

УДК 547.947.733

СИНТЕЗ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА β-ОКТАБРОМЗАМЕЩЕННЫХ НЕСИММЕТРИЧНЫХ НИТРОФЕНИЛПОРФИРИНОВ

© 2019 г. Ю. Б. Иванова*, Н. В. Чижова, Н. Ж. Мамардашвили

ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук»,
153040, Россия, г. Иваново, ул. Академическая 1
*e-mail: jjiv@yandex.ru

Поступила в редакцию 07 мая 2019 г.

После доработки 04 июля 2019 г.

Принята к публикации 08 августа 2019 г.

Исследованы реакции бромирования 5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирината Co(II) и 5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирината Co(II) под действием *N*-бромсукцинимид в смеси хлороформ – диметилформамид. Синтезированы 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфиринат Co(II) и 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфиринат Co(II). При обработке комплексов кобальта смесью хлорной и серной кислот получены 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин и 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин. Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР ¹H спектроскопии и масс-спектрометрии. Изучены кислотно-основные свойства 5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина, 5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирина и их β-октабромзамещенных порфиринов в ацетонитриле. Определены константы кислотности и основности порфиринов-лигандов и установлены концентрационные интервалы существования их ионизированных форм.

Ключевые слова: реакции бромирования, *para*-нитро- и β-октабромзамещенные порфирины, спектральные, кислотно-основные свойства.

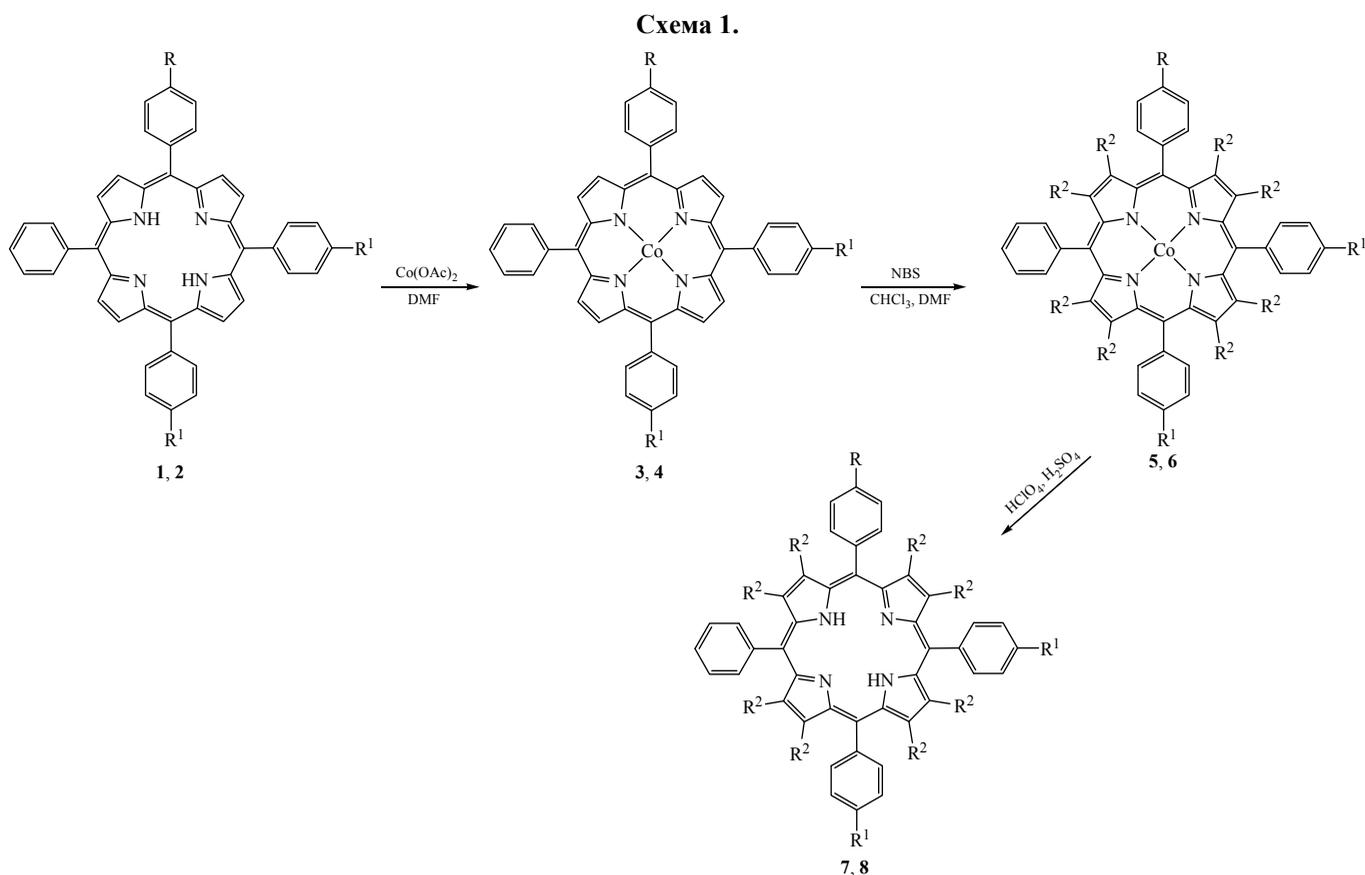
DOI: 10.1134/S0514749219100149

Интерес к синтезу и исследованию порфиринов и их комплексов с кобальтом вызван возможностью их применения в катализе, оптоэлектронике, медицине и фармакологии. Синтетические кобальтпорфирины применяются в катализе анодного окисления SO₂ и различных углеводородов с достаточно высокой эффективностью [1]. Исследован тетрафенилпорфиринат кобальта в качестве потенциального агента дехлорирования экологически вредных органических соединений [2]. Корин кобальта является основой одного из важнейших для человека витаминов – В₁₂.

Описано бромирование пиррольных колец тетрафенилпорфирината Cu(II) под действием Br₂ в смеси хлороформ – четыреххлористый углерод – пиридин [3]. При взаимодействии тетрафенилпорфирината Co(II) с *N*-бромсукцинимидом (NBS) в смеси хлороформ – диметилформамид при ком-

натной температуре получен β-октабромзамещенный Co(II)-порфирин [4]. Бромирование тетра(4-хлорфенил)порфиринатов меди и кобальта проводилось в более жестких условиях [5, 6]. Обработка октабромтетрафенилпорфиринатов Cu(II) и Co(II) минеральными кислотами приводила к образованию соответствующих β-замещенных порфиринов [3–6].

Цель настоящей работы – исчерпывающее бромирование β-положений несимметричных 5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина (1) и 5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирина (2) и изучение кислотно-основных свойств замещенных по фенильным и пиррольным кольцам порфиринов. Для решения поставленной задачи синтезированы 5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфиринат Co(II) (3) и 5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфиринат Co(II) (4) и исследованы реакции бромирования соединений 3–4 с



$R = \text{NO}_2, R^1 = \text{H}$ (**1**), $R = R^1 = \text{NO}_2$ (**2**), $R = \text{NO}_2, R^1 = \text{H}$ (**3**), $R = R^1 = \text{NO}_2$ (**4**), $R = \text{NO}_2, R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Br}$ (**5**),
 $R = R^1 = \text{NO}_2, R^2 = \text{Br}$ (**6**), $R = \text{NO}_2, R^1 = \text{H}, R^2 = \text{Br}$ (**7**), $R = R^1 = \text{NO}_2, R^2 = \text{Br}$ (**8**).

помощью NBS в смеси хлороформ – диметилформамид (ДМФА).

Показано, что бромирование порфирина Co(II) **3** с помощью NBS (мольное соотношение 1:30) в смеси хлороформ – диметилформамид (4:1) при комнатной температуре в течение 2.5 ч приводит к образованию окисленной формы 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина Co(III) (**5**) (схема 1).

В электронном спектре поглощения (ЭСП) пробы, взятой из реакционной смеси и растворенной в ДМФА, присутствуют полосы с λ_{max} 473, 594 и 641 нм. При выделении и хроматографии полученного соединения на основном оксиде алюминия наблюдается восстановление $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$ с образованием 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина Co(II) (**5**). В ЭСП соединения **5** в ДМФА присутствуют полосы с максимумами 460 и 567 нм. Гипсохромное смещение полос в ЭСП Co(II) -порфирина по сравнению с окисленной формой

составляет 13-27 нм. Аналогичные изменения в ЭСП мы наблюдали для замещенных Co(II) - и Co(III) -тетрафенилпорфиринов [7,8]. В спектре ЯМР ^1H соединения **5** присутствуют уширенные сигналы *орто*- и *мета*-протонов фенильных колец при 10.92 и 9.21 м.д., сигналы *орто*-, *мета*- и *пара*-протонов незамещенных фенильных колец при 15.17 и 10.03 м.д. Подобные спектры для парамагнитных порфиринов Co(II) приведены в литературе [4, 6–9]. Бромирование тринитрозамещенного порфирина Co(II) **4** избытком NBS (мольное соотношение реагентов 1:45) в кипящей смеси CHCl_3 –ДМФА в течение 10 мин также приводит к образованию окисленной формы 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирина Co(III) . В ЭСП пробы из реакционной смеси в ДМФА присутствуют полосы с максимумами 477, 596 и 644 нм. При обработке и хроматографии полученного соединения на оксиде алюминия наблюдается восстановление $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$ с образованием 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирина Co(II) (**6**).

В ЭСП соединения **6** в ДМФА присутствуют полосы с максимумами 462 и 569 нм. В спектре ЯМР ¹H соединения **6** зафиксированы уширенные сигналы протонов фенильных колец при 15.04, 10.92 и 10.02 м.д. В масс-спектре соединения **6** (рис. 1) присутствует сигнал молекулярного иона с массой 1438.4 (вычислено для C₄₄H₁₇Br₈CoN₇O₆ – 1437.7).

В табл. 1 приведены характеристики ЭСП синтезированных порфиринов Co(II). При переходе от нитрозамещенных порфиринов Co(II) **3–4** к β-октабромзамещенным порфиринам кобальта **5–6** наблюдается bathochrome смещение полос в ЭСП ~ на 30–40 нм.

При обработке бромзамещенных кобальтпорфиринов **5–6** смесью хлорной и серной кислот при комнатной температуре в течение ~ 3–4 ч образуются 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (**7**) и 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин (**8**). В спектрах ЯМР ¹H соединений **7** и **8** в хлороформе отсутствуют сигналы протонов пиррольных колец. Сигналы протонов фенильных колец соединения **8** смещены в слабое поле ~ на 0.13–0.27 м.д. по сравнению с исходным порфирином **2** (экспериментальная часть). В масс-спектре соединения **7** присутствует сигнал молекулярного иона с массой 1292.3 (вычислено для C₄₄H₂₁Br₈N₅O₂ – 1290.9), порфирина **8** – с массой 1382.6 (вычислено для C₄₄H₁₉Br₈N₇O₆ – 1380.9) (рис. 2, 3).

Порфириновые лиганды (H₂P) в органических растворителях проявляют амфотерные свойства и в присутствии кислот и оснований могут протонироваться и депротонироваться по внутрициклическим атомам азота (уравнения 1–4):

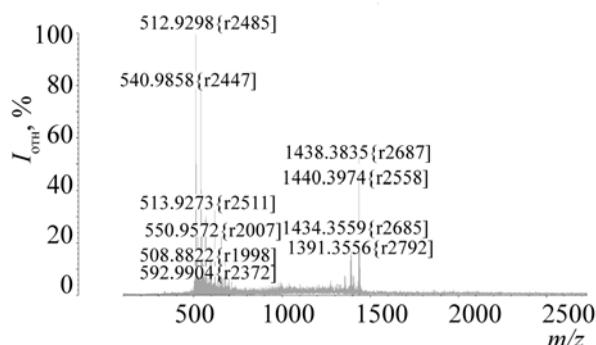
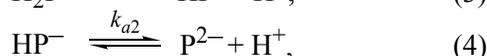
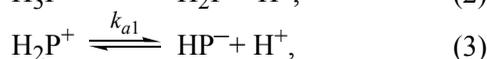
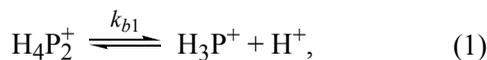
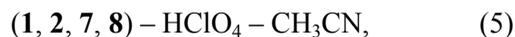


Рис. 1. Масс-спектр 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирина Co(II).

где H₂P, HP⁻, P²⁻, H₃P⁺, H₄P²⁺ – молекулярная, моно- и дважды-депротонированные и протонированные формы порфиринового лиганда.

С целью установления влияния электроноакцепторных NO₂-групп и атомов брома на кислотно-основные свойства порфиринов методом спектрофотометрического титрования [10–12] были изучены процессы протонирования и депротонирования внутрициклических атомов азота исходных *para*-нитрозамещенных порфиринов **1, 2** и их β-октабромзамещенных **7, 8** при 298 К в системах: (5) ацетонитрил – HClO₄ и (6) ацетонитрил – 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ).



Следует отметить, что процессы (1) и (2) в системе (5) реализовывались для порфиринов **1, 2, 7, 8**, тогда как процессы (3) и (4) в системе (6) реализовывались только β-октабромзамещенных производных **7** и **8**. Анализ полученных спектров поглощения показывает, что с увеличением концентрации HClO₄ в системе (5) и ДБУ в системе (6) в ЭСП изученных порфиринов-лигандов наблюдалось образование 2-х семейств спектральных

Таблица 1. ЭСП тетрафенилпорфиринов Co(II) в органических растворителях.

Соединение	Растворитель	Полоса Core, λ, нм (log ε)	λ ₂ , нм (log ε)	λ ₁ , нм (log ε)
3	CH ₂ Cl ₂	411 (4.24)	528 (4.31)	
4	CH ₂ Cl ₂	414 (5.22)	531 (4.27)	–
4	ДМФА	419 (5.24)	532 (4.30)	580 пл
5	CHCl ₃	449 (5.25)	562 (4.36)	
5	ДМФА	460 (5.23)	567 (4.34)	
6	CHCl ₃	452 (5.20)	565 (4.32)	600 пл
6	ДМФА	462 (5.21)	569 (4.34)	607 пл

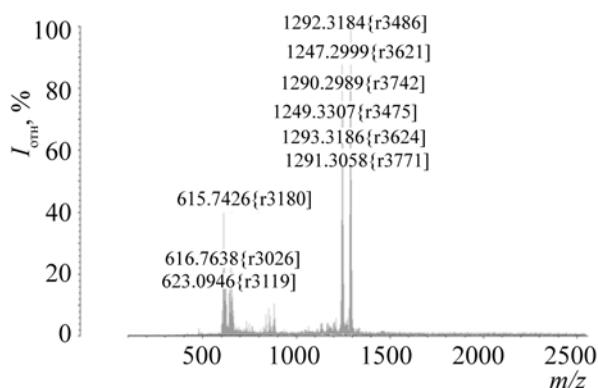


Рис. 2. Масс-спектр 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина.

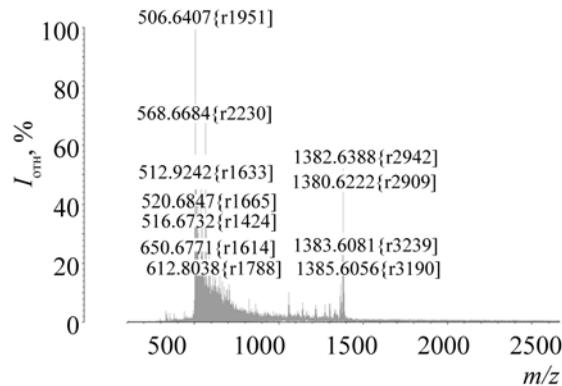


Рис. 3. Масс-спектр 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирина.

кривых, каждому из которых соответствовал свой набор изосбестических точек. На рис. 4 приведены ЭСП соединений **1**, **2**, **7**, **8** в ацетонитриле при титровании 0.01 М ацетонитрильными растворами HClO_4 и ДБУ.

Наличие 2-х семейств изосбестических точек в ЭСП характерно для ступенчатых процессов протонирования. Однако построенные на основании экспериментальных данных кривые спектрофотометрического титрования не имели ярко выраженных ступеней, что не отрицает ступенчатых процессов ионизации, но предполагает близкие значения констант протонирования каждой реакции [13]. Характер изменения поглощения и наличие изосбестических точек свидетельствуют о том, что по мере изменения концентраций 2-х поглощающих центров порфириновой молекулы соотношение между ионизированными формами при протонировании порфиринов-лигандов не нарушалось.

Коэффициенты экстинкции для всех форм исследованных порфиринов, участвующих в равновесии (1–4) в системах (5) и (6), были определены с использованием данных по поглощению ЭСП и общей концентрации частиц каждого порфирина (табл. 2).

В случае процессов (1, 2) в системе (5) использовали уравнение (7) для расчета константы основности:

$$\text{p}K_{b1,2} = \lg(\text{Ind}) + \text{pH}, \quad (7)$$

где K – суммарная константа протонирования по первой и второй ступеням, Ind – индикаторное отношение $[\text{H}_2\text{P}]/[\text{H}_4\text{P}^{2+}]$, значение pH расчи-

тывали из зависимости $\text{pH} - \lg\text{CHClO}_4$, представленной в литературе [12].

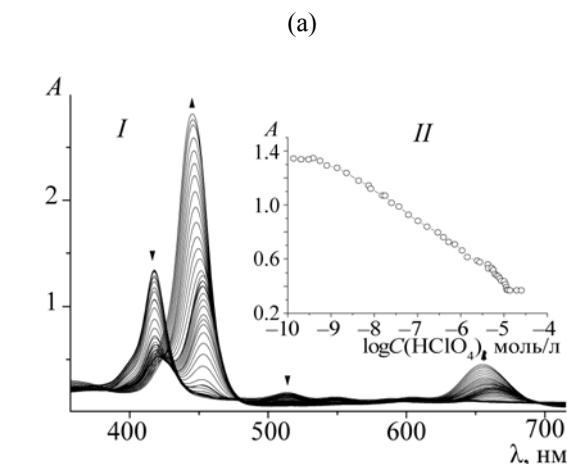
В случае процессов (3, 4) в системе (6) использовали уравнение (8) для расчета константы кислотности:

$$\lg K_a = \lg(\text{Ind}) + n \lg c_{\text{ан}}, \quad (8)$$

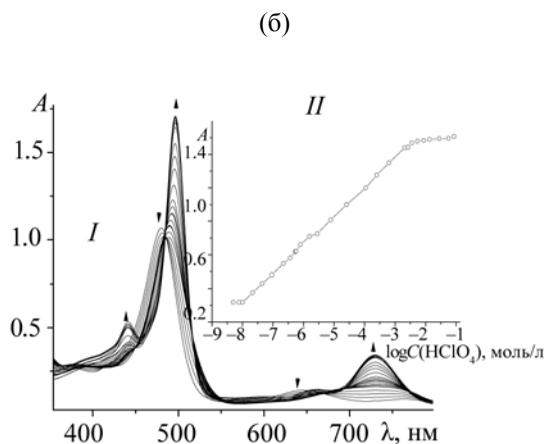
где K_a – суммарная константа кислотности, $c_{\text{ан}}$ – аналитическое значение концентрации ДБУ в растворе, Ind – индикаторное отношение $\text{P}^{2-}/\text{H}_2\text{P}$, n – число диссоциированных протонов ($n = 2$). Погрешность измерения констант не превышала 3–5% (табл. 2).

Анализ данных табл. 2, в частности значений констант протонирования порфиринов **1**, **2**, **7** и **8** в системе (5), показал, что введение нитрогрупп в молекулу тетрафенилпорфирина снижает основные свойства молекулы на ~1, ~3 и даже 4 порядка [14]. При этом по повышению основных свойств и, соответственно, уменьшению константы диссоциации протонированных кислот [процессы (1) и (2)] установлен следующий ряд: $\text{H}_2(\text{NO}_2)_4\text{TPP}$ {[5,10,15,20-тетра-(4-нитрофенил)порфирин]} [14] < $\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{TPP}$ < $\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{TPP}$ < H_2TPP [12, 14].

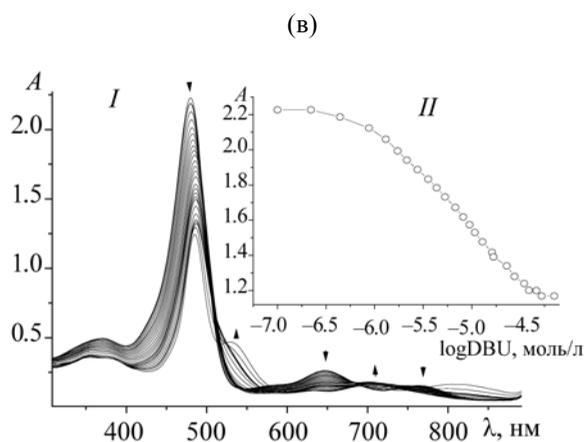
Усложнение молекул нитропроизводных тетрафенилпорфирина до β -октабромзамещенных производных нитротетрафенилпорфиринов сохранило ту же тенденцию образования ряда кислотности: $\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{Br}_8\text{TPP}$ < $\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{Br}_8\text{TPP}$ < $\text{H}_2\text{Br}_8\text{TPP}$ (2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин) [15], при этом значения констант основности имели более низкие значения, по сравнению с нитрозамещенными тетрафенилпорфиринами (табл. 2).



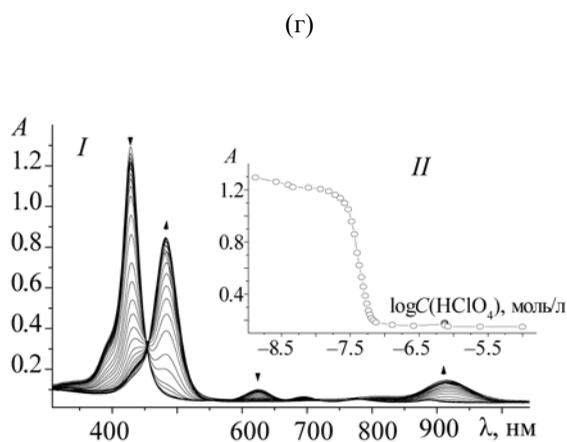
5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин, ($C_{\text{порф}} 9.50 \times 10^{-6}$ моль/л; $C_{\text{HClO}_4} 0 \div 2.40 \times 10^{-5}$ моль/л), ($\lambda_{\text{max}} 418$ нм).



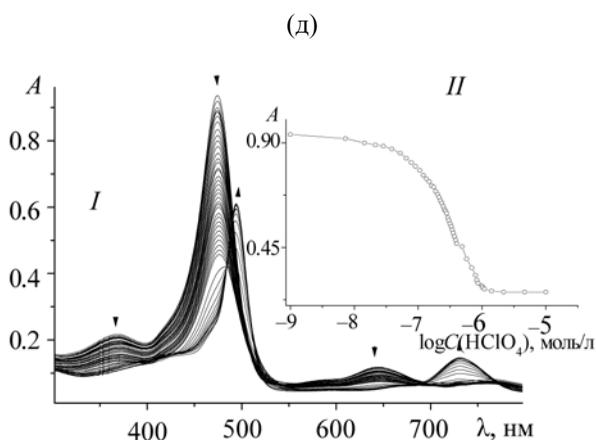
2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин ($C_{\text{порф}} 9.07 \times 10^{-6}$ моль/л; $C_{\text{HClO}_4} 0 \div 7.41 \times 10^{-3}$ моль/л), ($\lambda_{\text{max}} 496$ нм).



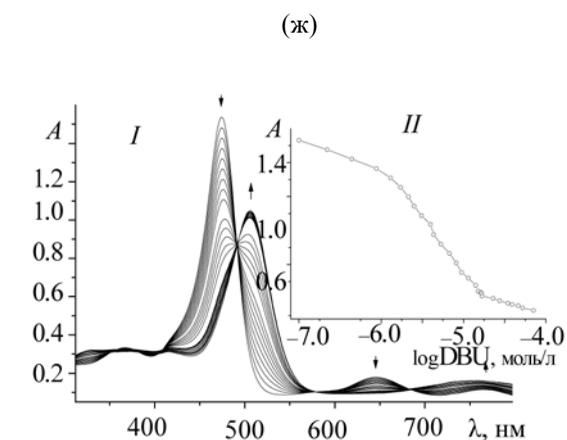
2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин ($C_{\text{порф}} 1.90 \times 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{ДБУ}} 0 \div 7.08 \times 10^{-5}$ моль/л), ($\lambda_{\text{max}} 479$ нм).



5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин ($C_{\text{порф}} 7.30 \times 10^{-6}$ моль/л; $C_{\text{HClO}_4} 0 \div 1 \times 10^{-5}$ моль/л), ($\lambda_{\text{max}} 414$ нм).



2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5(4-нитрофенил)-10,15,20-фенилпорфирин ($C_{\text{порф}} 6.18 \times 10^{-6}$ моль/л; $C_{\text{HClO}_4} 0 \div 1.01 \times 10^{-5}$ моль/л), ($\lambda_{\text{max}} 473$ нм).



2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5(4-нитрофенил)-10,15,20-фенилпорфирин ($C_{\text{порф}} 1.02 \times 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{ДБУ}} 0 \div 7.08 \times 10^{-5}$ моль/л), ($\lambda_{\text{max}} 473$ нм).

Рис. 4. Изменение ЭСП и кривые спектрофотометрического титрования исследуемых соединений в системах АН – HClO_4 и АН – ДБУ, 298 К.

Таблица 2. Параметры ЭСП молекулярных и ионных форм порфиринов в ацетонитриле и значения соответствующих констант основности и кислотности.

Соединение	Полоса Core λ , нм (log ϵ)	λ_4 , нм (log ϵ)	λ_3 , нм (log ϵ)	λ_2 , нм (log ϵ)	λ_1 , нм (log ϵ)	$pK_{a1,2}$	$pK_{b1,2}$
H ₂ TPP	413 (5.02)	512 (3.56)	546 (3.12)	589 (2.92)	646 (2.96)	–	19.8 [12,14]
H ₂ Br ₈ TPP	470 (5.25)	568 (3.95)	622 (4.10)	–	738 (3.85)	10.77 [15]	16.60
H ₂ (NO ₂) ₃ TPP 2	418 (5.15)	514 (4.20)	549 (4.06)	589 (3.98)	644 (3.83)	–	16.83
H ₄ (NO ₂) ₃ TPP ²⁺	445 (5.50)	–	600 _{пл} (4.21)	–	655 (4.69)		
H ₂ (NO ₂) ₃ Br ₈ TPP 8	479 (5.07) 370 _{пл} (4.44)	–	582 _{пл} (4.02)	646 (4.15)	764 (3.91)	9.84	13.83
H ₄ (NO ₂) ₃ Br ₈ TPP ²⁺	496 (5.28) 441 _{пл} (4.75)	–	–	660 (4.14)	730 (4.53)		
(NO ₂) ₃ Br ₈ TPP ²⁻	485 (4.83) 354 _{пл} (4.30)	–	529 _{пл} (4.40)	693 (3.90)	807 (3.93)		
H ₂ (NO ₂)TPP 1	414 (5.25)	512(4.12)	547 (3.83)	588(3.70)	644 (3.62)	–	18.02
H ₄ (NO ₂)TPP ²⁺	441 (5.07)	–	–	–	657 (4.30)		
H ₂ (NO ₂)Br ₈ TPP 7	367 _{пл} (4.52) 473 (5.18)	581 _{пл} (3.98)	646 (4.22)		764 (4.01)	10.35	15.18
H ₄ (NO ₂)Br ₈ TPP ²⁺	419 (4.81)		493 (5.23)		733 (4.60)		
(NO ₂)Br ₈ TPP ²⁻	328 _{пл} (4.49), 415 _{пл} (4.48), 505 (5.01)				753 (4.20)		

Любопытным экспериментальным фактом является практически одинаковая разница в константах между максимально замещенными производными тетрафенилпорфирина и β -октабромзамещенными производными нитротетрафенилпорфиринами: константа основности соединения **2** отличается на 3 порядка от константы основности H₂TPP, и в случае соединения **8** эта разница по сравнению с H₂Br₈TPP также близка по значению к 3 порядкам. Анализ процессов депротонирования (3) и (4) в системе (6) для соединений **7** и **8**, где титрантом являлось органическое основание ДБУ с высоким значением константы автопротолиза в ацетонитриле, также показал, что введение атомов брома в β -положение тринитрозамещенного тетрафенилпорфирина приводит к уменьшению основных и, соответственно, росту кислотных свойств лиганда по сравнению с H₂Br₈TPP [15], однако различия в значениях констант не выходили за пределы одного порядка, что, вероятно, связано со спецификой взаимодействия более крупной молекулы органического основания с реакционным центром порфириновых лигандов.

Наличие в *para*-положениях фенильных фрагментов электроноакцепторных нитрогрупп и в β -положениях атомов брома, несомненно, способствует уменьшению электронной плотности на атомах азота реакционного центра по сравнению с незамещенным тетрафенилпорфином, что, вероятно, связано с изменением π -электронной плотности в макроцикле и, как следствие, должно усиливать кислотные свойства лиганда. Фенильные заместители, обладающие слабыми электроноакцепторными свойствами, ограничивают возможность переноса электронной плотности к нитрогруппам от реакционного центра порфирина по системе сопряженных связей и влияние индукционного эффекта заместителей становится приоритетным. Вероятно, совокупное влияние этих факторов на сопряженную структуру порфиринового макроцикла способствовало изменению химической активности молекулы лиганда при реализации процессов (5, 6).

Согласно данным [14], тетра-(4-нитрофенил)-порфирин [H₂(NO₂)₄TPP] в системе (1) имеет

константу основности $pK_{b1,2}$ 15.96. В случае соединения **2** константа основности в системе (1) имела величину $pK_{b1,2}$ 16.83. Сравнение этих величин и констант основности незамещенного тетрафенилпорфина показало, что одна нитрогруппа уменьшает основность лиганда \sim на 0.87 порядка. Из анализа литературных и собственных данных следует, что введение одного атома брома в молекулу тетрафенилпорфина уменьшает основность молекулы на \sim 0.4 порядка (табл. 2). Таким образом, синтез и исследование кислотно-основных свойств новых структур с предполагаемой химической активностью в том классе химических соединений, в котором уже найдены вещества с определенной направленностью действия, являются важным аспектом установления связи «структура – активность».

При взаимодействии 5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирината $Co(II)$ и 5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирината $Co(II)$ с *N*-бромсукцинимидом в смеси хлороформ-диметилформамид синтезированы β -октабромзамещенные порфиринаты $Co(II)$. При обработке кобальтопорфиринов смесью хлорной и серной кислот получены 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин и 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин. Изучены кислотно-основные свойства 5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирината, 5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирината и их β -октабромзамещенных в ацетонитриле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали *N*-бромсукцинимид, ацетат кобальта, серную и трифторуксусную кислоты – фирмы Acros, оксид алюминия – фирмы Merck, хлороформ, дихлорметан, гексан, диметилформамид, хлорную кислоту – марки хч, нитрит натрия – чда. 5-(4-Нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин и 5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин синтезировали по методике [16]. ЭСП записывали на спектрофотометре Cary-100 (Varian) (Австралия). Масс-спектры получали на масс-спектрометре Maldi Tof Shimadzu Biotech Axima Confidence (Англия) (матрица – дигидроксibenзойная кислота). Спектры ЯМР 1H записывали на приборе Bruker AV III-500 (Германия) (внутренний стандарт TMS).

Для исследования кислотно-основных свойств порфиринов-лигандов в качестве растворителя

использовали ацетонитрил фирмы Lab-Scan. Методика эксперимента, препаративная химия и обработка экспериментальных данных подробно представлены в работах [10–12, 17–21]. Измерения проводили на спектрофотометре Cary-100 в термостатируемых кюветах на шлифах при 298 К – не менее 3-х параллельных опытов при каждом значении температуры. Колебание температуры не превышало ± 0.1 К. Погрешность в определении констант ионизации составляла не более 3–5%.

5,10,15-Три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин (2). К раствору 0.04 г (0.065 ммоль) тетрафенилпорфина в 2.5 мл трифторуксусной кислоты прибавляли 0.122 г (1.76 ммоль) нитрита натрия. Реакционную смесь перемешивали в течение 45 мин при комнатной температуре, прибавляли 50 мл воды, нейтрализовали раствором аммиака (до изменения окраски). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили, переосадили из гексана. Выход 0.04 г (0.0533 ммоль) (82%). ЭСП в хлороформе, λ , нм, ($\log \epsilon$): 423 (5.53), 517 (4.40), 552 (4.16), 591 (4.04), 646 (3.88). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 8.94 д ($2H_{\text{пиррол}}$, J 5.0 Гц), 8.82 м ($6H_{\text{пиррол}}$), 8.65 д ($6H$, H^o , J 7.50 Гц), 8.40 д ($6H$, H^m , J 7.50 Гц), 8.24–8.21 м ($2H$, H^o), 7.84–7.81 м ($3H$, $H^{m,n}$), 2.85 уш.с ($2H$, NH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 749.6 (92) [M] $^+$. Вычислено для $C_{44}H_{27}N_7O_6$ M 749.9.

5-(4-Нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфиринат $Co(II)$ (3). Смесь 0.04 г (0.0606 ммоль) порфирината **1** и 0.107 г (0.606 ммоль) $Co(OAc)_2$ в 40 мл диметилформамида нагревали до кипения, кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 30 с. Смесь охлаждали, выливали в воду, прибавляли $NaCl_{\text{тв}}$, осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили, хроматографировали на оксиде алюминия дихлорметаном. Выход 0.034 г (0.0474 ммоль, 78%). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 15.85. уш.с ($8H$, пиррол), 13.14 уш.с ($6H$, H^o), 10.70 уш.с ($2H$, H^o), 10.70. уш.с ($9H^{m,n}$), 9.78 уш.с ($2H$, H^m). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 716.7 (83) [$M + H$] $^+$. Вычислено для $C_{44}H_{27}CoN_5O_2$ M 716.6.

5,10,15-Три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфиринат $Co(II)$ (4). Смесь 0.04 г (0.0533 ммоль) порфирината **2** и 0.094 г (0.533 ммоль) $Co(OAc)_2$ в 40 мл ДМФА нагревали в колбе с обратным холодильником до температуры кипения в течение 3 мин. Реакционную смесь охлаждали, выливали в воду, прибавляли $NaCl_{\text{тв}}$, осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили, хроматографировали на

оксиде алюминия дихлорметаном. Выход 0.035 г (0.0434 ммоль, 81%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 15.63 уш.с (8H, пиррол), 13.02 уш.с (6H, H^o), 10.71 уш.с (6H, H^m), 8.99 уш.с (2H, H^o), 8.83–8.75 м (3H, $\text{H}^{m,n}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 806.8 (98) $[M + \text{H}]^+$. Вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{25}\text{CoN}_7\text{O}_6$ M 806.6.

2,3,7,8,12,13,17,18-Октабром-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфиринат Со(II) (5). К раствору 0.02 г (0.0279 ммоль) комплекса **3** в смеси 10 мл хлороформа и 2.5 мл ДМФА прибавляли 0.15 г (0.84 ммоль) NBS, выдерживали при комнатной температуре в течение 2.5 ч. Реакционную смесь упаривали до минимального количества, прибавляли ДМФА, воду, $\text{NaCl}_{\text{тв}}$, осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили, хроматографировали на оксиде алюминия дихлорметаном, затем хлороформом, пересаждали из гексана. Выход 0.027 г (0.020 ммоль, 72%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 15.17 уш.с (6H, H^o), 10.92 уш.с (2H, H^o), 10.03 уш.с (9H m,n), 9.21 уш.с (2H, H^m). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1346.5 (65) $[M]^+$. Вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{19}\text{Br}_8\text{CoN}_5\text{O}_2$ M 1347.78.

2,3,7,8,12,13,17,18-Октабром-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфиринат Со(II) (6). К раствору 0.02 г (0.0248 ммоль) комплекса **4** в смеси 10 мл хлороформа и 2.5 мл ДМФА прибавляли 0.132 г (0.744 ммоль) NBS, нагревали до кипения, кипятили 5 мин. К реакционной смеси прибавляли 0.067 г (0.372 ммоль) NBS, кипятили еще 5 мин, охлаждали, упаривали до минимального количества, осаждали в воду, осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили, хроматографировали на оксиде алюминия сначала дихлорметаном, затем хлороформом, пересаждали из гексана. Выход 0.025 г (0.0174 ммоль, 70%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 15.04 уш.с (6H, H^o), 10.92 уш.с (6H, H^m), 10.02 уш.с (5H, $\text{H}^{o,m,n}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1438.4. (55) $[M + \text{H}]^+$. Вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{17}\text{Br}_8\text{Co}\cdot\text{N}_7\text{O}_6$ M 1437.7.

2,3,7,8,12,13,17,18-Октабром-5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирин (7). К 0.025 г соединения **5** в 10 мл хлороформа прибавляли 5 мл 58%-ной хлорной и 4 мл 96%-ной серной кислот, перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. После завершения реакции органический слой отделяли, промывали водой, раствором аммиака, снова водой, сушили с помощью Na_2SO_4 , упаривали до минимального количества, хроматографировали на оксиде алюминия дихлорметаном, пересаждали из гексана. Выход 0.018 г

(0.0139 ммоль, 75%). ЭСП в хлороформе, λ , нм ($\log \epsilon$): 370 (4.72), 471 (5.44), 569 (4.32), 625 (4.36), 735 (4.19). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 8.78 д (2H, H^o , J 7.50 Гц), 8.61 д (2H, H^m , J 7.50 Гц), 8.42–8.39 м (6H, H^o), 7.98–7.90 м (9H, $\text{H}^{m,n}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1292.3 (97) $[M + \text{H}]^+$. Вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{21}\text{Br}_8\text{N}_5\text{O}_2$ M 1290.9.

2,3,7,8,12,13,17,18-Октабром-5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирин (8). Синтезировали аналогично соединению **7** из 0.025 г соединения **6**, 10 мл хлороформа, 5 мл 58 %-ной хлорной и 4 мл 96%-ной серной кислот. Хроматографировали на оксиде алюминия хлороформом. Время реакции 4 ч. Выход 0.017 г (0.0241 ммоль, 73%). ЭСП в хлороформе, λ , нм, ($\log \epsilon$): 375 (4.68), 474 (5.42), 570 (4.30), 626 (4.34), 736 (4.13). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 8.78 д (6H, H^o , J 7.50 Гц), 8.67 д (6H, H^m , J 7.50 Гц), 8.42–8.40 м (2H, H^o), 7.98–7.96 м (3H, $\text{H}^{m,n}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1382.6 (54) $[M + 2\text{H}]^+$. Вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{19}\text{Br}_8\cdot\text{N}_7\text{O}_6$ M 1380.9.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с привлечением оборудования центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-73-20079.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. Ред. Н.С. Ениколопан. М.: Наука, 1987, 384.
2. Киу Ю., Луо Х., Ли М., Вен Ю., Жу В., Жанг К., Лианг К. *Макрогетероциклы*. 2018, 11, 257. doi 10.6060/mhc180382z
3. Bhyrappa P., Krishnan V. *J. Inorg. Chem.* 1991, 30, 239. doi 1021/ic00002a018
4. Чижова Н.В., Иванова Ю.Б., Мамардашвили Н.Ж. *Макрогетероциклы*. 2018, 11, 85. doi 10.6060/mhc171265c

5. Hariprasad G., Dahal S., Maiya B.G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 16, 3429. doi 10.1039/DT9960003429
6. Mamardashvili N.Zn., Ivanova Yu.B., Chizhova N.V. *Macroheterocycles*. **2019**, 12, 22. doi 10.6060/mhc180900m
7. Чижова Н.В., Кумеев Р.С., Мамардашвили Н.Ж. *ЖНХ*. **2013**, 58, 836. [Chizhova N.V., Kumeev P.S., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2013**, 58, 740.] doi 10.1134/S0036023613060089
8. Чижова Н.В., Звездина С.В., Мамардашвили Н.Ж. *ЖОХ*. **2016**, 86, 829. [Chizhova N.V., Zvezdina S.V., Mamardashvili N.Zh. *Russ. Gen. Chem.* **2016**, 86, 1091.] doi 10.1134/S1070363216050182
9. Овченкова Е.Н., Бичан Н.Г., Семейкин А.С., Ломова Т.Н. *Макрогетероциклы*. **2018**, 11, 79. doi 10.6060/mhc170301o
10. 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
11. 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
12. Пуховская С.Г., Иванова Ю.Б., Дао Т.Н., Вашурин А.С. *ЖФХ*. **2014**, 88, 1485. [Pukhovskaya S.G., Ivanova Yu.B., Nam D.T., Vashurin A.S. *Russ. J. Phys. Chem. A.* **2014**, 1670.] doi 10.1134/S0036024414100288
13. Бернштейн И.Я. *Спектрофотометрический анализ в органической химии*. М: Химия, **1986**, 202.
14. Андрианов В.Г., Малкова О.В. *Макрогетероциклы*. **2009**, 2, 130.
15. Пуховская С.Г., Иванова Ю.Б., Семейкин А.С., Сырбу С.А., Крук Н.Н. *ЖРХО*. **2017**, LXI, 56.
16. Luguya R., Jaquinod L., Fronczek F.R., Vicente M.G.H., Smith K.M.. *Tetrahedron*. **2004**, 60, 2757. doi 10.1016/j.tet.2004.01.080
17. 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
18. Иванова Ю.Б., Мамардашвили Н.Ж., Семейкин А.С., Глазунов А.В. *ЖОрХ*. **2010**, 46, 918. [Ivanova Yu.B., Mamardashvili N.Zh., Semeikin A.S., Glazunov A.V. *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, 46, 917.] doi 10.1134/S1070428010060230
19. Мамардашвили Н.Ж., Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б., Голубчиков О.А., Березин Б.Д. *ЖОХ*. **2001**, 71, 850. [Mamardashvili N.Zh., Ivanova Yu.B., Sheinin V.B., Golubchikov O.A., Berezin B.D. *Russ. J. Gen. Chem.* **2001**, 71, 797.] doi 10.1023/A:1012334107965
20. Иванова Ю.Б., Дао Т.Н., Крук Н.Н., Сырбу С.А. *ЖОХ*. **2013**, 83, 1025. [Ivanova Yu.B., Dao T.N., Kruk M.M., Syrbu S.A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2013**, 83, 1155.] doi 10.1134/S107036321306025X
21. Sheinin V.B., Mamardashvili N.Zh., Ratkova E.L. *J. Porph. Phthalocyanines*. **2008**, 12, 1211. doi 10.1142/S1088424608000595

Synthesis and Acid-base Properties of β -Octabromosubstituted Unsymmetric Nitrophenylporphyrins

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

*G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
153045, Russia, Ivanovo, ul. Akademicheskaya 1*

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

Received May 7, 2019; revised July 4, 2019; accepted August 8, 2019

The bromination reactions of Co(II)-5-(4-nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin and Co(II)-5,10,15-tri-(4-nitrophenyl)-20-phenylporphyrin with N-bromosuccinimide in a mixture of chloroform-dimethylformamide are investigated. Co(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromo-5-(4-nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin and Co(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromo-5,10,15-tri-(4-nitrophenyl)-20-phenylporphyrin were synthesized. When the cobalt complexes compounds **3–4** were treated with a chloric and sulfuric acids mixture, 2,3,7,8,12,13,17,18-octabromo-5-(4-nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin and 2,3,7,8,12,13,17,18-octabromo-5,10,15-tri-(4-nitrophenyl)-20-phenylporphyrin were obtained. The synthesized compounds were identified by UV-Vis, ¹H NMR spectroscopy and mass-spectrometry. Acid-base properties of 5-(4-nitrophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin, 5,10,15-tri-(4-nitrophenyl)-20-phenylporphyrin and their β -octabromo substituted porphyrins were studied by the method of spectrophotometric titration in acetonitrile. Acidity and basicity constants of the synthesized porphyrins were determined and the concentration intervals for their ionized forms existence were established.

Keywords: bromination reactions, *para*-nitro-, and β -octabromosubstituted porphyrins, spectral, acid-base properties