

СИНТЕЗ КАТИОННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 5,10,15,20-ТЕТРА(4-ПИРИДИЛ)ПОРФИРИНА**Е.А. Ефимова, Н.Л. Печникова, А.В. Любимцев, В.В. Александрийский, Т.А. Агеева**

НИИ Макрогетероциклических соединений ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», пр. Шереметевский, 7, г. Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: efimovaeugenie@mail.ru, peclin@mail.ru, lyubimtsev_av@isuct.ru, nmr@isuct.ru, tageeva@isuct.ru

Синтезированы новые порфириновые ионные жидкости на основе 5,10,15,20-тетра(4-пиридил)порфирина и бромалканов с длиной цепи C₆-C₉ с выходами 23-49%. В дальнейшем полученные соединения будут использованы как ключевые блоки для формирования новых функциональных гибридных материалов с определенным гидрофильно-гидрофобным балансом, что позволит расширить области использования полезных свойств данных соединений. Проведено прогнозирование биологической активности синтезированных порфириновых ионных жидкостей. Полученная серия катионных порфиринов может представлять интерес для медицины, в частности, для создания потенциальных лекарственных средств для лечения ишемических заболеваний и церебрального паралича. Структура и чистота всех синтезированных соединений подтверждена методами электронной, ¹H ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Ключевые слова: катионные порфирины, порфириновые ионные жидкости, мезо-замещенные порфирины, ионные жидкости

SYNTHESIS OF CATIONIC DERIVATIVES OF 5,10,15,20-TETRA(4-PYRIDYL)PORPHYRIN**Е.А. Efimova, N.L. Pechnikova, A.V. Lyubimtsev, V.V. Aleksandriiskii, T.A. Ageeva**

Research Institute of Macroheterocyclic compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 7, Sheremetevsky prsp., Ivanovo, Russian Federation, 153000

E-mail: efimovaeugenie@mail.ru, peclin@mail.ru, lyubimtsev_av@isuct.ru, nmr@isuct.ru, tageeva@isuct.ru

New 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)porphyrin and C₆-C₉ alkylbromide - based ionic liquids were synthesized with a yield of 23-49%. The resulting compounds will be used as key building blocks to create functional hybrid materials with a defined hydrophilic-hydrophobic balance, which will allow for the expansion of possible applications of these compounds properties. The biological activity of the synthesized porphyrin ionic liquids has been predicted. The cationic porphyrins obtained may be of interest to medicine, specifically in creating medicine for curing ischemic disease and cerebral paralysis. The purity and structures of the synthesized compounds were confirmed by electron, ¹H NMR spectroscopy and mass spectrometry methods.

Key words: cationic porphyrins, porphyrin ionic liquids, meso-substituted porphyrins, ionic liquids

Для цитирования:

Ефимова Е.А., Печникова Н.Л., Любимцев А.В., Александрийский В.В., Агеева Т.А. Синтез катионных производных 5,10,15,20-тетра(4-пиридил)порфирина. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 4. С. 71–76. DOI: 10.6060/rcj.2022664.10.

For citation:

Efimova E.A., Pechnikova N.L., Lyubimtsev A.V., Aleksandriiskii V.V., Ageeva T.A. Synthesis of cationic derivatives of 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)porphyrin. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. 66. N 4. P. 71–76. DOI: 10.6060/rcj.2022664.10.

ВВЕДЕНИЕ

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой низкотемпературные расплавы солей, полностью состоящие из органических катионов и самых

разнообразных анионов [1–3]. В последние десятилетия ИЖ широко используются в электрохимии, аналитической химии, биохимии и многих других областях [4–8] из-за особых привлекательных

свойств, таких как химическая и термическая стабильность, низкая летучесть, негорючесть, большой потенциал растворимости и т. д. [9–11]. Благодаря большому количеству возможных комбинаций катионов и анионов можно получать самые разнообразные ИЖ, что дает возможность выбрать ту, которая удовлетворит необходимые потребности [11, 12].

Ионные жидкости могут быть использованы для создания гибридных функциональных соединений, объединяющих в себе свойства исходных структурных единиц. Одним из возможных способов получения таких соединений является синтез катионных порфиринов, обладающих свойствами ИЖ [12–17]. Тетрапиррольные макрогетероциклические соединения уже давно используются в качестве эффективных фотосенсибилизаторов в ФДТ ряда онкозаболеваний и в антимикробной ФДТ, катализаторов различных химических процессов, оптических хемосенсоров для катионов металлов и др. [18]. Варьирование природы и числа заместителей в фенильных кольцах макрогетероциклических соединений, а также природы катиона и аниона ИЖ дает возможность синтезировать самые разнообразные порфириновые ИЖ. Таким образом гибридные соединения на основе порфиринов и ИЖ могут быть использованы для регенерации синглетного кислорода, в качестве фотосенсибилизаторов для лечения псориаза, соединений, обладающих антибактериальными свойствами; а также при разработке умных самовосстанавливающихся материалов и систем доставки лекарств [14, 15, 19–21].

Среди тетрапиррольных макрогетероциклических соединений группа синтетических тетраарилпорфиринов занимает особое место. Активное использование *мезо*-арилзамещенных порфиринов обусловлено их доступностью, высокой термо- и химической стабильностью, биосовместимостью и хорошо разработанными методологиями их получения, которые постоянно совершенствуются в направлении увеличения выхода, степени чистоты и экологичности метода [22]. В связи с этим для создания функциональных гибридных материалов нами были синтезированы исходные структурные единицы на основе 5,10,15,20-тетра(4-пиридил)порфирина и 1-бромалканов C₆-C₉, что позволит расширить области использования полезных свойств данных соединений.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

5,10,15,20-Тетра(4-пиридил)порфирин (**1**) (Т₄Р₄) синтезировали конденсацией пиррола с 4-пиридинкарбальдегидом и очищали, как описано в [23].

1-Бромгексан (**2**) (98%, Sigma-Aldrich), 1-бромгептан (**3**) (99%, Sigma-Aldrich), 1-бромоктан (**4**) (99%, Sigma-Aldrich), 1-бромнонан (**5**) (98%, Sigma-Aldrich) очищали согласно методике [24].

Очистку N, N-диметилформамида (ДМФА) («ЭККОС-1») осуществляли азеотропной перегонкой с бензолом, далее перегонкой в вакууме получали чистый растворитель [25].

Метанол, ацетон («Aldrich», «ЭККОС-1») являются коммерчески доступными и были использованы без предварительной очистки.

Электронные спектры поглощения (ЭСР) растворов исходного порфирина **1** и синтезированных порфириновых ионных жидкостей **6a-6d** регистрировали в ДМФА с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2550 в диапазоне 300-800 нм.

Спектры ¹H ЯМР регистрировали на ЯМР-спектрометре AVANCE-500, растворитель: ДМСО-d₆. Масс-спектры высокого разрешения записаны на времяпролетном масс-спектрометре Shimadzu Axima Confidence, в качестве матрицы использовали 2,5-дигидроксibenзойную кислоту. Контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью регистрации масс-спектров реакционной массы до появления интенсивных сигналов, соответствующих положительно-заряженной части порфириновых ИЖ.

ОБЩАЯ МЕТОДИКА СИНТЕЗА СОЕДИНЕНИЙ (6A-6D)

В трехгорловую круглодонную колбу объемом 50 мл, содержащую 15 мл ДМФА, добавляли 0.081 ммоль Т₄Р₄ (**1**) и 0.81 ммоль соответствующего 1-бромалкана (**2-5**). Смесь барботировали N₂ в течение 30 мин для удаления воздуха, затем повышали температуру до 150 °C и проводили реакцию в течение 8-12 ч. После окончания реакции растворитель удаляли с помощью вакуумного ротационного испарителя и получали твердое вещество темно-бордового цвета. Далее осадок растворяли в 50 мл метанола и концентрировали до вязкого раствора. Затем в метанольный раствор добавляли избыток ацетона для осаждения продукта реакции. Отфильтрованный осадок порфириновой ионной жидкости промывали ацетоном и высушивали в сушильном шкафу при 80 °C в течение 24 ч.

[5,10,15,20-тетра-кис-(1-гексилпиридиний-4-ил)порфирин тетра-бромид] (6a). Выход 22.5%. Твердое вещество темно-бордового цвета. ¹H ЯМР (500 МГц, ДМСО-d₆) δ, м.д.: 9.66–9.51 (m, 8H), 9.23 (brs, 8H), 9.02 (d, J = 5.4 Hz, 8H), 5.03–4.88 (m, 8H), 2.34–2.21 (m, 8H), 1.68–1.54 (m, 8H), 1.54–1.38 (m, 16H), 1.06–0.92 (m, 12H), -3.10 (d, J = 15.0 Hz, 2H). МС (MALDI-TOF): m/z 961.72

$[M - 4Br + 2H]^+$; вычислено для $C_{64}H_{78}N_8$: 959.38.

[5,10,15,20-тетра-кис-(1-гептилпиридиний-4-ил)порфирин тетра-бромид] (6b). Выход 49.3%. Твердое вещество темно-бордового цвета. 1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 9.60 (d, $J = 6.3$ Hz, 8H), 9.24 (brs, 8H), 9.03 (d, $J = 6.0$ Hz, 8H), 4.97 (t, $J = 7.8$ Hz, 8H), 2.36 – 2.24 (m, 8H), 1.67 – 1.33 (m, 32H), 1.03 – 0.88 (m, 12H), -3.10 (s, 2H). МС (MALDI-TOF): m/z 1018.81 $[M - 4Br + 2H]^+$; вычислено для $C_{68}H_{86}N_8$: 1016.59.

[5,10,15,20-тетра-кис-(1-октилпиридиний-4-ил)порфирин тетра-бромид] (6c). Выход 29.6%. Твердое вещество темно-бордового цвета. 1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 9.62 (d, $J = 5.9$ Hz, 8H), 9.25 (brs, 8H), 9.04 (d, $J = 5.8$ Hz, 8H), 4.98 (t, $J = 7.9$ Hz, 8H), 2.34 – 2.23 (m, 8H), 1.70 – 1.27 (m, 40H), 1.01 – 0.85 (m, 12H), -3.10 (s, 2H). МС (MALDI-TOF): m/z 1072.99 $[M - 4Br + 2H]^+$; вычислено для $C_{72}H_{94}N_8$: 1070.98.

[5,10,15,20-тетра-кис-(1-нонилпиридиний-4-ил)порфирин тетра-бромид] (6d). Выход 44.5%. Твердое вещество темно-бордового цвета. 1H ЯМР (500 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 9.59 (d, $J = 6.1$ Hz, 8H), 9.24 (brs, 8H), 9.03 (d, $J = 6.1$ Hz, 8H), 4.96 (t, $J = 7.6$ Hz, 8H), 2.29 (p, $J = 7.7$ Hz, 8H), 1.67 – 1.27 (m, 48H), 0.96 – 0.85 (m, 12H), -3.10 (s, 2H). МС (MALDI-TOF): m/z 1129.99 $[M - 4Br + 2H]^+$; вычислено для $C_{76}H_{102}N_8$: 1127.71.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза порфириновых ионных жидкостей (**6a-6d**) использовали T_4PuP (**1**) и бромалканы с длиной цепи C_6 - C_9 (**2-5**). Реакцию проводили в ДМФА в среде азота [14] в течение 8-12 ч, выход синтезированных соединений варьировался в интервале 23-49%. Схема реакции приведена на рис. 1.

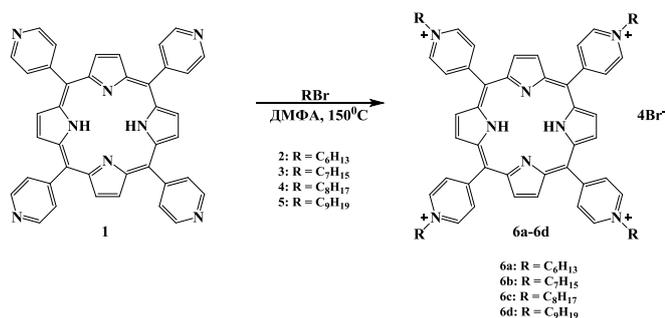


Рис. 1. Схема реакции синтеза порфириновых ионных жидкостей **6a-6d**

Синтезированные соединения **6a-6d** были исследованы с помощью метода электронной спектроскопии. Введение алкильных заместителей на периферию макрогетероцикла не оказывает влия-

ние на характер полос поглощения синтезированных порфириновых ИЖ, однако наблюдается батохромный сдвиг полосы Soret на 6-10 нм для всех соединений и незначительный батохромный сдвиг всех полос поглощения в видимой области (рис. 2, табл. 1).

Таблица 1

Положение полос поглощения в ЭСП соединений **1** и **6a-6d** в ДМФА

Соединение	Полоса Soret (нм)	Q-полосы λ_{max} (нм)
1	415	586, 544, 511, 643
6a	421	588, 550, 516, 644
6b	425	588, 550, 516, 645
6c	425	589, 551, 516, 645
6d	426	589, 551, 516, 644

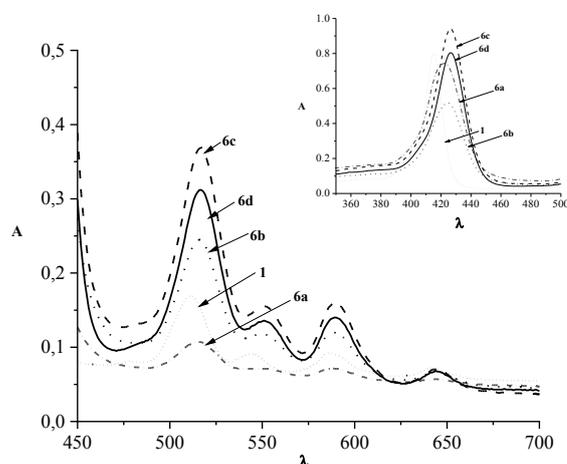


Рис. 2. ЭСП исходного порфирина **1** и синтезированных порфириновых ИЖ **6a-6d** в ДМФА. Полосу Soret регистрировали в кювете $l = 2$ мм (**1**, **6b-6d**), $l = 1$ см (**6a**)

Все полученные соединения были охарактеризованы с помощью 1H ЯМР-спектроскопии. Характерный спектр для [5,10,15,20-тетра-кис-(1-октилпиридиний-4-ил)порфирин тетра-бромид] (**6c**) представлен на рис. 3. В 1H ЯМР-спектрах всех синтезированных порфириновых ИЖ в слабом поле присутствуют сигналы, соответствующие протонам пиридинных остатков и β -протонам, а также появляются сигналы алкильных протонов: в области 5.03 – 4.88 м.д. для протонов **a**, в области 2.36 – 2.21 м.д. для протонов **b**, в области 1.70 – 1.27 м.д. для протонов **d**, в области 1.06 – 0.88 м.д., соответствующей протонам **c** при первичном атоме углерода.

Потенциальное практическое применение полученных соединений **6a-6d** было спрогнози-

вано с помощью программы PASS. Данное программное обеспечение позволяет предсказать биологическую активность органических соединений для нейтральных молекул, поэтому предвидение свойств полученных соединений проводилось без учета их заряда. В качестве образца сравнения использовали исходный порфирин **1**. Было установлено, что все синтезированные порфириновые ИЖ с вероятностью 91.2% могут быть эффективны при борьбе с ишемическими заболеваниями и при церебральном параличе, и с вероятностью 62.1% проявляют противоионные свойства (табл. 2). Исходный тетра-пиридил-замещенный порфирин **1** при прогнозе биологической активности не проявил подобных результатов.

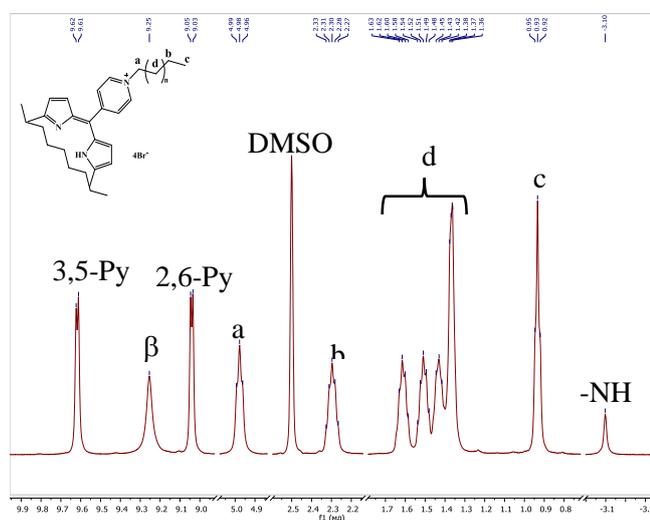


Рис. 3. ¹H ЯМР-спектр (DMSO-d₆) катионного порфирина **6c**

ВЫВОДЫ

Таким образом были синтезированы порфириновые ионные жидкости на основе тетра-пиридил-замещенного порфирина с различной длиной алкильных заместителей на периферии макрогетероцикла с выходами 23–49%. Структура всех синтезированных соединения проанализированы методами электронной, ¹H ЯМР-спектроскопии и

ЛИТЕРАТУРА

1. Sowmiah S., Cheng C. I., Chu Y. H. Ionic liquids for green organic synthesis. *Curr. Org. Chem.* 2012. V. 9. P. 74–95. DOI: 10.2174/157017912798889116.
2. Chowdhury S., Mohan R. S., Scott J. L. Reactivity of ionic liquids. *Tetrahedron.* 2007. V. 63. N 11. P. 2363–2389. DOI: 10.1016/j.tet.2006.11.001.
3. Игнатъев Н.В., Вельц-Бирман У., Вильнер Х. Новые перспективные ионные жидкости. 2004. Т. XLVIII. N 6. С. 36–39.

масс-спектрометрии. Для всех катионных порфиринов было спрогнозировано потенциальное применение в качестве лекарственных средств для лечения ишемических заболеваний и церебрального паралича.

Таблица 2

Прогнозирование биологической активности соединений **6a–6d** с помощью программы PASS

Соединение	Pa ^a	Pi ^b	Активность
6a, 6b, 6c, 6d	0.912	0.005	Лечение ишемических болезней
6a, 6b, 6c, 6d	0.912	0.005	Лечение церебрального паралича
6a, 6b, 6c, 6d	0.621	0.011	Противоионные свойства

Pa^a - вероятность проявления активности

Pi^b - вероятность отсутствия активности

Авторы выражают благодарность Кустовой Т.В. за помощь в оценке биологической активности синтезированных соединений.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ, финансируемого Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671.

The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, grant No. 075-15-2021-671).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-23-01076.

This work was supported by Russian Science Foundation (grant 22-23-01076).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. Sowmiah S., Cheng C. I., Chu Y. H. Ionic liquids for green organic synthesis. *Curr. Org. Chem.* 2012. V. 9. P. 74–95. DOI: 10.2174/157017912798889116.
2. Chowdhury S., Mohan R. S., Scott J. L. Reactivity of ionic liquids. *Tetrahedron.* 2007. V. 63. N 11. P. 2363–2389. DOI: 10.1016/j.tet.2006.11.001.
3. Ignatiev N.V., Welz-Birman U., Wilner H. New promising ionic liquids. 2004. V. XLVIII. N 6. P. 36–39. (in Russian).

4. Liu H., Liu Y., Li J. Ionic liquids in surface electrochemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. N 8. P. 1685–1697. DOI: 10.1039/B921469K.
5. Opallo M., Lesniewski A. A review on electrodes modified with ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2011. V. 656. N 1. P. 2–16. DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.01.008.
6. Shiddiky M.J.A., Torriero A.A.J. Application of ionic liquids in electrochemical sensing systems. *Biosensors and Bioelectronics.* 2011. V. 26. P. 1775–1787. DOI: 10.1016/j.bios.2010.08.064.
7. Ho T.D., Zhang C., Hantao L.W., Anderson J.L. Ionic Liquids in Analytical Chemistry: Fundamentals, Advances, and Perspectives. *Analytical Chemistry.* 2014. V. 86. P. 262–285. DOI: 10.1021/ac4035554.
8. Kappe C. Microwave-Assisted Chemistry. *Comprehensive Medicinal Chemistry II.* 2007. N 2. P. 837–860. DOI: 10.1016/B0-08-045044-X/00109-7.
9. Earle M.J., Esperança J.M.S.S., Gilea M.A., Canongia Lopes J.N., Rebelo L.P.N., Magee J.W., Seddon K.R., Widegren J.A. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature.* 2006. V. 439. P. 831–834. DOI: 10.1038/nature04451.
10. Neto B., Santos L., Nachtigall F., Eberlin M., Dupont J. On the Species Involved in the vaporization of Imidazolium Ionic Liquids in a Steam-Distillation-Like Process. *Angewandte Chemie.* 2006. V. 45. P. 7251–7254. DOI: 10.1021/jz301608c.
11. Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А. Ионные жидкости как каталитические среды. 2004. Том XLVIII. N 6. С. 13–35.
12. Anastas P., Eghbali N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. P. 301–312. DOI: 10.1039/B918763B.
13. Singh S.K., Savoy A.W. Ionic liquids synthesis and applications: An overview. *Journal of Molecular Liquids.* 2020. V. 297. 112038. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112038.
14. Li K., Titi H.M., Berton P., Rogers R.D. Porphyrinic Ionic Liquid Dyes: Synthesis and Characterization. *Chemistry Europe.* V. 7. N 8. P. 659–663. DOI: 10.1002/open.201800166.
15. Xua H., Grosa C.P., Brandèsa S., Geb P., Girault H.H. Room temperature ionic liquids based on cationic porphyrin. *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2011. V. 15. N 7. P. 560–574. DOI: 10.1142/S1088424611003471.
16. Yan X., Yuan C., Yang M., XiaoKang R., Qianli Z. Porphyrin-ionic liquid coassembly polymorphism controlled by liquid-liquid phase separation. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. N 40. DOI: 10.1002/anie.202007459.
17. Jianga X., Goua F., Fua X. Ionic liquids-functionalized porphyrins as bifunctional catalysts for cycloaddition of carbon dioxide to epoxides. *Journal of CO₂ Utilization.* 2016. V. 16. P. 264–271. DOI: 10.1002/anie.202007459.
18. Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P., Averin A.D., Yakushev A.A., Tomilova L.G., Dubinina T.V., Tsivadze A.Yu., Gorbunova Yu.G., Martynov A.G., Konarev D.V., Khasanov S.S., Lyubovskaya R.N., Lomova T.N., Korolev V.V., Zenkevich E.I., Blaudeck T., Ch. von Borczyskowski, Zahn D.R.T., Mironov A.F., Bragina N.A., Ezhov A.V., Zhdanova K.A., Stuzhin P.A., Pakhomov G.L., Rusakova N.V., Semishyn N.N., Smola S.S., Parfenyuk V.I., Vashurin A.S., Makarov S.V., Dereven'kov I.A., Mamardashvili N.Zh., Kurtikyan T.S., Martirosyan G.G., Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Pritmov D.A., Grin M.A., Suvorov N.V., Tsigankov A.A., Fedorov A.Yu., Kuzmina N.S., Nyuchehev A.V., Otvagin V.F., Kustov A.V., Belykh D.V., Berezin D.B., Solovieva A.B., Timashev P.S., Milaeva E.R., Gracheva Yu.A., Dodokhova M.A., Safronenko A.V., Shpakovsky D.B., Liu H., Liu Y., Li J. Ionic liquids in surface electrochemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. N 8. P. 1685–1697. DOI: 10.1039/B921469K.
5. Opallo M., Lesniewski A. A review on electrodes modified with ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2011. V. 656. N 1. P. 2–16. DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.01.008.
6. Shiddiky M.J.A., Torriero A.A.J. Application of ionic liquids in electrochemical sensing systems. *Biosensors and Bioelectronics.* 2011. V. 26. P. 1775–1787. DOI: 10.1016/j.bios.2010.08.064.
7. Ho T.D., Zhang C., Hantao L.W., Anderson J.L. Ionic Liquids in Analytical Chemistry: Fundamentals, Advances, and Perspectives. *Analytical Chemistry.* 2014. V. 86. P. 262–285. DOI: 10.1021/ac4035554.
8. Kappe C. Microwave-Assisted Chemistry. *Comprehensive Medicinal Chemistry II.* 2007. N 2. P. 837–860. DOI: 10.1016/B0-08-045044-X/00109-7.
9. Earle M.J., Esperança J.M.S.S., Gilea M.A., Canongia Lopes J.N., Rebelo L.P.N., Magee J.W., Seddon K.R., Widegren J.A. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature.* 2006. V. 439. P. 831–834. DOI: 10.1038/nature04451.
10. Neto B., Santos L., Nachtigall F., Eberlin M., Dupont J. On the Species Involved in the vaporization of Imidazolium Ionic Liquids in a Steam-Distillation-Like Process. *Angewandte Chemie.* 2006. V. 45. P. 7251–7254. DOI: 10.1021/jz301608c.
11. Kustov L.M., Vasina T.V., Ksenofontov V.A. Ionic liquids as catalytic media. 2004. V. XLVIII. N 6. P. 13-35. (in Russian).
12. Anastas P., Eghbali N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* 2010. V. 39. P. 301–312. DOI: 10.1039/B918763B.
13. Singh S.K., Savoy A.W. Ionic liquids synthesis and applications: An overview. *Journal of Molecular Liquids.* 2020. V. 297. 112038. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.112038.
14. Li K., Titi H.M., Berton P., Rogers R.D. Porphyrinic Ionic Liquid Dyes: Synthesis and Characterization. *Chemistry Europe.* V. 7. N 8. P. 659–663. DOI: 10.1002/open.201800166.
15. Xua H., Grosa C.P., Brandèsa S., Geb P., Girault H.H. Room temperature ionic liquids based on cationic porphyrin. *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2011. V. 15. N 7. P. 560–574. DOI: 10.1142/S1088424611003471.
16. Yan X., Yuan C., Yang M., XiaoKang R., Qianli Z. Porphyrin-ionic liquid coassembly polymorphism controlled by liquid-liquid phase separation. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. N 40. DOI: 10.1002/anie.202007459.
17. Jianga X., Goua F., Fua X. Ionic liquids-functionalized porphyrins as bifunctional catalysts for cycloaddition of carbon dioxide to epoxides. *Journal of CO₂ Utilization.* 2016. V. 16. P. 264–271. DOI: 10.1002/anie.202007459.
18. Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P., Averin A.D., Yakushev A.A., Tomilova L.G., Dubinina T.V., Tsivadze A.Yu., Gorbunova Yu.G., Martynov A.G., Konarev D.V., Khasanov S.S., Lyubovskaya R.N., Lomova T.N., Korolev V.V., Zenkevich E.I., Blaudeck T., Ch. von Borczyskowski, Zahn D.R.T., Mironov A.F., Bragina N.A., Ezhov A.V., Zhdanova K.A., Stuzhin P.A., Pakhomov G.L., Rusakova N.V., Semishyn N.N., Smola S.S., Parfenyuk V.I., Vashurin A.S., Makarov S.V., Dereven'kov I.A., Mamardashvili N.Zh., Kurtikyan T.S., Martirosyan G.G., Burmistrov V.A., Aleksandriiskii V.V., Novikov I.V., Pritmov D.A., Grin M.A., Suvorov N.V., Tsigankov A.A., Fedorov A.Yu., Kuzmina N.S., Nyuchehev A.V., Otvagin V.F., Kustov A.V., Belykh D.V., Berezin D.B., Solovieva A.B., Timashev P.S., Milaeva E.R., Gracheva Yu.A., Dodokhova M.A., Safronenko A.V., Shpakovsky D.B.,

- Syrbu S.A., Gubarev Yu.A., Kiselev A.N., Koifman M.O., Lebedeva N.Sh., Yurina E.S. Macroheterocyclic Compounds – a Key Building Block in New Functional Materials and Molecular Devices. *Macroheterocycles*. 2020. V. 13. P. 311–467. (in Russian). DOI: 10.6060/mhc200814k.
19. Orlandi V.T., Caruso E., Tettamanti G., Banfi S., Barbieri P. Photoinduced antibacterial activity of two dicationic 5,15-diarylporphyrins. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2013. V. 127. P. 123–132. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2013.08.0.
 20. Slomp A.M., Barreira S.M.W., Carrenho L.Z.B., Vandresen C.C., Zattoni I.F., Ló S.M.S., Dallagnol J.C.C., Ducatti D.R.B., Orsato A., Duarte M.E.R., Nosedá M.D., Otuki M.F., Gonçalves A.G. Photodynamic effect of meso-(aryl)porphyrins and meso-1-methyl-4-pyridiniumporphyrins on HaCaT keratinocytes. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. V. 27. N 2. 2017. P. 156–161. DOI: 10.1016/j.bmcl.2016.11.094.
 21. Arredondo-Espinoza E.U., López-Cortina S.T., Ramírez-Cabrera M.A., Balderas-Rentería I. Synthesis and photodynamic activity of unsymmetrical A3B tetraarylporphyrins functionalized with L-glutamate and their Zn(II) and Cu(II) metal complex derivatives., *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 2016. V. 82. P. 327–336. DOI: 10.1016/j.biopha.2016.05.010.
 22. Koifman O.I. and Ageeva T.A. Main Strategies for the Synthesis of meso-Arylporphyrins. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2022. V. 58. N 4. P. 443–479. DOI: 10.1134/S1070428022040017.
 23. Berezin M.B., Berezina N.M., Semeikin A.S., V'yugin A.I. Thermochemistry of Solution of Some Quaternized Derivatives of Tetra(4-pyridyl)porphine in Water. *Zhurnal Obshchei Khimii*. 2007. V. 77. N 11. P. 1905–1908. DOI: 10.1134/S1070363207110199.
 24. Williamson K.L., Minard R.D., Masters K.M. *Macroscale and Microscale Organic Experiments – 5th edition*. Houghton Mifflin Company. Boston. 2007.
 25. Беккер Х, Беккерт Р., Бергер В., Гевальд К, Генц Ф., Глух Р., Домике Г., Затер Э., Майер Р., Мец П., Мюллер К., Пафель Д., Фангхенель Э., Фауст Ю., Фишер М., Хабихер В., Шветлик К., Шмидт Г., Шольберг К., Цеппенфельд. *Органикум*. Том 2. М: Мир. 2008. 488 с.
 19. Orlandi V.T., Caruso E., Tettamanti G., Banfi S., Barbieri P. Photoinduced antibacterial activity of two dicationic 5,15-diarylporphyrins. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2013. V. 127. P. 123–132. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2013.08.0.
 20. Slomp A.M., Barreira S.M.W., Carrenho L.Z.B., Vandresen C.C., Zattoni I.F., Ló S.M.S., Dallagnol J.C.C., Ducatti D.R.B., Orsato A., Duarte M.E.R., Nosedá M.D., Otuki M.F., Gonçalves A.G. Photodynamic effect of meso-(aryl)porphyrins and meso-1-methyl-4-pyridiniumporphyrins on HaCaT keratinocytes. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. V. 27. N 2. 2017. P. 156–161. DOI: 10.1016/j.bmcl.2016.11.094.
 21. Arredondo-Espinoza E.U., López-Cortina S.T., Ramírez-Cabrera M.A., Balderas-Rentería I. Synthesis and photodynamic activity of unsymmetrical A3B tetraarylporphyrins functionalized with L-glutamate and their Zn(II) and Cu(II) metal complex derivatives., *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 2016. V. 82. P. 327–336. DOI: 10.1016/j.biopha.2016.05.010.
 22. Koifman O.I. and Ageeva T.A. Main Strategies for the Synthesis of meso-Arylporphyrins. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2022. V. 58. N 4. P. 443–479. DOI: 10.1134/S1070428022040017.
 23. Berezin M.B., Berezina N.M., Semeikin A.S., V'yugin A.I. Thermochemistry of Solution of Some Quaternized Derivatives of Tetra(4-pyridyl)porphine in Water. *Zhurnal Obshchei Khimii*. 2007. V. 77. N 11. P. 1905–1908. DOI: 10.1134/S1070363207110199.
 24. Williamson K.L., Minard R.D., Masters K.M. *Macroscale and Microscale Organic Experiments – 5th edition*. Houghton Mifflin Company. Boston. 2007.
 25. Becker X, Beckert R., Berger V., Gewalt K, Gentz F., Gluh R., Domschke G., Zater E., Mayer R., Metz P., Muller K., Pafel D., Fanghenel E., Faust Y., Fischer M., Habicher V., Schwetlik K., Schmidt G., Scholberg K., Zeppenfeld. *Organicum*. V. 2. Moscow: Mir. 2008. 488 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 07.11.2022
Принята к опубликованию 12.12.2022

Received 07.11.2022
Accepted 12.12.2022