

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ, КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БРОМ- И МЕТОКСИЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ

© 2021 г. С. Г. Пуховская^а, Ю. Б. Иванова^{б,*}, Н. В. Чиждова^б, С. А. Сырбу^б

^а Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия

^б Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук,
ул. Академическая 1, Иваново, 153045 Россия

*e-mail: jjiv@yandex.ru

Поступило в Редакцию 19 апреля 2021 г.

После доработки 19 апреля 2021 г.

Принято к печати 6 мая 2021 г.

Получены симметрично замещенные порфирины – 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра(3,5-дибромфенил)порфирин и 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра(3,4,5-триметоксифенил)порфирин, идентифицированные методами электронной абсорбционной спектроскопии, ЯМР ¹H и масс-спектрометрии. Спектрофотометрическим методом исследованы их кислотно-основные, а также комплексообразующие свойства по отношению к ионам Zn²⁺ и Pd²⁺ в ацетонитриле при 298–328 К. Выявлено влияние заместителей в β-положениях и в мезо-фенильных фрагментах макроцикла на спектральные и координационные свойства полученных соединений.

Ключевые слова: бром(метокси)замещенные порфирины, металлопорфирины, кислотно-основные свойства, координационные свойства, спектральные свойства

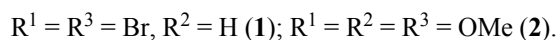
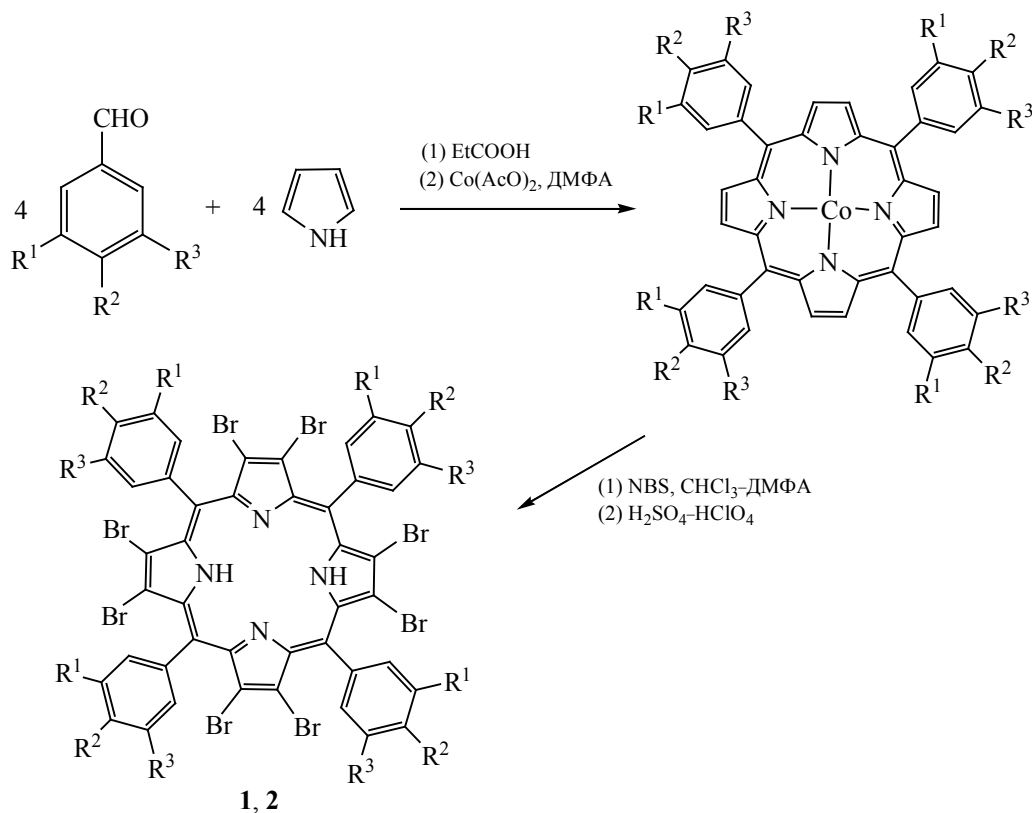
DOI: 10.31857/S0044460X2106010X

Исследование влияния электронных и стерических эффектов заместителей на свойства порфиринового макроцикла необходимо для создания физико-химических основ получения новых материалов. Порфирины, замещенные большим числом фенильных фрагментов в мезо-положениях макроцикла и метоксигруппами и галогенами в β-положениях, наиболее доступны, хорошо изучены и успешно применяются на практике [1–10]. Растворы порфиринов и их металлокомплексов в органических растворителях способны изменять свои электронооптические свойства при воздействии на порфириновую молекулу органических оснований и кислот в широком диапазоне pH. Внутрициклическая полость макроцикла может формировать заряд, обеспечивающий высокое химическое сродство молекулы к катионам и анионам,

находящимся в растворе. Химическое связывание макроцикла и заряженного иона находит сильный спектрофотометрический отклик в электронных спектрах поглощения и сопровождается цветовой реакцией, что позволяет создавать рецепторы для распознавания ионов различной природы. В связи с этим необходимо более подробное изучение кислотно-основных и комплексообразующих свойств порфиринов и их аналогов.

2,3,7,8,12,13,17,18-Октабром-5,10,15,20-тетра(3,5-дибромфенил)порфирин **1** [H₂Br₈(3,5-BrPh)P] и 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра(3,4,5-триметоксифенил)порфирин **2** [H₂Br₈(3,4,5-MeOPh)P] синтезировали по схеме 1. По методу Адлера получали 5,10,15,20-тетра(3,5-дибромфенил)порфирин [11] и 5,10,15,20-те-

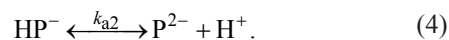
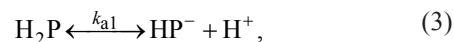
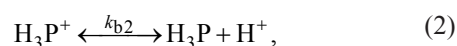
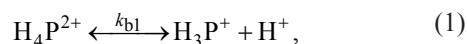
Схема 1.



тра(3,4,5-триметоксифенил)порфирин [12], которые переводили в кобальтовые комплексы: 5,10,15,20-тетра(3,5-дибромфенил)порфиринат Co(II) **3** и смесь 5,10,15,20-тетра(3,4,5-триметоксифенил)порфиринатов Co(II) и Co(III) (**4**). Далее по оптимизированным методикам [13–16] синтезировали 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра(3,5-дибромфенил)порфиринат Co(II) **5** и 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра(3,4,5-триметоксифенил)порфиринат Co(II) **6**. Обработка комплексов кобальта **4**, **6** смесью хлорной и серной кислот приводит к соединениям **1** и **2**. При синтезе порфирина **1** кроме N-бромсукцинимид (NBS) использовали бром.

Кислотно-основные и комплексообразующие свойства соединений **1** и **2** по отношению к ионам Zn^{2+} и Pd^{2+} изучали спектрофотометрическим методом в ацетонитриле при 298–328 К, в качестве объектов сравнения использовали исследованные ранее β -незамещенные аналоги.

Природа заместителя и его положение в макроцикле оказывают значительное влияние на кислотные свойства порфиринов. Исследование протонирования и депротонирования порфиринов **1** и **2** в системах ацетонитрил– HClO_4 (А) и ацетонитрил–1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен (DBU) (Б) [уравнения (1)–(4)] показало, что модификация порфиринового макроцикла изменяет кислотно-основные свойства соединений **1** и **2** по сравнению с β -незамещенными аналогами [$\text{H}_2(3,5\text{-BrPh})\text{P}$ и $\text{H}_2(4\text{-MeO-3-BrPh})\text{P}$] [17].



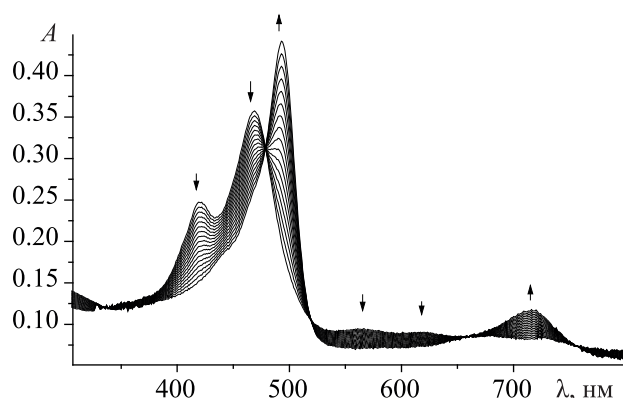


Рис. 1. Изменение ЭСП соединения **1** в системе ацетонитрил–HClO₄ при 298 К ($c_{\text{порф}} 2.49 \times 10^{-6}$ моль/л, c_{HClO_4} 0– 1.41×10^{-5} моль/л).

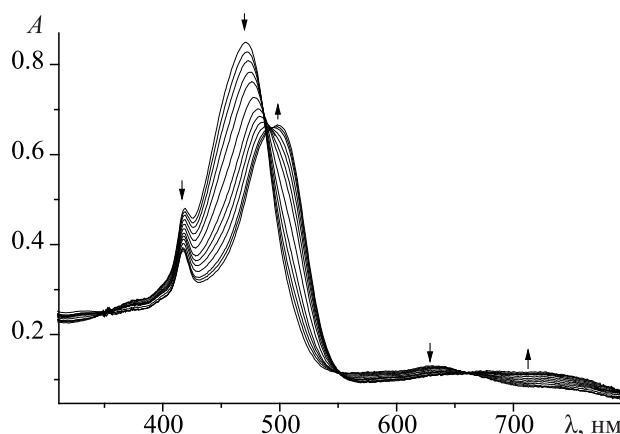


Рис. 2. Изменение ЭСП соединения **1** в системе ацетонитрил–DBU при 298 К ($c_{\text{порф}} 5.89 \times 10^{-6}$ моль/л, c_{DBU} 0– 5.62×10^{-5} моль/л).

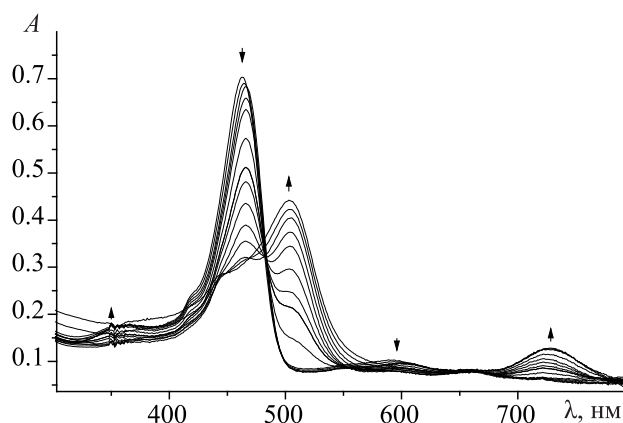


Рис. 3. Изменение ЭСП соединения **2** в системе ацетонитрил–HClO₄ при 298 К ($c_{\text{порф}} 5.85 \times 10^{-6}$ моль/л, c_{HClO_4} 0– 1.00×10^{-5} моль/л).

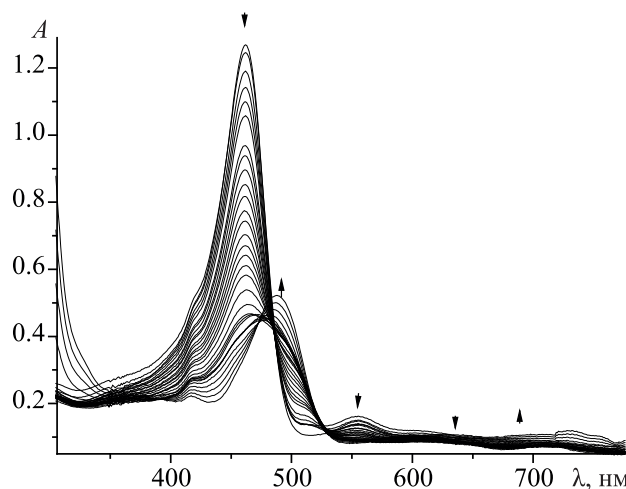


Рис. 4. Изменение ЭСП соединения **2** в системе ацетонитрил–DBU при 298 К ($c_{\text{порф}} 1.06 \times 10^{-5}$ моль/л, c_{DBU} 0– 3.16×10^{-3} моль/л).

Здесь H_2P , HP^- , P^{2-} , H_3P^+ , H_4P^{2+} – молекулярная, моно- и дважды депротонированные и протонированные формы порфириновой молекулы.

На рис. 1–4 приведены электронные спектры поглощения соединений **1** и **2** в ацетонитриле при титровании 0.01 М. ацетонитрильными растворами HClO₄ и DBU. Анализ спектров поглощения показывает, что с увеличением концентрации HClO₄ и DBU наблюдается образование двух семейств спектральных кривых, каждому из которых соответствует свой набор изобестических точек.

Наличие двух семейств изобестических точек в ЭСП характерно для ступенчатого протониро-

вания. Однако построенные на основании экспериментальных данных кривые спектрофотометрического титрования не имели ярко выраженных ступеней, что не отрицает ступенчатой ионизации, но предполагает близкие значения констант протонирования в каждой реакции [18]. Изобестические точки и характер изменения спектров поглощения свидетельствуют о том, что по мере изменения концентраций двух поглощающих центров порфириновой молекулы соотношение между ионизированными формами при протонировании и депротонировании порфиринов не нарушается. Эффективные коэффициенты экстинкции для всех

Таблица 1. Параметры электронных спектров поглощения галогенозамещенных порфиринов в системах А и Б, константы кислотности и основности в ацетонитриле при 298 К

Порфирины и их формы	λ , нм (lg ϵ)		$pK_{b1,2}$	$pK_{a1,2}$
	полоса Core	Q-полосы		
H ₂ (3,5-BrPh)P	417 (5.01)	513 (3.91), 546 (3.67), 588 (3.66), 649 (4.59)	17.50 [15]	9.04
(3,5-BrPh)P ²⁺	442 (4.95)	492 пл (3.76), 596 пл (3.72), 650 (4.06)	18.09 [15]	
H ₂ (4-MeO-3- BrPh)P	418 (5.03)	515 (3.84), 552 (3.70), 593 (3.62), 651 (3.75)		
H ₄ (4-MeO-3-BrPh)P ²⁺	452 (4.90)	685 (4.21)	14.00	
H ₂ Br ₈ (3,5-BrPh)P (1)	420 (5.01), 469 (5.16)	569 (4.59), 624 (4.57), 682 (4.56), 727 (4.57)		
H ₄ Br ₈ (3,5-BrPh)P ²⁺	493 (5.29)	713 (4.70)		
Br ₈ (3,5-BrPh)P ²⁻	489 (5.33)	621 (4.67), 730 (4.67)		
Zn ²⁺ Br ₈ (3,5-BrPh)P ²⁻	478 (5.54)	617 (4.76), 680 (4.75)	17.0	
ZnBr ₈ (3,5-BrPh)P	467 (5.36)	596 (4.60), 655 (4.58)		
Pd ²⁺ Br ₈ (3,5-BrPh)P ²⁻	444 (4.86), 476 пл (4.31)	554 (4.06), 594 (3.79)		
H ₂ Br ₈ (3,4,5-MeOPh)P (2)	463 (5.08)	556 (4.12), 617 (3.94), 709 (3.74)		
H ₄ Br ₈ (3,4,5-MeOPh)P ²⁺	442 пл (4.68), 503 (4.88)	662 (4.15), 728 (4.35)		
Br ₈ (3,4,5-MeOPh)P ²⁻	417 пл (4.42)	488 (4.70), 627(4.02), 682 (4.05)		
ZnBr ₈ (3,4,5-MeOPh)P	356 пл (4.50), 461(5.13)	585 (4.19), 670 (3.99)		
Zn ²⁺ Br ₈ (3,4,5-MeOPh)P ²⁻	330 пл (5.15), 453 пл (4.73)	472 (4.83), 602 (4.14), 664 (4.06)		
Pd ²⁺ Br ₈ (3,4,5-MeOPh)P ²⁻	475(4.75)	609 (4.07), 667(4.14)		

форм порфиринов **1** и **2**, участвующих в равновесиях (1)–(4), были определены с использованием данных по поглощению и общей концентрации частиц каждого порфирина (табл. 1). Суммарные константы протонирования и депротонирования для реакций (1)–(4) вычисляли по уравнениям (5), (6).

$$pK_{b1,2} = -\lg K_{b1,2} = \lg(Ind) + pH. \quad (5)$$

Здесь $K_{b1,2}$ – суммарная константа протонирования по первой и второй ступеням, Ind – индикаторное отношение $[H_2P]/[H_4P^{2+}]$. Зависимость $pH - \lg c_{HClO_4}$ [19] использовали при расчете констант протонирования.

$$pK_{a1,2} = -\lg K_{a1,2} = \lg(Ind) + \lg c_{DBU}. \quad (6)$$

Здесь K – суммарная константа протонирования по первой и второй ступеням, Ind – индикаторное отношение $[P^{2-}]/[H_2P]$, c_{DBU} – концентрация титран-

та DBU, моль/л. Погрешность измерения констант не превышала 3–5% (табл. 1).

Анализируя данные табл. 1, можно сделать вывод о том, что величины основности соединений **1** и **2** в системе А уменьшаются на 3.5 и на один порядок соответственно по сравнению с H₂(3,5-BrPh)P, H₂(4-MeO-3-BrPh)P. Дополнительное бромирование соединений **1** и **2** приводит к проявлению кислотных свойств порфиринов **1** и **2** в системе Б в отличие от соединений H₂(3,5-BrPh)P, H₂(4-MeO-3-BrPh)P.

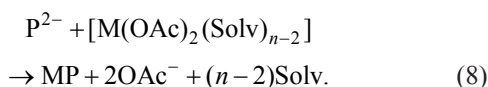
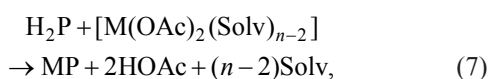
Кинетику образования цинковых и палладиевых комплексов порфиринов **1** и **2** в ацетонитриле изучали спектрофотометрическим методом [20] в системах Zn(OAc)₂–ацетонитрил (В) и Zn(OAc)₂–DBU–ацетонитрил (Г), Pd(OAc)₂–ацетонитрил (Д) и Pd(OAc)₂–DBU–ацетонитрил (Е). Использование спектрофотометрии возможно благодаря значительным различиям в электронных спектрах поглощения порфиринов и их комплексов.

Таблица 2. Кинетические параметры образования цинковых и палладиевых комплексов порфиринов в ацетонитриле

Порфирины и их формы	$[\text{Zn}(\text{OAc})_2] \times 10^3$, моль/л	$k_v^{298} \times 10^3$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	E_a , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль·К)
H ₂ (3,5-BrPh)P	4.5	88±1	78±2	-11±1
H ₂ (4-MeO-3-BrPh)P	4.5	91±1	80±1	-5±1
H ₂ Br ₈ (3,5-BrPh)P (1)	4.5	40±1	81±1	-8±1
Br ₈ (3,5-BrPh)P ²⁻	1.5	100±2	60±1	-71±3
H ₂ Br ₈ (3,4,5-MeOPh)P (2)	4.5	51±1	81±1	-6±1
Br ₈ (3,4,5-MeOPh)P ²⁻	1.5	110±2	55±1	-87±3
H ₂ (3,5-BrPh)P	4.5	10±1 ^a	92±2	-20±2
H ₂ (4-MeO-3-BrPh)P	4.5	17±2 ^a	88±2	29±2
Br ₈ (3,5-BrPh)P ²⁻	1.5	60±1 ^a	80±1	-8±1
Br ₈ (3,4,5-MeOPh)P ²⁻	1.5	80±1 ^a	82±1	-2±1

^a $k_v^{298} \times 10^5$.

В индивидуальном растворителе – ацетонитриле – взаимодействие порфиринов **1** и **2** в системах В–Е с ацетатами металлов протекает согласно уравнениям (7), (8) [9].



Здесь H₂P и P²⁻ – молекулярная и дважды депротонированная формы порфиринов **1** и **2**, M²⁺ – катион цинка или палладия, OAc – ацетат ион, Solv – молекула растворителя, *n* – координационное число катиона металла.

На спектрах реагирующих систем наблюдались четкие изобестические точки, и реакции (7) и (8) подчинялась первому порядку по порфирину, о чем также свидетельствует прямолинейный характер зависимостей $\lg(c_{\text{H}_2\text{P}}^0/c_{\text{H}_2\text{P}})$ от времени τ (с). Прямолинейная зависимость $\lg k_{\text{эф}}$ от $\lg c_{\text{Me}(\text{OAc})_2}$ (тангенс угла наклона 0.999–1.100, коэффициент корреляции 0.999) также указывает на первый порядок образования палладиевых и цинковых комплексов. Кинетические параметры образования цинковых и палладиевых комплексов в ацетонитриле представлены в табл. 2.

Образование цинковых комплексов соединений **1** и **2** в ацетонитриле протекает двумя путями [реакции (7) и (8)] в системах В, Г. Палладиевые

комплексы соединений **1** и **2** образуются только в системе Е по реакции (8).

Из сравнения кинетических параметров координации Zn(II) и Pd(II) с порфиринами **1**, **2** следует, что введение заместителей в β-положения порфирина изменяет координационные свойства макроцикла, что, по-видимому, связано с электронным влиянием заместителей и способностью тетрапиррольного макрокольца к деформации. Активность лигандов в таких системах определяется также строением образующихся в растворах кислотно-основных комплексов, ионизирующая способность которых зависит от степени переноса протона от молекулы кислоты к молекуле основания (растворителя). Природа металла-комплексобразователя значительно влияет на величину константы скорости комплексообразования. В системе в [реакция (7)] скорость образования цинковых комплексов для замещенных по β-положениям порфиринов **1** и **2** уменьшается в ~2 раза по сравнению с ранее исследованными незамещенными аналогами (табл. 2). В системе Г [реакция (8)] наблюдается увеличение скорости комплексообразования в ~2.5 раза по сравнению с реакциями в системе В. Ранее было установлено, что незамещенные по β-положениям аналоги порфиринов **1** и **2** образуют палладиевые комплексы в системе Д на несколько порядков медленнее по сравнению с образованием их цинковых комплексов в системе В [16]. Порфирины **1** и **2** образуют палладиевые комплексы только в системе Е в присутствии органического основания, способствующего протеканию реакции (8)

с меньшими энергетическими затратами, обусловленными необходимостью разрыва и сольватации связи N–H реакционного центра. В системе Д образования палладиевых комплексов с порфиринами **1** и **2** в условиях эксперимента не происходит. Вероятно, введение в β -положения атомов брома приводит к увеличению кислотных и к уменьшению комплексообразующих свойств порфиринов **1** и **2** из-за неизбежных энергетических затрат при взаимодействии частиц с одноименным зарядом.

Таким образом, химическая модификация позволяет направленно изменять основные и комплексообразующие свойства макрогетероциклических лигандов и реакционную способность порфиринов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5,10,15,20-Тетра(3,5-дибромфенил)порфирин и 5,10,15,20-тетра(3,4,5-триметоксифенил)порфирин получены по опубликованным методикам [12, 21]. В работе использовали N-бромсукцинимид, ацетат кобальта, серную кислоту (Acros), оксид алюминия (Merck), хлороформ, дихлорметан, гексан, диметилформамид, хлорную кислоту, бром марки ХЧ.

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Cary-100 (Varian). Масс-спектры получали на масс-спектрометре Maldi Tof Shimadzu Biotech Axima Confidence (матрица – дигидроксibenзойная кислота). Спектры ЯМР ^1H записывали на приборе Bruker AV III-500 (внутренний стандарт – ТМС). Элементный анализ выполнен на анализаторе Flash EA 1112.

При исследовании кислотно-основных и координационных свойств порфиринов **1**, **2** в качестве растворителя использовали ацетонитрил (Lab-Scan) высокой степени очистки (доля воды менее 0.03%), в котором исходные соединения находились в молекулярной форме, согласно электронным спектрам поглощения.

Кинетические измерения (спектрофотометр Cary 100 Varian) проводили в термостатируемых кюветах на шлифах в интервале температур от 298 до 318 К (три повторности при трех различных температурах). Колебание температуры не превышало $\pm 0.1^\circ$. Спектрофотометрическое титрование порфиринов **1**, **2** растворами хлорной кислоты в ацетонитриле проводили на спектрофотометре

Cary 100. Методика эксперимента (препаративная часть и обработка экспериментальных данных) подробно представлена в работах [22, 23].

5,10,15,20-Тетра(3,5-дибромфенил)порфиринат Со(II) (3). Смесь 0.04 г (0.0322 ммоль) тетра(3,5-дибромфенил)порфирина и 0.057 г (0.322 ммоль) $\text{Co}(\text{OAc})_2$ в 45 мл ДМФА кипятили 10 мин. Реакционную смесь охлаждали и выливали в воду. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и хроматографировали на оксиде алюминия, элюент – хлороформ. Выход 0.031 г (0.0238 ммоль, 74%). ЭСП (ДМФА), λ , нм ($I_{\text{гф}}$): 415 (5.33), 530 (4.24). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 15.76 уш. с (8H, пиррол), 13.05 уш. с (8H $^\circ$), 10.02 уш. с (4H $''$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1304.3. (97) $[M + \text{H}]^+$. $\text{C}_{44}\text{H}_{20}\text{Br}_8\text{CoN}_4$. M 1302.9.

5,10,15,20-Тетра(3,4,5-триметоксифенил)-порфиринаты Со(II) и Со(III) (4). Смесь 0.04 г (0.041 ммоль) тетра(3,4,5-триметоксифенил)порфирина и 0.072 г (0.41 ммоль) $\text{Co}(\text{OAc})_2$ в 30 мл ДМФА кипятили 15 с и обрабатывали, как при получении комплекса **3**. Выход 0.036 г (0.0349 ммоль, 85%). ЭСП (ДМФА), λ , нм ($I_{\text{отн}}$): 419 [1.04], 433 [0.178], 535 [0.149]. ЭСП (CHCl_3), λ , нм ($I_{\text{отн}}$): 415 [1.31], 434 [1.26], 537 [0.24]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: Со(II)-порфирин, 16.29 уш. с (8H, пиррол), 12.72 уш. с (8H $^\circ$), 5.57 с (12H, OCH_3), 5.01 с (24H, OCH_3); Со(III)-порфирин, 9.15 с (8H, пиррол), 7.48 д (8H $^\circ$, J 7.70 Гц), 4.20 с (12H, OCH_3), 3.99 (24H, OCH_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1032.08 (98) $[M]^+$. $\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{CoN}_4\text{O}_{12}$. M 1032.05.

2,3,7,8,12,13,17,18-Октабром-5,10,15,20-тетра(3,5-дибромфенил)порфиринат Со(II) (5). К раствору 0.02 г (0.0154 ммоль) комплекса **3** в смеси 8 мл хлороформа и 2 мл ДМФА прибавляли 0.055 г (0.308 ммоль) NBS, выдерживали при комнатной температуре 4 ч. К реакционной смеси прибавляли 0.04 мл (0.12 г) брома в 2 мл хлороформа, выдерживали 4 ч. Излишки брома нейтрализовали раствором тиосульфата натрия. Реакционную смесь тщательно промывали водой, сушили Na_2SO_4 и упаривали. Остаток хроматографировали на оксиде алюминия, элюент – дихлорметан, затем хлороформ. Выход 0.019 г (0.00982 ммоль, 65%). ЭСП (ДМФА), λ , нм ($I_{\text{гф}}$): 457 (4.96), 566 (4.14). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 10.22 уш. с (8H $^\circ$), 8.13 уш. с (4H $''$). Найдено, %: C 27.09; H 0.58; Br

65.53; N 2.78. $C_{44}H_{12}Br_{16}CoN_4$. Вычислено, %: C 27.33; H 0.63; Br 66.10; N 2.90. *M* 1934.01.

2,3,7,8,12,13,17,18-Октабром-5,10,15,20-тетра(3,4,5-триметоксифенил)порфирилат Со(II) (6). К раствору 0.02 г (0.0194 ммоль) комплекса **4** в смеси 8 мл хлороформа и 2 мл ДМФА прибавляли в три приема через каждые 10 мин 0.069 г (0.388 ммоль) NBS. Реакционную смесь упаривали до минимального объема, прибавляли 2 мл ДМФА, воду и твердый NaCl. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и хроматографировали на оксиде алюминия, элюент – хлороформ. Выход 0.024 г (0.0144 ммоль, 75%). ЭСП (ДМФА), λ , нм (lg ϵ): 457 (5.02), 572 (4.21). ЭСП ($CHCl_3$), λ , нм [$I_{отн}$]: 448 [1.23], 566 [0.22]. Спектр ЯМР ^1H ($CDCl_3$), δ , м. д.: 10.05 уш. с (8H $^\circ$), 5.32 с (24H, OCH $_3$), 4.18 с (12H, OCH $_3$). Найдено, %: C 40.23; H 2.54; Br 38.11; N 3.26. $C_{56}H_{44}Br_8CoN_4O_{12}$. Вычислено, %: C 40.44; H 2.67; Br 38.43; N 3.37. *M* 1663.15.

2,3,7,8,12,13,17,18-Октабром-5,10,15,20-тетра(3,5-дибромфенил)порфирин (1). К 0.025 г комплекса кобальта **5** в 8 мл хлороформа прибавляли 3 мл 58 %-ной хлорной и 2.5 мл 96 %-ной серной кислот. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре 1 ч. После завершения реакции органический слой отделяли, промывали водой, раствором аммиака, снова водой, сушили Na_2SO_4 и упаривали до минимального объема. Остаток хроматографировали на оксиде алюминия, элюент – хлороформ. Выход 0.017 г (0.0106 ммоль, 70%). ЭСП (CH_2Cl_2), λ , нм (lg ϵ): 469 (5.16), 569 (4.21), 624 (4.05), 682 (3.97), 727 (3.83). Найдено: C 27.65; H 0.71; Br 67.58; N 2.86. $C_{44}H_{14}Br_{16}N_4$. Вычислено: C 28.15; H 0.75; Br 68.11; N 2.98. *M* 1877.1.

2,3,7,8,12,13,17,18-Октабром-5,10,15,20-тетра(3,4,5-триметоксифенил)порфирин (2) получали аналогично из 0.025 г комплекса кобальта **6**, 8 мл хлороформа, 3 мл 58 %-ной хлорной кислоты, 1.5 мл 96 %-ной серной кислоты; время реакции – 1.5 ч. Выход 0.017 г (0.0106 ммоль, 70%). ЭСП (CH_2Cl_2), λ , нм (lg ϵ): 464 (5.08), 558 (4.12), 619 (3.94), 714 (3.75). Найдено, %: C 41.97; H 2.78; Br 39.23; N 3.25. $C_{56}H_{46}Br_8N_4O_{12}$. Вычислено, %: C 41.8; H 2.89; Br 39.80; N 3.49. *M* 1606.24.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Пуховская Светлана Геннадьевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8349-2239>

Иванова Юлия Борисовна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2580-1328>

Чижова Наталья Васильевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5387-5933>

Сырбу Сергей Александрович, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1482-2809>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim J.B., Adler A.D., Longo F.R., Dolphin D. In: The Porphyrins / Ed. D.Dolphin. New York: Academic Press, 1978. Vol. 1. P. 88.
2. Сырбу С.А., Агеева Т.А., Семейкин А.С., Койфман О.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2007. Т. 56. № 4. С. 680; Syrbu S.A., Ageeva T.A., Semeikin A.S., Koifman O.I. // Russ. Chem. Bull. 2007. Vol. 56. N 4. P. 707. doi 10.1007/s11172-007-0108-y
3. Senge M.O. // Chem. Commun. 2006. N 3. P. 243. doi 10.1039/B511389J
4. Campbell W.M., Burrell A.K., Officer D.L., Jolley K.W. // Coord. Chem. Rev. 2004. Vol. 248. P. 1363. doi 10.1016/j.ccr.2004.01.007
5. Пуховская С.Г., Гусева Л.Ж., Семейкин А.С., Голубчиков О.А. // ЖНХ. 2007. Т. 52. № 2. С. 337; Pukhovskaya S.G., Guseva L.Zh., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. Vol. 52. N 2. P. 293. doi 10.1134/S0036023607020283
6. Пуховская С.Г., Гусева Л.Ж., Семейкин А.С., Голубчиков О.А. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 2. С. 205; Pukhovskaya S.G., Guseva L.Zh., Semeikin A.S., Golubchikov O.A. // Kinetics and Catalysis. 2007. Vol. 48. N 2. P. 190. doi 10.1134/S0023158407020024
7. Порфирины: структура, свойства, синтез / Под. ред. Н.С. Ениколопьяна. М.: Наука, 1985. С. 205.
8. Березин Д.Б., Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б. // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 12. С. 2205.; Berezin D.B., Ivanova Yu.B., Sheinin V.B. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2007. Vol. 81. N 12. P. 1986. doi 10.1134/S003602440712014X

9. Успехи химии порфиринов / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб: НИИ химии СПбГУ, 2001. Т. 3. С. 47.
10. Koifman O.I., Ageeva T.A., Syrбу S.A. // *Macrocyclic heterocycles*. 2020. Vol. 13. N 4. P. 183. doi 10.6060/mhc200814k
11. Adler A.D., Longo F.R., Kampas F., Kim J. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. Vol. 32. P. 2443. doi 10.1016/0022-1902(70)80535-8
12. Alberry W.J., Bartlett P.N., Jones C.C., Milgrom L.R. // *J. Chem. Res. Synop.* 1985. N 12. P. 364.
13. Bhyrappa P., Krishnan V. // *J. Inorg. Chem.* 1991. Vol. 30. N 2. P. 239. doi 10.1021/ic00002a018
14. Hariprasad G., Dahal S., Maiya B.G. // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996. Vol. 16. P. 3429. doi 10.1039/dt9960003429
15. Мамардашвили Н.Ж., Иванова Ю.Б., Чижова Н.В. // *Макрогетероциклы*. 2019. Т. 12. № 1. С. 22.; *Mamardashvili N.G., Ivanova Yu.B., Chizhova N.V. // Macrocyclic heterocycles*. 2019. Vol. 12. N 1. P. 22. doi 10.6060/mhc180900m
16. Иванова Ю.Б., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. // *ЖОХ*. 2019. Т. 55. № С. 1609; *Ivanova Yu.B., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Z. // Russ. J. Org. Chem.* 2019. Vol. 55. N 10. P. 1554. doi 10.1134/S1070428019100142
17. Иванова Ю.Б., Семейкин А.С., Пуховская С.Г., Мамардашвили Н.Ж. // *ЖОХ*. 2019. Т. 55. С. 1878; *Ivanova Yu.B., Semeikin A.S., Pukhovskaya S.G., Mamardashvili N.G. // Russ. J. Org. Chem.* 2019. Vol. 55. P. 1878. doi 10.1134/S107042801912011X
18. Бернштейн И.Я. *Спектрофотометрический анализ в органической химии*. Л.: Химия, 1986. С. 202.
19. Пуховская С.Г., Дао Тхе Нам, Чан Динг Фиен, Доманина Е.Н., Иванова Ю.Б., Семейкин А.С. // *ЖФХ*. 2017. Т. 91. № 9. С. 1508; *Pukhovskaya S.G., Nam D.T., Fien C.D., Domanina E.N., Ivanova Yu.B., Semeikin A.S. // Russ. J. Phys. Chem. (A)*. 2017. Vol. 91. N 9. P. 1692. doi 10.7868/S0044453717090278
20. Berezin B.D. *Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanines*. New York; Toronto: Wiley, 1981. P. 286.
21. Семейкин А.С., Койфман О.И., Березин Б.Д. // *ХГС*. 1986. № 6. С. 798; *Semeikin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D. // Chem. Heterocycl. Compd.* 1986. N 6. P. 629. doi 10.1007/BF00575244
22. Иванова Ю.Б., Чуракина Ю.И., Мамардашвили Н.Ж. // *ЖОХ*. 2008. Т. 78. С. 691; *Ivanova Yu.B., Churakhina Yu.I. Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Gen. Chem.* 2008. Vol. 78. P. 673. doi 10.1134/S1070363208040269
23. *Ivanova Yu.B., Mamardashvili N.Zh. // J. Fluoresc.* 2017. Vol. 27. P. 303. doi 10.1007/s10895-016-1958-1

Synthesis, Spectral, Acid-Base and Coordination Properties of Bromine- and Methoxy-Substituted Tetraphenylporphyrins

S. G. Puhovskaya^a, Yu. B. Ivanova^{b,*}, N. V. Chizhova^b, and S. A. Syrбу^b

^a *Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia*

^b *G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153045 Russia*

*e-mail: jjiv@yandex.ru

Received April 19, 2021; revised April 19, 2021; accepted May 6, 2021

The direct synthesis of symmetrically substituted porphyrins – 2,3,7,8,12,13,17,18-octabromo-5,10,15,20-tetra-(3,5-dibromophenyl)porphyrin and 2,3,7,8,12,13,17,18-octabromo-5,10,15,20-tetra-(3,4,5-trimethoxyphenyl)porphyrin – was proposed. The obtained compounds were identified by electron absorption, ¹H NMR spectroscopy and mass spectrometry. The acid-base and coordination properties of 2,3,7,8,12,13,17,18-octabromo-5,10,15,20-tetra-(3,5-dibromophenyl)porphine and 2,3,7,8,12,13,17,18-octabromo-5,10,15,20-tetra-(3,4,5-trimethoxyphenyl)porphine with respect to Zn²⁺ and Pd²⁺ ions in acetonitrile at 298–328 K were studied. The effect of substituents in the β-positions and *meso*-phenyl fragments of the macrocycle on the spectral and coordination properties of the analyzed compounds was revealed. β-Unsubstituted analogs studied earlier were used as objects of comparison.

Keywords: bromo(methoxy)-substituted porphyrins, metalloporphyrins, acid-base properties, coordination properties, spectral properties