

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЕРГАЛОГЕНИРОВАННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ

© 2020 г. Ю. Б. Иванова*, Н. В. Чижова, Н. Ж. Мамардашвили

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

**e-mail: jjiv@yandex.ru*

Поступило в Редакцию 17 июня 2020 г.

После доработки 17 июня 2020 г.

Принято к печати 29 июня 2020 г.

Взаимодействием Zn(II) 5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирината с N-галогенсукцинимидами в смеси хлороформ–метанол и хлороформ–бутанол или ДМФА синтезированы 2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор(бром)-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфиринаты Zn(II). Их обработкой трифторуксусной кислотой получены соответствующие порфириновые лиганды. Полученные соединения, а также их дважды депротонированные формы изучены методами электронной и ЯМР ^1H спектроскопии и масс-спектрометрии. Определены кинетические параметры образования цинковых комплексов изученных порфиринов в системах ацетонитрил–Zn(OAc) $_2$ и ацетонитрил–Zn(OAc) $_2$ –1,8-диазабицикло[5.4.0]–ундец-7-ен в интервале температур 298–318 К.

Ключевые слова: галогензамещенные тетрафенилпорфирины, комплексы с цинком, бромирование, хлорирование, спектральные и координационные свойства

DOI: 10.31857/S0044460X20110128

Порфирины и их металлокомплексы нашли применение в качестве компонентов солнечных батарей, полупроводников, сенсорных систем, а также фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии [1]. Металлопорфирины, содержащие в макроцикле нитрогруппы и атомы фтора были синтезированы как потенциально эффективные средства борьбы со злокачественными новообразованиями [2]. Галогензамещенные порфирины также используются при производстве новых материалов, обладающих каталитическими и нелинейно-оптическими свойствами [3].

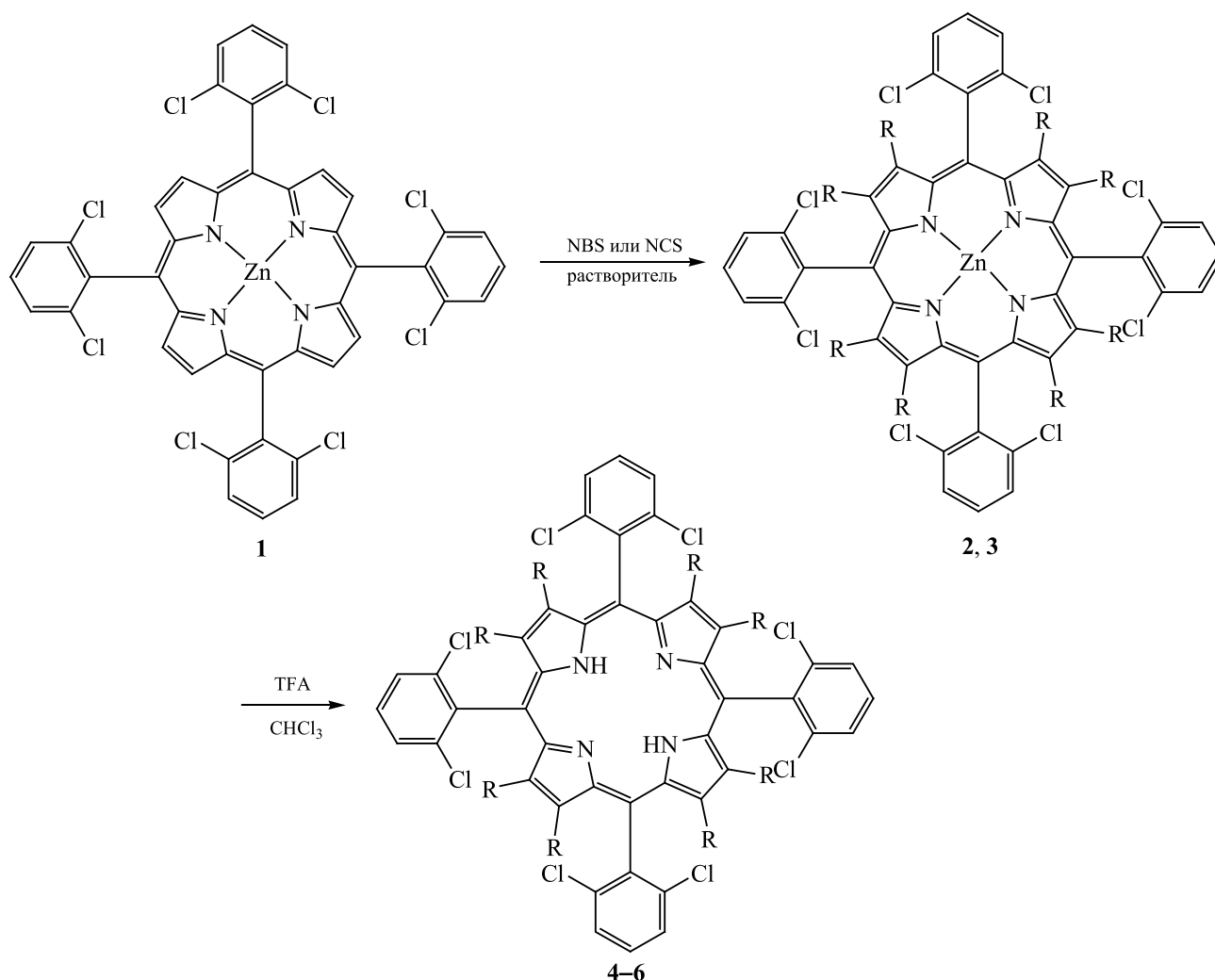
Известно, что бромирование Zn(II) 5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирината **1** действием N-бромсукцинимида (NBS) в кипящем метаноле приводит к образованию Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирината **2** с выходом 45% [4]. При кипячении комплекса **1** с N-хлорсукцинимидом (NCS) в метаноле получен Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-

5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфиринат **3**. Ранее были получены β -октабромзамещенные несимметричные нитрофенилпорфирины [5], изомерные тетрачлороктабром- и тетрабромоктахлортетрафенилпорфирины [6] и изучены их кислотно-основные свойства.

В данной работе осуществлено бромирование β -положений дихлорзамещенного комплекса цинка **1** с помощью NBS в ДМФА в смеси хлороформ–метанол и хлорирование с помощью NCS в бинарных растворителях: хлороформ–метанол, хлороформ–бутанол. При обработке соответствующих порфиринатов цинка трифторуксусной кислотой получены 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирин **4** и 2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирин **5** (схема 1).

Исходный порфиринат цинка **1** получен по реакции комплексообразования 5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирина **6** с ацетатом цинка(II)

Схема 1.



R = Br (2, 4), Cl (3, 5), H (6).

и металлообмена 5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирината Cd(II) **7** с ZnCl₂ в кипящем ДМФА [7]. Показано, что использование реакции переметаллирования [8] в синтезе соединения **1** и замена ацетата цинка на хлорид цинка позволяет сократить время образования конечного продукта более чем на порядок, по сравнению с комплексообразованием.

В масс-спектре комплекса **1** зафиксирован пик молекулярного иона с *m/z* 952.9 (вычислено для C₄₄H₂₀Cl₈N₄Zn: 953.7). В спектре ЯМР ¹H соединения **1** присутствует синглет β-протонов при 8.75 м. д., дублет *мета*-фенильных протонов при 7.80 м. д. и триплет *пара*-протонов при 7.70 м. д.

Установлено, что при кипячении комплекса **1** с 20-кратным избытком NBS в смеси хлороформ–

метанол (1:1) в течение 30 мин образуется β-октабромзамещенный порфирилат цинка **2** (схема 1). В электронном спектре поглощения (ЭСП) пробы, взятой из реакционной смеси и растворенной в хлороформе, присутствуют полосы с максимумами 470, 606 и 658 нм. Спектр образующегося продукта не изменяется при увеличении времени реакции до 50 мин. После хроматографии полученного соединения на основной окиси алюминия выход продукта составил 73%.

При взаимодействии *орто*-дихлорзамещенного комплекса **1** с избытком NBS в ДМФА при комнатной температуре в течение 30 ч также образуется соединение **2** с выходом около 80% (схема 1). В ЭСП пробы в ДМФА после завершения

Таблица 1. Данные ЭСП для галогензамещенных тетрафенилпорфиринов Zn(II) и Cd(II)

Соединение	Растворитель	λ , нм (lg ϵ)	
		полоса Sore	Q-полоса
1	DMFA	405 (4.66), 426 (5.50)	559 (4.35), 594 пл
1	CHCl ₃	405 (4.64), 425 (5.53)	557 (4.32), 592 пл
2	DMFA	368 (4.52), 474 (5.31)	612 (4.16), 660 (4.06)
2	CHCl ₃	368 (4.64), 469 (5.45)	604 (4.35), 656 (4.16)
3	DMFA	364 (4.66), 455 (5.40)	592 (4.34), 643 пл
3	CHCl ₃	362 (4.63), 451 (5.45)	584 (4.38), 635 пл
7^a	DMFA	418 (4.77), 438 (5.53)	578 (4.34), 620 (3.98)

^a Данные работы [7].

реакции присутствуют полосы с максимумами 474, 612 и 663 нм. В его спектре ЯМР ¹H наблюдается мультиплет ароматических протонов при 7.71–7.62 м. д. В масс-спектре присутствует пик молекулярного иона с m/z 1584.7 (вычислено для C₄₄H₁₂Br₈Cl₈N₄Zn: 1584.9).

При взаимодействии 2,6-дихлорзамещенного порфирина цинка **1** с 20-кратным избытком NCS в кипящей смеси хлороформ–метанол в течение 5 ч образуется Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфиринат (схема 1). По сравнению с данными, приведенными в работе [4], время реакции уменьшилось в ~2 раза. В смеси хлороформ–бутанол время реакции сокращается до 1 ч. В ЭСП пробы, взятой из реакционной смеси, присутствуют полосы с максимумами 451, 584 и 635 нм. В спектре ЯМР ¹H β -хлорзамещенного порфирина цинка **3** наблюдается мультиплет ароматических протонов при 7.73–7.65 м. д. В масс-спектре присутствует пик молекулярного иона с m/z 1231.04 (вычислено для C₄₄H₁₂Cl₁₆N₄Zn: 1229.3). В табл. 1 приведены характеристики ЭСП галогензамещенных порфиринов цинка **1–3** и порфирина кадмия **7**.

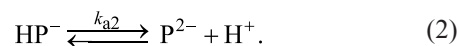
При обработке раствора порфирина цинка **2** в хлороформе трифторуксусной кислотой (TFA) в течение 30 мин образуется дважды протонированная форма (H₄OVP²⁺) свободного основания (схема 1). В ее ЭСП в хлороформе присутствуют полосы с максимумами 494, 636 и 696 нм. После обработки протонированной формы H₄OVP²⁺ раствором NaHCO₃ получен 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирин **4**. В ЭСП соединения **4** в хлороформе присутствуют полосы с λ_{\max} 463, 559 и 644 нм. В спектре ЯМР ¹H присутствуют сигналы ароматических протонов при 7.71–7.67 м. д. и сигнал

NH-протонов при –1.26 м. д. В масс-спектре зафиксирован пик молекулярного иона с m/z 1523.7 (вычислено для C₄₄H₁₄Br₈Cl₈N₄: 1521.6).

При обработке комплекса **3** трифторуксусной кислотой получен 2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирин **5** (схема 1). В его масс-спектре присутствует пик молекулярного иона с m/z 1168.3 (вычислено для C₄₄H₁₄Cl₁₆N₄: 1165.9).

Методом спектрофотометрического титрования [9, 10] изучены спектральные и комплексообразующие свойства порфиринов **4** и **5** в сравнении с тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирином **6** в системах ацетонитрил–Zn(OAc)₂ и ацетонитрил–Zn(OAc)₂–1,8-диазабикло[5.4.0]ундец-7-ен (DBU) в интервале температур 298–318 К.

Природа заместителя и его положение в макроцикле оказывают значительное влияние на кислотные свойства порфиринов. Процессы депротонирования порфиринов **4** и **5** [уравнения (1), (2)] в системе ацетонитрил–DBU показали, что модификация порфиринового макроцикла повышает общую кислотность соединения **5** по сравнению с соединением **4** на порядок, при этом наблюдалась визуализация ступеней депротонирования [11]. Соединение **6** в этой системе не образует депротонированных форм. Однако в системе ацетонитрил–HClO₄ наблюдалось образование протонированных форм для всех изученных порфиринов **4–6**, основность которых уменьшается в ряду **6** > **4** > **5** [11].



Здесь H₂P, HP[–], P^{2–} – молекулярная, моно- и дважды депротонированные формы порфиринового лиганда.

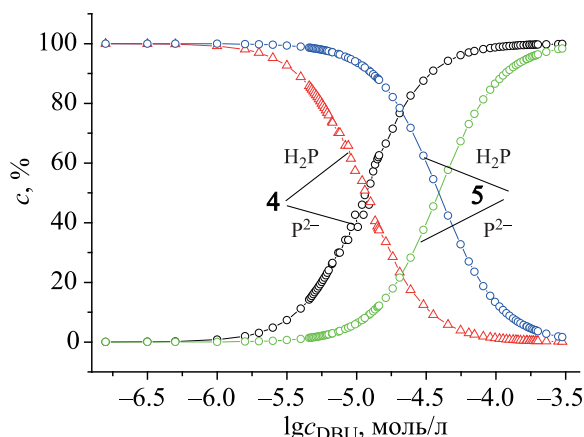
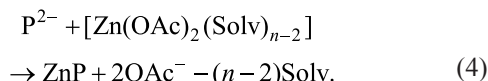


Рис. 1. Распределение концентраций молекулярных (H_2P) и дважды депротонированных форм (P^{2-}) для соединений **4**, **5** при титровании в системе $CH_3CN-DBU$.

В индивидуальном растворителе координация порфиринов **4** и **5** в системах $CH_3CN-Zn(OAc)_2$ и $CH_3CN-Zn(OAc)_2-DBU$ ацетатом цинка протекает согласно уравнениям (3), (4) [9]:



Здесь H_2P и P^{2-} – молекулярная и дважды депротонированная формы порфиринов **4** и **5**; OAc^- – ацидолиганд (ацетат-ион); $Solv$ – лиганд (молекула растворителя); n – координационное число катиона металла. Учитывая процессы депротонирования молекулярных форм (2) и (3) и ранее полученные значения соответствующих констант кислотной диссоциации в системе ацетонитрил–DBU [11] для соединений **4** и **5**, а также уравнение материального баланса (5) (пропорциональность оптической плотности растворенного вещества его концентрации согласно закону Бугера–Ламберта–Бера), было получено распределение концентраций молекулярной и дважды депротонированных форм для приведенных соединений в указанной системе (рис. 1).

$$c = c_{H_2P} + c_{P_2}. \quad (5)$$

Полученные данные позволили определить концентрации органического основания DBU, при которых молекулярная форма лигандов **4** и **5** полностью переходила в дважды депротонированную форму. Цинковые комплексы порфиринов **4** и **5** в системе $CH_3CN-Zn(OAc)_2-DBU$ получали непо-

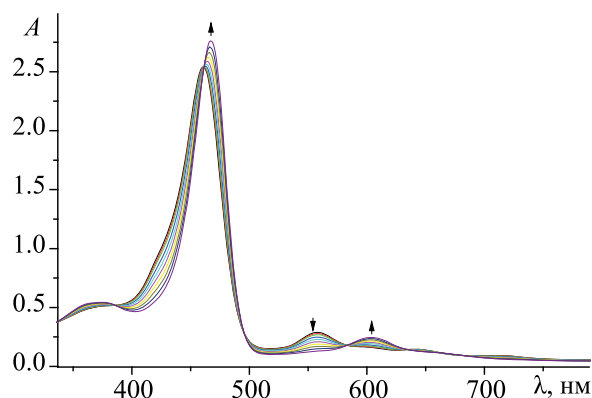


Рис. 2. Электронные спектры поглощения соединения **4** в системе $Zn(OAc)_2$ –ацетонитрил в интервале 298–318 К. $[4] = 1.88 \times 10^{-5}$ моль/л, $[Zn(OAc)_2] = 1.84 \times 10^{-3}$ моль/л.

средственно с дважды депротонированными формами в среде ацетонитрила.

Анализируя ЭСП и скорость реакций образования комплексов для молекулярных и дважды депротонированных форм порфиринов **4** и **5**, можно отметить, что во всех изученных случаях в ЭСП реагирующих систем наблюдались четкие изосбестические точки (рис. 2), а реакции (3) и (4) подчинялись первому порядку по порфирину, о чем свидетельствует линейный характер зависимостей $\ln(c_{H_2P}^0/c_{H_2P})$ от времени в интервале температур 298–318 К. Полученные параметры ЭСП для порфиринов **4** и **5** и их цинковых комплексов, а также кинетические параметры реакций (3) и (4) в системах $CH_3CN-Zn(OAc)_2$ и $CH_3CN-Zn(OAc)_2-DBU$ представлены в табл. 2 и 3. Расчет констант скорости k_v^{298} и активационных параметров E_a и ΔS^\ddagger процессов (3) и (4) выполнен по известной методике [9]. Попытки получить цинковые комплексы непосредственно из молекулярных форм соединения **6** в ацетонитриле не увенчались успехом даже при нагревании. Порфирин **6** в среде ацетонитрил–DBU, как отмечено выше, не депротонируется и не образует цинковых комплексов в исследованных системах. Анионные формы порфиринов лучше сольватируются, что способствует более сильной поляризации молекулы лиганда [9]. Анализ табл. 3 показал практически двукратное увеличение констант скорости в случае образования цинковых комплексов соединений **4** и **5** в системе $CH_3CN-Zn(OAc)_2-DBU$ по сравнению с системой $CH_3CN-Zn(OAc)_2$.

Таблица 2. Параметры ЭСП галогензамещенных порфиринов, их депротонированных форм, а также цинковых комплексов, полученных в системах $\text{CH}_3\text{CN-Zn(OAc)}_2$ и $\text{CH}_3\text{CN-Zn(OAc)}_2\text{-DBU}$

Порфирины и их формы	λ , нм (lg ϵ)		$pK_{b1,2}$	$pK_{a1,2}$
	полоса Sore	Q-полоса		
$\text{H}_2\text{Br}_8\text{TPP}$ [12]	471 (5.14)	646 (4.16), 765 (3.92)	16.60	10.77
$\text{Br}_8\text{TPP}^{2-}$	497 (5.30)	734 (4.80)		
$\text{H}_2\text{Br}_8(2,6\text{-ClPh})\text{P}$ (4) [11]	463 (5.13)	560 (4.21), 646 (3.92), 603 пл, 713 (3.73)	15.63	9.9
$\text{Br}_8(2,6\text{-ClPh})\text{P}^{2-}$	502 (4.97)	674 (3.90), 729 (3.99)		
$\text{ZnBr}_8(2,6\text{-ClPh})\text{P}$	367 (4.46), 467 (5.17)	603 (4.13), 667 (3.79)		
$\text{Zn}^{2+}\text{Br}_8(2,6\text{-ClPh})\text{P}^{2-}$	421 пл (4.49), 480 (5.08)	620 (4.07), 674 (3.93)		
$\text{H}_2\text{Cl}_8(2,6\text{-ClPh})\text{P}$ (5) [11]	449 (5.11)	548 (4.13), 590 пл, 636 (3.67), 706 (3.42)	13.25 pK_{b1} 9.63, pK_{b2} 3.62	8.82 pK_{b1} 4.72, pK_{b2} 4.1
$\text{Cl}_8(2,6\text{-ClPh})\text{P}^{2-}$	461 (4.77)	599 (3.84), 643 (3.82)		
$\text{ZnCl}_8(2,6\text{-ClPh})\text{P}$	362 пл (4.52), 452 (5.25)	428 пл (5.09), 547 (4.22), 592 (4.13)		
$\text{Zn}^{2+}\text{Cl}_8(2,6\text{-ClPh})\text{P}$	361 (4.21), 457 (4.88)	593 (3.83), 648 (3.51)		
$\text{H}_2\text{T}(2,6\text{-ClPh})\text{P}$ (6)	409 (5.42)	510 (4.20), 543 пл, 586 (3.78)	17.04	–

Таблица 3. Кинетические параметры реакции образования цинковых комплексов порфиринов в системах $\text{CH}_3\text{CN-Zn(OAc)}_2$ и $\text{CH}_3\text{CN-Zn(OAc)}_2\text{-DBU}$ ^a

Порфирин	$[\text{Zn(OAc)}_2] \times 10^3$, моль/л	$k_v^{298} \times 10^3$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	E_a , кДж/моль	ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)
$\text{H}_2\text{Br}_8\text{TPP}$ [15]	4.50	69±1	56±1	-88±2
$\text{H}_2\text{Br}_8(2,6\text{-ClPh})\text{P}$ (4)	1.84	50±1	68±1	-48±2
$\text{Br}_8(2,6\text{-ClPh})\text{P}^{2-}$	1.84	98±1	38±1	-141±2
$\text{H}_2\text{Cl}_8(2,6\text{-ClPh})\text{P}$ (5)	1.84	40±1	80±2	-11±2
$\text{Cl}_8(2,6\text{-ClPh})\text{P}^{2-}$	1.84	83±1	45±1	-122±2

^a Точность определения величин $k = 3\text{--}5\%$.

Сравнивая кинетические параметры реакции координации Zn(II) для порфиринов-лигандов **4** и **5**, можно сделать вывод, что скорость образования цинковых комплексов зависит от кислотности исследуемых соединений. Наличие галогеновых заместителей в фенильных кольцах и β -положениях макроцикла, очевидно, повышает NH -кислотность и способствует депротонированию за счет стабилизации образующихся анионов. Соответственно, самое кислое соединение **5**, имеющее максимальное значение константы депротонирования, имеет самую низкую константу скорости и наибольшую энергию активации, по сравнению с соединением **4** (табл. 3). К такому же выводу приводит анализ литературных данных по 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирину ($\text{H}_2\text{Br}_8\text{TPP}$) [12] в сопоставлении с данными для соединений **4** и **5** в системе $\text{CH}_3\text{CN-Zn(OAc)}_2$ (табл. 3). Вероятно, упрочнение связей с трети-

ными атомами азота $\text{N} \rightarrow \text{M}$ в переходном состоянии для более основного соединения **4** приводит к увеличению скорости реакции комплексообразования по сравнению с соединением **5**. Переход к дважды депротонированным формам нивелирует разницу в процессах комплексообразования, вероятно, вследствие большей симметричности анионных форм и уменьшения затрат на разрыв N-H связи. Следует отметить, что ЭСП цинковых комплексов в системах $\text{CH}_3\text{CN-Zn(OAc)}_2$ и $\text{CH}_3\text{CN-Zn(OAc)}_2\text{-DBU}$ характеризуются батохромным сдвигом полос поглощения. В частности, для полосы Sore у соединения **4** этот сдвиг составил 27 нм, а для соединения **5** всего 5 нм в системе $\text{CH}_3\text{CN-Zn(OAc)}_2\text{-DBU}$ по сравнению с системой $\text{CH}_3\text{CN-Zn(OAc)}_2$. Это объясняется экстраординацией образующегося цинкового комплекса органическим основанием DBU, как подробно описано в литературе [13–15]. Увеличение константы

скорости сопровождается понижением энергии активации, вследствие большей полярности образующегося комплекса по сравнению с исходным состоянием. Это предположение подтверждается и отрицательными значениями энтропии активации.

Таким образом, синтезированы и идентифицированы 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирилат Zn(II) и 2,3,7,8,12-13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирилат Zn(II). При обработке комплексов цинка трифторуксусной кислотой получены соответствующие порфириновые лиганды. Изучены спектральные свойства молекулярных и дважды депротонированных форм 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирина и 2,3,7,8,12-13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирина в ацетонитриле. Определены кинетические параметры образования цинковых комплексов изученных порфиринов в системах ацетонитрил–Zn(OAc)₂ и ацетонитрил–Zn(OAc)₂–DBU при 298–318 К. Полученные результаты могут быть использованы при создании новых материалов с увеличенной *n*-проводимостью.

Проведенные исследования показали, что химическая модификация порфиринового макроцикла является важным средством управления спектральными и координационными свойствами порфиринов, позволяющим создавать системы с требуемыми физико-химическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ацетонитрил (Aldrich, содержание воды 0.03%), DBU (Aldrich, 98%). 5,10,15,20-Тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирин (Porphuchem), *N*-бромсукцинимид, *N*-хлорсукцинимид, трифторуксусную кислоту (Acros), оксид алюминия, растворители, ацетат кадмия, ацетат и хлорид цинка (Merck) использовали без дополнительной обработки. 5,10,15,20-Тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирилат Cd(II) синтезировали по методике, приведенной в работе [7].

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Cary-100 (Varian). Спектры ЯМР ¹H получали на приборе Bruker AV III-500 (500 МГц), внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре MalDI ToF Shimadzu Biotech Axima Confidence

(матрица – дигидроксibenзойная кислота). Комплексообразующие свойства изучали по известным методикам [9, 10].

Zn(II)-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирилат (1). *a.* Смесь 0.04 г (0.0225 ммоль) порфирина **6** и 0.082 г (0.450 ммоль) Zn(OAc)₂ в 30 мл ДМФА кипятили 30 мин. Реакционную смесь охлаждали и выливали в воду. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и хроматографировали на окиси алюминия хлороформом. Выход 0.035 г (0.0367 ммоль, 82%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 8.75 с (8H, пиррол), 7.79 д (8H, Ph^m, *J* = 7.6 Гц), 7.70 т (4H, Phⁿ, *J* = 7.65 Гц). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 952.9 (98) [*M*]⁺ (вычислено для C₄₄H₂₀Cl₈N₄Zn: 953.7).

б. Получали аналогично из 0.04 г (0.040 ммоль) комплекса **7**, 0.054 г (0.40 ммоль) ZnCl₂, 25 мл ДМФА; время реакции – 2 мин. Выход 0.034 г (0.0357 ммоль, 89%).

Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирилат (2). *a.* К раствору 0.02 г (0.0210 ммоль) комплекса **1** в смеси 5 мл хлороформа и 5 мл метанола прибавляли 0.038 г (0.210 ммоль) NBS. Смесь кипятили в течение 15 мин, затем прибавляли 0.038 г (0.210 ммоль) NBS и кипятили еще 15 мин. Полученную смесь охлаждали и упаривали. Остаток растворяли в дихлорметане, хроматографировали на окиси алюминия дихлорметаном, затем хлороформом. Выход 0.024 г (0.0151 ммоль, 73%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 7.71–7.62 м (8H, Ph^m; 4H, Phⁿ). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 1584.7 (98) [*M* – H]⁺ (вычислено для C₄₄H₁₂Br₈Cl₈N₄Zn: 1584.9).

б. К раствору 0.02 г (0.0210 ммоль) комплекса **1** в 5 мл ДМФА прибавляли 0.075 г (0.420 ммоль) NBS. Полученную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч, затем прибавляли 0.075 г (0.420 ммоль) NBS и выдерживали еще 6 ч, после чего прибавляли воду и NaCl. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Выход 0.026 г (0.0164 ммоль, 80%).

Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирилат (3). *a.* К раствору 0.02 г (0.021 ммоль) комплекса **1** в смеси 5 мл хлороформа и 5 мл метанола прибавляли 0.028 г (0.21 ммоль) NCS. Реакционную смесь кипятили в течение 2 ч, затем прибавляли 0.028 г

(0.210 ммоль) NCS и кипятили в течение 3 ч. После охлаждения смесь упаривали. Остаток растворяли в дихлорметане, хроматографировали на окиси алюминия дихлорметаном, затем хлороформом. Выход 0.017 г (0.0138 ммоль, 66%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.73–7.65 м (8H, Ph^m; 4H, Phⁿ). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1231.04 (97) [$M + 2\text{H}$]⁺ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{12}\text{Cl}_{16}\text{N}_4\text{Zn}$: 1229.3).

б. К раствору 0.02 г (0.021 ммоль) комплекса **1** в смеси 5 мл хлороформа и 5 мл бутанола прибавляли 0.028 г (0.21 ммоль) NCS. Реакционную смесь кипятили в течение 30 мин, затем прибавляли 0.028 г (0.210 ммоль) NCS и кипятили еще 30 мин. После охлаждения растворители упаривали. Остаток растворяли в дихлорметане, хроматографировали на окиси алюминия дихлорметаном, затем хлороформом. Выход 0.018 г (0.0146 ммоль, 70%).

2,3,7,8,12,13,17,18-Октабром-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирин (4). К раствору 0.02 г (0.0126 ммоль) комплекса **2** в 7 мл хлороформа прибавляли 2 мл трифторуксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 20 мин, затем прибавляли воду. Органический слой отделяли, промывали водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушили. После удаления растворителя остаток хроматографировали на окиси алюминия хлороформом. Выход 0.014 г (0.0092 ммоль, 75%). ЭСП (CH_2Cl_2), λ , нм, (lg ϵ): 369 (4.43), 462 (5.13), 558 (4.21), 604 пл, 645 (3.92), 713 (3.73). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.71–7.67 м (8H, Ph^m; 4H, Phⁿ), –1.26 с (2H, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1523.7 (96) [$M + 2\text{H}$]⁺ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{14}\text{Br}_8\text{Cl}_8\text{N}_4$: 1521.6).

2,3,7,8,12,13,17,18-Октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирин (5) получали аналогично из 0.02 г (0.0163 ммоль) комплекса **3** и 3 мл трифторуксусной кислоты; время реакции – 1.5 ч. Выход 0.013 г (0.0112 ммоль, 70%). ЭСП (CH_2Cl_2), λ , нм, (lg ϵ): 446 (5.11), 543 (4.13), 585 пл, 631 (3.67), 700 (3.42). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 – CF_3COOH), δ , м. д.: 7.85–7.79 м (8H, Ph^m; 4H, Phⁿ), –1.03 с (4NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1168.3 (96) [$M + 2\text{H}$]⁺ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{14}\text{Cl}_{16}\text{N}_4$: 1165.9).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с привлечением оборудова-

ния Центра коллективного пользования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-43-370001_р-а, синтез галогензамещенных порфиринов цинка и их порфиринов-лигандов; проект № 19-03-00078 А, исследование спектральных и координационных свойств молекулярных и дважды депротонированных форм порфиринов и их комплексов с катионом цинка).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li L.-L., Diau E.W.-G. // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42. N 1. P. 291. doi 10.1039/C2CS35257E
2. 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
3. Chumakov D.E., Khoroshutin A.V., Anisimov A.V., Kobrakov K.I. // Chem. Heterocycl. Compd. 2009. Vol. 45. N 3. P. 259. doi 10.1007/s10593-009-0277-8
4. Chorghade M.S., Dolphin D., Dupré D., Hill D.R., Lee E.C., Wijesekera T.P. // Synthesis. 1996. Vol. 11. P. 1320. doi 10.1055/s-1996-4401
5. Иванова, Ю.Б. Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. // ЖОрХ. 2019. Т. 55. № 10. С. 1609; Ivanova Yu.B., Chizhova N.V., Mamardashvili N. Zh. // Russ. J. Org. Chem. 2019. Vol. 55. N 10. P. 1554. doi 10.1134/S0514749219100149
6. Мамардашвили Н.Ж., Иванова Ю.Б., Чижова Н.В. // Макрогетероциклы. 2019. Т. 12. № 1. С. 22. doi 10.6060/mhc180900m
7. Чижова Н.В., Мамардашвили Г.М., Дмитриева О.Г., Мамардашвили Н.Ж., Коифман О.И. // Макрогетероциклы. 2019. Т. 12. № 4. С. 364. doi 10.6060/mhc190556m
8. Хембрайт П. // Усп. хим. 1977. Т. 46. С. 1207.
9. Berezin B.D. Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines. New York: John Wiley & Sons, 1981. P. 323.
10. Иванова Ю.Б., Пуховская С.Г., Семейкин А.С., Сырбу С.А. // ЖОХ. 2013. Т. 83. № 7. С. 1156; Ivanova Yu.B., Pukhovskaya S.G., Semeikin A.S., Syrbu S.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 7. P.1406. doi 10.1134/S1070363213070177

11. Иванова Ю.Б., Чиждова Н.В., Шумилова И.А., Русанов А.И., Мамардашвили Н.Ж. // ЖОрХ. 2020. Т. 56. № 6. С. 957; Ivanova Yu.B., Chizhova N.V., Shumilova I.A., Rusanov A.I., Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Org. Chem. 2020. Vol. 56. N 6. P. 957. doi 10.31857/S0514749220060142
12. Пуховская С.Г., Иванова Ю.Б., Семейкин А.С., Сырбу С.А., Крук Н.Н. // Рос. хим. ж. 2017. Т. 61. № 1. С. 56.
13. Иванова Ю.Б., Чиждова Н.В., Крук Н.Н. // ЖОХ. 2013. Т. 83. № 3. С. 505; Ivanova Yu.B., Chizhova N.V., Kruk N.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 3. P. 558. doi 10.1134/S1070363213030250
14. Иванова Ю.Б., Семейкин А.С., Пуховская С.Г., Мамардашвили Н.Ж. // ЖОрХ. 2019. Т. 55. № 12. С. 1888; Ivanova Yu.B., Semeykin A.S., Pukhovskaya S.G., Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Org. Chem. 2019. Vol. 55. N 12. P. 1888. doi 10.1134/S051474921912
15. Лебедева Н.Ш., Павлычева Н.А., Вьюгин А.И. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. № 12. С. 1776; Lebedeva N.Sh., Pavlycheva N.A., V'yugin A.I. // Russ. J. Org. Chem. 2004. Vol. 40. N 12. P. 1727. doi 10.1007/s11178-005-0090-5

Synthesis, Spectral and Coordination Properties of Perhalogenated Tetraphenylporphyrins

Yu. B. Ivanova*, N. V. Chizhova, and N. Zh. Mamardashvili

G.A. Krestov Institute of Chemistry of Solutions of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153040 Russia
*e-mail: jjiv@yandex.ru

Received June 17, 2020; revised June 17, 2020; accepted June 29, 2020

The reaction of Zn(II)-5,10,15,20-tetra-(2,6-dichlorophenyl)porphyrinate with *N*-halosuccinimides in a chloroform–methanol and chloroform–butanol mixtures or DMF was used to synthesize Zn(II) 2,3,7,8,12,13,17,18-octachloro(bromo)-5,10,15,20-tetra-(2,6-dichlorophenyl)porphyrinates. Their treatment with trifluoroacetic acid furnished the corresponding free porphyrin ligands. The obtained compounds, as well as their doubly deprotonated forms, were studied by electron and ¹H NMR spectroscopy and mass spectrometry methods. The kinetic parameters of the formation of zinc complexes with the porphyrins in the acetonitrile–Zn(OAc)₂ and acetonitrile–Zn(OAc)₂–1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene systems were determined in the temperature range of 298–318 K.

Keywords: halogenated tetraphenylporphyrins, zinc(II) complexes, bromination, chlorination, spectral and coordination properties