

Галогенирование β -положений тетрафенилпорфирината Co(II)

Н. В. Чижова,[@] Ю. Б. Иванова, Н. Ж. Мамардашвили

Посвящается профессору Олегу Александровичу Голубчикову
по случаю его 70-летнего юбилея

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, 153045 Иваново, Россия
^{@E-mail}: nvc@isc-ras.ru

Исследованы реакции бромирования и хлорирования 5,10,15,20-тетрафенилпорфирината Co(II) с помощью N-бромсукцинимиды и N-хлорсукцинимиды в смеси хлороформ–диметилформамид. Синтезированы β -октабром- и октахлорзамещенные порфиринаты Co(II) и Co(III). При обработке кобальтпорфиринов смесью хлорной–серной кислоты образуются соответствующие порфирины-лиганды. Галогензамещенные порфиринаты Zn(II) получены при взаимодействии 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и 2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина с ацетатом Zn(II) в диметилформамиде. Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР ¹H спектроскопии и масс-спектрометрии.

Ключевые слова: Реакции комплексообразования, тетрафенилпорфиринаты Co(II), октабром- и октахлорзамещенные порфирины, спектральная характеристика.

Halogenation of β -Positions in Co(II)–Tetraphenylporphyrins

Natalya V. Chizhova,[@] Yulia B. Ivanova, and Nugzar Zh. Mamardashvili

Dedicated to Professor Oleg Aleksandrovich Golubchikov
on the occasion of his 70-th birthday

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, 153045 Ivanovo, Russian Federation
^{@Corresponding author E-mail}: nvc@isc-ras.ru

Bromination and chlorination reactions of Co(II)-5,10,15,20-tetraphenylporphyrins with N-bromosuccinimide and N-chlorosuccinimide in a mixture of chloroform–dimethylformamide were studied. β -octabromo- and octachlorosubstituted Co(II) and Co(III) porphyrins were synthesized. When cobalt porphyrins are treated with a mixture of chloric and sulfuric acids, the corresponding metal free porphyrins are formed. Halogen substituted Zn(II) porphyrins were obtained by reaction of 2,3,7,8,12,13,17,18-octabromo-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin and 2,3,7,8,12,13,17,18-octachloro-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin with Zn(II) acetate in dimethylformamide. The synthesized compounds were identified by electronic absorption, NMR ¹H spectroscopy and mass spectrometry.

Keywords: Complexation reaction, Co(II)-tetraphenylporphyrins, octabromo- and octachloro substituted porphyrins, spectral characteristics.

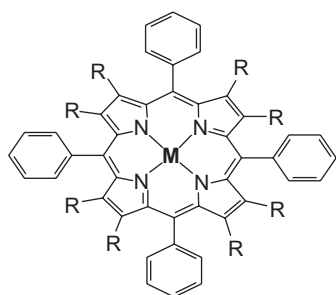
Введение

Комплексы кобальта с природными и синтетическими порфиринами находят применение в биомедицине и катализе. Синтетические кобальтпорфирины используют в катализе анодного окисления SO_2 и различных углеводородов с достаточно высокой эффективностью.^[1]

Бромирование β -положений тетрафенилпорфина было начато Callot.^[2] Позднее, рентгеноструктурным методом доказано, что бромирование тетрафенилпорфина 6-кратным избытком *N*-бромсукцинимид (NBS) в хлороформе приводит к образованию 2,3,12,13-тетрабромзамещенного порфина.^[3]

Авторами^[4] получен октабромтетрафенилпорфинат меди. Замещенный по пиррольным кольцам Co(II)-порфирин синтезирован реакцией комплексообразования свободного основания с ацетатом кобальта в смеси хлороформ–метанол.^[4-5] В работе^[6] изучены электрохимические свойства бромзамещенных тетрафенилпорфинатов кобальта. Ранее^[7] при взаимодействии Ni(II)-тетрафенилпорфина с NBS в кипящей смеси хлороформ–диметилформамид (ДМФА) синтезирован октабромзамещенный порфинат никеля. Хлорирование тетрафенилпорфината Ni(II) *N*-хлорсукцинимидом (NCS) в дихлорбензоле при 150 °C приводило к образованию октахлортetraфенилпорфината никеля.^[8-9] Авторы^[10] для синтеза β -октахлорзамещенных металлопорфиринов использовали тионилхлорид. Позднее, по оптимизированной методике,^[10] получен октахлорзамещенный комплекс ванадия(IV) с тетра(4-толлил)порфирином.^[11]

Целью настоящей работы явилось нахождение условий, обеспечивающих исчерпывающее бромирование и хлорирование β -положений 5,10,15,20-тетрафенилпорфината Co(II) **1**. Были исследованы реакции бромирования и хлорирования соединения **1** с помощью *N*-бромсукцинимид и *N*-хлорсукцинимид в смеси хлороформ–ДМФА.



R=H, M=Co(II) **1**,
R=Br, M=Co(II) **2**,
R=Cl, M=Co(II) **3**,
R=Br, M=2H **4**,
R=Cl, M=2H **5**,
R=Br, M=Zn(II) **6**,
R=Cl, M=Zn(II) **7**.

Экспериментальная часть

В работе использовали 5,10,15,20-тетрафенилпорфин производства Porphychem, *N*-бромсукцинимид, *N*-хлорсукцинимид фирмы Acros, оксид алюминия фирмы Merck; хлороформ, дихлорметан, ДМФА 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 TMS).

5,10,15,20-Тetraфенилпорфинат Co(II) (**1**). Смесь 0.04 г (0.065 ммоль) тетрафенилпорфина и 0.115 г (0.65 ммоль) Co(OAc)₂ в 40 мл ДМФА нагревали до кипения, кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 30 с. Смесь охлаждали, выливали в воду, прибавляли $\text{NaCl}_{\text{тв}}$, осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, хроматографировали на оксиде алюминия дихлорметаном. Выход 0.035 г (0.0521 ммоль, 80 %). m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 671.1 (94) $[\text{M}]^+$. Вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Co}$: 671.7. ^1H ЯМР (CDCl_3) δ_{H} м.д.: 16.03 уш. с (8H, пиррол), 13.22 уш. с (8H, H^o), 8.20 уш. с (8H, Hⁿ), 8.02 уш. с (4Hⁿ).

2,3,7,8,12,13,17,18-Октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфинат Co(II) (**2**). К раствору 0.02 г (0.0298 ммоль) комплекса **1** в смеси 10 мл хлороформа и 1 мл ДМФА прибавляли 0.085 г (0.477 ммоль) NBS, выдерживали при комнатной температуре в течение 60 мин. В реакционную смесь прибавляли 10 мл дихлорметана, воду, органический слой отделяли, промывали водой, высушивали с помощью Na_2SO_4 , упаривали до минимального количества, хроматографировали на оксиде алюминия дихлорметаном, затем хлороформом, переосаждали из этанола. Выход 0.028 г (0.0215 ммоль, 72 %). m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1302 (57) $[\text{M}]^+$. Вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Br}_8\text{Co}$: 1302.9. ^1H ЯМР (CDCl_3) δ_{H} м.д.: 15.33 уш. с (8H, H^o), 10.16 уш. с (12H, H^{n,n}).

2,3,7,8,12,13,17,18-Октахлор-5,10,15,20-тетрафенилпорфинат Co(II) (**3**). К раствору 0.02 г (0.0298 ммоль) комплекса **1** в смеси 12 мл хлороформа и 3 мл ДМФА, прибавляли 0.26 г (1.94 ммоль) NCS, кипятили в течение 5 мин, добавляли 0.26 г (1.94 ммоль) NCS, 1 мл ДМФА, кипятили 5 мин, охлаждали, промывали водой, упаривали, промывали гексаном, переосаждали из смеси хлороформ–гексан. Остаток растворяли в ДМФА, спустя 1 ч прибавляли воду, $\text{NaCl}_{\text{тв}}$, отфильтровывали, промывали водой, высушивали. Выход 0.017 г (0.019 ммоль, 60 %). m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 946.9 (54) $[\text{M}]^+$. Вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Cl}_8\text{Co}$: 947.7. ^1H ЯМР ($\text{DMSO}-d_6$) δ_{H} м.д.: 14.47 уш. с (8H, H^o), 10.04–10.01 м (12H, H^{n,n}).

2,3,7,8,12,13,17,18-Октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфин (**4**). К 0.04 г соединения **2** в 15 мл хлороформа прибавляли 8 мл 58 %-ной хлорной и 6 мл 96 %-ной серной кислот, перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. После завершения реакции органический слой отделяли, промывали водой, раствором аммиака, снова водой, высушивали с помощью Na_2SO_4 , упаривали до минимального количества, хроматографировали на оксиде алюминия хлороформом. Выход 0.03 г (0.0241 ммоль, 78 %). m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1248.1 (48) $[\text{M}]^+$. Вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Br}_8$: 1246.1. ЭСП (хлороформ) λ (lg ϵ) нм: 743 (3.87), 626 (4.12), 569 (3.96), 469 (5.31), 370 (4.52). ^1H ЯМР (CDCl_3) δ_{H} м.д.: 8.25 д (8H, H^o), 7.85–7.80 м (12H, H^{n,n}), -1.65 с (2H, NH-протоны).

2,3,7,8,12,13,17,18-Октахлор-5,10,15,20-тетрафенилпорфин (**5**). К 0.04 г (0.0422 ммоль) соединения **3** в 15 мл хлороформа прибавляли 8 мл 58 %-ной хлорной и 6 мл 96 %-ной серной кислот, перемешивали при комнатной температуре в течение 8 ч. Обрабатывали аналогично **4**. Выход 0.028 г (0.0314 ммоль, 75 %). m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 890.1 (54) $[\text{M}]^+$. Вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Cl}_8$: 890.9. ЭСП (хлороформ) λ (lg ϵ) нм: 713 (3.92), 582 (4.21), 543 (4.17), 456 (5.01). ^1H ЯМР (CDCl_3) δ_{H} м.д.: 7.93 д (8H, H^o), 7.74–7.71 м (12H, H^{n,n}), -5.54 с (2H, NH-протоны).

2,3,7,8,12,13,17,18-Октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфинат Zn(II) (**6**). Смесь 0.02 г (0.0161 ммоль) порфина **4** и 0.029 г (0.161 ммоль) Zn(OAc)₂ в 20 мл ДМФА выдерживали при комнатной температуре в течение 5 мин, прибавляли воду, $\text{NaCl}_{\text{тв}}$, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали. Выход 0.019 г (0.0145 ммоль, 90 %). m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1310.7 (58) $[\text{M}]^+$. Вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Br}_8\text{Zn}$: 1309.5. ^1H ЯМР (CDCl_3) δ_{H} м.д.: 8.13 д (8H, H^o), 7.79–7.74 м (12H, H^{n,n}).

2,3,7,8,12,13,17,18-Октахлор-5,10,15,20-тетрафенилпорфинат Zn(II) (**7**). 0.02 г (0.0224 ммоль) порфина **5**, 0.041 г

(0.224 ммоль) $Zn(OAc)_2$, 20 мл ДМФА, время реакции 3 мин. Выход 0.019 г (0.0199 ммоль, 89 %). 1H ЯМР ($CDCl_3$) δ_H м.д.: 7.85 д (8H, H^o), 7.73–7.70 м (12H, H^{m,n}). m/z ($I_{отн.}$ %): 953.5 (52) $[M]^+$. Вычислено для $C_{44}H_{20}N_4Cl_8Zn$: 954.3.

Результаты и обсуждение

Обнаружено, что бромирование тетрафенилпорфирината $Co(II)$ **1** с помощью NBS (мольное соотношение 1:16) в смеси хлороформ ДМФА (10:1) уже при комнатной температуре в течение 30–60 мин приводит к образованию смеси β -октабромзамещенных порфиринатов $Co(II)$ и $Co(III)$. В электронном спектре поглощения (ЭСП) растворенной в хлороформе пробы присутствуют полосы с λ_{max} 643, 583 и 450 нм, полосы исходного соединения **1** с λ_{max} 528 и 408 нм исчезают (Рисунок 1). После выделения соединений из реакционной смеси и хроматографии на оксиде алюминия образуется 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфиринат $Co(II)$ **2** (Рисунок 1). Положение полос в ЭСП порфирината $Co(II)$ совпадает с соединением **2**, полученным реакцией комплексообразования соответствующего порфирина-лиганда с $Co(OAc)_2$ [4-5] (Таблица 1). В спектре ЯМР 1H порфирината $Co(II)$ **2** сигналы орто-, мета- и пара-протонов уширены и проявляются в слабом поле в области 15.30 и 10.15–10.10 м.д. (конфигурация $3d^7$) (Рисунок 4S). Подобные спектры для парамагнитных октаэтилпорфиринатов $Co(II)$

приведены в работе.^[12] При увеличении избытка бромлирующего реагента до 20-кратного и времени реакции до 1.5 ч в смеси хлороформ-ДМФА (4:1) образуется преимущественно $Co(III)$ -октабромтетрафенилпорфирин. При выделении из реакционной смеси наблюдается его частичное восстановление с образованием смеси комплексов $Co(III)$ и $Co(II)$. В спектре ЯМР 1H полученных соединений наряду с сигналами, соответствующими порфиринату $Co(II)$, присутствуют сигналы протонов фенильных колец в области 8.85–7.76 м.д. характерные для порфирината $Co(III)$ (конфигурация $3d^6$). При растворении полученных соединений в ДМФА образуется порфиринат $Co(II)$ **2**.

Хлорирование комплекса **1** большим избытком *N*-хлорсукцинимид в кипящей смеси хлороформ-ДМФА в течение 10 мин приводит к образованию смеси октахлорзамещенных комплексов $Co(II)$ и $Co(III)$. В масс-спектре полученных соединений зафиксированы сигналы m/z , соответствующие молекулярным ионам $Co(II)$ и $Co(III)$ -порфиринов (Рисунок 5S). При растворении полученных соединений в ДМФА в течение ~50 мин наблюдается восстановление $Co(III) \rightarrow Co(II)$ с образованием 2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетрафенилпорфирината $Co(II)$ **3** (Рисунок 2).

Согласно^[4] использование хлорной кислоты для получения 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина **4** не приводит к 100 %-ному деметаллированию порфирината меди. Нами показано,

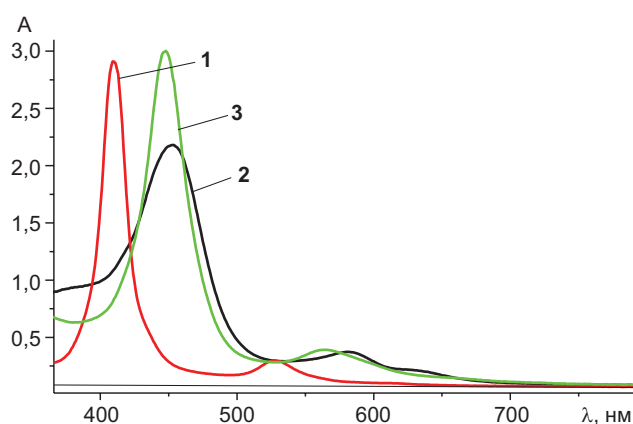


Рисунок 1. ЭСП в хлороформе: 1 – соединения **1**, 2 – смеси β -октабромзамещенных порфиринатов $Co(II)$ и $Co(III)$, 3 – соединения **2**.

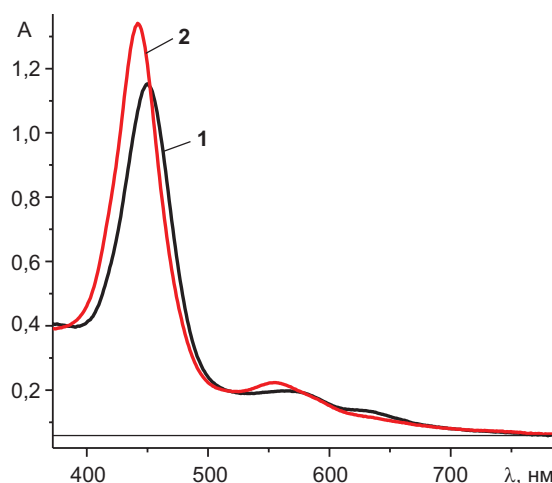


Рисунок 2. ЭСП в ДМФА: 1 – смеси β -октахлорзамещенных порфиринатов $Co(II)$ и $Co(III)$, 2 – порфирината $Co(II)$ **3**.

Таблица 1. Данные электронных спектров поглощения тетрафенилпорфиринатов $Co(II)$ и $Zn(II)$, λ (I_{ϵ}), нм.

Комплекс	Растворитель	Полоса I	Полоса II	Полоса Core
1	$CHCl_3$	528 (4.24)		408 (5.37)
2*	CH_2Cl_2	561 (4.10)		446 (5.21), 358 (4.36)
2**	$CHCl_3$	563 (4.26)		447 (5.22), 358 (4.46)
2	$CHCl_3$	563 (4.25)		447 (5.17), 358 (4.37)
2	ДМФА	565 (4.46)		454 (5.23), 332 (4.71)
3	ДМФА	556 (4.18)		445 (5.01), 342 (4.38)
6	$CHCl_3$	658 (4.10)	598 (4.15)	467 (5.37), 350 (4.52)
7	ДМФА	642 (4.38)	589 (4.30)	460 (5.08), 345 (4.25)

Данные работ [4]* и [5]**

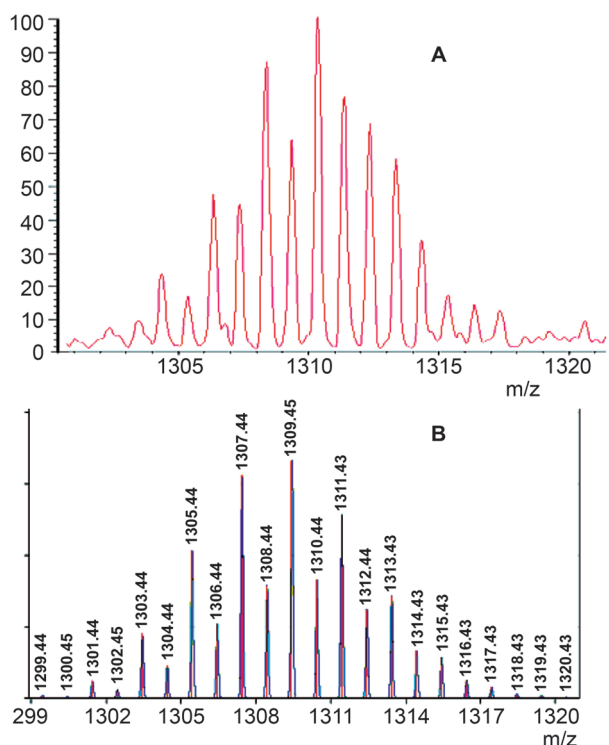


Рисунок 3. Масс-спектр пика молекулярного иона октабромтетрафенилпорфирината Zn(II) **6**: А – экспериментальные данные, В – теоретическое изотопное распределение.

что при обработке бромзамещенного Со-порфирина **2** смесью хлорной и серной кислот (4:3) в течение 2 ч образуется соединение **4** (Рисунок 6S). В аналогичных условиях, деметаллирование комплекса **3** в течение 8 ч приводит к образованию соединения **5**.

Координация порфиринов **4-5** с $Zn(OAc)_2$ (мольное соотношение 1:10) в ДМФА при комнатной температуре в течение 5 и 3 мин, соответственно, приводит к образованию 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирината Zn(II) **6** и 2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетрафенилпорфирината Zn(II) **7**. На Рисунке 3 приведен масс-спектр пика молекулярного иона порфирината цинка **6** в сравнении с теоретическим изотопным распределением. В спектре ЯМР 1H диамагнитного порфирината Zn(II) **6** присутствуют сигналы протонов фенильных колец при 8.17, 7.79–7.74 м.д. (Рисунок 4S).

Таким образом, исчерпывающее бромирование пиррольных колец тетрафенилпорфирината Со(II) с помощью *N*-бромсукцинимид в смеси хлороформ-диметилформамид протекает в мягких условиях. Для синтеза октахлорзамещенных порфиринатов кобальта требуется кипячение Со(II)-тетрафенилпорфина с избытком *N*-хлорсукцинимид в смеси $CHCl_3$ –ДМФА. Обработка галогензамещенных порфиринатов кобальта

смесью хлорной и серной кислот приводит к образованию соответствующих порфиринов-лигандов. При взаимодействии 2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина и 2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетрафенилпорфирина с ацетатом Zn(II) в диметилформамиде получены галогензамещенные порфиринаты Zn(II).

В Таблице 1 приведены характеристики электронных спектров поглощения полученных нами соединений в сравнении с описанными в литературе.^[4-5] Гипсохромное смещение полос поглощения галоген-замещенных порфиринатов Со(II) по сравнению с комплексами цинка объясняется наличием сильного π -дативного взаимодействия между ионом металла и порфириновым макроциклом *d\pi*-*eg*(π^*)-типа. В спектре ЯМР 1H хлорзамещенного порфирината Zn(II) **7** сигналы протонов фенильных колец смещены в сильное поле по сравнению с бромзамещенным Zn(II)-порфирином **6**. В масс-спектрах галогензамещенных порфиринов и их комплексов с Zn(II), Со(II) зафиксированы сигналы *m/z*, соответствующие молекулярным ионам соединений **2-7** (Рисунок 6S, Экспериментальная часть).

Благодарности. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00048 а с привлечением оборудования центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

Список литературы

References

1. *Porphyrins: Spectroscopy, Electrochemistry, Application* (Enikolopyan N.S., Ed.), Moscow: Nauka, **1987**. 384 p. (in Russ.) [*Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение* (Ениколопян Н.С., ред.), М.: Наука, **1987**. 384 с.].
2. Callot H.J. *Tetrahedron Lett.* **1973**, *50*, 4987.
3. Kumar P.K., Bhyrappa P., Varghese B. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4849.
4. Bhyrappa P., Krishnan V. *J. Inorg. Chem.* **1991**, 239.
5. Chizhova N.V., Zvezdina S.V., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Gen. Chem.* **2016**, *86*, 1091.
6. D' Souza F., Villard A., Caemelbecke E.V., Franzen M., Boschi T., Tagliatesta P., Kadish K.M. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4042.
7. Chizhova N.V., Konakova A.V., Mal'tseva O.V., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 1094.
8. Spyroulias G.A., Despotopoulos A.P., Raptopoulou C.P. *et al. J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 785.
9. Spyroulias G.A., Despotopoulos A.P., Raptopoulou C.P. Terzis A., de Montauzon D., Poilblanc R., Coutsolelos A.G. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2648.
10. Rumyantseva V.D., Aksenova E.A., Ponamoreva O.N., Mironov A.F. *Russ. J. Bioorg. Chem.* **2000**, *26*, 471.
11. Chadlia M., Nesrine A., Souhir J., Roisnel T., Nasri H. *J. Mol. Struct.* **2018**, *1154*, 51.
12. Ali B.B., Belkhiria M.S., Giorgi M., Nasri H. *Open J. Inorg. Chem.* **2011**, *1*, 39.

Received 12.01.2018

Accepted 13.02.2018