

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ β-ПОЛОЖЕНИЙ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ Zn(II)-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ

© 2020 г. Н. В. Чижова^{а, *}, А. И. Русанов^б, Д. В. Тюрин^б, Н. Ж. Мамардашвили^а

^а ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН», 153040, Россия, г. Иваново, ул. Академическая 1

^б ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,

153000, Россия, г. Иваново, Шереметевский пр. 7

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

Поступила в редакцию 21 октября 2020 г.

После доработки 26 октября 2020 г.

Принята к публикации 29 октября 2020 г.

Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфириин синтезирован при взаимодействии Zn(II)-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина с *N*-бромсукцинимидом в смеси хлороформ-метанол, хлороформ-диметилформамид и в диметилформамиде. При взаимодействии 2,6-дифторзамещенного Zn(II)-порфирина с *N*-хлорсукцинимидом в смеси хлороформ-метанол и в диметилформамиде образуется Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирин. Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-Октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин получен хлорированием Zn(II)-5,10,15,20-тетра-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина избытком *N*-хлорсукцинимидом в диметилформамиде. Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР ¹H спектроскопии и масс-спектрометрии.

Ключевые слова: 5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирин, 5,10,15,20-тетра-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин, β-галогензамещенные Zn(II)-тетра-(фторфенил)порфирины, реакции комплексообразования, бромирования, хлорирования, спектральные характеристики.

DOI: 10.31857/S0514749220120137

Порфирины и их металлокомплексы применяются в качестве полупроводников, материалов для создания молекулярных двигателей и электронных переключателей, необходимых для развития микроэлектроники фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии [1–2]. Для борьбы со злокачественными новообразованиями синтезируются металлопорфирины, содержащие в макроцикле электроноакцепторные нитрогруппы и атомы фтора. Галогензамещенные порфирины используют при производстве новых координационных полимеров, обладающих каталитическими и нелинейно-оптическими свойствами [3–4].

Галогенирование β-положений тетрафенилпорфина описано в работе Callot [5]. Авторами [6] синтезирован октабромзамещенный Cu(II)-

тетрафенилпорфирин. Бромированием Co(II)-тетрафенилпорфина *N*-бромсукцинимидом (NBS) в смеси хлороформ-диметилформамид при комнатной температуре получен β-октабромзамещенный комплекс кобальта(II) [7]. Хлорирование Ni(II)-тетрафенилпорфирина и гидроксифенил Ni(II)-порфиринов *N*-хлорсукцинимидом (NCS) в кипящем дихлорбензоле приводило к образованию β-октахлорзамещенных порфиринатов никеля [8–9]. В работах [10–11] для синтеза β-октахлорзамещенных металлопорфиринов использовали тионилхлорид. Позднее [12], получен октахлорзамещенный комплекс ванадия(IV) с тетра-(4-толлил)порфирином. Авторы [13] синтезировали нековалентно связанные диады фторзамещенные фталоцианины-фуллерены. Синтезированы и исследованы

дованы спектрально-люминесцентные и электрохимические свойства перфторированных Zn(II)-октафенилпорфиразинов [14].

В работе [15] показано, что при взаимодействии Zn(II)-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирина с NBS в кипящей суспензии метанола в течение 1 ч образуется β -октабромзамещенный Zn(II)-порфирин с выходом 45%. При кипячении дихлорзамещенного комплекса цинка с NBS в смеси хлороформ–метанол время образования Zn(II)-октабромпорфирина сокращается до 30 мин, выход конечного продукта увеличивается до 73% [16]. При кипячении комплекса **1** с *N*-хлорсукцинимидом (NCS) в метаноле в течение 11 ч получен β -октахлорзамещенный комплекс цинка [15]. При замене метанола на смесь хлороформ–метанол время реакции сокращается до 5 ч [16].

С целью синтеза пергалогенированных Zn(II)-тетрафенилпорфиринов в настоящей работе осуществлено исчерпывающее бромирование и хлорирование β -положений Zn(II)-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина (**1**) с помощью NBS и NCS в смешанных растворителях и в диметилформамиде (ДМФА). Хлорирование Zn(II)-5,10,15,20-тетра-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина (**2**) избытком NCS в ДМФА приводило

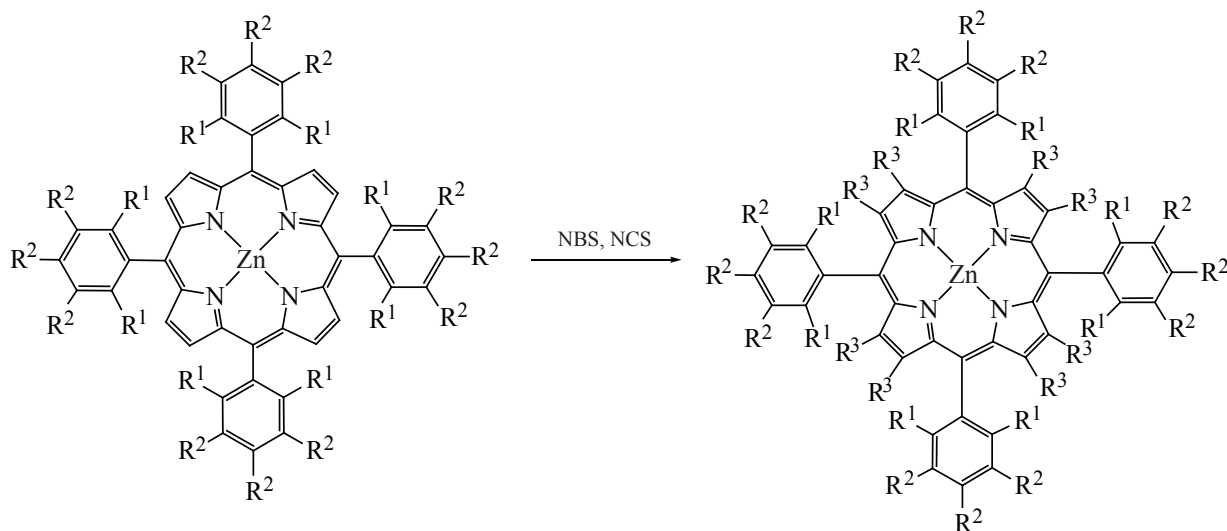
к образованию β -октахлорзамещенного Zn(II)-порфирина (схема 1).

Исходные Zn-порфирины синтезировали по методу Адлера [17]. Показано, что при взаимодействии 5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина с ацетатом цинка(II) (мольное соотношение реагентов 1:10) в кипящем диметилформамиде (ДМФА) в течение 2 мин образуется Zn(II)-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирин **1**.

В спектре ЯМР ^1H соединения **1** в CDCl_3 присутствует синглет β -протонов при 8.99 м.д., сигналы фенильных колец при 7.82 и 7.41 м.д. В масс-спектре фторзамещенного комплекса цинка зафиксирован сигнал с m/z 821.42, соответствующий молекулярному иону (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{20}\text{F}_8\text{N}_4\text{Zn}$ – 822.05) соединения **1** (рис. 1, дополнительные материалы, экспериментальная часть).

В аналогичных условиях, координация 5,10,15,20-тетра-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина с ацетатом цинка(II) в кипящем ДМФА в течение 30 с приводит к образованию Zn(II)-5,10,15,20-тетра-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина **2**. В спектре ЯМР ^1H соединения **2** в CDCl_3 присутствует синглет β -протонов при 8.99 м.д. В масс-спектре пентафторзамещенного комплекса цинка зафиксирован сигнал с m/z 1037.2, соот-

Схема 1.



$\text{R}^1 = \text{F}$, $\text{R}^2 = \text{H}$ (**1**); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{F}$ (**2**); $\text{R}^1 = \text{F}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{Br}$ (**3**) (CHCl_3 – CH_3OH , CHCl_3 –DMF, DMF);
 $\text{R}^1 = \text{F}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{Cl}$ (**4**) (CHCl_3 – CH_3OH , DMF); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{F}$, $\text{R}^3 = \text{Cl}$ (**5**) (DMF).

ветствующий молекулярному иону (вычислено для $C_{44}H_8F_{20}N_4Zn - 1037.9$) соединения **2** (рис. 2, дополнительные материалы, экспериментальная часть).

Исследования показали, что при кипячении комплекса **1** с NBS (мольное соотношение реагентов 1:20) в смеси хлороформ-метанол (1:1) уже в течение 5 мин образуется Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)-порфирин (**3**). В электронном спектре поглощения (ЭСП) пробы, взятой из реакционной смеси и растворенной в хлороформе присутствуют полосы с максимумами 465, 600 и 650 нм. Характер ЭСП образующегося соединения не изменяется при увеличении времени реакции до 10 мин. После хроматографии полученного соединения на оксиде алюминия выход конечного продукта составил ~ 65%. При взаимодействии дифторзамещенного комплекса цинка **1** с NBS (мольное соотношение реагентов 1:20) в смеси хлороформ-диметилформамид в течение 4 ч при комнатной температуре также образуется соединение **3**.

Бромирование комплекса цинка **1** с помощью NBS (мольное соотношение реагентов 1:40) в ДМФА в течение 6 ч при комнатной температуре также приводит к образованию соединения **3**. В электронном спектре поглощения пробы в ДМФА после завершения реакции присутствуют полосы с максимумами 473, 612 и 663 нм.

В спектре ЯМР 1H β -бромзамещенного порфирина цинка **3** в $CDCl_3$ присутствует мультиплет сигналов *meta*- и *para*-протонов при 7.80–7.74 мд. В масс-спектре комплекса **3** присутствует сигнал молекулярного иона с массой 1455.7 (вычислено для $C_{44}H_{12}Br_8F_8N_4Zn - 1453.3$).

При взаимодействии 2,6-дифторзамещенного комплекса цинка **1** с *N*-хлорсукцинимидом (мольное соотношение реагентов 1:20) в кипящей смеси хлороформ-метанол в течение 1.5 ч образуется Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирин (**4**). В ЭСП пробы, взятой из реакционной смеси в хлороформе присутствуют полосы с максимумами 448, 579 и 631 нм.

Хлорирование дифторзамещенного комплекса цинка **1** с помощью NCS (мольное соотношение

реагентов 1:60) в ДМФА в течение 3 сут при комнатной температуре также приводит к образованию соединения **4**. В электронном спектре поглощения полученного соединения в ДМФА после завершения реакции присутствуют полосы с максимумами 456, 592 и 644 нм.

В спектре ЯМР 1H β -хлорзамещенного порфирина цинка **4** в $CDCl_3$ присутствует мультиплет сигналов *meta*- и *para*-протонов при 7.79–7.73. м.д. В масс-спектре соединения **4** зафиксирован сигнал молекулярного иона с массой 1099.2 (вычислено для $C_{44}H_{12}Cl_8F_8N_4Zn - 1097.6$) (рис. 3, дополнительные материалы, экспериментальная часть).

Бромирование комплекса **2** избытком NBS и Br_2 в смешанных растворителях хлороформ-метанол, хлороформ-бутанол и в диметилформамиде не приводило к исчерпывающему бромированию пиррольных колец макроцикла. По данным масс-спектров в β -положения комплекса **2** можно ввести от 5 до 6 атомов брома. Вероятно, при бромировании пентафторзамещенного комплекса цинка помимо электронного влияния заместителей на протекание реакции существенное влияние оказывает стерический фактор.

Хлорирование комплекса **2** большим избытком NCS (мольное соотношение 1:200) в ДМФА при комнатной температуре в течение 30 ч приводит к образованию Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина (**5**). В электронном спектре поглощения соединения **5** в ДМФА после завершения реакции присутствуют полосы с максимумами 459, 593 и 650 нм.

В масс-спектре соединения **5** зафиксирован сигнал молекулярного иона с массой 1313.6 (вычислено для $C_{44}Cl_8F_{20}N_4Zn - 1313.5$) (рис. 4, дополнительные материалы, экспериментальная часть).

В таблице приведены характеристики электронных спектров поглощения β -галогензамещенных комплексов цинка **3–5** в сравнении с исходными соединениями **1, 2**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5,10,15,20-Тетра-(2,6-дифторфенил)порфирин, 5,10,15,20-тетра-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)-

Электронные спектры поглощения галогензамещенных Zn(II)-тетрафенилпорфиринов, λ , нм (lg ϵ).

Соединение	Растворитель	Полоса Core	Q-полосы
1	DMФА	399 (4.76), 419 (5.64)	552 (4.44)
	CHCl ₃	400 (4.68), 420 (5.61)	551 (4.37), 587 пл
2	DMФА	398 (4.92), 418 (5.59)	551 (4.45), 585 пл
	CHCl ₃	399 (4.71), 419 (5.46)	551 (4.37), 584 пл
3	DMФА	366 (4.75), 473 (5.50),	612 (4.42), 663 (4.32)
	CHCl ₃	365 (4.73), 465 (5.34)	600 (4.49), 653 (4.35)
4	DMФА	456 (5.42)	592 (4.45), 644 пл (4.20)
	CHCl ₃	445 (5.37)	578 (4.36), 643 пл(3.90)
5	DMФА	366 (4.53), 457 (5.06)	590 (4.22)
	CHCl ₃	366 (4.45), 444 (5.07)	577 (4.21), 644 пл (3.78)

порфирин) (Porphychem), *N*-бромсукцинимид, *N*-хлорсукцинимид, трифторуксусную кислоту, ацетат цинка (Acros), оксид алюминия, (Merck), CDCl₃ (Aldrich), растворители (ХЧ), использовали без дополнительной обработки. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Cary-100 (Varian). Спектры ЯМР ¹H (500 МГц) получали на приборе Bruker AV III-500 (внутренний стандарт TMS). Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре MalDI ToF Shimadzu Biotech Axima Confidence (матрица – дигидроксибензойная кислота).

Синтез Zn(II)-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина (1). Смесь 0.04 г (0.0528 ммоль) тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина и 0.097 г (0.528 ммоль) Zn(OAc)₂ в 10 мл DMФА нагревали в колбе с обратным холодильником до температуры кипения, кипятили 2 мин. Реакционную смесь охлаждали, выливали в воду, прибавляли NaCl_{ТВ}, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, хроматографировали на оксиде алюминия сначала дихлорметаном, затем хлороформом. Выход 0.036 г (0.0438 ммоль, 83%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 7.41 д (8H, Ph^m, *J* 7.6 Гц), 7.82 т (4H, Phⁿ, *J* 7.65 Гц), 8.99 с (8H, пиррол). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 821.42 (94) [M]⁺. Вычислено для C₄₄H₂₀F₈N₄Zn 822.05.

Zn(II)-5,10,15,20-тетра-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (2). Смесь 0.04 г (0.0412 ммоль) тетра-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина и 0.076 г (0.412 ммоль) Zn(OAc)₂ в 8 мл DMФА нагревали в колбе с обратным холодильником до тем-

пературы кипения, кипятили 30 с. Обработывали аналогично **1**. Выход 0.036 г (0.0347 ммоль, 85%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д.: 8.99 с (8H, пиррол). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 1037.2 (98) [M]⁺. Вычислено для C₄₄H₈F₂₀N₄Zn 1037.9.

Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)орфирин (3). *a.* К раствору 0.02 г (0.0243 ммоль) комплекса **1** в 5 мл хлороформа и 5 мл метанола прибавляли 0.044 г (0.243 ммоль) NBS, кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 3 мин. К реакционной смеси прибавляли 0.044 г (0.243 ммоль) NBS, кипятили в течение 2 мин, охлаждали, упаривали. Остаток растворяли в дихлорметане, хроматографировали на оксиде алюминия дихлорметаном, затем хлороформом. Выход 0.023 г (0.0158 ммоль, 65%).

б. К раствору 0.02 г (0.0243 ммоль) комплекса **1** в 8 мл хлороформа и 2 мл DMФА прибавляли 0.087 г (0.486 ммоль) NBS, выдерживали при комнатной температуре в течение 4 ч. Реакционную смесь упаривали до минимального количества, прибавляли 2 мл DMФА, воду, выпавший осадок отфильтровывали, высушивали. Хроматографировали аналогично методу *a*. Выход 0.02 г (0.0138 ммоль, 57%).

в. К раствору 0.02 г (0.0243 ммоль) комплекса **1** в 5 мл DMФА прибавляли 0.087 г (0.486 ммоль) NBS, выдерживали при комнатной температуре в течение 3.5 ч, затем прибавляли 0.087 г (0.486 ммоль) NBS, выдерживали 2.5 ч. К реакционной смеси прибавляли воду, NaCl_{ТВ}, выпавший

осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали. Хроматографировали аналогично методу *a*. Выход 0.021 г (0.0145 ммоль, 60%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.74–7.80 м (8H + 4H, Ph^m + Phⁿ). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1455.7 (55) [$M + 2\text{H}$]⁺. Вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{12}\text{Br}_8\text{F}_8\text{N}_4\text{Zn}$ 1453.3.

Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирин (4). *a*. К раствору 0.02 г (0.0243 ммоль) комплекса **1** в смеси 5 мл хлороформа и 5 мл метанола прибавляли 0.032 г (0.243 ммоль) NCS кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 45 мин. К реакционной смеси прибавляли еще 0.032 г (0.243 ммоль) NCS, кипятили 45 мин, охлаждали, упаривали. Остаток растворяли в дихлорметане, хроматографировали на оксиде алюминия дихлорметаном, затем хлороформом. Выход 0.018 г (0.0164 ммоль, 67%).

б. К раствору 0.02 г (0.0243 ммоль) комплекса **1** в 5 мл ДМФА прибавляли 0.13 г (0.729 ммоль) NCS, выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч, прибавляли еще 0.13 г (0.729 ммоль) NCS, выдерживали 48 ч. К реакционной смеси прибавляли воду, $\text{NaCl}_{\text{ТВ}}$, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, обрабатывали аналогично методу *a*. Выход 0.017 г (0.0155 ммоль, 62%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.73–7.79 м (8H + 4H, Ph^m + Phⁿ). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1099.2 (98) [$M + 2\text{H}$]⁺. Вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{12}\text{Cl}_8\text{F}_8\text{N}_4\text{Zn}$ 1097.6.

Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (5). К раствору 0.02 г (0.0193 ммоль) комплекса **2** в 5 мл ДМФА прибавляли 0.258 г (1.93 ммоль) NCS, выдерживали при комнатной температуре в течение 6 ч, прибавляли еще 0.258 г (1.93 ммоль) NCS, выдерживали 24 ч. К реакционной смеси прибавляли воду, $\text{NaCl}_{\text{ТВ}}$, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, хроматографировали на оксиде алюминия сначала дихлорметаном, затем хлороформом. Выход 0.016 г (0.0122 ммоль, 64%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1313.6 (96) [M]⁺. Вычислено для $\text{C}_{44}\text{Cl}_8\text{F}_{20}\text{N}_4\text{Zn}$ 1313.5.

ВЫВОДЫ

Таким образом, при взаимодействии Zn(II)-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина

с *N*-бромсукцинимидом и *N*-хлорсукцинимидом в смешанных растворителях и в диметилформамиде синтезированы комплексы цинка с 2,3,7-, 8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирином и 2,3,7,8,12-13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирином. Хлорирование Zn(II)-5,10,15,20-тетра-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина избытком NCS в диметилформамиде приводило к образованию Zn(II)-2,3,7,8,12-13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина. Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР ^1H спектроскопии и масс-спектрометрии. Полученные результаты могут быть использованы при создании новых координационных полимеров обладающих интересными «размерно-чувствительными» («size-sensitive») нелинейно-оптическими свойствами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с привлечением оборудования Центра коллективного пользования «Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований».

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-03-00078 А.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы доступны на <https://www.elibrary.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bajju G.D., Singh N., Deepmala. *Chem. Sci. Trans.* **2014**, 3, 314–322. doi 10.7598/cst2014.583
2. Li L.-L., Diao E.W.-G. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 291–304. doi 10.1039/C2CS35257E
3. Stuzhin P.A., Goryachev M.Y., Ivanova S.S., Nazarova A., Pimkov I., Koifman O.I. *J. Porphyr. Phthalocyanines.* **2013**, 17, 905–912. doi 10.1142/S1088424613500892

4. Chumakov D.E., Khoroshutin A.V., Anisimov A.V., Kobrakov K.I. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2009**, *45*, 259–283. doi 10.1007/s10593-009-0277-8
5. Callot H.J. *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 4987–4990. doi 10.1016/S0040-4039(01)87629-2
6. Bhyrappa P., Krishnan V. *J. Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 239–245. doi 10.1021/ic00002a018
7. Чижова Н.В., Иванова Ю.Б., Мамардашвили Н.Ж. *Макрогетероциклы.* **2018**, *11*, 85–88. doi 10.6060/mhc171265c
8. Spyroulias G.A., Despotopoulos A.P., Raptopoulou C.P., Terzis A., de Montauzon D., Poilblanc R., Coutsolelos A.G. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2648–2659. doi 10.1021/ic000738h
9. Cong L., Chahal M.K., Osterloh R., Sankar M., Kadish K.M. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 14361–14376. doi 10.1021/acs.inorgchem.9b01642
10. Румянцева В.Д., Аксенова Е.А., Понамарева О.Н., Миронов А.Ф. *Биоорган. Хим.* **2000**, *26*, 471–477. [Rumyantseva V.D., Aksenova E.A., Ponomareva O.N., Mironov A.F. *Russ. J. Bioorg. Chem.* **2000**, *26*, 423–428.] doi 10.1007/BF02758672
11. Мамардашвили Н.Ж., Иванова Ю.Б., Чижова Н.В. *Макрогетероциклы.* **2019**, *12*, 22–28. doi 10.6060/mhc180900m
12. Chadlia M., Nesrine A., Souhir J., Roisnel T., Nasri H. *J. Mol. Struct.* **2018**, *1154*, 51–58. doi 10.1016/j.molstruc.2017.10.032
13. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Ksenofontov A.A., Lomova T.N. *J. Fluor. Chem.* **2019**, *224*, 113–120. doi 10.1016/j.jfluchem.2019.06.002
14. Lebedeva I.A., Ivanova S.S., Novakova V., Zhabanov Y.A., Stuzhin P.A. *J. Fluor. Chem.* **2018**, *214*, 86–93. doi 10.1016/j.jfluchem.2018.08.006
15. Chorghade M.S., Dolphin D., Dupré D., Hill D.R., Lee E.C., Wijesekera T.P. *Synthesis.* **1996**, *11*, 1320–1324. doi 10.1055/s-1996-4401
16. Иванова Ю.Б. Чижова Н.В., Шумилова И.А., Русанов А.И., Мамардашвили Н.Ж. *ЖОрХ.* **2020**, *56*, 957–965. [Ivanova Yu.B. Chizhova N.V., Shumilova I.A., Rusanov A.I., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Org. Chem.* **2020**, *56*, 1054–1061.] doi 10.1134/S1070428020060147
17. Adler A.D., Longo F.R., Kampas F., Kim J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2443–2445. doi 10.1016/0022-1902(70)80535-8

Halogenation of β -Position of Fluorine-substituted Zn-(II)-tetraphenylporphyrins

N. V. Chizhova^{a,*}, A. I. Rusanov^b, D. V. Tuyrin^b, and N. Zh. Mamardashvili^a

^a *Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences,
153045 Russia, Ivanovo, ul. Akademicheskaya 1*

^b *Ivanovo State University of Chemical Technology, 153000 Russia, Ivanovo, Sheremetevskii pr. 7
e-mail: nvc@isc-ras.ru

Received October 21, 2020; revised October 26, 2020; accepted October 29, 2020

Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-octabromo-5,10,15,20-tetra-(2,6-difluorophenyl)porphyrin was synthesized by the interaction of Zn(II)-5,10,15,20-tetra-(2,6-difluorophenyl)porphyrin with *N*-bromosuccinimide in the mixture of chloroform-methanol, chloroform-dimethylformamide and in dimethylformamide. When 2,6-difluoro-substituted Zn(II)-porphyrin reacts with *N*-chlorosuccinimide in the chloroform-methanol mixture and dimethylformamide the Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-octachloro-5,10,15,20-tetra-(2,6-difluorophenyl)porphyrin is formed. Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-Octachloro-5,10,15,20-tetra-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)porphyrin was obtained by chlorination of Zn(II)-5,10,15,20-tetra-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)porphyrin with *N*-chlorosuccinimide excess in dimethylformamide. The synthesized compounds were identified by UV-Vis, ¹H NMR spectroscopy and mass spectrometry.

Keywords: 5,10,15,20-tetra-(2,6-difluorophenyl)porphyrin, 5,10,15,20-tetra-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)porphyrin, β -halogen-substituted Zn(II)-tetra-(fluorophenyl)porphyrins, reactions of complexation, bromination, chlorination, spectral characteristics