

УДК 547.947.733

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ Cu(II)-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ© 2024 г. С. В. Звездина^а, Н. В. Чижова^а, Н. Ж. Мамардашвили^{а, *}^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153040 Россия

*e-mail: zvezdina75@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2024 г.

После доработки 24.05.2024 г.

Принята к публикации 24.06.2024 г.

Проведено исчерпывающее галогенирование β -положений Cu(II)-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина с использованием N-бромсукцинимид и N-хлорсукцинимид в диметилформамиде. При взаимодействии Cu(II)-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина с N-хлорсукцинимидом в диметилформамиде синтезирован Cu(II)- β -октахлор(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин. С помощью реакции комплексообразования β -октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина, β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина и β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина с солями меди в диметилформамиде в мягких условиях получены соответствующие комплексы меди(II). Изучена кинетика координации β -октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина с хлоридом меди в диметилформамиде. Рассчитаны кинетические параметры реакции. Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ¹H ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа. Для ряда комплексов меди приведены рентгеновские дифрактограммы.

Ключевые слова: реакции бромирования, хлорирования, комплексообразования, β - и мезо-галогензамещенные порфирины и их комплексы с Cu(II), спектральные характеристики

DOI: 10.31857/S0044457X24110064, EDN: JLYPFV

ВВЕДЕНИЕ

Порфирины и их комплексы с различными металлами играют важную роль в природе. Они входят в состав гемоглобина, миоглобина, хлоропластов, цитохромов и других жизненно важных молекул. Существенная роль, отводимая природой металлопорфиринам, обусловлена их уникальными физико-химическими свойствами. Многообразие структур комплексов порфиринов с различными металлами открывает широкие возможности для их применения в различных областях науки и техники [1–4].

Интерес к синтезу и исследованию комплексов порфиринов с медью вызван возможностью их применения в биомедицине и катализе. В настоящее время широко изучаются и применяются в качестве пищевых красителей и в косметологии комплексы хлорофилла с Cu(II) (пищевая добавка E-141) [5]. Потенциальные области применения производного хлорофилла с ме-

дью — это лечение злокачественных новообразований, кроветворной системы, органов дыхания, использование в качестве фотосенсибилизаторов. Синтезированы и исследованы комплексы меди на основе хлоринов как потенциальные фотосенсибилизаторы медицинского назначения [6]. В работе [7] изучены радиосенсибилизаторы на основе комплексов меди с β -нитро- и галогензамещенными тетрафенилпорфиринами. Показано, что первый восстановительный потенциал ($E_{1/2}$) полученных соединений возрастает от комплекса меди с тетрафенилпорфирином (1.2 Вт) к его β -октабромзамещенному производному (0.59 Вт). Фталоцианинаты меди(II) применяются в качестве катализаторов разложения органических загрязнителей с различными источниками кислорода [8], катализаторов клик-реакций в мягких условиях [9]. Для фотоиндуцированной генерации активных форм кислорода могут быть использованы комплексы меди в водном растворе [10]. Широко известны красители на основе

комплексов меди с фталоцианинами и порфиринами [11].

Исчерпывающее бромирование β -положений Cu(II)-тетрафенилпорфирина молекулярным бромом в смеси хлороформ–четырёххлористый углерод–пиридин описано в работе [12]. При взаимодействии Cu(II)-тетрафенилпорфирина с избытком N-бромсукцинимидом (NBS) в среде хлороформ–диметилформамид также образуется β -октабромзамещенный комплекс меди [13]. Бромирование Cu(II)-тетра(4-хлорфенил)порфирина молекулярным бромом в смеси CHCl_3 – CCl_4 приводит к образованию соответствующего β -октабромзамещенного производного [14]. В работе [15] проведено бромирование Cu(II)-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирина молекулярным бромом в хлороформе при комнатной температуре. Авторы [16, 17] использовали тионилхлорид для синтеза хлорзамещенных металлопорфиринов. Исчерпывающее хлорирование β -положений Ni(II)-тетрафенилпорфирина осуществлено с помощью N-хлорсукцинимидом (NCS) в кипящем *орто*-дихлорбензоле [18].

Галогенирование β -положений 2,6-дихлорзамещенного Zn(II)-тетрафенилпорфирина с использованием NBS и NCS в кипящей суспензии метанола описано в работе [19]. Увеличить выход и сократить время образования галогензамещенных комплексов цинка удалось при замене метанола на бинарные растворители хлороформ–метанол и хлороформ–бутанол [20]. Ранее [21, 22] было показано, что выход β - и *мезо*-замещенных комплексов цинка и никеля существенно возрастает при проведении реакции галогенирования в диметилформамиде (ДМФА) при комнатной температуре.

Химическая модификация порфиринового макроцикла приводит к значительному изменению его физико-химических свойств [23, 24], что позволяет создавать новые полифункциональные материалы. Металлопорфирины с неравномерным распределением электронной плотности или электронным дефицитом в пределах макроцикла представляют интерес при создании материалов, проявляющих нелинейно-оптические, каталитические и электрохимические свойства [25, 26].

С целью разработки эффективных методов синтеза β - и *мезо*-замещенных комплек-

сов меди(II) в работе исследованы реакции галогенирования Cu(II)-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина (CuTPPF_8) (1) и Cu(II)-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина (CuTPPF_{20}) (2) с помощью N-бромсукцинимидом и N-хлорсукцинимидом в диметилформамиде и реакции комплексообразования β -октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина ($\text{H}_2\text{TPPB}_{\text{r}_8}\text{F}_8$) (3), β -октахлор-5,10,15,20-тетра-(2,6-дифторфенил)порфирина ($\text{H}_2\text{TPPCl}_8\text{F}_8$) (4) и β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина ($\text{H}_2\text{TPPCl}_8\text{F}_{20}$) (5) с солями меди в ДМФА (DMF) (схема 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5,10,15,20-Тетра(2,6-дифторфенил)порфирин, 5,10,15,20-тетра-(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (Porphychem), N-бромсукцинимид, N-хлорсукцинимид, ацетат и хлорид меди (Acros), оксид алюминия (Merck), CDCl_3 (Aldrich) и растворители (х. ч.) использовали без дополнительной обработки. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Cary-100 (Varian). Спектры ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) получали на приборе Bruker AV III-500 (внутренний стандарт – TMC). Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре Maldi ToF Shimadzu Biotech Axima Confidence (матрица – дигидроксibenзойная кислота). Элементный анализ проводили на CHN-анализаторе Flash EA 1112. Дифрактограммы Cu(II)-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина, Cu(II)-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина и Cu(II)- β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина записывали на рентгеновском дифрактометре D2 Phaser. Изучение реакции комплексообразования β -октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина с хлоридом меди в ДМФА (Panreac) проводили спектрофотометрическим методом (Cary 100). В термостатируемую кювету спектрофотометра помещали раствор исследуемого галогензамещенного порфирина ($C_{\text{H}_2\text{TPPB}_{\text{r}_8}\text{F}_8} = 5 \times 10^{-5}$ моль/л) и соли ($C_{\text{CuCl}_2} = 1.25 \times 10^{-3}$ моль/л). После термостатирования (~5 мин) растворы сливали, измерения проводили на длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения образующегося комплекса меди. Кинетические параметры реак-

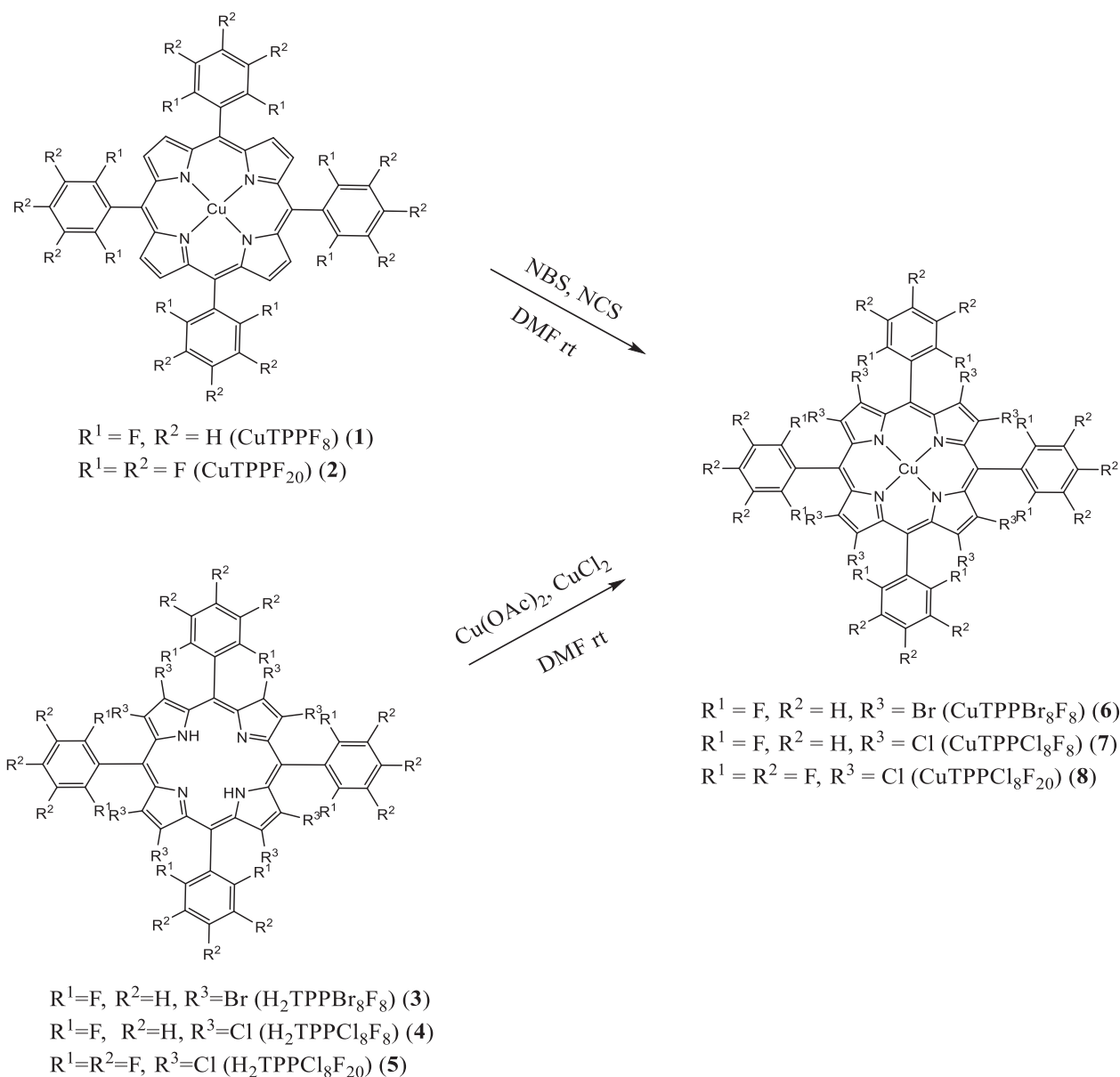


Схема 1.

ции комплексообразования β-бромзамещенного порфирина **3** с CuCl₂ в ДМФА рассчитывали по методике, приведенной в работе [27].

Cu(II)-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (CuTPPF₈) (1). Смесь 0.02 г (0.0264 ммоль) тетра(2,6-дифторфенил)порфирина и 0.048 г (0.264 ммоль) Cu(OAc)₂ в 10 мл ДМФА нагревали до температуры кипения и кипятили в течение 1 мин. Реакционную смесь охлаждали, выливали в 50 мл воды, добавляли 2 г NaCl_{тв}, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили, хроматографировали на оксиде алюминия хлороформом. Выход 0.018 г (0.0219 ммоль, 85%). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 7.71 уш.

с (8H, пиррол), 7.16 уш. с (12H, Ph^{м.п}). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %) = 820.00 (97) [M]⁺. Для C₄₄H₂₀F₈N₄Cu вычислено 820.21.

Найдено, %: C 63.96; H 2.38; N 6.57.

Для C₄₄H₂₀F₈N₄Cu рассчитано, %: C 64.43; H 2.46; N 6.83.

Cu(II)-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин (CuTPPF₂₀) (2). Смешивали 0.02 г (0.0205 ммоль) тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина и 0.037 г (0.205 ммоль) Cu(OAc)₂ в 15 мл ДМФА. Время реакции составляло 30 с. Обработывали аналогично соединению **1**. Выход составил 0.018 г (0.0174 ммоль,

85%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) = 1036.02 (76) $[M]^+$. Для $C_{44}H_8F_{20}N_4Cu$ вычислено 1036.10.

Найдено, %: С 50.53; Н 0.74; N 5.27.

Для $C_{44}H_8F_{20}N_4Cu$ рассчитано, %: С 51.01; Н 0.78; N 5.41.

Галогензамещенные порфирины синтезировали по методикам, приведенным в работе [19].

β -Октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин ($H_2TPPBBr_8F_8$) (3). ЭСП ($CHCl_3$, λ , нм, ($I_{\text{г}}$)): 715 (3.58), 642 (3.84), 602 (3.94), 557 (4.23), 459 (5.20), 372 (4.48). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) = 1392.12 (96) $[M + 2H]^+$. Для $C_{44}H_{14}Br_8F_8N_4$ вычислено 1389.91. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 8.06 т (4Н, Phⁿ), 7.54 д (8Н, Ph^m), 0.39 с (2Н, NH-протоны).

β -Октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин ($H_2TPPCl_8F_8$) (4). ЭСП ($CHCl_3$, λ , нм ($I_{\text{г}}$)): 629 (4.02), 587 (4.11), 539 (4.30), 442 (5.18). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): 7.57 т (4Н, Phⁿ), 7.09 д (8Н, Ph^m), -2.24 с (2Н, NH-протоны). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) = 1035.52 (98) $[M + H]^+$. Для $C_{44}H_{14}Cl_8F_8N_4$ вычислено 1034.30.

β -Октахлор-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин ($H_2TPPCl_8F_{20}$) (5). ЭСП ($CHCl_3$, λ , нм ($I_{\text{г}}$)): 626 (3.89), 581 (3.90), 539 (4.29), 439 (5.27). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д.): -2.13 с (2Н, NH-протоны). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) = 1251.7 (96) $[M + 2H]^+$. Для $C_{44}H_2Cl_8F_{20}N_4$ вычислено 1250.1.

Cu(II)- β -октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин ($CuTPPBBr_8F_8$) (6a). К 0.02 г (0.0244 ммоль) комплекса **1** в 5 мл ДМФА добавляли 0.174 г (0.975 ммоль) NBS и выдерживали при комнатной температуре в течение 2 сут. Реакционную смесь высаживали в 40 мл воды, добавляли 2 г $NaCl_{\text{тв}}$, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, хроматографировали на оксиде алюминия хлороформом. Выход составил 0.025 г (0.0172 ммоль, 72%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) = 1451.74 (47) $[M + H]^+$. Для $C_{44}H_{12}Br_8F_8N_4Cu$ вычислено 1451.38.

Найдено, %: С 35.88; Н 0.79; N 3.73.

Для $C_{44}H_{12}Br_8F_8N_4Cu$ рассчитано, %: С 36.41; Н 0.83; N 3.86.

Cu(II)- β -октабром-5,10,-15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин ($CuTPPBBr_8F_8$) (6b). Смесь 0.02 г (0.0144 ммоль) порфирина **3** и 0.019 г (0.144

ммоль) $CuCl_2$ растворяли в 8 мл ДМФА, перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Обработывали аналогично способу а). Выход составил 0.018 г (0.0125 ммоль, 88%).

Cu(II)- β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин ($CuTPPCl_8F_8$) (7a). К 0.02 г (0.0244 ммоль) комплекса **1** в 5 мл ДМФА добавляли 0.195 г (1.46 ммоль) NCS и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч, затем добавляли 0.1 г (0.73 ммоль) NCS и выдерживали еще 24 ч. Обработывали аналогично комплексу **6**. Выход составил 0.02 г (0.0183 ммоль, 74%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) = 1094.00 (97) $[M + H]^+$. Для $C_{44}H_{12}Cl_8F_8N_4Cu$ вычислено 1095.77.

Найдено, %: С 47.72; Н 1.05; N 4.93.

Для $C_{44}H_{12}Cl_8F_8N_4Cu$ рассчитано, %: С 48.23; Н 1.10; N 5.11.

Cu(II)- β -октахлор-5,10,-15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин ($CuTPPCl_8F_8$) (7b). Смесь 0.02 г (0.0193 ммоль) порфирина **4** и 0.026 г (0.193 ммоль) $CuCl_2$ растворяли в 8 мл ДМФА и перемешивали при комнатной температуре в течение 2 мин. Обработывали аналогично комплексу **6**. Выход составил 0.019 г (0.0173 ммоль, 89%).

Cu(II)- β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин ($CuTPPCl_8F_{20}$) (8a). К 0.02 г (0.0193 ммоль) комплекса **2** в 5 мл ДМФА прибавляли порциями по 0.19 г (всего 0.77 г, 5.79 ммоль) NCS, выдерживали при комнатной температуре в течение 4 сут. Обработывали аналогично комплексу **6**. Выход составил 0.017 г (0.0130 ммоль, 68%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) = 1310.04 (96) $[M]^+$. Для $C_{44}Cl_8F_{20}N_4Cu$ вычислено 1311.66.

Найдено, %: С 39.84; N 4.12.

Для $C_{44}Cl_8F_{20}N_4Cu$ рассчитано, %: С 40.29; N 4.27.

Cu(II)- β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин ($CuTPPCl_8F_{20}$) (8b). Смесь 0.02 г (0.0160 ммоль) порфирина **5** и 0.022 г (0.160 ммоль) $CuCl_2$ растворяли в 8 мл ДМФА, выдерживали при комнатной температуре в течение 2 мин. Обработывали аналогично комплексу **6**. Выход составил 0.019 г (0.0145 ммоль, 89%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные комплексы меди $CuTPPF_8$ и $CuTPPF_{20}$ (соединения **1** и **2**) получены при

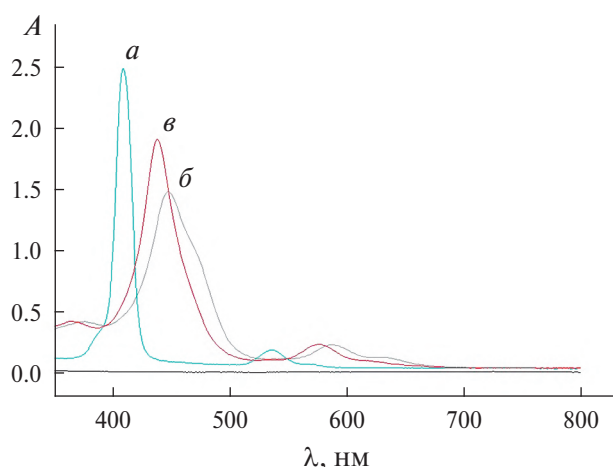


Рис. 1. ЭСП в ДМФА при 25°C: *a* – CuTPPF₈ ($C = 0.5 \times 10^{-5}$ моль/л), *б* – CuTPPBr₈F₈ ($C = 1.6 \times 10^{-5}$ моль/л), *в* – CuTPPBr₈F₈ ($C = 1 \times 10^{-5}$ моль/л).

взаимодействию 5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина и 5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина с ацетатом меди (мольное соотношение 1 : 10) в кипящем ДМФА. В масс-спектрах фторзамещенных комплексов меди присутствуют сигналы с $m/z = 820.00$ и 1036.02 , соответствующие молекулярным ионам полученных соединений (рис. 1, S2). На рис. 1, S2 приведено изотопное распределение молекулярных ионов соединений **1** и **2**. Характеристики электронных абсорбционных спектров синтезированных соединений приведены в табл. 1.

Показано, что бромирование комплекса **1** с помощью NBS (мольное соотношение 1 : 40) в ДМФА при комнатной температуре в течение 2 сут приводит к образованию Cu(II)-β-октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина (CuTPPBr₈F₈) (**6**) (рис. 1).

Вероятно, из-за стерических затруднений бромирование комплекса **2** (CuTPPF₂₀) избытком NBS в ДМФА в течение 5 сут приводит к соединению с максимумами в ЭСП при 579, 543 и 415 нм.

Батохромное смещение полос по сравнению с CuTPPF₂₀ в ДМФА составляет 7–9 нм, что соответствует (по данным масс-спектра) образованию смеси ди- и три-бромзамещенных комплексов меди.

Напротив, хлорирование комплекса **2** большим избытком NCS в ДМФА в течение 4 сут при комнатной температуре приводит к образованию Cu(II)-β-октахлор-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина. При взаимодействии комплекса меди **1** с NCS (мольное соотношение 1 : 90) в растворе ДМФА в течение 2 сут получен Cu(II)-β-октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (рис. 1).

Сравнение полученных данных по бромированию фторзамещенных комплексов меди в ДМФА с результатами, полученными ранее для Zn(II)- и Ni(II)-порфиринов [21], показало, что легче всего образуются пергалогенированные Ni(II)-порфирины (в ~2 раза быстрее, чем Zn(II)-комплексы и в ~15 раз быстрее, чем комплексы меди). Хлорирование *орто*-дифторзамещенных комплексов проходит быстрее, чем пентафторзамещенного. Вероятно, такой результат связан не только с электронными эффектами заместителей, но и со стерическими затруднениями, зависящими от размера введенного и вводимого галогена.

Электронные абсорбционные спектры синтезированных соединений приведены в табл. 1. Введение атомов брома и хлора в пиррольные кольца комплексов меди приводит к существенному батохромному смещению полос в ЭСП по сравнению с незамещенными комплексами. При переходе от β-хлор- к бромзамещенному комплексу меди смещение полос в длинноволновую область увеличивается на ~10–14 нм.

В масс-спектрах β- и мезо-замещенных комплексов меди зафиксированы сигналы с

Таблица 1. ЭСП галогензамещенных Cu(II)-тетрафенилпорфиринов в хлороформе (λ , нм (lgε)), $C \sim 10^{-5}$ моль/л

Соединение	Q-полосы	B-полосы
CuTPPF ₈ (1)	570 (3.95), 535 (4.40)	410 (5.70), 390 (4.79)
CuTPPF ₂₀ (2)	570 (4.09), 534 (4.35)	408 (5.56), 388 (4.70)
CuTPPBr ₈ F ₈ (6)	612 (3.79), 577 (4.06)	466 ^{пл} , 441 (4.93), 372 (4.20)
CuTPPBr ₈ F ₈ (7)	602 (4.01), 565 (4.27)	431 (5.29), 363 (4.46)
CuTPPBr ₈ F ₂₀ (8)	600 (3.97), 563 (4.12)	429 (5.21), 367 (4.33)

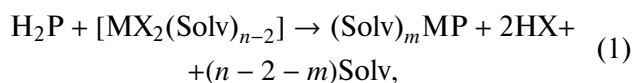
$m/z = 1451.74, 1094.00$ и 1310.04 , соответствующие молекулярным ионам полученных соединений. Изотопное распределение молекулярных ионов комплексов меди **6–8** представлено на рис. S3–S5.

Как показали исследования, галогенирование β -положений фторзамещенных комплексов меди с помощью NBS и NCS в ДМФА протекает медленнее, чем комплексов цинка [22], а конечные продукты лишь при обработке смесью серной и хлорной кислот образуют соответствующие порфирины-лиганды. Напротив, β -октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин, β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин и β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирин легко образуются при обработке соответствующих комплексов цинка трифторуксусной или соляной кислотой.

С целью изучения координационных свойств галогензамещенных порфиринов было исследовано взаимодействие $H_2TPPB_8F_8$, $H_2TPPCl_8F_8$ и $H_2TPPCl_8F_{20}$ (соединения **3–5**) с солями меди в ДМФА (схема 1).

Для большинства порфиринов в работе [28] установлен бимолекулярный механизм комплексообразования. Показано, что кинетические параметры образования металлопорфиринов определяются преимущественно прочностью координационной связи $M-Solv$.

В общем виде уравнение реакции комплексообразования можно записать следующим образом:



где $Solv$ – растворитель, $[MX_2(Solv)_{n-2}]$ – сольватоккомплекс соли металла.

Экспериментальные данные показали, что реакция координации β -октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина (**3**) с $Cu(OAc)_2$ (мольное соотношение 1 : 10) в сильно координирующем растворителе основного характера – ДМФА – при комнатной температуре протекает очень быстро, практически при сливании растворов порфирина и соли металла. В сравнимых условиях при взаимодействии порфирина **3** с $CuCl_2$ в ДМФА $CuTPPB_8F_8$ образуется в течение 30 мин. На рис. 2 приведены ЭСП анионной формы β -бромзамещенного

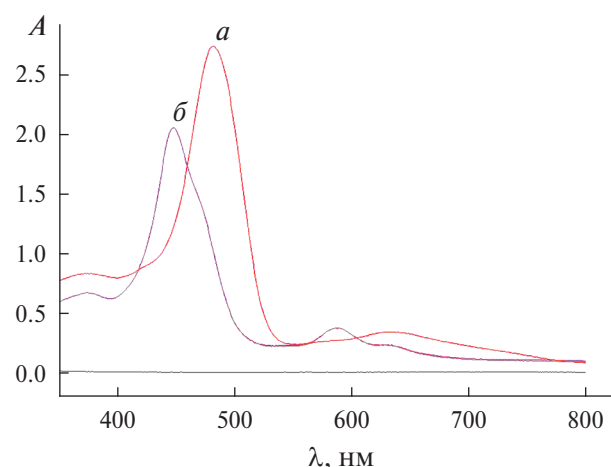


Рис. 2. ЭСП в ДМФА при 25°C: *a* – $TPPB_8F_8^{2-}$ ($C = 1.8 \times 10^{-5}$ моль/л), *б* – $CuTPPB_8F_8$ ($C = 2.3 \times 10^{-5}$ моль/л).

порфирина ($TPPB_8F_8^{2-}$, $\lambda_{max} = 635, 578_{пл}, 482$ и 374 нм) и выделенного из реакционной смеси комплекса меди в ДМФА.

Аналогично при сливании растворов β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина и β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина (соединения **4, 5**) с ацетатом меди в ДМФА при комнатной температуре образуются соответствующие комплексы меди. Реакция координации порфиринов **4, 5** с хлоридом меди в ДМФА протекает так же быстро, в течение ~1–2 мин.

Прохождение реакции координации (1) в мягких условиях (при комнатной температуре) в среде ДМФА, вероятно, обусловлено влиянием большого числа электроноакцепторных заместителей в фенильных и пиррольных кольцах исследуемых соединений. Атомы галогенов оттягивают на себя электронную плотность макроцикла и тем самым облегчают процесс ионизации внутри циклических N–H-связей реакционного центра вплоть до образования анионной формы порфирина ($TPPB_8F_8^{2-}$) (рис. 2). Напротив, при растворении в хлороформе порфирин **3** находится в молекулярной форме (симметрия D_{2h}). В ЭСП $H_2TPPB_8F_8$ в хлороформе присутствуют полосы с максимумами при 715, 642, 602, 557 (Q-полосы), 459 и 372 нм (В-полосы). На реакцию комплексообразования порфиринов существенное влияние оказывает и стерический фактор. Порфирины, содержащие атомы хлора в β -положениях, взаимодействуют с $CuCl_2$ в ДМФА на порядок быстрее, чем β -бромзамещенный порфирин **3**.

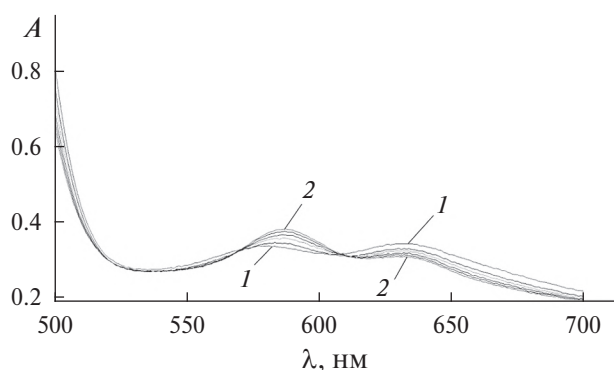


Рис. 3. Изменение положения Q-полос в ЭСП в ходе реакции комплексообразования $\text{H}_2\text{TRPB}_8\text{F}_8$ с CuCl_2 в ДМФА при $C_{\text{H}_2\text{TRPB}_8\text{F}_8} = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{CuCl}_2} = 0.63 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 318$ К (1 – при сливании, 2 – $\text{CuTRPB}_8\text{F}_8$).

Изучить кинетику комплексообразования $\text{H}_2\text{TRPB}_8\text{F}_8$ с $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ в ДМФА при 100- и 25-кратном избытке соли не удалось. Реакция комплексообразования протекает мгновенно при сливании раствора порфирина и ацетата меди при 298 К.

Поскольку ковалентная связь $\text{Cu}-\text{Cl}$ прочнее связи $\text{Cu}-\text{OAc}$ и на ее разрыв требуется больше энергии [29], была изучена кинетика комплексообразования β -октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)-порфирина с хлоридом меди в ДМФА при 298–318 К (уравнение (1)).

Изменение ЭСП (область 700–550 нм) в процессе реакции комплексообразования $\text{H}_2\text{TRPB}_8\text{F}_8$ с CuCl_2 в ДМФА приведено на рис. 3. В табл. 2 представлены кинетические параметры реакции комплексообразования $\text{H}_2\text{TRPB}_8\text{F}_8$ с CuCl_2 в ДМФА.

Как следует из табл. 2, об образовании $\text{CuTRPB}_8\text{F}_8$ (комплекса 6) в мягких условиях свидетельствует достаточно низкая величина энергии активации, а также большое отрицательное значение энтропии реакции.

На рис. S6 приведены рентгеновские дифрактограммы $\text{Cu}(\text{II})$ -5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил) порфирина, $\text{Cu}(\text{II})$ -5,10,15,20-

тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина и $\text{Cu}(\text{II})$ - β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина. Показано, что структура *орто*-дифторзамещенного комплекса меди (соединение 1) приближается к кристаллической (рис. S6a). Интенсивность самого большого сигнала составляет 60000, угол рассеяния 7.2° . Увеличение числа атомов фтора в фенильных кольцах макроцикла до двадцати (соединение 2) приводит к существенной нагрузке на макроцикл. На дифрактограмме пентафторзамещенного комплекса меди интенсивность большого сигнала составляет 3600, угол рассеяния увеличивается до 15.3° , присутствуют три сигнала с интенсивностью ~ 2000 (рис. S6б).

Введение в β -положения *орто*-дифторзамещенного комплекса меди большого числа атомов хлора приводит к уменьшению интенсивности сигнала до 3500 без изменения угла рассеяния по сравнению с исходным комплексом 1. На дифрактограмме $\text{CuTRPCl}_8\text{F}_8$ (соединение 7) (рис. S6в) наблюдаем появление сигналов со значениями ~ 1000 и 500, которые отсутствуют на дифрактограмме исходного комплекса 1.

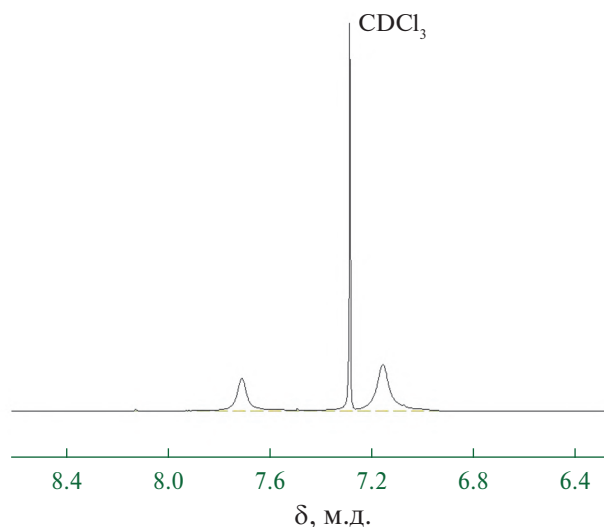


Рис. 4. Спектр ЯМР ^1H CuTPPF_8 в CDCl_3 .

Таблица 2. Кинетические параметры реакции комплексообразования $\text{H}_2\text{TRPB}_8\text{F}_8$ (3) с CuCl_2 в ДМФА ($C_{\text{H}_2\text{TRPB}_8\text{F}_8} = 2.5 \times 10^{-5}$ моль/л)

$C_{\text{CuCl}_2} \times 10^3$, моль/л	T , К	$k_{\text{эф}} \times 10^4$, с^{-1}	E_a , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$, Дж/(моль К)
0.63	298	3.39 ± 0.16	53 ± 6	-143 ± 19
	308	7.28 ± 0.34		
	318	19.97 ± 0.57		

Для дифторзамещенного комплекса меди **1** удалось записать спектр ЯМР ^1H в CDCl_3 (рис. 4). В спектре ЯМР ^1H соединения **1** присутствуют два типа уширенных сигналов при 7.71 м.д. (пиррольных колец) и 7.16 м.д. (мета- и пара-протонов фенильных колец).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы Cu(II) - β -октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина, Cu(II) - β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина и Cu(II) - β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина по реакциям галогенирования и комплексообразования. Показано, что реакции галогенирования Cu(II) -тетра(2,6-дифторфенил)порфирина и Cu(II) -тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина с использованием избытка NBS и NCS в ДМФА протекают при комнатной температуре в течение длительного времени (2–4 сут). При взаимодействии β -октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина, β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина и β -октахлор-5,10,15,20-тетра(2,3,4,5,6-пентафторфенил)порфирина с солями меди в ДМФА легко образуются соответствующие Cu(II) -порфирины, причем комплексообразование исследуемых соединений с ацетатом меди при комнатной температуре протекает при сливании свежеприготовленных растворов порфиринов и Cu(OAc)_2 в ДМФА в сравнимых условиях, время реакции с CuCl_2 составляет от 2 до 30 мин.

Однако следует отметить преимущества прямого галогенирования комплексов меди по сравнению с комплексообразованием β -замещенных порфиринов: сокращение числа стадий синтеза в 2 раза, выход конечных продуктов составляет ~70–74%. Изучение реакции комплексообразования порфиринов-лигандов с солями меди в ДМФА представляет интерес в плане изучения влияния большого числа электроноакцепторных заместителей на координационные свойства исследуемых соединений.

Изучена реакция координации β -октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина с CuCl_2 в диметилформамиде при 298–318 К. Рассчитаны кинетические параметры реакции.

Синтезированные соединения охарактеризованы методами электронной абсорбционной, ^1H ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и

элементного анализа. Для ряда комплексов меди получены рентгеновские дифрактограммы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (№ 122040500043-7) и выполнена на оборудовании центра коллективного пользования “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу: <https://doi.org/10.31857/S0044457X24110064>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen L., Zhanga Z., Wang Y. et al. // J. Mol. Catal. 2013. V. 372. P. 114.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.02.013>
2. Bajju G.D., Singh N., Deepmala G. // Chem. Sci. Trans. 2014. V. 3. № 1. P. 314.
<https://doi.org/10.7598/cst2014.583>
3. Katoh K., Yoshida Y., Yamashita M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 29. P. 9967.
<https://doi.org/10.1021/ja902349t>
4. Goslinski T., Tykarska E., Kryjewski M. et al. // Anal. Sci. 2011. V. 27. № 5. P. 511.
<https://doi.org/10.2116/analsci.27.511>
5. Сарафанова Л.А. Пищевые добавки. Энциклопедия. СПб.: ГИОРД, 2004. 808 с.
6. Бельх Д.В., Козлов А.С., Пылина Я.И. и др. // Макрогетероциклы. 2019. Т. 12. № 1. С. 68.
<https://doi.org/10.6060/mhc190128b>
7. Мичико М., Слаткин Д.Н. Новые металлопорфирины и их применение в качестве радиосенсибилизаторов в лучевой терапии. Пат. RU 2003 138 076.
8. Saka E.T., Caglar Y. // Catal. Lett. 2017. V. 147. P. 1471.
<https://doi.org/10.1007/s10562-017-2054-0>
9. Yadav K.K., Narang U., Sahu P.K. et al. // J. Iran. Chem. Soc. 2022. V. 19. P. 4359.
<https://doi.org/10.1007/s13738-022-02609-5>
10. Uranga J., Matxain J.M., Lopez X. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. № 31. P. 20533.
<https://doi.org/10.1039/C7CP03319B>

11. Аскаргов К.А., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука, 1987. 384 с.
12. Bhurappa P., Krishnan V.J. // Inorg. Chem. 1991. V. 30. № 2. P. 239.
<https://doi.org/10.1021/ic00002a018>
13. Чижова Н.В., Шинкаренко А.В., Завьялов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 732.
14. Hariprasad G., Dahal S., Maiya B.G. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1996. V. 16. P. 3429.
15. Krishna V., Agarwal D.D., Bayrappa G. et al. // Indian J. Chem., Sect. A. 1998. V. 37. P. 918.
16. Румянцева В.Д., Аксенова Е.А., Пономарева О.Н. и др. // Биоорг. химия. 2000. Т. 26. № 6. С. 471.
17. Мамардашвили Н.Ж., Иванова Ю.Б., Чижова Н.В. // Макрогетероциклы. 2019. Т. 12. № 1. С. 22.
<https://doi.org/10.6060/mhc180900m>
18. Spyroulias G.A., Despotopoulos A.P., Raptopoulou C.P. et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 10. P. 2648.
<https://doi.org/10.1021/ic000738h>
19. Chorghade M.S., Dolphin D., Dupre D. et al. // Chemistry Synthesis. 1996. V. 11. P. 1320.
<https://doi.org/10.1055/s-1996-4401>
20. Иванова Ю.Б., Чижова Н.В., Хрушкова Ю.В. и др. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 3. С. 434.
<https://doi.org/10.1134/S0044460X19030156>
21. Чижова Н.В., Дмитриева О.В., Мамардашвили Н.Ж. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. С. 286.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622030056>
22. Dmitrieva O.A., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh. // Inorg. Chem. Acta. 2021. V. 528. P. 120620.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120620>
23. Klapshina L.G., Douglas W.E., Grigoryev I.S. et al. // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. № 22. P. 3668.
<https://doi.org/10.1039/B821667C>
24. Lermontova S.A., Grigoryev I.S., Shilyagina N.Y. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2016. V. 86. P. 1330.
<https://doi.org/10.1134/S1070363216060189>
25. Stuzhin P.A., Goryachev M.Y., Ivanova S.S. et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2013. V. 17. P. 905.
<https://doi.org/10.1142/S1088424613500892>
26. Chumakov D.E., Khoroshutin A.V., Anisimov A.V. et al. // Chem. Heterocycl. Compd. 2009. V. 45. P. 259.
<https://doi.org/10.1007/s10593-009-0277-8>
27. Мальцева О.В., Звездина С.В., Чижова Н.В. и др. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 86. № 1. С. 110.
28. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
29. Березин Б.Д., Голубчиков О.А. Координационная химия сольваток комплексов солей переходных металлов. М.: Наука, 1992. 234 с.

SYNTHESIS AND SPECTRAL PROPERTIES OF HALOGEN SUBSTITUTED Cu(II)-TETRAPHENYLPORPHYRINS

S. V. Zvezdina^a, N. V. Chizhova^a, N. Zh. Mamardashvili^a, *

^a Krestov Institute of Solutions Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153040 Russia

*e-mail: zvezdina75@mail.ru

The exhaustive halogenation of the β -positions of Cu(II)-5,10,15,20-tetra-(2,6-difluorophenyl)porphyrin using N-bromosuccinimide and N-chlorosuccinimide in dimethylformamide was carried out. Cu(II)- β -octachloro-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)porphyrin was synthesised by the interaction of Cu(II)-5,10,15,20-tetra-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)porphyrin with N-chlorosuccinimide in dimethylformamide. Using the complexation reaction of β -octabromo-5,10,15,20-tetra-(2,6-difluorophenyl)porphyrin, β -octachloro-5,10,15,20-tetra-(2,6-difluorophenyl)porphyrin and β -octachloro-5,10,15,20-tetra-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)porphyrin with copper salts in dimethylformamide under mild conditions, the corresponding copper(II) complexes were obtained. The coordination reaction kinetics of β -octabromo-5,10,15,20-tetra-(2,6-difluorophenyl)porphyrin with copper chloride in dimethylformamide has been studied. The kinetic parameters of the reaction have been calculated. The obtained compounds were identified by UV-Vis, ¹H NMR spectroscopy, mass spectrometry, elemental analysis methods. X-ray diffractograms were obtained for a number of copper complexes.

Keywords: bromination, chlorination, complexation reactions, β - and meso-halogen substituted porphyrins and their complexes with Cu(II), spectral characteristics