon$ )		pK <sub>b1,2</sub>	pK <sub>a1,2</sub>
	полоса Соре	Q-полосы		
H <sub>2</sub> TRP	413 (5.02)	512 (3.56), 546 (3.12), 589 (2.92), 646 (2.96)	19.8 [14]	
H <sub>3</sub> TRP <sup>+</sup>	413 (5.01)	512 (3.69), 547 (3.42), 660 (3.47)	18.61 [15]	
H <sub>4</sub> TRP <sup>2+</sup>	441 (5.04)	661 (4.17)		
H <sub>2</sub> Br <sub>8</sub> TRP	471 (5.14)	646 (4.16), 765 (3.92)	16.60	10.77 [15]
H <sub>4</sub> Br <sub>8</sub> TRP <sup>2+</sup>	490 (5.19)	741 (4.52)		
Br <sub>8</sub> TRP <sup>2-29</sup>	497 (5.30)	734 (4.80)		
H <sub>2</sub> Br <sub>8</sub> T(4-ClPh)P ( <b>5</b> )	475 (5.09)	646 (4.17), 763 (3.94)	16.06	10.15 [12]
H <sub>4</sub> Br <sub>8</sub> T(4-ClPh)P <sup>2+</sup>	495 (5.21)	743 (4.54)		
Br <sub>8</sub> T(4-ClPh)P <sup>2-</sup>	500 (4.96)	733 (4.18)		
ZnBr <sub>8</sub> T(4-ClPh)P	472 (5.20)	611 (4.04), 675 (4.10)		
H <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> T(4-BrPh)P ( <b>6</b> )	458 (5.04)	554 (4.07), 623 (4.16), 732 (3.99)	14.76	9.66 [12]
H <sub>4</sub> Cl <sub>8</sub> T(4-BrPh)P <sup>2+</sup>	486 (5.23)	736 (4.56)		
Cl <sub>8</sub> T(4-BrPh)P <sup>2-</sup>	491 (5.03)	755 (4.32)		
ZnCl <sub>8</sub> T(4-BrPh)P	455 (5.18)	593 (4.18), 647 (4.18)		

ацидолиганд (анион-соли), Solv – молекула растворителя,  $n$  – координационное число катиона металла.

Реакции комплексообразования порфиринов **5** и **6** проходили при пониженных температурах и только по механизму (1). Комплексы цинка по механизму (2) (в присутствии органического основания) образовывались мгновенно, что затруднило определение кинетических параметров реакции.

В электронных спектрах поглощения реагирующих систем наблюдались четкие изобестические точки и реакция (1) подчинялась первому порядку по порфирину, о чем свидетельствовал прямолинейный характер зависимостей  $\lg(c_{\text{H2P}}^0/c_{\text{H2P}})$  от времени  $\tau(c)$ . Порядок реакции по соли определяли из графических зависимостей как тангенс угла наклона прямой  $\lg K_{\text{эф}}$  от  $\lg c[\text{Zn}(\text{OAc})_2]$ .

Полученные параметры ЭСП для порфиринов, их дважды депротонированных форм и соответствующих металлокомплексов представлены в табл. 2, а кинетические параметры реакции образования цинковых комплексов порфиринов в системе ацетонитрил–HClO<sub>4</sub> представлены в табл. 3.

Введение в  $\beta$ -положения порфириновой молекулы электроотрицательных заместителей способствуют искажению плоскости макроцикла, и степень искажения макроцикла увеличивается с ростом электроотрицательности вводимого атома [15]. Деформация порфириновой структуры, приводит к частичному обособлению  $p$ -электронных систем пиррольных фрагментов и увеличению электронной плотности на третичных атомах азота [18, 19]. В свою очередь, электроноакцепторные

**Таблица 3.** Кинетические параметры образования цинковых комплексов порфиринов в системе ацетат цинка(II)–ацетонитрил

Порфирин	$[\text{Zn}(\text{OAc})_2] \times 10^3$ , 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> TRP[14]	1.84	302±1	70±2	-28±2
H <sub>2</sub> Br <sub>8</sub> TRP [15]	4.50	69±1	56±1	-88±2
H <sub>2</sub> Br <sub>8</sub> T(4-ClPh)P	4.50	60±1	65±1	-58±3
H <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> T(4-BrPh)P	4.50	48±1	75±2	-26±2

атомы брома и хлора оттягивают электронную плотность с внутрициклических атомов азота, создавая избыточный положительный заряд на внутрициклических атомах азота реакционного центра. Совокупность этих факторов влияет на скорость образования цинковых комплексов: наблюдается снижение скорости образования цинковых комплексов с изменением электроотрицательности и числа вводимых заместителей. Константа скорости соединения **6** уменьшается по сравнению с константой скорости соединения **5**, при этом наблюдается увеличение энтальпии реакционного процесса. Сравнительный анализ констант скорости для соединений **5** и **6**, незамещенного тетрафенилпорфина ( $H_2TPP$ ) [14] и 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфина ( $H_2Br_8TPP$ ) [15] (табл. 3) показал, что введение в  $\beta$ -положения макроцикла и *para*-положения фенильных колец атомов брома и хлора уменьшает значение скорости реакции комплексообразования  $k_v$  в  $\sim 4$ – $6$  раз. Для  $\beta$ -замещенных порфиринов значение констант скорости увеличивается в ряду  $H_2Br_8TPP > H_2Br_8T(4-ClPh)P > H_2Cl_8T(4-BrPh)P$ . Известно, что реакционная способность порфиринов-лигандов в реакции комплексообразования зависит от взаимодействия третичных атомов азота макроцикла в переходном состоянии с катионом металла, вступающим в координационный центр порфирина и чем сильнее это взаимодействие, тем меньше энергия активации реакции (1) [1]. В нашем случае увеличение энергии активации реакции комплексообразования (табл. 3), вероятно, связано с ослаблением этого взаимодействия вследствие возникновения избыточного положительного заряда на внутрициклических атомах азота макроцикла под влиянием вводимых атомов галогенов.

Таким образом, синтезированы и идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР  $^1H$  спектроскопии и масс-спектрометрии 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(4-хлорфенил)порфирин и 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(4-бромфенил)порфирин. Спектрофотометрическое определение комплексообразующих свойств 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(4-хлорфенил)порфирина и 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(4-бромфенил)порфирина в системе ацетат цинка(II)–ацетонитрил при 278–298 К и определение кинетических параметров образования соответствующих цинковых комплексов в ацетонитриле позволили сделать вывод, что

изменением типа заместителя в  $\beta$ - и *para*-фенильных положениях тетрафенилпорфина можно изменять свойства порфириновой молекулы в целом, подстраивая их под конкретные цели.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали тетра-(4-хлорфенил)порфирин и тетра-(4-бромфенил)порфирин производства «Porphyschem». Для исследования координационных свойств галогензамещенных порфиринов использовали ацетонитрил фирмы «Lab-Scan». Измерения проводили на спектрофотометре Cary-100 (Varian) в термостатируемых кюветах на шлифах при 278–298 К не менее трех параллельных опытов при каждой температуре. Колебание температуры не превышало  $\pm 0.1$  К. Методика эксперимента, препаративная химия и обработки экспериментальных данных подробно представлены в работах [13, 16]. Растворители – диметилформамид, хлороформ, дихлорметан – марки ХЧ, *N*-бромсукцинимид, *N*-хлорсукцинимид (Acros), оксид алюминия (Merck), использовали без дополнительной обработки. Масс-спектры получали на масс-спектрометре MALDI TOF Shimadzu Biotech Axima Confidence (матрица – дигидроксibenзойная кислота). Спектры ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) записывали на приборе Bruker AV III-500 (внутренний стандарт – TMC). Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Cary-100 при комнатной температуре.

**5,10,15,20-Тетра-(4-хлорфенил)порфиринат Со(II) (1).** Смесь 0.04 г (0.065 ммоль) тетра-(4-хлорфенил)порфирина и 0.096 г (0.65 ммоль)  $Co(OAc)_2$  в 30 мл ДМФА кипятили 30 с, затем охлаждали. Смесь выливали в воду и прибавляли NaCl. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и хроматографировали на оксиде алюминия дихлорметаном. Выход 0.033 г (0.0407 ммоль, 77%). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 15.82 уш. с (8H, пиррол), 13.00 уш. с (8H,  $H^o$ ), 8.15 д (8H,  $H^m$ ,  $J = 7.6$  Гц). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 809.02 (97)  $[M]^+$  (вычислено для  $C_{44}H_{24}N_4Cl_4Co$ : 810).

**5,10,15,20-Тетра-(4-бромфенил)порфиринат Со(II) (2)** получали аналогично из 0.04 г (0.043 ммоль) тетра-(4-бромфенил)порфирина, 0.075 г (0.43 ммоль)  $Co(OAc)_2$  и 40 мл ДМФА. Выход 0.034 г (0.0344 ммоль, 80%). Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м. д.: 15.88 уш. с (8H, пиррол), 12.94 уш. с (8H,  $H^o$ ), 10.10 уш. с (8H,  $H^m$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 986.63 (98)  $[M]^+$  (вычислено для  $C_{44}H_{24}N_4Br_4Co$ : 987.3).

**2,3,7,8,12,13,17,18-Октабром-5,10,15,20-тетра-(4-хлорфенил)порфирилат Со(II) (3).** К раствору 0.02 г (0.0247 ммоль) комплекса **1** в смеси 12 мл хлороформа и 3 мл ДМФА прибавляли 0.11 г (0.618 ммоль) NBS. Смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 6 ч, затем упаривали до минимального объема, прибавляли 4 мл ДМФА, воду и NaCl. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и хроматографировали на оксиде алюминия (элюент – дихлорметан, хлороформ). Выход 0.027 г (0.0187 ммоль, 77%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 15.10 уш. с (8H, H<sup>o</sup>), 10.07 уш. с (8H, H<sup>u</sup>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 1440.9 (48)  $[M]^+$  (вычислено для  $\text{C}_{44}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Br}_8\text{Co}$ : 1440.5).

**2,3,7,8,12,13,17,18-Октахлор-5,10,15,20-тетра-(4-бромфенил)порфирилат Со(II) (4).** К раствору 0.02 г (0.0203 ммоль) комплекса **2** в смеси 10 мл хлороформа и 2.5 мл ДМФА прибавляли 0.165 г (1.015 ммоль) NCS. Смесь кипятили в течение 4 мин, затем прибавляли 1.5 мл ДМФА, 0.165 г NCS и кипятили еще 2 мин. После охлаждения упаривали смесь до минимального объема, прибавляли 3 мл ДМФА, воду и NaCl. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и хроматографировали на оксиде алюминия (элюент – гексан, дихлорметан, хлороформ). Выход 0.015 г (0.0119 ммоль, 60%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 14.30 уш. с (8H, H<sup>o</sup>), 10.14 уш. с (8H, H<sup>u</sup>). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 1263.05 (42)  $[M]^+$  (вычислено для  $\text{C}_{44}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Cl}_8\text{Br}_4\text{Co}$ : 1262.7).

**2,3,7,8,12,13,17,18-Октабром-5,10,15,20-тетра-(4-хлорфенил)порфирин (5).** К 0.02 г (0.0139 ммоль) соединения **3** в 10 мл хлороформа прибавляли 3 мл 58%-ной хлорной и 2.5 мл 96%-ной серной кислот. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. После завершения реакции органический слой отделяли, промывали водой, раствором аммиака, снова водой и сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , затем упаривали. Остаток хроматографировали на оксиде алюминия дихлорметаном и пересаждали из гексана. Выход 0.014 г (0.0101 ммоль, 72%). ЭСП (MeCN),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 763 (3.94), 646 (4.17), 474 (5.09), 372 (4.44). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.14 д (8H, H<sup>o</sup>,  $J = 7.7$  Гц), 7.78 д (8H, H<sup>u</sup>,  $J = 7.6$  Гц). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 1385 (39)  $[M]^+$  (вычислено для  $\text{C}_{44}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Br}_8$ : 1383.7).

**2,3,7,8,12,13,17,18-Октахлор-5,10,15,20-тетра-(4-бромфенил)порфирин (6).** К 0.02 г (0.0158 ммоль) соединения **4** в 10 мл хлороформа прибавляли 3 мл 58%-ной хлорной и 2.5 мл 96%-ной серной кислот. Смесь перемешивали при комнатной температуре в

течение 5 ч. Органический слой отделяли, добавляли 3 мл хлорной и 2.5 мл серной кислот. Полученную смесь перемешивали 3 ч, затем обрабатывали, как описано выше. Целевой продукт выделяли хроматографией на оксиде алюминия, элюент – дихлорметан–гексан (1:1). Выход 0.01 г (0.0083 ммоль, 54%). ЭСП (MeCN),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 732 (3.99), 623 (4.16), 554 (4.07), 458 (5.04). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.04 д (8H, H<sup>o</sup>,  $J = 7.7$  Гц), 7.92 д (8H, H<sup>u</sup>,  $J = 7.6$  Гц). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 1207.3 (53)  $[M]^+$  (вычислено для  $\text{C}_{44}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Cl}_8\text{Br}_4$ : 1205.9).

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-43-370001 p\_a, синтеза галогензамещенных порфиринов и их комплексов с катионом кобальта; грант №18-03-00048\_a, исследование координационных свойств синтезированных порфиринов лигандов) с использованием оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berezin B.D.* Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. New York: John Wiley & Sons, 1981. P. 286.
2. *Senge M.O., MacGowan S.A., O'Brien J.M.* // Chem. Commun. 2015. Vol. 51. N 96. P. 17031. doi 10.1039/C5CC06254C
3. *Xie Y., Hill J.P., Charvet R., Ariga K.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2007. Vol. 7. N 9. P. 2969. doi 10.1166/jnn.2007.910
4. *Röder B., Büchner M., Rückmann I., Senge M.O.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2010. Vol. 9. N 8. P. 1152. doi 10.1039/C0PP00107D
5. *Porphyrins and Metalloporphyrins* / Ed. K.M. Smith. Amsterdam; Oxford; New York: Elsevier Sci., 1975. P. 317.
6. *The Porphyrins* / Ed. D. Dolphin. New York; San Francisco; London: Academic Press, 1979. P. 463.
7. *Марри Р., Греннер Д., Мейес П., Родуэлл В.* Биохимия человека. М.: Мир, 1993. Т. 1. С. 384.
8. *Аскаров К.А., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В.* Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука, 1987. С. 384.

9. *Da Silva V.S., Teixeira L.I., do Nascimento E., Idemori Y.M., De Freitas-Silva G.* // *Appl. Catal. (A)*. 2014. Vol. 469. P. 124. doi 10.1016/j.apcata.2013.09.033
10. *De Freitas Castro K.A., de Lima F.H.C., Simoes M.M.Q., Neves M.G.P.M.S., Almeida Paz F.A., Mendes R.F., Nakagaki S., Cavaleiro J.A.S.* // *Inorg. Chim. Acta*. 2017. Vol. 455. P. 575. doi 10.1016/j.ica.2016.05.038
11. *Ali B.B., Belkhiria M.S., Giorgi M., Nasri H.* // *Open J. Inorg. Chem.* 2011. Vol. 1. P. 39. doi 10.4236/ojic.2011.13006
12. *Иванова Ю.Б., Пуховская С.Г., Сырбу С.А., Мамардашвили Н.Ж.* // Тезисы докл. XIII Междунар. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», Суздаль, 2018. С. 68.
13. *Иванова Ю.Б., Чурахина Ю.И., Мамардашвили Н.Ж.* // *ЖОХ*. 2008. Т. 78. Вып. 4. С. 691; *Ivanova Yu.B., Churakhina Yu.I. Mamardashvili N.Zh.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2008. Vol. 78. N 4. P. 673. doi 10.1134/S1070363208040269
14. *Андреанов В.Г., Малкова О.В.* // Макрогетероциклы. 2009. № 2. С. 130. doi 10.6060/mhc2009.2.130
15. *Пуховская С. Г., Иванова Ю. Б., Дао Тхе Нам, Ващурин А.С.* // *ЖФХ*. 2014. Т. 88. № 10. С. 1487; *Pukhovskaya S.G., Ivanova Yu.B., Nam D.T., Vashurin A.S.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2014. Vol. 88. N 10. P. 1670. doi 10.1134/S0036024414100288
16. *Nam D.T., Ivanova Yu.B., Puhovskaya S.G., Kruk M.M., Syrbu A.S.* // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. N 33. P. 26125. doi 10.1039/C5RA01323B
17. *Иванова Ю.Б., Чиждова Н.В., Мамардашвили Н.Ж., Пуховская С.Г.* // *ЖОХ*. 2014. Вып. 5. Т. 84. С. 848; *Ivanova Yu.B., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh., Pukhovskaya S.G.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2014. Vol. 84. P. 939. doi 10.1134/S1070363214050260
18. *Senge M.O.* // *Chem. Commun.* 2006. N 3. P. 243. doi 10.1039/b511389j
19. *Pukhovskaya S.G., Ivanova Yu.B., Dao The Nam, Vashurin A.S., Golubchikov O.A.* // *J. Porph. Phthal.* 2015. Vol. 19. P. 858. doi 10.1142/S1088424615500649

## Synthesis, Spectral and Coordination Properties of Halo-Substituted Tetraaryporphyrines

Yu. B. Ivanova<sup>a\*</sup>, N. V. Chizhova<sup>a</sup>, Yu. V. Khrushkova<sup>b</sup>,  
A. I. Rusanov<sup>b</sup>, and N. Zh. Mamardashvili<sup>a</sup>

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

<sup>b</sup> *Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, Russia*

Received September 20, 2018; revised September 20, 2018; accepted September 27, 2018

2,3,7,8,12,13,17,18-Octabromo-5,10,15,20-tetra-(4-chlorophenyl)porphyrin and 2,3,7,8,12,13,17,18-octachloro-5,10,15,20-tetra-(4-bromophenyl)porphyrin were synthesized. The obtained compounds were identified by electron absorption, <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and mass spectrometry data. The complexing properties of the obtained porphyrins in the zinc(II) acetate–acetonitrile system at 278–298 K was studied. The kinetic parameters of the formation of the corresponding zinc complexes in acetonitrile were determined.

**Keywords:** 2,3,7,8,12,13,17,18-octabromo-5,10,15,20-tetra-(4-chlorophenyl)porphyrin, 2,3,7,8,12,13,17,18-octachloro-5,10,15,20-tetra-(4-bromophenyl)porphyrin, halo-substituted tetraaryporphyrins, Co(II) complexes, Zn(II) complexes