

5-(2-ПИРИДИЛ)ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИН И ЕГО КОМПЛЕКСЫ С ЦИНКОМ, КОБАЛЬТОМ, МЕДЬЮ И ЖЕЛЕЗОМ. СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. Е. И. Майорова^{1,*}, Т. А. Румянцева¹, М. И. Базанов¹, Н. Е. Галанин¹

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия
*e-mail: lena.majorova.99@mail.ru

Поступило в редакцию 31 марта 2023 г.
После доработки 5 июня 2023 г.
Принято к печати 6 июня 2023 г.

Взаимодействием фталимида с 2-пиколином в присутствии оксида цинка синтезирован 3-(пиридин-2-ил-метил)изоиндолин-1-он. Нагревание его смеси с избытком фталимида и ацетата цинка приводит к образованию 5-(2-пиридил)тетрабензопорфирина цинка, который при обработке кислотой превращается в 5-(2-пиридил)тетрабензопорфирин. Последний при взаимодействии с хлоридами кобальта(II), меди(II) и железа(III) в ДМФА образует соответствующие металлокомплексы. Состав и строение полученных соединений подтверждены данными масс-спектрометрии, колебательной, ЯМР ¹H и электронной спектроскопии. Представлены результаты квантово-химических расчетов комплексов методом DFT. Установлена корреляция энергетического зазора между граничными орбиталями и положениями первых полос в электронных спектрах поглощения. Все синтезированные тетрабензопорфирины обладают каталитической активностью в реакции электровосстановления кислорода, наибольшую активность проявляют комплексы кобальта и меди.

Ключевые слова: 2-пиколин, мезо-пиридилтетрабензопорфирин, металлокомплекс, спектральные свойства, квантово-химические расчеты, электрохимия, электрокатализ

DOI: 10.31857/S0044460X23070168, **EDN:** HHZYRJ

Металлокомплексы тетрабензопорфиринов и их мезо-замещенных производных обладают свойствами, позволяющими использовать их в качестве активных материалов в тонкопленочной электронике [1], сенсорике [2], оптических преобразователях [3], а также в люминесцентной диагностике и фотодинамической терапии [4].

Одним из методов синтеза мезо-гетарилзамещенных тетрабензопорфиринов является конденсация фталимида с СН-кислотами, например, хинальдином. Ранее мы сообщали о синтезе

мезо-тетра(2-хинолил)тетрабензопорфирина [5], а также о синтезе тетрабензопорфиринов, содержащих от одного до трех мезо-хинолильных заместителей [6, 7]. Тетрабензопорфирины, содержащие в мезо-положениях пиридилные заместители, в настоящее время неизвестны, хотя они могут представлять практический интерес. В этой связи, целями настоящей работы явились синтез 5-(2-пиридил)тетрабензопорфирина **1** и его металлокомплексов и исследование их физико-химических свойств.

Схема 1.

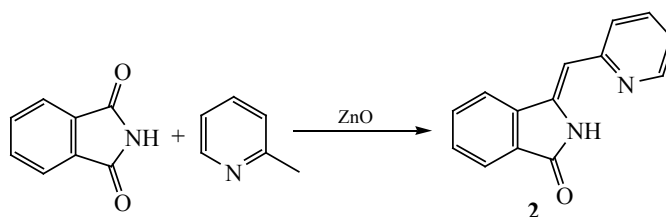
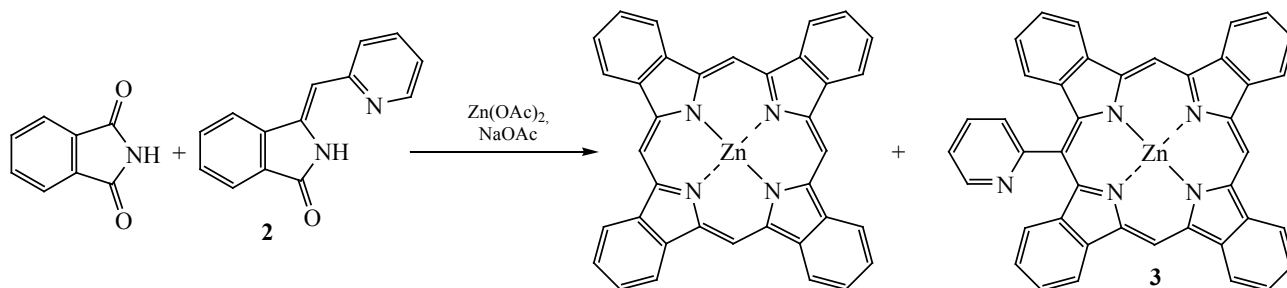


Схема 2.



Ранее было показано, что *мезо*-тетрахинолил-замещенный тетрабензопорфиринат цинка образуется при взаимодействии фталимида с кипящим хинальдином (т. кип. 248°C) в присутствии оксида цинка в течение 12 ч [5]. В настоящей работе мы заменили хинальдин на 2-пиколин. При кипячении смеси реагентов в течение длительного времени (до 72 ч) образования порфиринов зарегистрировано не было. Очевидно, что причиной этого является более низкая температура кипения 2-пиколина (т. кип. 129°C), при которой не происходит замыкания порфиринового макроцикла. Из реакционной массы был выделен только продукт конденсации фталимида с 2-пиколином – 3-(пиридин-2-илметил)изоиндолин-1-он **2** (схема 1).

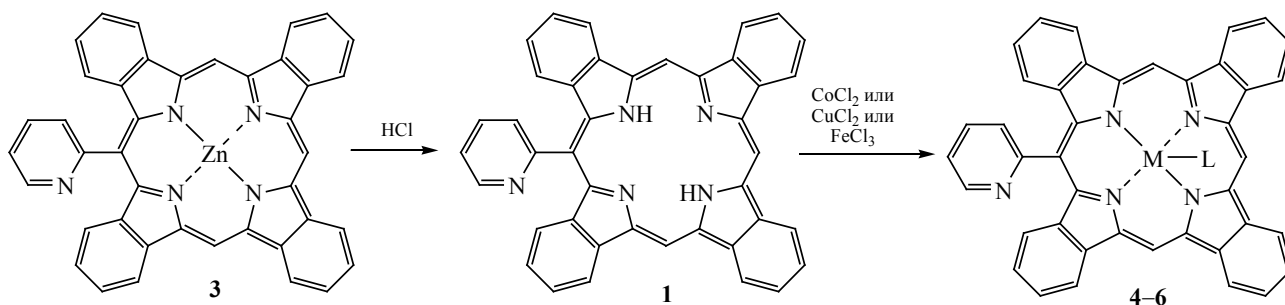
Выход соединения **2** составил 80%. Уменьшение времени реакции с 72 до 12 ч не привело к его существенному снижению, поэтому в дальнейшем синтез проводили в течение этого времени. Соединение **2** представляет собой вещество светло-желтого цвета. Его состав и строение подтверждали данными масс-спектрометрии, колебательной и ЯМР ^1H спектроскопии.

При нагревании соединения **2** с оксидом или формиатом цинка до 350°C образования тетрабен-

зопорфиринов не наблюдалось. Взаимодействие соединения **2** с избытком ацетата цинка приводит к образованию смеси тетрабензопорфиринатов цинка, содержащих от четырех до одного *мезо*-пиридинильных заместителей, а также незамещенного тетрабензопорфирината цинка. Образование смеси соединений можно объяснить частичным гидролизом соединения **2** с образованием фталимида, который также вступает в реакцию конденсации с ацетат-ионом. Разделение смеси порфиринов является весьма сложной задачей, поэтому мы, с целью повышения селективности процесса, осуществили взаимодействие соединения **2** со значительными избытками фталимида (10 экв.), ацетата цинка (10 экв.) и ацетата натрия (10 экв.). В этом случае образуется смесь в основном двух соединений – тетрабензопорфирината цинка и 5-(2-пиридил)тетрабензопорфирината цинка **3** (схема 2).

Выделение комплекса **3** проводили экстракцией реакционной массы хлороформом с последующей колоночной хроматографией экстракта. Поскольку незамещенный тетрабензопорфиринат цинка нерастворим в малополярных органических растворителях, выделение соединения **3** является тривиальной задачей. Порфирины с большим числом *мезо*-заместителей образуются лишь в сле-

Схема 3.



L = Cl, M = Co (4), Cu (5), Fe (6).

довых количествах, и при хроматографии отделяются первой, слабо окрашенной зоной. Комплекс **3** представляет собой вещество темно-зеленого цвета, растворимое в полярных и неполярных органических растворителях.

Обработкой комплекса **3** соляной кислотой в хлороформе получен 5-(2-пиридил)тетрабензопорфирин **1**, а его взаимодействием с хлоридами кобальта(II), меди(II) и железа(III) в ДМФА синтезированы соответствующие металлокомплексы **4–6** в соответствии со схемой 3.

Процесс комплексообразования контролировали спектрофотометрически по исчезновению в спектрах поглощения реакционных масс полос, характерных для порфирина **1**, и появлению полос, соответствующих поглощению металлокомплексов. Все полученные соединения очищали колоночной хроматографией. Порфирин **1** и металлокомплексы **4–6** представляют собой вещества темно-зеленого цвета, растворимые в органических растворителях.

Электронные спектры поглощения порфирина **1** и комплекса **3** представлены на рис. 1. Введение одного пиридилного заместителя в *мезо*-положение тетрабензопорфирина не сказывается на положении полос поглощения. Их максимумы, как в спектре порфирина **1**, так и комплекса цинка **3**, находятся в тех же областях, что и в спектрах поглощения незамещенных тетрабензопорфирина [8] и его комплекса с цинком [9]. Отсутствие заметного влияния частичного *мезо*-арильного замещения на спектры поглощения тетрабензопорфиринов от-

мечалось и ранее [10, 11]. Это связано с полной некопланарностью заместителей плоскости макроцикла, подтвержденной рентгеноструктурным анализом [12] и, следовательно, отсутствием сопряжения их ароматических систем.

На рис. 2 представлены электронные спектры поглощения комплексов **4–6**. Можно видеть, что комплексообразование с кобальтом приводит к гипсохромному смещению полосы Q по сравнению с ее положением в спектре комплекса цинка на 3 нм, с медью – на 9 нм. Образование комплекса с железом сопровождается уже значительным (15 нм) гипсохромным сдвигом первой полосы. Что касается положения полос В, то в спектре соединения **4** она смещена bathochromно на 11 нм, что характерно для комплексов Co(III) [13], в спектрах комплексов **5** и **6** – гипсохромно на 10 и 14 нм соответственно. При синтезе комплекса кобальта в среде ДМФА первоначально образуется комплекс Co(II). В дальнейшем, при хроматографии с использованием в качестве элюента хлороформа, содержащего незначительное количество HCl, в аэробной атмосфере металл окисляется до Co(III), причем экстралигандом с большей вероятностью является хлор. Подобное окисление отмечалось и ранее [14]. В общем, полосы поглощения комплексов **4–6** находятся в тех же областях, что и в спектрах незамещенных тетрабензопорфиринов Co(III) [14], Cu(II) [15] и Fe(III) [16].

Для обоснования влияния комплексообразования на спектральные свойства синтезированных соединений нами проведены квантово-химические расчеты молекулярного и электронного стро-

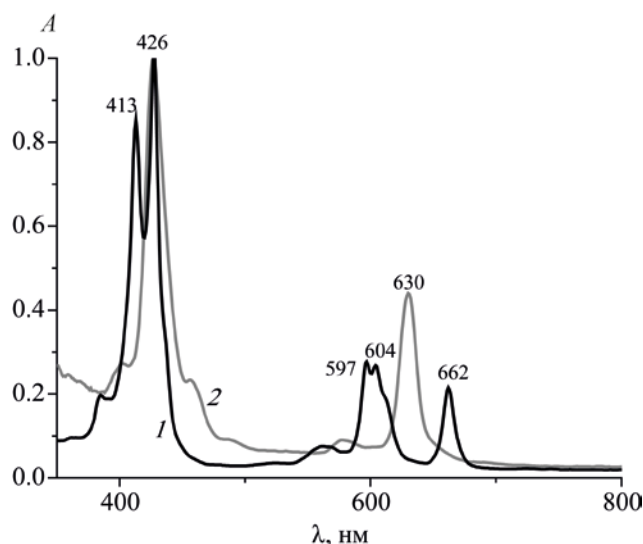


Рис. 1. Электронные спектры поглощения порфирина **1** (1) и комплекса **3** (2) в хлороформе.

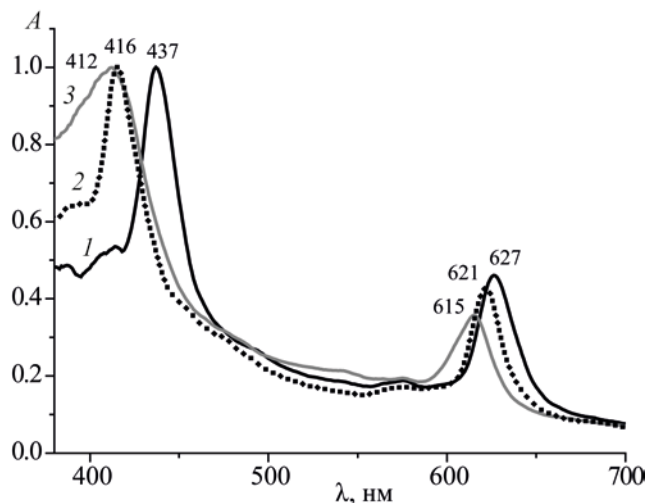


Рис. 2. Электронные спектры поглощения комплексов **4–6** (1–3) в хлороформе.

ения их молекул методом DFT [17]. Расчеты проводились при помощи программного комплекса Firefly 8.2.0 [18]. Посторонние начальных геометрий, обработка и представление результатов были выполнены с использованием программного комплекса Chemcraft [19]. При расчетах использовали обменно-корреляционный функционал PBE0 [20] в сочетании с базисом def2-TZVP [21], поскольку их применимость показана ранее при расчетах металлокомплексов незамещенного тетрабензопорфирина [22]. Так как комплексы Co(III) и Cu(II) имеют открытую электронную оболочку, при расчетах всех соединений использовали неограниченный метод Хартри–Фока (UHF). В результате расчетов определены формы и энергии граничных орбиталей в молекулах комплексов **3–6** (рис. 3).

Расчеты показали, что молекулы комплексов **3–6** имеют плоские макроциклы, а пиридинильный заместитель в каждом случае развернут к плоскости под углом, близким к 90°. Орбитали НОМО всех комплексов локализованы на изоиндольных фрагментах, а орбитали НОМО–1 сосредоточены, в основном, на *мезо*-атомах углерода и внутрициклических атомах азота. Орбитали LUMO в случае комплексов трехвалентных металлов **4** и **6** локализованы на атомах металлов и экстралигандах, а в молекулах комплексов **3** и **5**, как и орбитали

LUMO+1 в молекулах всех соединений, на пиррольных фрагментах и *мезо*-атомах углерода. В целом, форма и характер орбиталей близки к рассчитанным для металлокомплексов незамещенного тетрабензопорфирина [22]. Энергетические зазоры НОМО–LUMO для комплексов находятся в пределах 2.74–2.78 эВ и увеличиваются в ряду **3**→**6**, что коррелирует с положениями первых полюсов поглощения.

Известно, что комплексы порфиринов с переходными металлами могут обладать каталитической активностью в процессах электровосстановления кислорода [23–25]. В настоящей работе мы исследовали электрохимические и электрокаталитические свойства порфирина **1** и комплексов **3–6** методом циклической вольтамперометрии. Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной термостатированной электрохимической ячейке, устройство которой подробно описано в [26]. В качестве поляризующего электрода использовали платиновый электрод, электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. В тексте, на графиках и в табл. 1 значения потенциалов приведены относительно этого электрода. Исследования проводили в атмосфере аргона в 0.1 М. водном растворе КОН квалификации ХЧ, а также после насыщения электролита кислородом. Кри-

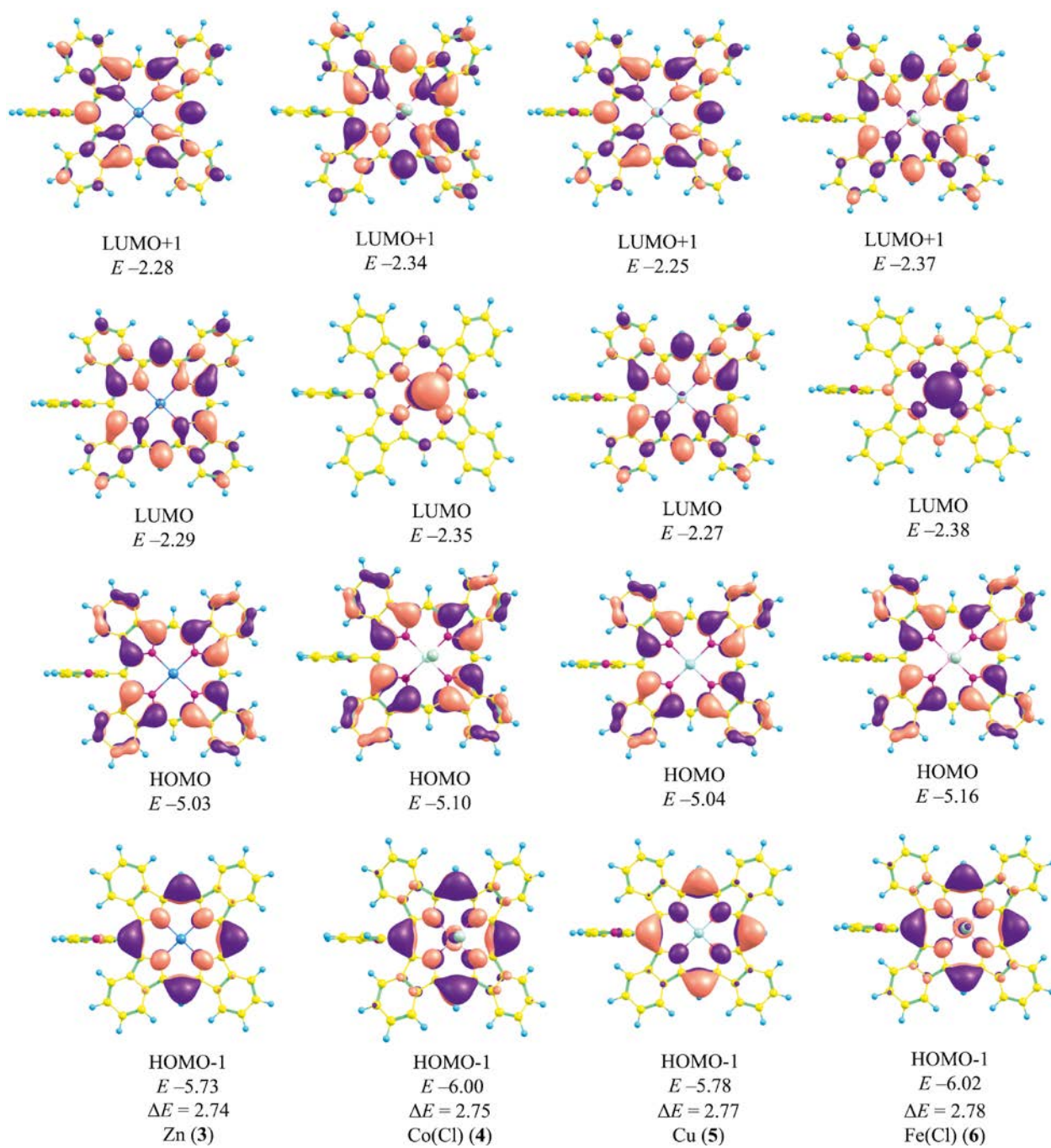


Рис. 3. Формы и энергии (эВ) граничных орбиталей комплексов 3–6. $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$, эВ.

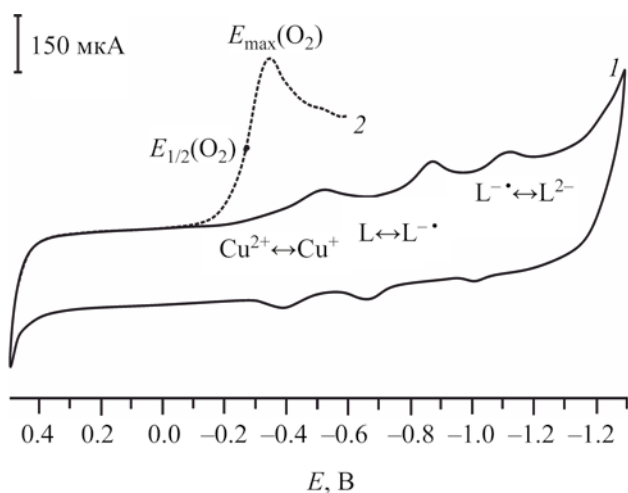


Рис. 4. Кривые I – E для электрода с комплексом **5** в атмосфере аргона (I) и при насыщении электролита кислородом (2).

вые I – E регистрировали в области потенциалов $0.5 \div -1.5$ В при скорости сканирования 20 мВ/с.

На рис. 4 в качестве примера представлены циклические вольтамперные кривые, полученные для электрода, модифицированного комплексом меди **5**, полученные в результате измерений в атмосфере аргона (I) и после насыщения электролита кислородом (2). На кривой I присутствуют несколько катодных и анодных максимумов, отвечающих процессам окисления-восстановления как иона металла (M), так и макроциклического лиганда (L). На кривой 2 появляется новый интен-

сивный максимум в области потенциалов $0.1 \div -0.35$ В, характеризующий процесс восстановления кислорода. Отнесение наблюдаемых на кривых I – E катодных и анодных максимумов к определенным электрохимическим процессам проведено на основании данных, приведенных в литературе для комплексов, близких по химическому строению [27–29].

Циклические кривые I – E , полученные для порфирина **1** и комплексов **3–5**, имеют такой же характер и отличаются положением и количеством максимумов на кривых. Потенциалы окисления-восстановления ($E_{\text{Red/Ox}}$) рассчитаны как полусуммы анодных и катодных максимумов. Результаты измерений сведены в табл. 1. Для сравнения, в таблице представлены также данные, полученные для β -октаалкиламценных 5-пиридилпорфирина (H_2PyP) и его комплекса с кобальтом (CoPyP) [30]. Сравнивая полученные данные с результатами исследований алкиламценных 5-пиридилпорфиринов [30, 31] можно отметить следующее. Во-первых, бензоаннелирование пиррольных фрагментов мезо-пиридилпорфирина приводит к смещению потенциала восстановления/окисления первого процесса на 0.14 В в область положительных значений (-0.73 В $\rightarrow$ -0.59 В), что указывает на повышение сродства к электрону для этого типа модификации органического лиганда. Во-вторых, бензоаннелирование исключило протекание процесса электровосстановления с участием пиридильного фрагмента, который наблюдался для алкиламценного 5-пиридилпор-

Таблица 1. Редокс-потенциалы для электродов, модифицированных соединениями **1**, **3–6**

Соединение	В атмосфере аргона				При введении кислорода	
	$E_{\text{Red/Ox}}$, В $M^{3+} \leftrightarrow M^{2+}$	$E_{\text{Red/Ox}}$, В $M^{2+} \leftrightarrow M^{+}$	$E_{\text{Red/Ox}}$, В $L \leftrightarrow L^{\bullet}$	$E_{\text{Red/Ox}}$, В $L^{\bullet} \leftrightarrow L^{2-}$	$E_{\text{max}}(\text{O}_2)$, В	$E_{1/2}(\text{O}_2)$, В
1 (2H)	–	–	–0.59	–1.03	–0.40	–0.32
3 (Zn)	–	–	Слабый сигнал	–1.10	–0.38	–0.31
4 (Co)	0.24	–0.50 $\div$ –0.60		–0.86	–0.35	–0.27
5 (Cu)	–	–0.46	–0.75	–1.07	–0.35	–0.27
6 (Fe)	–0.28	–	–0.62	–0.97	–0.36	–0.29
H_2PyP [30]	–	–	–0.73 $\div$ –0.94 $\div$ –1.32	–	–0.28	–0.22
CoPyP [30]	0.26	–	–0.66	–1.02	–0.14	–0.10
Без катализатора	–	–	–	–	–0.40	–0.35

фирина при $E_{\text{Red/Ox}} -0.94$ В. Для исследованного тетрабензопорфирина второе восстановление/окисление также проявляется в смещении потенциала в область положительных значений на 0.24 В (-1.32 В $\rightarrow -1.08$ В). В-третьих, комплексообразование при бензоаннелировании слабо влияет на процесс электровосстановления лиганда по первой и второй стадии. Следует отметить, что значения окислительно-восстановительных потенциалов для ионов-комплексообразователей исследованных соединений находятся в хорошем соответствии со значениями, полученными для ближайших структурных аналогов. В-четвертых, все исследованные тетрабензопорфирины обладают каталитической активностью в реакции электровосстановления молекулярного кислорода, причем наибольшую активность проявили комплексы с кобальтом и медью. С другой стороны, по сравнению с комплексами алкилзамещенного 5-пиридилпорфирина, каталитическая активность исследованных соединений несколько меньше, что связано, на наш взгляд, с меньшим процентным содержанием металлов в тетрабензопорфинах.

Таким образом, в результате работы синтезированы первые представители *мезо*-пиридилзамещенных тетрабензопорфиринов – 5-(2-пиридил)-тетрабензопорфирин и его комплексы с цинком, кобальтом, медью и железом. Исследованы их спектральные свойства, наблюдается гипсохромный сдвиг первых полос поглощения в ряду комплексов $\text{Zn} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Fe}$, что коррелирует с величиной энергетического зазора между граничными орбиталями комплексов. На основании электрохимических исследований установлено, что синтезированные *мезо*-пиридилтетрабензопорфирины имеют большее сродство к электрону, чем *мезо*-пиридилпорфирины. Наибольшую каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода в щелочном растворе проявляют комплексы кобальта и меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ выполнен на приборе FlashEA 1112 CHNS-O Analyzer (Thermo Fisher Scientific, США). Масс-спектры (LDI-TOF, без матрицы) зарегистрированы на приборе Shimadzu Biotech AXIMA Confidence (Shimadzu Corporation, Япония). ИК спектры сняты на спектрофотометре

Avatar 360 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, США) в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в тонких пленках на стекле KRS-5. Спектры ЯМР ^1H (500.13 МГц) и ^{13}C (125 МГц) записаны на приборе Bruker Avance-500 (Bruker Daltonics GmbH, Германия) в CDCl_3 и $\text{DMSO-}d_6$. Электронные спектры поглощения измерены на спектрофотометре Helios Zeta (Thermo Fisher Scientific, США) в кварцевых прямоугольных кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при 25°C . Для спектральных измерений использовали хлороформ квалификации ХЧ (Экос-1, Россия).

3-(Пиридин-2-илметиленизоиндолин-1-он (2). Смесь 5.0 г (0.04 моль) фталимида, 5.0 г (0.06 моль) оксида цинка и 25.0 мл (0.25 моль) 2-пиколины кипятили в течение 12 ч, затем отфильтровывали от оксида цинка, осадок промывали 50 мл ацетона, фильтраты объединяли и разбавляли 200 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили и хроматографировали на колонке, заполненной силикагелем 60 (Merck) с подсветкой УФ лампой, элюируя смесью хлороформ–этанол (10:1, по объему). Собирали основную зону с синей флуоресценцией. Выход 5.7 г (75%), светло-желтый порошок, растворимый в полярных растворителях. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3303 (N–H), 3057 (C–H), 1712 (C=O), 1236 (C=N). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м. д.: 11.09 с (1H), 8.71–8.70 д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 7.3 Гц), 8.51–8.49 д (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 8.31 т (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 5.8 Гц), 7.76 т (1H, $^3J_{\text{HH}}$ 8.0 Гц), 7.58–7.52 м (4H), 6.83 с (1H). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO-}d_6$), δ_{C} , м. д.: 168.11, 155.24, 149.79, 130.53, 138.33, 137.12, 130.06, 125.58, 122.74, 102.35, 78.23. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 261.37 (25) $[M + K]^+$, 245.41 (80) $[M + Na]^+$, 223.40 (100) $[M + H]^+$. Найдено, %: C 75.77; H 4.63; N 12.55. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 75.66; H 4.54; N 12.60. M 222.08.

5-(2-Пиридил)тетрабензопорфиринат цинка (3). Смесь 1.1 г (5 ммоль) соединения **2**, 7.4 г (50 ммоль) фталимида, 11.0 г (50 ммоль) дигидрата ацетата цинка и 6.8 г (50 ммоль) тригидрата ацетата натрия выдерживали 45 мин при 320°C , затем реакционную массу охлаждали, измельчали и вносили в 300 мл 2%-ного раствора гидроксида натрия. Полученную смесь кипятили 20 мин, отфильтровывали, промывали 200 мл воды и сушили. Остаток экстрагировали хлороформом в аппарате Сокслета до слабоокрашенного экстракта. Из

экстракта отгоняли растворитель, остаток хроматографировали на колонке, заполненной нейтральным оксидом алюминия 90 (Macherey-Nagel), элюируя хлороформом. Собирали основную (вторую) зеленую зону, растворитель удаляли, остаток сушили при 100°C в течение 24 ч. Выход 0.60 г (19%), темно-зеленый порошок, растворимый в хлороформе, ТГФ, ДМФА, ДМСО. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3052 (C–H), 1577 (C=C), 1446 (C–N), 1331, 1236 (C=N), 758. ЭСП (CHCl_3), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 630 (5.01), 578 (4.12), 456 (4.44), 426 (5.42), 402 (4.51). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 698.16 (60) $[M + 2\text{Na}]^+$, 674.13 (100) $[M + \text{Na}]^+$, 649.13 (15) $[M]^+$. Найдено, %: C 76.12; H 3.65; N 10.26. $\text{C}_{41}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{Zn}$. Вычислено, %: C 75.64; H 3.56; N 10.76. M 649.12.

5-(2-Пиридил)тетрабензопорфирин (1). 0.5 г комплекса **3** растворяли в 30 мл хлороформа, добавляли 20 мл концентрированной соляной кислоты и интенсивно перемешивали 10 ч. Реакционную массу разбавляли 200 мл воды, органический слой отделяли, промывали 100 мл воды и 50 мл 10%-ного раствора аммиака, растворитель отгоняли. Остаток хроматографировали на колонке, заполненной нейтральным оксидом алюминия 90 (Macherey-Nagel), элюируя хлороформом. Собирали основную зеленую зону, растворитель удаляли, остаток сушили при 100°C в течение 24 ч. Выход 0.4 г (89%), темно-зеленый порошок, растворимый в хлороформе, ТГФ, ДМФА, ДМСО. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3256 (N–H), 3060 (C–H), 1600 (C=C), 1464 (C–N), 1307, 1250 (C=N), 755. ЭСП (CHCl_3), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 664 (4.08), 604 (4.20), 597 (4.22), 563 (3.62), 426 (5.01), 413 (4.97), 385 (4.04). Спектр ЯМР ^1H ($\text{CDCl}_3 + 3\% \text{CF}_3\text{COOH}$), δ , м. д.: 9.63 с (1H), 9.57 с (2H), 8.55–8.49 м (4H), 8.07–8.05 м (2H), 7.93–7.90 м (2H), 7.87–7.83 м (5H), 7.75–7.70 м (7H), –0.87 уш. с (4H). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{CDCl}_3 + 3\% \text{CF}_3\text{COOH}$), δ_{C} , м. д.: 162.12, 152.11, 150.45, 148.20, 138.22, 138.60, 134.23, 132.78, 132.55, 130.45, 130.12, 130.43, 129.68, 125.45, 123.23, 116.45, 95.24, 86.53. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 636.02 (30) $[M + 2\text{Na}]^+$, 611.98 (100) $[M + \text{Na}]^+$, 587.94 (25) $[M + \text{H}]^+$. Найдено, %: C 83.31; H 4.32; N 11.77. $\text{C}_{41}\text{H}_{25}\text{N}_5$. Вычислено, %: C 83.80; H 4.29; N 11.92. M 587.21.

Комплексы Co(III), Cu(II) и Fe(III) с 5-(2-пиридил)тетрабензопорфирином 4–6. Смесь 0.10 г (0.2 ммоль) порфирина **1**, 1.0 ммоль хлорида ме-

талла ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и 30 мл ДМФА перемешивали при 150°C в течение 40 мин, затем охлаждали, разбавляли 200 мл воды. Осадок отфильтровывали, промывали 100 мл воды и сушили. Остаток растворяли в хлороформе и хроматографировали на колонке, заполненной нейтральным оксидом алюминия 90 (Macherey-Nagel), элюируя хлороформом. Собирали основные зеленые зоны, растворитель удаляли, остатки сушили при 100°C в течение 24 ч. Полученные металлокомплексы представляют собой темно-зеленые порошки, хорошо растворимые в хлороформе, ТГФ, ДМФА, ДМСО, нерастворимые в воде, разбавленных кислотах и щелочах.

5-(2-Пиридил)тетрабензопорфиринат хлоркобальта (4). Выход 0.10 г (85%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3058 (C–H), 1600 (C=C), 1440 (C–N), 1335, 1231 (C=N), 759. ЭСП (CHCl_3), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 627 (4.60), 437 (4.92). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 680.30 (14) $[M + \text{H}]^+$, 669.33 (100) $[M - \text{Cl} + \text{Na}]^+$, 645.30 (70) $[M - \text{Cl} + \text{H}]^+$. M 679.10.

5-(2-Пиридил)тетрабензопорфиринат меди (5). Выход 0.08 г (73%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3055 (C–H), 1580 (C=C), 1438 (C–N), 1341, 1215 (C=N), 758. ЭСП (CHCl_3), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 621 (4.44), 416 (4.88). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 673.02 (100) $[M + \text{Na}]^+$, 648.98 (20) $[M]^+$. M 649.20.

5-(2-Пиридил)тетрабензопорфиринат хлоржелеза (6). Выход 0.07 г (61%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3059 (C–H), 1597 (C=C), 1438 (C–N), 1302, 1232 (C=N), 760. ЭСП (CHCl_3), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 615 (4.41), 412 (4.82). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 677.30 (15) $[M + \text{H}]^+$, 664.29 (100) $[M - \text{Cl} + \text{Na}]^+$, 642.27 (45) $[M - \text{Cl} + \text{H}]^+$. M 676.10.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Галанин Николай Евгеньевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6117-167X>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение научно-исследовательской работы (тема № FZZW-2020-0010) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета при поддержке

Министерства образования и науки России (соглашение № 075-15-2021-671).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takahashi K., Shan B., Xu X., Yang S., Koganezawa T., Kuzuhara D., Aratani N., Suzuki M., Miao Q., Yamada H. // ACS Appl. Mat. Interfaces. 2017. Vol. 9. N 9. P. 8211. doi 10.1021/acsami.6b13988
2. Paolesse R., Nardis S., Monti D., Stefanelli M., Di Natale C. // Chem. Rev. 2017. Vol. 117. N 4. P. 2517. doi 10.1021/acs.chemrev.6b00361
3. Balushev S., Yakutkin V., Miteva T., Wegner G., Roberts T., Nelles G., Yasuda A., Chernov S., Aleshchenkov S., Cheprakov A. // New J. Phys. 2008. Vol. 10. N 1. P. 013007. doi 10.1088/1367-2630/10/1/013007
4. Wang X.D., Wolfbeis O.S. // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. N 10. P. 3666. doi 10.1039/C4CS00039K
5. Галанин Н.Е., Колесников Н.А., Кудрик Е.В., Шапошников Г.П. // ЖОрХ. 2004. Т. 40. № 2. С. 297; Galanin N.E., Kolesnikov N.A., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Org. Chem. 2004. Vol. 40. N 2. P. 269. doi 10.1023/b:rujo.0000034952.23380.cd
6. Галанин Н.Е., Кудрик Е.В., Лебедев М.Е., Александрийский В.В., Шапошников Г.П. // ЖОрХ. 2005. Т. 41. № 2. С. 306; Galanin N.E., Kudrik E.V., Lebedev M.E., Aleksandriiskii V.V., Shaposhnikov G.P. // Russ. J. Org. Chem. 2005. Vol. 41. N 2. С. 298. doi 10.1007/s11178-005-0161-7
7. Коптяев А.И., Базанов М.И., Галанин Н.Е. // ЖОрХ. 2020. Т. 56. № 5. С. 735; Коптяев А.И., Базанов М.И., Галанин Н.Е. // Russ. J. Org. Chem. 2020. Vol. 56. N 5. С. 788. doi 10.1134/S1070428020050103
8. Koehorst R.B.M., Kleibeuker J.F., Schaafsma T.J., de Bie D.A., Geurtsen B., Henrie R.N., van der Plas H.C. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1981. N 7. P. 1005. doi 10.1039/P29810001005
9. Edwards L., Gouterman M., Rose C.B. // J. Am. Chem. Soc. 1976. Vol. 98. N 24. P. 7638. doi 10.1021/ja00440a031
10. Senge M.O., Bischoff I. // Tetrahedron Lett. 2004. Vol. 45. N 8. P. 1647. doi 10.1016/j.tetlet.2003.12.121
11. Filatov M.A., Lebedev A.Y., Vinogradov S.A., Cheprakov A.V. // J. Org. Chem. 2008. Vol. 73. N 11. P. 4175. doi 10.1021/jo800509k
12. Lebedev A.Y., Filatov M.A., Cheprakov A.V., Vinogradov S.A. // J. Phys. Chem. (A). 2008. Vol. 112. N 33. P. 7723. doi 10.1021/jp8043626
13. Чижова Н.В., Мальцева О.В., Завьялов А.В., Мамардашвили Н.Ж. // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 5. С. 689; Chizhova N.V., Mal'tseva O.V., Zav'yalov A.V., Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Inorg. Chem. Vol. 62. N 5. P. 683. doi 10.1134/S0036023617050072
14. Мамардашвили Г.М., Чижова Н.В., Кайгородова Е.Ю., Мамардашвили Н.Ж. // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 3. С. 296; Mamardashvili G.M., Chizhova N.V., Kaigorodova E.Y., Mamardashvili N.Zh. // Russ. J. Inorg. Chem. Vol. 62. N 3. P. 301. doi 10.1134/S0036023617030123
15. Cromer S., Hambright P., Grodkowski J., Neta P. // J. Porph. Phthal. 1997. Vol. 1. N 1. P. 45. doi 10.1002/(SICI)1099-1409(199701)1:1<45::AID-JPP3>3.0.CO;2-D
16. Kobayashi N., Koshiyama M., Osa T. // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24. N 16. P. 2502. doi 10.1021/ic00210a009
17. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. 1965. Vol. 140. N 4A. P. A1133. doi 10.1103/PhysRev.140.A1133
18. Granovsky A.A. Firefly, V. 8.2.0 <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>
19. Andrienko G.A. Chemcraft, V.1.8. <http://www.chemcraftprog.com>
20. Adamo C., Vincenzo B. // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 110. N 13. P. 6158. doi 10.1063/1.478522
21. Rappoport D., Furche F. // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 133. N 13. P. 134105. doi 10.1063/1.3484283
22. Eroshin A.V., Otyotov A.A., Kuzmin I.A., Stuzhin P.A., Zhabanov Y.A. // Int. J. Mol. Sci. 2022. Vol. 23. N 2. P. 939. doi 10.3390/ijms23020939
23. Berezina N.M., Klueva M.E., Bazanov M.I. // Macrocyclics. 2017. Vol. 10. N 3. P. 308. doi 10.6060/mhc170507b
24. Petrova D.V., Semeikin A.S., Berezina N.M., Berezina M.B., Bazanov M.I. // Macrocyclics. 2019. Vol. 12. N 2. P. 119. doi 10.6060/mhc190553s
25. Do Ngoc Minh, Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Glazunov A.V. // Macrocyclics. 2015. Vol. 8. N 1. P. 56. doi 10.6060/mhc140714b
26. Филимонов Д.А., Алексеева С.В., Базанов М.И., Койфман О.И., Кокорин М.С. // Макрогетероциклы. 2018. Т. 11. № 1. С. 52. doi 10.6060/mhc151204b
27. Березина Н.М., Базанов М.И., Максимова А.А., Семейкин А.С. // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 12. С. 2084; Berezina N.M., Bazanov M.I., Maksimova A.A., Semeikin A.S. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2017. Vol. 91. N 12. P. 2377. doi 10.1134/S0036024417120032
28. Ke X., Kumar R., Sankar M., Kadish K.M. // Inorg. Chem. 2018. Vol. 57. N 3. P. 1490. doi 10.1021/acs.inorgchem.7b02856
29. Laba K., Lapkowski M., Officer D.L., Wagner P., Data P. // Electrochim. Acta. 2020. Vol. 330. P. 135140. doi 10.1016/j.electacta.2019.135140
30. Do Ngoc Minh, Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Glazunov A.V. // Macrocyclics. 2014. Vol. 7. N 1. P. 73. doi 10.6060/mhc131159b
31. Березина Н.М., Базанов М.И., До Нгок Минь, Семейкин А.С. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2012. Т. 55. № 11. С. 45.

5-(2-Pyridyl)tetrabenzoporphyrin and Its Complexes with Zinc, Cobalt, Copper and Iron. Synthesis, Spectral, Electrochemical and Electrocatalytic Properties

E. I. Mayorova^{a,*}, T. A. Rumyantseva^a, M. I. Bazanov^a, and N. E. Galanin^a

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

^{*}*e-mail: lena.majorova.99@mail.ru*

Received March 31, 2023; revised June 5, 2023; accepted June 6, 2023

The interaction of phthalimide with 2-picoline in the presence of zinc oxide synthesized 3-(pyridin-2-ylmethylene)isoindolin-1-one. Heating its mixture with an excess of phthalimide and zinc acetate leads to the formation of zinc 5-(2-pyridyl)tetrabenzoporphyrinate, which, upon treatment with acid, is converted to 5-(2-pyridyl)tetrabenzoporphyrin. The latter, when interacting with cobalt(II), copper(II), and iron(III) chlorides in DMF, forms the corresponding metal complexes. The composition and structure of the obtained compounds were confirmed by mass spectrometry, vibrational, ¹H NMR, and electron spectroscopy. The results of quantum-chemical calculations of complexes by the DFT method are presented. A correlation is established between the energy gap between the frontier orbitals and the positions of the first bands in the electronic absorption spectra. All the synthesized tetrabenzoporphyrins exhibit catalytic activity in the electroreduction of oxygen, the highest activity being exhibited by cobalt and copper complexes.

Keywords: 2-picoline, *meso*-pyridyltetrabenzoporphyrin, metallocomplex, spectral properties, quantum chemical calculations, electrochemistry, electrocatalysis