УДК 547.947.733

## КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРГАЛОГЕНИРОВАННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ

# © 2020 г. Ю. Б. Иванова<sup>*a*, \*,</sup> Н. В. Чижова<sup>*a*</sup>, И. А. Шумилова<sup>*b*</sup>, А. И. Русанов<sup>*b*</sup>, Н. Ж. Мамардашвили<sup>*a*</sup>

<sup>а</sup> ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН», 153040, Россия, г. Иваново, ул. Академическая 1 \*e-mail: jjiv@yandex.ru

> <sup>b</sup> ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», 153460, Россия, г. Иваново, Шереметевский пр. 7

> > Поступила в редакцию 29 января 2020 г. После доработки 26 февраля 2020 г. Принята к публикации 28 февраля 2020 г.

При взаимодействии 5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирината Zn(II) с *N*-бромсукцинимидом или *N*-хлорсукцинимидом в смеси хлороформ-метанол синтезированы соответственно 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфиринат Zn(II) и 2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфиринат Zn(II). При обработке галогензамещенных порфиринатов цинка трифторуксусной кислотой получены соответствующие порфирины-лиганды. Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР <sup>1</sup>Н спектроскопии и масс-спектрометрии. Изучены кислотно-основные свойства 5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирина, 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-октабхлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирина в ацетонитриле при 298 К. Определены константы кислотности и основности соответствующих порфиринов-лигандов и установлены концентрационные интервалы существования их ионизированных форм.

**Ключевые слова:** галогензамещенные тетрафенилпорфирины, реакции бромирования и хлорирования, спектральные и кислотно-основные свойства.

**DOI:** 10.31857/S0514749220060142

Порфирины и их металлокомплексы зарекомендовали себя как эффективные полупроводники, компоненты солнечных батарей, агенты для фотодинамической терапии и сенсорные системы для определения субстратов различной природы [1]. Введение в молекулы порфиринов электроноакцепторных заместителей позволяет создавать материалы с увеличенной п-проводимостью [2]. Среди соединений, содержащих электроноакцепторные заместители в макроцикле, особый интерес представляют галогензамещенные порфирины. Они могут быть использованы при производстве новых материалов, обладающих нелинейными оптическими и каталитическими свойствами [3].

Авторами [4] показано, что бромирование 5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирината Zn(II) (1) с помощью *N*-бромсукцинимида (NBS) в кипящей суспензии метанола приводит к образованию 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирината Zn(II) (2) с выходом 45%. При кипячении комплекса 1 с *N*-хлорсукцинимидом (NCS) в метаноле в течение 11 ч получен 2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфи-





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

ринат Zn(II) (**3**). Ранее получены и изучены кислотно-основные свойства β-октабромзамещенных несимметричных нитрофенил-порфиринов [5], изомерных тетрахлороктабром- и тетрабромоктахлортетрафенилпорфиринов [6].

С целью изучения спектральных и кислотно-основных свойств пергалогенированных тетрафенилпорфиринов осуществлено бромирование и хлорирование *орто*-дихлорзамещенного комплекса цинка 1 с помощью NBS и NCS в смеси хлороформ-метанол. 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) получены при обработке соответствующих комплексов цинка трифторуксусной кислотой (схема 1).

Исходный порфиринат цинка 1 синтезировали двумя способами: реакцией комплексообразования 5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирина (6) с ацетатом цинка(II) и реакцией металлообмена 5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирината Cd(II) (7) с хлоридом цинка(II) в кипящем ДМФА [7]. Исследования показали, что использование реакции переметаллирования [8] в синтезе соединения 1 позволяет сократить время образования конечного продукта ~ на порядок, по сравнению с комплексообразованием.



В масс-спектре комплекса 1 (рис. 1, см. дополнительный материал) присутствует сигнал молекулярного иона с массой 952.9 (вычислено для  $C_{44}H_{20}Cl_8N_4Zn - 953.7$ ). В спектре ЯМР <sup>1</sup>Н соединения 1 в CDCl<sub>3</sub> 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. (рис. 1а).

Показано, что при кипячении комплекса 1 с NBS (мольное соотношение реагентов 1:20) в смеси хлороформ-метанол (1:1) в течение 50 мин образуется β-октабромзамещенный порфиринат цинка 2. После хроматографии полученного соединения на основном оксиде алюминия выход конечного продукта составил 70%. В спектре ЯМР <sup>1</sup>Н β-бромзамещенного порфирината цинка 2 в CDCl<sub>3</sub> присутствует мультиплет сигналов *мета*- и *пара*-протонов при 7.71–7.62 м.д. (рис. 16).

В масс-спектре комплекса 2 (рис. 2, см. дополнительный материал) зафиксирован сигнал молекулярного иона с массой 1584.7 (вычислено для  $C_{44}H_{12}Br_8Cl_8N_4Zn - 1584.9$ ).

При взаимодействии 2,6-дихлорзамещенного порфирината цинка 1 с *N*-хлорсукцинимидом (мольное соотношение реагентов 1:20) в кипящей

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 56 № 6 2020

смеси хлороформ-метанол в течение 5 ч образуется 2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфиринат Zn(II). По сравнению с данными, приведенными в [4] время реакции сокращается ~ в 2 раза. В спектре ЯМР <sup>1</sup>Н  $\beta$ -хлорзамещенного порфирината цинка **3** в CDCl<sub>3</sub> присутствует мультиплет сигналов *мета-* и *пара-*протонов при 7.73–7.65 м.д. В масс-спектре комплекса **3** (рис. 3, см. дополнительный материал) присутствует сигнал молекулярного иона с массой 1231.04 (вычислено для C<sub>44</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>16</sub>N<sub>4</sub>Zn – 1229.3).

В табл. 1 приведены характеристики электронных спектров поглощения (ЭСП) галогензамещенных порфиринатов цинка и кадмия.

При обработке раствора порфирината цинка **2** в хлороформе трифторуксусной кислотой в течение 30 мин образуется дважды протонированная форма ( $H_4OBP^{2+}$ ) свободного основания. В электронном спектре поглощения  $H_4OBP^{2+}$  в хлороформе присутствуют полосы с максимумами 696, 636 и 494 нм. После обработки протонированной формы  $H_4OBP^{2+}$  водным раствором бикарбоната натрия получен 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфи-

Соединение	Растворитель	Полоса Соре	Q-полосы	
1	ДМФА	405 (4.66), 426 (5.50)	559 (4.35), 594 пл	
1	CHCl <sub>3</sub>	405 (4.64), 425 (5.53)	557 (4.32), 592 пл	
2	ДМФА	368 (4.52), 474 (5.31)	612 (4.16), 660 (4.06)	
2	CHCl <sub>3</sub>	368 (4.64), 469 (5.45)	604 (4.35), 656 (4.16)	
3	ДМФА	364 (4.66), 455 (5.40)	592 (4.34), 643 пл	
3	CHCl <sub>3</sub>	362 (4.63), 451 (5.45)	584 (4.38), 635 пл	
$7^{\mathrm{a}}$	ДМФА	418 (4.77), 438 (5.53)	578 (4.34), 620 (3.98)	

Таблица 1. Электронные спектры поглощения тетрафенилпорфиринатов Zn(II) 1–3 и Cd(II) (7) λ, нм (lg ε).

<sup>а</sup> Данные работы [7].

рин. В ЭСП порфирина **4** в хлороформе присутствуют полосы с  $\lambda_{\text{макс}}$  644, 559 и 463 нм. В спектре ЯМР <sup>1</sup>Н β-бромзамещенного порфирина **4** в CDCl<sub>3</sub> присутствуют сигналы *мета-* и *пара-*протонов при 7.71–7.67 м.д., сигналы NH-протонов – при –1.26 м.д. В масс-спектре соединения **4** (рис. 2) зафиксирован сигнал молекулярного иона с массой 1523.7 (вычислено для C<sub>44</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub>N<sub>4</sub> – 1521.6).

Аналогично при обработке комплекса **3** трифторуксусной кислотой получен 2,3,7,8,12,13,17,18октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирин. На рис. 3 приведен масс-спектр порфирина **5**.

Методом спектрофотометрического титрования [9] были изучены кислотно-основные свойства порфиринов **4–5** в сравнении с тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирином **6** и ранее полученными галогензамещенными тетрафенилпорфиринами [6] в системах ацетонитрил (АН)–НСІО<sub>4</sub> (1) и (АН)–



**Рис. 2.** Масс-спектр 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирина.

1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (ДБУ) (2) при 298 К.

$$(4-6) - \text{HClO}_4 - \text{CH}_3 \text{CN} \tag{1}$$

Порфирины (H<sub>2</sub>P) в органических растворителях проявляют амфотерные свойства и в присутствии кислот и оснований могут протонироваться и депротонироваться по внутрициклическим атомам азота.

$$H_4 P^{2+} \xrightarrow{k_{bl}} H_3 P^+ + H^+$$
(3)

$$H_{3}P^{+} \xrightarrow{k_{b2}} H_{2}P^{+} + H^{+}$$
(4)

$$H_2 P^+ \xrightarrow{k_{al}} H_2 P^- + H^+$$
 (5)

$$\mathrm{HP}^{-} \underbrace{k_{a2}}_{} \mathrm{P}^{2^{-}} + \mathrm{H}^{+}, \qquad (6)$$



**Рис. 3.** Масс-спектр 2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)-порфирина.

где H<sub>2</sub>P, HP<sup>-</sup>, P<sup>2-</sup>, H<sub>3</sub>P<sup>+</sup> и H<sub>4</sub>P<sup>2+</sup> – молекулярная, моно- и дважды- депротонированные и протонированные формы порфириновых лигандов.

Анализ спектров поглощения показывает, что с увеличением концентрации HClO<sub>4</sub> в системе (1) и 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ) в системе (2) в ЭСП изученных порфиринов наблюдалось образование двух семейств спектральных кривых, каждому из которых соответствовал свой набор изосбестических точек.

На рис. 4, 5 (рис. 4–6, см. дополнительный материал) приведены характерные электронные спектры поглощения соединений 4–6 в АН при титровании 0.01М ацетонитрильным раствором  $HClO_4$  и соединений 4–5 при титровании 0.01 М ацетонитрильным раствором ДБУ.

Наличие двух семейств изосбестических точек в ЭСП характерно для ступенчатых процессов протонирования. Однако построенные на основании экспериментальных данных кривые спектрофотометрического титрования не имели ярко выраженных ступеней, за исключением кривых титрования соединения 6, что не отрицает ступенчатых процессов ионизации, но предполагает близкие значения констант протонирования каждой реакции [10]. Наличие изосбестических точек и характер изменения наблюдаемые в спектрах поглощения свидетельствуют о том, что по мере изменение концентраций двух поглощающих центров порфириновой молекулы соотношение между ионизированными формами при протекании процессов (3-6) не нарушалось.

Коэффициенты экстинкции для всех форм исследованных порфиринов, участвующих в равновесиях (3–6) в системах (1) и (2) были определены с использованием данных по поглощению ЭСП и общей концентрации частиц каждого порфирина (табл. 2). Суммарную константу протонирования для процессов (3) и (4) вычисляли по уравнению (7):

$$pK_{b1,2} = -\lg K = \lg(Ind) + pH, \tag{7}$$

где K – суммарная константа протонирования по первой и второй ступеням, *Ind* – индикаторное отношение [H<sub>2</sub>P]/[H<sub>4</sub>P<sup>2+</sup>]. С использованием полученных ранее данных спектропотенциометрического исследования pH-функции стеклянного

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 56 № 6 2020

электрода (ЭСЛ 43-07) в АН и температурной калибровки электродной системы ЭСЛ 43-07 – хлорсеребряный электрод (ЭВЛ 1 МЗ, заполненный раствором  $Et_4NCl$ , насыщенным при 293 К по *м*-нитроанилину (р $K_a$  7.6) [11–14], установлена зависимость рН – lgC<sub>HClO4</sub> [15]). Эти данные использовали при расчете констант протонирования.

В случае процессов (5), (6) использовали уравнение (8) для расчета константы кислотности:

$$\lg K_{a1,2} = \lg(Ind) + n \lg c_{aH}, \tag{8}$$

где  $K_{\rm a}$  – суммарная константа кислотности,  $c_{\rm ah}$  – аналитическое значение концентрации ДБУ в растворе, *Ind* – индикаторное отношение P<sup>2–</sup>/H<sub>2</sub>P, n – число диссоциированных протонов (n = 2),  $pK_{\rm a1,2} - \lg K_{\rm a1,2}$ .

Погрешность измерения констант не превышала 3–5% (табл. 2).

Анализ данных табл. 2, в частности значений констант протонирования и депротонирования исследуемых порфиринов в системах (1) и (2) и литературных данных [6, 15–18], содержащих массив данных по галогензамещенным тетрафенилпорфиринам (табл. 2) показал, что максимальное влияние на кислотно-основные свойства изученных соединений оказывают электроноакцепторные атомы хлора, как в случае β-замещения, так и в случае их введения в фенильные фрагменты молекулы.

При этом ступенчатость процессов протонирования и депротонирования становится более отчетливой, и в случае «самого кислого» соединения **5**, появляется возможность наблюдать отдельные ступени процессов (3–6), что характерно для искаженного порфиринового макроцикла. Наиболее известным и основным методом искажения порфиринового цикла является введение заместителей в соседние мезо- и β-положения, причем искажение растет с увеличением их числа и размеров [15].

Следует отметить, что галогензамещенные порфирины, содержащие заместители только в фенильных кольцах не проявляли кислотные свойства, в силу слабого влияния атомов хлора и брома на перенос электронной плотности от функционального заместителя к реакционному центру порфирина по системе индукционных связей. Когда



Рис. 4. Изменение ЭСП (а) и кривая спектрофотометрического титрования ( $\lambda$  502 нм) (б) 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирина в системе АН–ДБУ, ( $C_{пор\phi} = 5.41 \times 10^{-6}$  моль/л;  $C_{ДБУ} = 0.3.31 \times 10^{-2}$  моль/л), Т 298 К.



Рис. 5. Изменение ЭСП (а) и кривая спектрофотометрического титрования ( $\lambda$  449 нм) (б) 2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)-порфирина в системе АН–ДБУ, ( $C_{пор\phi} = 1.34 \times 10^{-5}$  моль/л;  $C_{ДБУ} = 0.331 \times 10^{-2}$  моль/л), Т 298 К.

Таблица 2. Параметры электронных спектров поглощения галогензамещенных порфиринов в системах (1) и (2), значение констант кислотности и основности в ацетонитриле, 298 К.

Порфирины и их формы	Полоса Соре, λ, нм, (lg ε)	Q-полосы, $\lambda$ , нм, (lg $\epsilon$ )	p <i>K</i> <sub>b1,2</sub>	p <i>K</i> <sub>a1,2</sub>
H <sub>2</sub> TPP	413 (5.02)	512 (3.56), 546 (3.12), 589 (2.92), 646 (2.96)	19.8 [15, 16]	_
$H_3TPP^+$	413 (5.01)	512 (3.69), 547 (3.42), 660 (3.47)		
$H_4TPP^{2+}$	441 (5.04)	661 (4.17)		
H <sub>2</sub> Br <sub>8</sub> TPP	471 (5.14)	646 (4.16), 765 (3.92)	16.60 [6, 17]	10.77 [6, 17]
$H_4Br_8TPP^{2+}$	490 (5.19)	741 (4.52)		
Br <sub>8</sub> TPP <sup>2–</sup>	497 (5.30)	734 (4.80)		
$H_2(3,5-BrPh)P$	417 (5.01)	513 (3.91), 546 (3.67), 588 (3.66), 649 (4.59)	17.50 [18]	
$(3,5-BrPh)P^{2+}$	442 (4,95)	492 пл (3.76), 596 пл (3.72), 650 (4.06)		
H <sub>2</sub> (4-MeO-3- BrPh)P	418 (5.03)	515 (3.84), 552 (3.70), 593 (3.62), 651 (3.75)	18.09 [18]	
$H_4(4-MeO-3-BrPh)P^{2+}$	452 (4.90)	685 (4.21)		
H <sub>2</sub> Br <sub>8</sub> (2,6-ClPh)P 4	463 (5.13)	560 (4.21), 646 (3.92), 603 пл, 713 (3.73)	15.63	9.9
$Br_8(2,6-ClPh)P^{2+}$	495 (5.08)	639 (4.02), 698 (4.06)		
$Br_8(2,6-ClPh)P^{2-}$	502 (4.97)	674 (3.90),729 (3.99)		
H <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> (2,6-ClPh)P <b>5</b>	449 (5.11)	548 (4.13), 590 пл, 636 (3.67), 706 (3.42)	13.25 (p $K_{b1}$ 9.63, p $K_{b2}$ 3.62)	8.82 (p <i>K</i> <sub>b1</sub> 4.72, p <i>K</i> <sub>b2</sub> 4.1)
HCl <sub>8</sub> (2,6-ClPh)P <sup>+</sup>	465 (4.89)	643 (4.01), 710 (3.85)		
$Cl_8(2,6-ClPh)P^{2+}$	483 (4.92)	629 (3.91), 688 (3.97)		
HCl <sub>8</sub> (2,6-ClPh)P <sup>-</sup>	454 (4.86)	548 (3.87), 591 (3.11)		
$Cl_8(2,6-ClPh)P^{2-}$	461 (4.77)	599 (3.84), 643 (3.82)		
H <sub>2</sub> T(2,6-ClPh)P <b>6</b>	409 (5.42)	510 (4.20), 543 пл, 586 (3.78)	17.04	_
$T(2,6-ClPh)P^{2+}$	425 (5.41)	574 (4.29), 620 (4.09)		

к переферийному галогенированию порфирина добавлялось β-галогенирование, молекула наряду с основными свойствами проявляла кислотные свойства. При этом, как сказано выше, наибольшее влияние на изменение кислотно-основных свойств порфиринов оказывало хлор-замещение.

В случае в-замещенного хлорпроизводного 5 это влияние было максимальным, и разница между константами основности составляет более 6.5 порядков по сравнению с незаме-щенным тетрафенилпорфином (H<sub>2</sub>TPP) и более чем 3 порядка по сравнению 2,3,7,8,12,13,17,-18-октабромтетрафенилпорфирином (H<sub>2</sub>Br<sub>8</sub>TPP). В случае H<sub>2</sub>Br<sub>8</sub>(2,6-ClPh)Р эта разница составляет более четырех и одного порядка соответственно. Кислотные свойства соединения 6 оказались менее выраженными в силу специфики системы (2) (более крупной молекулы титранта) и проявились только в случае соединений 4 и 5. Однако, в процессе титрования 5 в системе (2) наблюдалась ступенчатость процессов депротонирования, что позволило вычислить константы кислотности на каждой из ступеней. Нивелирование процессов депротонирования в случае  $H_2Br_8TPP$  и соединения 4 в системе (2), вероятно, связаны с более слабым влиянием бром-замещения по сравнению с хлор-замещением. Интересным является экспериментальный факт, что двойное мета-замещение фенильных фрагментов бромом (положения 3,5-) по сравнению с двойным ортозамещением хлором в соединении 6 (положения 2,6-) изменяет основность соединения на 0.5 порядка. Аналогичная картина наблюдалась при метокси-групп в пара-положения введении фенильных фрагментов в случае Н<sub>2</sub>(4-МеО-3-BrPh)P. Основность соединения возрастает на 0.5 порядка, по сравнению с H<sub>2</sub>(3,5-BrPh)P, и на порядок, по сравнению с порфирином 6. Выявленные эффекты не противоречат классическим представлениям о природе и влиянии заместителей, но дают возможность изменять кислотно-основные свойства порфириновой молекулы.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что химическая модификация порфиринового макроцикла является важным средством управления их спектральными и кислотно-основными свойствами, позволяющим создавать систе-

ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 56 № 6 2020

мы с необходимыми физико-химическими свойствами в зависимости от решаемой задачи.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5,10,15,20-Тетра-(2,6-дихлорфенил)порфирин (Porphychem), *N*-бромсукцинимид, *N*-хлорсукцинимид, трифторуксусную кислоту (Acros), оксид алюминия, растворители, ацетат кадмия, ацетат и хлорид цинка (Merck) использовали без дополнительной обработки. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Cary-100 (Varian). Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н (500 МГц, CDCl<sub>3</sub>) получали на приборе Bruker AV III-500 (внутренний стандарт ТМС). Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре Maldi ToF Shimadzu Biotech Axima Confidence (матрица – дигидроксибензойная кислота). Кислотно-основные свойства изучали по методике представленной в работах [9, 10]. Растворы титрантов 0.01 моль/л 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ) И 0.01 моль/л хлорной кислоты приготовлялись на основе осушенного ацетонитрила (Aldrich, содержание воды 0.03%), ДБУ (Aldrich, 98%), хлорная кислота (ч.д.а., 66.76% водн. раствор).

**5,10,15,20-Тетра-(2,6-дихлорфенил)порфиринат Cd(II)** синтезировали по методике, приведенной в [7].

**5,10,15,20-Тетра-(2,6-дихлорфенил)порфиринат Zn(II) (1).** *а*. Смесь 0.04 г (0.0225 ммоль) порфирина **6** и 0.082 г (0.450 ммоль) Zn(OAc)<sub>2</sub> в 30 мл ДМФА нагревали в колбе с обратным холодильником до температуры кипения, кипятили 30 мин. Реакционную смесь охлаждали, выливали в воду, осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, хроматографировали на оксиде алюминия хлороформом. Выход 0.035 г (0.0367 ммоль, 82%).

б. Смесь 0.04 г (0.040 ммоль) комплекса 7, 0.054 г (0.40 ммоль) хлорида цинка(II), 25 мл ДМФА.
Время реакции 2 мин. Обрабатывали аналогично методу *а*. Выход 0.034 г (0.0357 ммоль, 89%).
Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 7.70 т (4H, Ph<sup>n</sup>, J 7.65 Гц), 7.79 д (8H, Ph<sup>M</sup>, J 7.6 Гц), 8.75 с (8H, пиррол). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 952.9 (98) [*M*]<sup>+</sup>.
Вычислено для С<sub>44</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Zn 953.7.

2,3,7,8,12,13,17,18-Октабром-5,10,15,20тетра-(2,6-дихлорфенил)-порфиринат Zn(II) (2). К раствору 0.02 г (0.0210 ммоль) комплекса 1 в смеси 5 мл хлороформа и 5 мл метанола, прибавляли 0.075 г (0.420 ммоль) NBS (1:20), кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 50 мин. Реакционную смесь охлаждали, упаривали. Остаток растворяли в дихлорметане, хроматографировали на оксиде алюминия дихлорметаном, затем хлороформом. Выход 0.023 г (0.0145 ммоль, 70%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 7.71–7.62 м (12H, Ph<sup>*m*</sup>, Ph<sup>*n*</sup>). Масс-спектр, *m*/*z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 1584.7 (98) [*M* – H]<sup>+</sup>. Вычислено для C<sub>44</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Zn 1584.9.

**2,3,7,8,12,13,17,18-Октахлор-5,10,15,20тетра-(2,6-дихлорфенил)-порфиринат Zn(II) (3).** 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, кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 2 ч. К реакционной смеси прибавляли 0.028 г (0.210 ммоль) NCS, кипятили в течение 3 ч, охлаждали, упаривали. Обрабатывали аналогично **2**. Выход 0.017 г (0.0138 ммоль, 66%). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 7.73–7.65 м (12H, Ph<sup>*m*</sup>, Ph<sup>*n*</sup>). Масс-спектр, *m/z* ( $I_{\text{отн}}$ , %): 1231.04 (97) [M + 2H]<sup>+</sup>. Вычислено для С<sub>44</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>16</sub>N<sub>4</sub>Zn 1229.3.

2,3,7,8,12,13,17,18-Октабром-5,10,15,20тетра-(2,6-дихлорфенил)-порфирин (4). К раствору 0.02 г (0.0126 ммоль) комплекса 2 в 7 мл хлороформа прибавляли 1.5 мл трифторуксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, прибавляли воду, органический слой отделяли, промывали водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой, высушивали с помощью Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, хроматографировали на оксиде алюминия хлороформом. Выход 0.014 г (0.0092 ммоль, 75%). ЭСП (дихлорметан), λ, нм (lg ε): 713 (3.73), 645 (3.92), 604 пл, 558 (4.21), 462 (5.13), 369 (4.43). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: -1.26 с (NH-протоны), 7.71-7.67 м (12H, Ph<sup>*n*</sup>, Ph<sup>n</sup>). Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 1523.7 (96) [*M* + 2H]<sup>+</sup>. Вычислено для C<sub>44</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub>N<sub>4</sub> 1521.6.

Аналогично синтезировали соединение 5.

**2,3,7,8,12,13,17,18-Октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дихлорфенил)-порфирин (5).** 0.02 г (0.0163 ммоль) комплекса **3**, 7 мл хлороформа, 2 мл трифторуксусной кислоты, время реакции 3 ч. Выход 0.013 г (0.0112 ммоль, 70%). ЭСП (дихлорметан),  $\lambda$ , нм (lg  $\varepsilon$ ): 700 (3.42), 631 (3.67), 585 пл, 543 (4.13), 446 (5.11). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub> + CF<sub>3</sub>COOH),  $\delta$ , м.д.: -1.03 с (4H, NH-протоны), 7.85-7.79 м (12H, Ph<sup>M</sup>, Ph<sup>n</sup>). Масс-спектр, *m/z* ( $I_{\text{отн}}$ , %): 1168.3 (96) [M + 2H]<sup>+</sup>. Вычислено для C<sub>44</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>16</sub>N<sub>4</sub> 1165.9.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с привлечением оборудования центров коллективного пользования Института Органической Химии Российской Академии Наук и «Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований».

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского научного Фонда (проект № 19-73-20079).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

К данной работе прилагаются дополнительные данные.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li L.-L., Diau E.W.-G. Chem. Soc. Rev. 2013, 42, 291– 304. doi 10.1039/C2CS35257E
- Stuzhin P.A., Goryachev M.Yu., Ivanova S.S., Nazarova A., Pimkov I., Koifman O.I. J. Porphyr. Phthalocyanines. 2013, 17, 905–912. doi 10.1142/ S1088424613500892
- Chumakov D.E., Khoroshutin A.V., Anisimov A.V., Kobrakov K.I. Chem. Heterocycl. Compd. 2009, 45, 259–283.
- Chorghade M.S., Dolphin D., Dupré D., Hill D.R., Lee E.C., Wijesekera T.P. *Syhthesis*. **1996**, *11*, 1320– 1324. doi 10.1055/s-1996-4401
- Иванова, Ю.Б., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. *ЖОрХ*. 2019, 55, 1609–1618. [Ivanova Y.B., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Org. Chem.* 2019, 55, 1554–1561.] doi 10.1134/S0514749219100149
- Мамардашвили Н.Ж., Иванова Ю.Б., Чижова Н.В. Макрогетероциклы. 2019, 12, 22–28. [Mamardashvili N.Zh., Ivanova Y.B., Chizhova N.V. Macroheterocycles. 2019, 12, 22–28.] doi 10.6060/ mhc180900m
- Чижова Н.В., Мамардашвили Г.М., Дмитриева О.А., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И. Макрогете-

#### КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРГАЛОГЕНИРОВАННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ 965

роциклы. **2019**, *12*, 364–369. [Mamardashvili N.Zh., Ivanova Y.B., Chizhova N.V. *Macroheterocycles*. **2019**, *12*, 364–369.] doi 10.6060/mhc190556m

- 8. Хэмбрайт П. Усп. хим. **1977**, 46, 1207–1232.
- Иванова Ю.Б., Чурахина Ю.И., Мамардашвили Н.Ж. ЖОХ. 2008. 78, 691–695. [Ivanova Yu.B., Churakhina Yu.I. Mamardashvili N.Zh. Russ. J. Gen. Chem. 2008, 78, 673–677.] doi 10.1134/ S1070363208040269
- Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б., Мамардашвили Н.Ж. *ЖОХ*.2007,77,1380–1385.[IvanovaYu.B.,SheininV.B., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Gen. Chem.* 2007, 77, 1458–1462.] doi 10.1134/S1070363207080270
- 11. Бернштейн И.Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии. М: Химия, **1986**.
- Kolthoff I.M., Chantooni M.K., Bhowmik S. Anal. Chem. 1967, 39, 1627–1633. doi 10.1021/ac50156a039
- 13. Шейнин В.Б., Иванова Ю.Б., Березин Б.Д. Ж. аналит. хим. **1993**, 48, 1205–1209.

- Sheinin V.B., Mamardashvili N.Zh., Ratkova E.L. J. Porphyr. Phthalocyanines. 2008, 12, 1211–1219. doi 10.1142/S1088424608000595
- Андрианов В.Г., Малкова О.В. Макрогетероциклы. 2009, 2, 130–138.
- Пуховская С.Г., Иванова Ю.Б., Дао Тхе Нам, Вашурин А.С. ЖФХ. 2014, 88, 1485–1491. [Pukhovskaya S.G., Ivanova Yu.B., Dao Tkhe Nam, Vashurin A.S. *Russ. J. Phys. Chem.* 2014, 88, 1670–1676.] doi 10.7868/S004445371410032X
- 17. Пуховская С.Г., Иванова Ю.Б., Семейкин А.С., Сырбу С.А., Крук Н.Н. *Рос. хим. ж.* **2017**, *LXI*, 56–66.
- Иванова Ю.Б., Семейкин А.С., Пуховская С.Г., Мамардашвили Н.Ж. *ЖОрХ*. 2019, 55, 1888–1894. [Ivanova Yu.B., Semeikin A.S., Pukhovskaya S.G. Mamardashvili N.G. *Russ. J. Org. Chem.* 2019, 55, 1878–1883.] doi 10.1134/S107042801912011X

### **Acid-Base Properties of Perhalogenated Tetraphenylporphyrins**

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

 <sup>a</sup> G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 153045, Russia, Ivanovo, ul. Akademicheskaya 1
 \*e-mail: jjiv@yandex.ru
 <sup>b</sup> Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000, Russia, Ivanovo, Sheremetevskii pr. 7

Received January 29, 2020; revised February 26, 2020; accepted February 28, 2020

Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-Octabromo-5,10,15,20-tetra-(2,6-dichlorophenyl)porphyrin and Zn(II)-2,3,7,8,-12,13,17,18-octachloro-5,10,15,20-tetra-(2,6-dichlorophenyl)porphyrin were synthesized by the interaction of Zn(II)-5,10,15,20-tetra-(2,6-dichlorophenyl)porphyrin with *N*-bromosuccinimide or *N*-chlorosuccinimide in a mixture of chloroform-methanol. The corresponding porphyrins-ligands were obtained by treatment of perhalogenated zinc complexes with trifluoroacetic acid. The synthesized compounds were identified by UV-Vis, <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and mass-spectrometry. Acid-base properties of 5,10,15,20-tetra-(2,6-dichlorophenyl)porphyrin, 2,3,7,8,12,13,17,18-octabromo-5,10,15,20-tetra-(2,6-dichlorophenyl)porphyrin and 2,3,7,8,12,13,17,18-octachloro-5,10,15,20-tetra-(2,6-dichlorophenyl)-porphyrin were studied by the method of spectrophotometric titration in acetonitrile at 298 K. Acidity and basicity constants of the synthesized porphyrins were determined and the concentration intervals for their ionized forms existence were established.

**Keywords:** halogen substituted tetraphenylporphyrins, bromination and chlorination reactions, spectral and acid-base properties