

# СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА *мезо*-НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ ОКТАЭТИЛПОРФИРИНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С Co(II)

Н. В. Чижова\*, А. И. Русанов, Н. Ж. Мамардашвили

Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук, ул. Академическая 1, Иваново,  
153040 Россия

\*e-mail: nvc@isc-ras.ru

Поступило в Редакцию 28 апреля 2020 г.

После доработки 28 апреля 2020 г.

Принято к печати 12 мая 2020 г.

При взаимодействии 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина с нитритом натрия в трифторуксусной кислоте получены 5-нитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин, 5,15-динитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин и 5,10,15-тринитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин. Исследованы реакции координации октаэтилпорфирина, моно-, ди-, три- и тетранитрозамещенных порфиринов с ацетатом кобальта(II) в смеси хлороформ–метанол. Получены и идентифицированы соответствующие порфирилаты Co(II). Показано, что при растворении октаэтилпорфиринов Co(II) в диметилформамиде в присутствии NaOH в координационном центре макроцикла происходит окисление Co(II)→Co(III).

**Ключевые слова:** октаэтилпорфирин, *мезо*-нитрозамещенные порфирины, комплексы кобальта, реакции нитрования, комплексообразование

DOI: 10.31857/S0044460X20100108

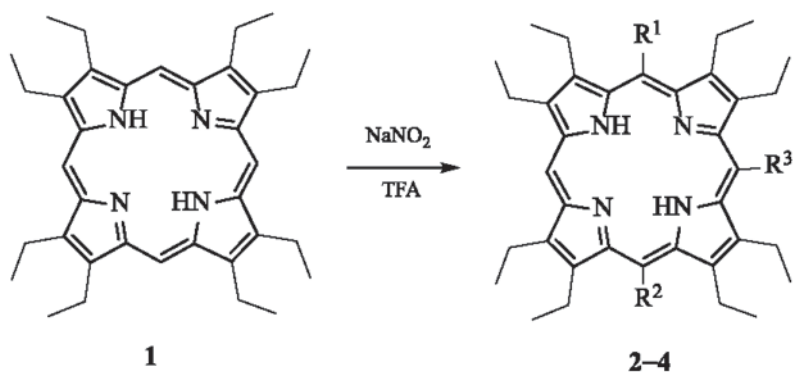
Порфирины и их металлокомплексы находят применение в качестве компонентов солнечных батарей, агентов для фотодинамической терапии раковых заболеваний, сенсоров для детектирования ионов и газообразных субстратов различной природы [1]. Селективным введением в молекулу порфирина электронодонорных и электроноакцепторных заместителей можно создавать системы с неравномерным распределением электронной плотности в пределах тетрапиррольного макроцикла, что представляет интерес при создании материалов, обладающих нелинейно-оптическими свойствами или увеличенной *n*-проводимостью [2, 3]. Введение нитрогрупп в молекулы порфиринов позволяет получать соединения с новыми, полезными с практической точки зрения свойствами (например, хорошей растворимостью в органических растворителях и высокой устойчивостью комплексов металлов в агрессивных средах). Нитрозамещенные порфирины могут представлять интерес в качестве объектов для дальнейших химических превращений [4–5].

Ранее было описано нитрование октаэтилпорфирината Zn(II) с помощью N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в дихлорметане [6]. При обработке цинковых комплексов нитрозамещенных порфиринов ледяной уксусной кислотой получены соответствующие порфирины-лиганды. В работе [5] синтезированы *пара*-нитрозамещенные тетрафенилпорфирины под действием NaNO<sub>2</sub> в трифторуксусной кислоте.

В настоящей работе исследованы реакции нитрования 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина **1** по *мезо*-положениям действием NaNO<sub>2</sub> в трифторуксусной кислоте (TFA, схема 1).

Показано, что при обработке порфирина **1** нитритом натрия в трифторуксусной кислоте при комнатной температуре в зависимости от соотношения реагентов и времени реакции образуются 5-нитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин **2** и смесь 5,10- и 5,15-динитрооктаэтилпорфиринов. Так, при мольном соотношении 1:NaNO<sub>2</sub> = 1:5 в течение 5 мин образуется 5-нитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин **2**. В

Схема 1.



масс-спектре мононитрозамещенного порфирина присутствует пик с  $m/z$  579.1, соответствующий молекулярному иону соединения **2** (вычислено для  $\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{N}_5\text{O}_2$ : 579.8). При увеличении избытка  $\text{NaNO}_2$  до 12-кратного и времени реакции до 30 мин образуется смесь 5,15- и 5,10-динитрозамещенных октаэтилпорфиринов. В масс-спектре продуктов присутствует пик с  $m/z$  624.1, соответствующий молекулярному иону динитрозамещенных октаэтилпорфиринов (вычислено для  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_4$ : 624.8). Разделение изомеров проводили на пластинах Polygram SIL. Соотношение 5,15- и 5,10-изомеров составило  $\sim 5:1$ .

При увеличении избытка нитрующего реагента до 50-кратного и времени реакции до 3 сут получен 5,10,15-тринитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин **4** с выходом 68%. Увеличение избытка  $\text{NaNO}_2$  до 60-кратного и времени реакции до 5 сут не приводит к исчерпывающему нитрованию *мезо*-положений порфирина **1**.

5,10,15,20-Тетранитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин **5** синтезировали по методике [7]. При взаимодействии октаэтилпорфирина с избытком нитрата цинка в уксусном ангидриде сначала образуется 5,10,15,20-тетранитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфиринат  $\text{Zn(II)}$ . При обработке тетранитрозамещенного комплекса цинка соляной или трифторуксусной кислотами получен порфирин **5**.

Порфирины обычно проявляют свои биологические и каталитические свойства в составе комплексов с металлами. Особый интерес представляют кобальтовые комплексы порфиринов [8–11]. Порфиринаты кобальта применяются в катализе

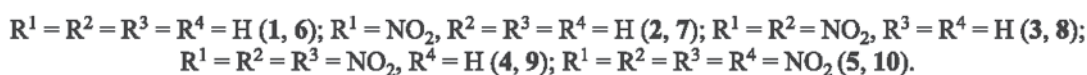
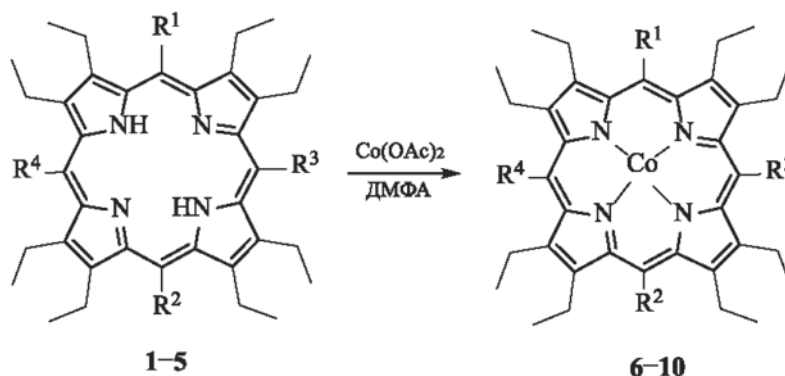
анодного окисления  $\text{SO}_2$  и различных углеводородов [12]. Комплексы кобальта на основе порфиринов характеризуются низким окислительно-восстановительным потенциалом  $E_{(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+})}$  центрального иона [12, 13]. Величина этого потенциала в значительной степени определяется донорно-акцепторными свойствами тетрапиррольных лигандов и может изменяться в широких пределах. Кобальтовые комплексы порфиринов проявляют высокую биологическую активность.

В работе [14] изучены спектральные свойства  $\text{Co(II)}$ -октаэтилпорфирина. Авторы [15] синтезировали хлоридный и иодидный комплексы кобальта  $\text{Co(III)(Cl)Porph}$  и  $\text{Co(III)IPorph}$ . С целью изучения влияния *мезо*-нитрозамещения на образование комплексов кобальта с производными октаэтилпорфирина в настоящей работе исследованы реакции координации порфиринов **1–5** с ацетатом кобальта(II) в смеси хлороформ–метанол.

Исследования показали, что реакция комплексобразования порфирина **1** с  $\text{Co(OAc)}_2$  (мольное соотношение 1:10) в кипящей смеси хлороформ–метанол (1:1) в течение 30 мин приводит к смеси  $\text{Co(II)}$ - и  $\text{Co(III)}$ -порфиринов (схема 2). В ходе хроматографирования  $\text{Co}$ -порфиринов на основном оксиде алюминия наблюдается восстановление  $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$  с образованием 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирината  $\text{Co(II)}$  **6** (см. таблицу).

При взаимодействии порфирина **2** с  $\text{Co(OAc)}_2$  (мольное соотношение 1:20) в кипящей смеси хлороформ–метанол в течение 4 ч получена смесь порфиринатов  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Co(III)}$ . Хроматографирование полученных соединений на окси-

Схема 2.



де алюминия приводит к образованию 5-нитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирината Co(II) 7. В аналогичных условиях при взаимодействии 5,15-динитропорфирина 3 с ацетатом кобальта в течение 4 ч получен 5,15-динитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфиринат Co(II) 8 (схема 2).

В условиях, аналогичных реакции с 5,15-динитропорфирином 3, при взаимодействии тринитрозамещенного порфирина 4 с  $Co(OAc)_2$  в течение 40 мин образуется 5,10,15-тринитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфиринат Co(II) 9. Комплексообразование порфирина 5 с  $Co(OAc)_2$  (мольное соотношение 1:10) в кипящей смеси хлороформ–метанол протекает в течение 2 мин и приводит к образованию 5,10,15,20-тетранитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирината Co(II) 10.

Параметры ЭСП октаэтилпорфиринов Co(II) и Co(III)

Соединение	Растворитель	$\lambda$ , нм (lg $\epsilon$ )		
		полоса I	полоса II	полоса Соре
1-Co(II) <sup>a</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	551	516	391
1-Co(II)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	550 (4.31)	516 (4.11)	391 (5.21)
2-Co(II)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	554 (4.21)	520 (4.09)	393 (5.08)
3-Co(II)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	559 (4.18)	526 (4.08)	396 (5.01)
4-Co(II)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	569 (4.15)	540 (4.12)	404 (4.87)
5-Co(II)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	579 (4.06)	543 (3.97)	416 (4.75)
1-Co(III) <sup>b</sup>	ДМФА+NaOH	566 (0.211)	537 (0.228)	421 (1.17)
2-Co(III) <sup>b</sup>	ДМФА+NaOH	–	552 (0.417)	423 (1.70)
3-Co(III) <sup>b</sup>	ДМФА+NaOH	–	555 (0.362)	426 (1.37)

<sup>a</sup> Данные работы [14].

<sup>b</sup> Относительная интенсивность.

Таким образом, при переходе от октаэтилпорфирина к его моно- и динитрозамещенным наблюдается увеличение времени образования соответствующих порфиринов кобальта в среде хлороформ–метанол, а для три- и тетранитрозамещенных – уменьшение времени комплексообразования. Причем тетранитропорфирин вступает в реакцию координации с  $Co(OAc)_2$  в ~15 раз быстрее, чем незамещенный порфирин. Вероятно, на координационные свойства нитрозамещенных октаэтилпорфиринов с  $Co(OAc)_2$ , помимо электронного влияния заместителей, существенное влияние оказывает геометрический фактор (размер координационной полости  $N_4H_2$  [16]).

В работах [17, 18] показано, что Mn(III)-порфирины восстанавливаются до порфиринов Mn(II) в диметилформамиде и в растворе ДМФА в присутствии твердой щелочи. Для Co-порфиринов,

в аналогичных условиях, отмечен обратный процесс – окисление  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$  [19, 20].

Показано, что октаэтилпорфирилаты  $\text{Co(II)}$  **6–7** окисляются до смеси  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Co(III)}$ -порфиринов в диметилформамиде. В то же время комплексы **6–8** в растворе ДМФА в присутствии твердой щелочи образуют  $\text{Co(III)}$ -порфирины (см. таблицу). Так, при выдерживании раствора октаэтилпорфирилата  $\text{Co(II)}$  **6** в ДМФА течение 24 ч при комнатной температуре образуется смесь  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Co(III)}$ -порфиринов. В электронном спектре поглощения  $\text{Co}$ -порфиринов в ДМФА полоса  $\text{Soret}$  расщеплена на две с максимумами 394 и 413 нм примерно одинаковой интенсивности, в длинноволновой области присутствуют полосы при 524 и 554 нм. В сравнимых условиях степень превращения мононитрозамещенного комплекса **7** в окисленную форму составила ~ 10%.

При встряхивании раствора комплекса **6** в ДМФА в присутствии твердого  $\text{NaOH}$  в течение ~45 мин образуется октаэтилпорфирилат  $\text{Co(III)}$ . Для моно- и динитрозамещенных октаэтилпорфирилатов кобальта время образования окисленных форм в растворе ДМФА в присутствии твердого  $\text{NaOH}$  сокращается до 35 и 20 мин соответственно. При растворении тринитрозамещенного порфирилата  $\text{Co(II)}$  **9** в ДМФА в присутствии твердого  $\text{NaOH}$  в течение ~ 5 мин образуется соединение с максимумами в электронном спектре поглощения 664, 627 и 474 нм. При выделении образующихся соединений из реакционной смеси наблюдается частичная или полная деструкция комплексов.

Синтезированные порфирины и их комплексы с  $\text{Co(II)}$  идентифицированы методами электронной абсорбционной и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии, а также масс-спектрометрии. Последовательное увеличение числа нитрогрупп в *мезо*-положениях октаэтилпорфирилатов  $\text{Co(II)}$  приводит к смещению полос в электронном спектре поглощения в длинноволновую область. При окислении порфирилатов  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$  также наблюдается bathochrome смещение полос (см. таблицу).

Октаэтилпорфирилат  $\text{Co(II)}$  проявляет парамагнитные свойства (конфигурация  $3d^7$ ) [9]. Это приводит к тому, что в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **6** сигналы *мезо*- и  $\beta$ -протонов уширены и смещены в слабое поле соответственно на 19.65, 4.77 и

4.20 м. д. по сравнению с исходным порфирином **1**. Сигналы *мезо*-протонов моно-, ди- и тризамещенных порфирилатов  $\text{Co(II)}$  проявляются в слабом поле в области ~ 24–30 м. д.

Таким образом, синтезированы и идентифицированы 5-мононитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин, 5,15-динитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин и 5,10,15-тринитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин. Исследованы реакции координации октаэтилпорфирина, его моно-, ди-, три- и тетранитрозамещенных с ацетатом  $\text{Co(II)}$  в смеси хлороформ–метанол. Получены и идентифицированы соответствующие порфирилаты кобальта(II). Показано, что при растворении октаэтилпорфирилатов  $\text{Co(II)}$  в ДМФА в присутствии твердого  $\text{NaOH}$  наблюдается окисление  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)}$ .

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин **1** (Porphychem), трифторуксусную кислоту (Acros), оксид алюминия (Merck), ДМФА,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  марки ХЧ, нитрит натрия марки Ч. Ледяную уксусную кислоту получали вымораживанием уксусной кислоты марки Ч.  $\text{Co(OAc)}_2$  (ХЧ) перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты, сушили при 80°C в течение 1 ч. 5,10,15,20-Тетранитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин **5** синтезировали по известной методике [7].

Контроль за ходом реакций комплексообразования октаэтилпорфиринов с  $\text{Co(OAc)}_2$  осуществляли спектрофотометрическим методом. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Cary-100 (Varian) при комнатной температуре. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записывали на приборе Bruker AV III-500 в  $\text{CDCl}_3$  (внутренний стандарт – ТМС). Масс-спектры получали на масс-спектрометре MALDI TOF Shimadzu Biotech Axima Confidence (матрица – дигидроксibenзойная кислота).

**5-Нитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин (2).** К 0.04 г (0.0748 ммоль) порфирина **1** в 3 мл трифторуксусной кислоты прибавляли 0.026 г (0.374 ммоль)  $\text{NaNO}_2$ , перемешивали при комнатной температуре в течение 5 мин. К реакционной смеси прибавляли хлороформ и воду. Органический слой отделяли, промывали водой, раствором



NaHCO<sub>3</sub>, снова водой, затем сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали до минимального количества. Остаток хроматографировали на оксиде алюминия смесью гексан–дихлорметан (1:1), затем дихлорметаном. Выход 0.034 г (0.0586 ммоль, 78%). ЭСП (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), λ, нм (lgε): 624 (3.67), 571 (3.74), 537 (3.88), 502 (4.05), 396 (5.08). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 10.25 с (2H) и 10.10 с (1H, *мезо*-H), 4.11–4.02 м (12H) и 3.75 с (4H, CH<sub>2</sub>), 1.93–1.85 м (18H) и 1.69–1.60 м (6H, CH<sub>3</sub>), –3.85 с и –3.95 с (2H, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 579.1 (98) [*M*]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>36</sub>H<sub>45</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>: 579.8).

**5,15-Динитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин (3).** К 0.04 г (0.0748 ммоль) порфирина **1** в 3 мл трифторуксусной кислоты прибавляли 0.062 г (0.898 ммоль) NaNO<sub>2</sub>, перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. К реакционной смеси прибавляли хлороформ и воду. Органический слой отделяли, промывали водой, раствором NaHCO<sub>3</sub>, снова водой, затем сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали до минимального объема. Остаток хроматографировали на оксиде алюминия дихлорметаном, затем хлороформом. Выход смеси 5,15- и 5,10-динитрозамещенных изомеров 0.03 г (0.048 ммоль, 65%). Разделение изомеров проводили на пластинах Polygram SIL (элюент – дихлорметан–гексан 1:3, затем 1:1). Выход соединения **3** 0.023 г (0.0368 ммоль, 50%). ЭСП (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), λ, нм (lgε): 629 (3.96), 578 (4.04), 538 (4.10), 507 (4.24), 381 (4.99). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 10.34 с (2H, *мезо*-H), 4.71–4.64 м (8H) и 4.10–4.03 м (8H, CH<sub>2</sub>), 1.94–1.88 м (12H) и 1.70–1.64 м (12H, CH<sub>3</sub>), –3.36 с (2H, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 624.1 (96) [*M*]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>: 624.8).

**5,10,15-Тринитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирин (4).** К 0.04 г (0.0748 ммоль) порфирина **1** в 3 мл трифторуксусной кислоты прибавляли 0.257 г (3.73 ммоль) NaNO<sub>2</sub>, перемешивали при комнатной температуре в течение 3 сут. После завершения реакции прибавляли хлороформ и воду. Органический слой отделяли, промывали водой, раствором NaHCO<sub>3</sub>, снова водой и сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворитель упаривали до минимального объема, хроматографировали на оксиде алюминия хлороформом. Выход 0.031 г (0.0463 ммоль, 61%). ЭСП (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), λ, нм (lgε): 637 (3.33), 589 (3.64), 540 (3.79), 513 (4.01), 385 (4.99). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 10.08 с (1H, *мезо*-H), 3.96–3.92 м (4H),

3.59–3.57 м (4H), 3.56–3.53 м (8H, CH<sub>2</sub>), 1.81–1.77 м (6H), 1.55–1.50 м (6H), 1.49–1.45 м (6H), 1.43–1.40 м (6H, CH<sub>3</sub>), –3.86 с (2H, NH). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 671.6 (97) [*M* + 2H]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>36</sub>H<sub>43</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub>: 669.9).

**2,3,7,8,12,13,17,18-Октаэтилпорфиринат Со(II) (6).** Смесью 0.025 г (0.0467 ммоль) порфирина **1** и 0.083 г (0.467 ммоль) Со(ОАс)<sub>2</sub> растворяли в 30 мл смеси хлороформ–метанол (1:1). Реакционную смесь кипятили в течение 30 мин, затем охлаждали, промывали водой, сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали. Остаток хроматографировали на оксиде алюминия дихлорметаном. Выход 0.024 г (0.0408 ммоль, 87%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 29.60 уш. с (4H, *мезо*-H), 8.82 уш. с (16H, β-CH<sub>2</sub>), 6.15 уш. с (24H, β-CH<sub>3</sub>). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 591.3 (98) [*M*]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>36</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>Со: 591.7).

**5-Нитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфиринат Со(II) (7)** получали аналогично из 0.025 г (0.0431 ммоль) порфирина **2** и 0.15 г (0.862 ммоль) Со(ОАс)<sub>2</sub>; время реакции – 4 ч. Выход 0.022 г (0.0346 ммоль, 80%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 30.8 уш. с (2H, *мезо*-H), 24.3 уш. с (1H, *мезо*-H), 9.50 уш. с и 8.42 уш. с (16H, β-CH<sub>2</sub>); 8.10 уш. с, 6.25 уш. с, 6.16 уш. с (24H, β-CH<sub>3</sub>). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 636.1 (88) [*M*]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>36</sub>H<sub>43</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Со: 636.7).

**5,15-Динитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфиринат Со(II) (8)** получали аналогично из 0.02 г (0.032 ммоль) порфирина **3** и 0.114 г (0.64 ммоль) Со(ОАс)<sub>2</sub>; время реакции – 4 ч. Выход 0.018 г (0.0264 ммоль, 80%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 28.75 уш. с (2H, *мезо*-H), 8.80 уш. с (16H, β-CH<sub>2</sub>), 6.05 уш. с (24H, β-CH<sub>3</sub>). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 681.2 (74) [*M*]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Со: 681.7).

**5,10,15-Тринитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфиринат Со(II) (9)** получали аналогично из 0.025 г (0.0373 ммоль) порфирина **4** и 0.132 г (0.746 ммоль) Со(ОАс)<sub>2</sub>; время реакции – 40 мин. Выход 0.025 г (0.0316 ммоль, 85%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 28.30 уш. с (1H, *мезо*-H), 5.90 уш. с (4H, β-CH<sub>2</sub>), 5.32 уш. с (12H, β-CH<sub>2</sub>), 3.70–3.35 м (24H, β-CH<sub>3</sub>). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн.</sub>, %): 726.3 (82) [*M*]<sup>+</sup> (вычислено для C<sub>36</sub>H<sub>41</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub>Со: 726.7).

**5,10,15,20-Тетранитро-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфиринат Со(II) (10)** получали аналогично из 0.025 г (0.035 ммоль) порфирина **5** и

0.062 г (0.35 ммоль)  $\text{Co}(\text{OAc})_2$ ; время реакции – 2 мин. Выход 0.025 г (0.0311 ммоль, 89%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 5.68 уш. с (16H,  $\beta$ - $\text{CH}_2$ ), 2.36 уш. с (24H,  $\beta$ - $\text{CH}_3$ ). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 770.9 (76)  $[M]^+$  (вычислено для  $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_8\text{Co}$ : 771.7).

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20079) с использованием оборудования центра коллективного пользования Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lu-Lin Li, Eric Wei-Guang Diau*. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. N 1. P. 291. doi 10.1039/C2CS35257E
2. *Зданович С.А., Мамардашвили Н.Ж., Голубчиков О.А.* // *ЖОрХ.* 1996. Т. 32. Вып. 5. С. 788; *Zdanovich S.A., Mamardashvili N.Z., Golubchikov O.A.* // *Russ. J. Org. Chem.* 1996. Vol. 32. N 5. P. 756.
3. *Stuzhin P.A., Goryachev M.Yu., Ivanova S.S., Nazarova A., Pimkov I., Koifman O.I.* // *J. Porph. Phthal.* 2013. Vol. 17. P. 905. doi 10.1142/S1088424613500892
4. *Любимцев А., Семейкин А., Жеглова Н., Шейнин В., Куликова О., Сырбу С.* // *Макрогетероциклы.* 2018. Т. 11. № 1. С. 103. doi 10.6060/mhc1711511
5. *Luguya R., Jaquinod L., Fronczek F.R., Graca M., Vicente H., Smith K.M.* // *Tetrahedron.* 2004. Vol. 60. P. 2757. doi 10.1016/j.tet.2004.01.080
6. *Gong L.Ch., Dolphin D.* // *Can. J. Chem.* 1985. Vol. 63. N 2. P. 401. doi 10.1139/v85-066
7. *Watanabe E., Nichimura S., Ogoshi H., Yoshida Z.* // *Tetrahedron.* 1975. Vol. 31. N 11–12. P. 1385. doi 10.1016/0040-4020(75)87068-2
8. *Чижова Н.В., Кумеев Р.С., Мамардашвили Н.Ж.* // *ЖНХ.* 2013. Т. 58. № 6. С. 836; *Chizhova N.V., Kuteev R.S., Mamardashvili N.Z.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. Vol. 58. N 6. P. 740. doi 10.1134/S0036023613060089
9. *Чижова Н.В., Звездина С.В., Мамардашвили Н.Ж.* // *ЖОХ.* 2016. Т. 86. Вып. 5. С. 829; *Chizhova N.V., Zvezdina S.V., Mamardashvili N.Z.* // *Russ. J. Gen. Chem. Chem.* 2016. Vol. 86. N 5. P. 1091. doi 10.1134/S1070363216050182
10. *Мамардашвили Г.М., Симонова О.Р., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж.* // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. Вып. 6. С. 974; *Mamardashvili G.M., Simonova O.R., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Z.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 6. P. 1154. doi 10.1134/S107036321806018X
11. *Чижова Н.В., Хелевина О.Г., Кумеев Р.С., Березин Б.Д., Мамардашвили Н.Ж.* // *ЖОХ.* 2010. Т. 80. Вып. 11. С. 1924; *Chizhova N.V., Khelevina O.G., Kuteev R.S., Berezin B.D., Mamardashvili N.Z.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. Vol. 80. N 11. P. 2387. doi 10.1134/S1070363210110253
12. *Порфирины: Спектроскопия, электрохимия, применение / Под ред. Н.С. Ениколопяна.* М.: Наука, 1987. 384 с.
13. *Манн Ч., Барнес К.* *Электрохимические реакции в неводных системах.* М.: Химия, 1970. 489 с.
14. *Ali B.B., Belkhiria M.S., Giorgi M., Nasri H.* // *Open J. Inorg. Chem.* 2011. P. 39. doi 10.4236/ojic.2011.13006
15. *Cao Y, Peterson J.L., Stolzenberg A.M.* // *Inorg. Chem.* 1998. Vol. 37. P. 5173. doi 10.1021/ic980538u
16. *Координационные соединения порфиринов и фталоцианина.* М.: Наука, 1978. 280 с.
17. *Шейнин В.Б., Чижова Н.В., Романова А.О.* // *ЖОХ.* 2010. Т. 80. Вып. 2. С. 326; *Sheinin V.B., Chizhova N.V., Romanova A.O.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. Vol. 80. N 2. P. 351. doi 10.1134/S107036321002026X
18. *Chizhova N.V., Maltceva O.V., Zvezdina S.V., Mamardashvili N.Z., Koifman O.I.* // *J. Coord. Chem.* 2018. Vol. 71. N 19. P. 3222. doi 10.1080/00958972.2018.1519186
19. *Мамардашвили Г.М., Чижова Н.В., Кайгородова Е.Ю., Мамардашвили Н.Ж.* // *ЖНХ.* 2017. Т. 62. № 3. С. 296; *Mamardashvili G.M., Chizhova N.V., Kaigorodova E.Y., Mamardashvili N.Zh.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 62. N 3. P. 301. doi 10.1134/S0036023617030123
20. *Чижова Н.В., Мальцева О.В., Завьялов А.В., Мамардашвили Н.Ж.* // *ЖНХ.* 2017. Т. 62. № 5. С. 689; *Chizhova N.V., Mal'tseva O.V., Zav'yalov A.V., Mamardashvili N.Z.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 62. N 5. P. 683. doi 10.1134/S0036023617050072

# Synthesis and Spectral Properties of *meso*-Nitro-Substituted Octaethylporphyrins and Their Co(II) Complexes

N. V. Chizhova\*, A. I. Rusanov, N. Zh. Mamardashvili

*G.A. Krestov Institute of Chemistry of Solutions of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153040 Russia*

*\*e-mail: nvc@isc-ras.ru*

Received April 28, 2020; revised April 28, 2020; accepted May 12, 2020

The reaction of 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin with sodium nitrite in trifluoroacetic acid yielded 5-nitro-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin, 5, 15-dinitro-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin and 5,10,15-trinitro-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin. Coordination reactions of octaethylporphyrin, mono-, di-, tri-, and tetranitro-substituted porphyrins with cobalt(II) acetate in a chloroform–methanol mixture were studied. The corresponding Co(II) porphyrinates were obtained and identified. It was shown that, upon dissolution of Co(II) octaethylporphyrinates in dimethylformamide in the presence of NaOH, the oxidation of Co(II)→Co(III) occurs in the coordination site of the macrocycle.

**Keywords:** octaethylporphyrin, *meso*-nitro-substituted porphyrins, cobalt complexes, nitration reactions, complexation