

УДК 547.947.733

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОКТА(2,6-ДИФТОРФЕНИЛ)ТЕТРААЗАПОРФИРИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С Cu(II), Ni(II)

© 2023 г. А. И. Русанов^а, Н. В. Чижова^а, А. Е. Лихонина^а, Н. Ж. Мамардашвили^а, *

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова, ул. Академическая, 1, Иваново, 153040 Россия

*e-mail: ngm@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 27.02.2023 г.

После доработки 11.04.2023 г.

Принята к публикации 16.04.2023 г.

При обработке окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина магния(II) 96%-ной серной кислотой получен окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирин. Исследованы реакции координации окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина и металлообмена его магниевых комплексов с солями меди и никеля в диметилформамиде. Синтезированы комплексы Cu(II) и Ni(II) с окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирином. Полученные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ИК- и ¹H ЯМР- спектроскопии, масс-спектрометрии. Методом DFT оптимизированы структуры синтезированных соединений. Определены квантовые выходы флуоресценции исследуемых соединений.

Ключевые слова: окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирин и его комплексы с Mg(II), Cu(II) и Ni(II), спектрально-флуоресцентные свойства, метод DFT, геометрическая структура

DOI: 10.31857/S0044457X23600329, EDN: HNDCUU

ВВЕДЕНИЕ

Порфирины и их азааналоги широко применяются в фотодинамической терапии и диагностике в качестве фотосенсибилизаторов, в химическом катализе и аналитической химии в качестве сенсоров [1–5]. Известно, что порфирины проявляют свои полезные свойства в составе комплексов с металлами. Избирательное действие металлопорфиринов обусловлено природой атома металла и структурой молекулы. Интерес к синтезу и исследованию комплексов порфиринов с медью вызван возможностью их применения в биомедицине и катализе. Фталоцианины меди(II) применяют в качестве катализаторов разложения органических загрязнителей с различными источниками кислорода [6], катализаторов клик-реакций чувствительных соединений в мягких условиях [7]. Для фотоиндуцированной генерации активных форм кислорода могут быть использованы парамагнитные комплексы меди в водном растворе [8]. Для большей эффективности борьбы с новообразованиями синтезированы комплексы меди с электроноакцепторными нитрогруппами и атомами фтора. Широко известны пигменты и красители на основе фталоцианинов и порфиринов меди [9]. Интерес к исследованию порфиринов никеля вызван возможностью их применения в качестве молекулярных термометров, сенсоров и оптических материалов [10–12]. Химическая модификация порфирино-

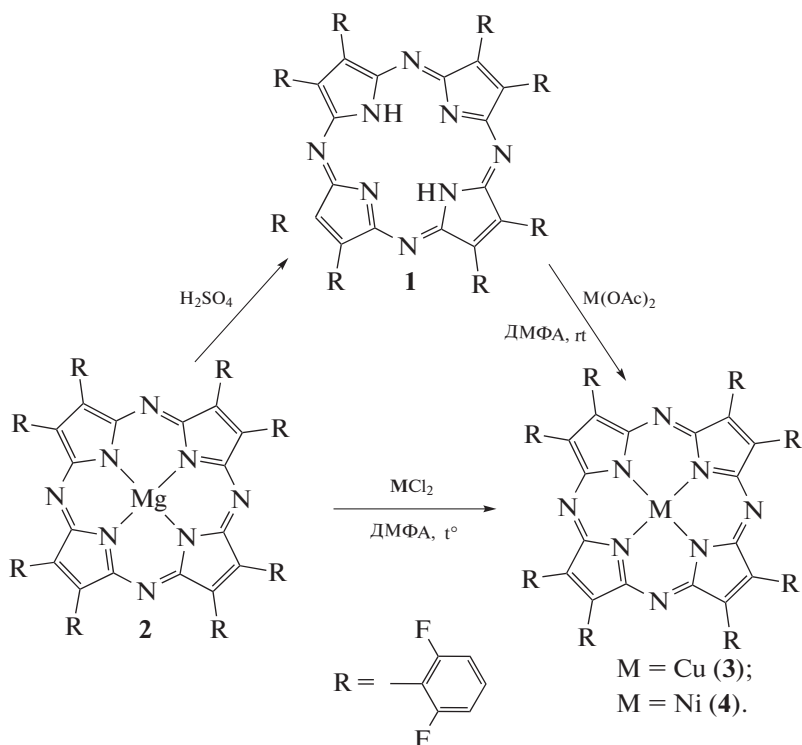
вого макроцикла приводит к значительному изменению его спектральных и электрохимических свойств [13, 14], что позволяет создавать новые полифункциональные материалы. Известно [15, 16], что фторзамещенные комплексы на основе порфиринов и их азааналогов обладают увеличенной *n*-проводимостью и могут быть использованы при создании материалов, проявляющих нелинейно-оптические и каталитические свойства.

Простым и доступным методом получения металлопорфиринов является темплатный синтез. При циклизации 3-карбоксиметилфтальмидинов [17, 18] и нитрилов [19–22] с металлами или солями металлов легче всего образуются ионные (Cd(II)) и ковалентные (Zn(II), Mg(II)) комплексы. Для получения комплексов с тяжелыми металлами и металлами с переменной валентностью обычно используют реакцию металлообмена лабильных порфиринов либо реакцию комплексообразования порфиринов с солями металлов в сильно координирующих растворителях [18, 20, 21]. Ранее [21, 23] синтезированы и изучены спектрально-флуоресцентные свойства *пара*- и *орто*-дифторзамещенных октафенилтетраазапорфиринов магния(II) и цинка(II). В работе [22] описан синтез и изучены свойства перфторированного октафенилтетраазапорфирина цинка(II).

В настоящей работе при обработке *орто*-дифторзамещенного порфиразина магния(II) 96%-ной

серной кислотой получен окта(2,6-дифторфенил)тетраазапори́рин (1). Исследованы реакции комплексообразования окта(2,6-дифторфенил)тет-

раазапори́рина и металлообмена окта(2,6-дифторфенил)тетраазапори́рината магния(II) (2) с солями Cu(II) и Ni(II) в диметилформамиде (схема).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетаты, хлориды меди и никеля, серную кислоту (96%) (Acros), оксид алюминия, силикагель (Merck), этиленгликоль (о. с. ч.), растворители (х. ч.) использовали без дополнительной очистки. Окта(2,6-дифторфенил)тетраазапори́ринат магния(II) синтезировали по методике, приведенной в [23]. ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрофотометре Vertex-80 v. Масс-спектры получали на масс-спектрометре Maldi Tof Shimadzu Biotech Axima Confidence (матрица — дигидроксibenзойная кислота). Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе Bruker AV III-500 (внутренний стандарт — ТМС). Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции записывали на спектрофотометрах Cary-100 (Varian) и Shimadzu RF-5301 pc соответственно.

Структуры окта(2,6-дифторфенил)тераазапори́рина и его комплексов с Cu(II) и Ni(II) были рассчитаны с помощью метода функционала плотности (DFT) [24, 25] с применением трехпараметрического обменно-корреляционного функционала Бекке Ли-Янга-Парра (B3LYP) [26] и базисного набора 6-31G++ [27] для атомов C, H, N, F и LANL2DZ [28] для *d*-металлов. Расчеты проводили в программе Gaussian V 16.

Спектры флуоресценции окта(2,6-дифторфенил)тераазапори́рина и его комплексов с Cu(II) и Ni(II) регистрировали в тетрагидрофуране при комнатной температуре на длинах волн возбуждения $\lambda_{\text{max}} = 578, 605$ и 607 нм соответственно ($C \sim 10^{-6}$ моль/л). В качестве стандарта для исследуемых соединений был выбран октафенилтетраазапори́ринат цинка(II) (ZnPA) с квантовым выходом в тетрагидрофуране 0.12 [22]. Квантовый выход флуоресценции рассчитывали по формуле [29]:

$$Q_x = Q_{\text{ст}} \frac{I_x A_{\text{ст}}}{I_{\text{ст}} A_x},$$

где Q_x и $Q_{\text{ст}}$ — квантовый выход исследуемого образца и стандарта; A_x и $A_{\text{ст}}$ — оптическая плотность на длине волны возбуждения; I_x и $I_{\text{ст}}$ — интегрированные интенсивности. Погрешность измерений составляла $\sim 10\%$.

Окта(2,6-дифторфенил)тетраазапори́рин (1). Комплекс магния 2 (0.02 г, 0.0162 ммоль) растворяли в 10 мл 96%-ной H_2SO_4 и выдерживали при комнатной температуре в течение 20 мин. Реакционную смесь выливали на лед, приготoвленный из дистиллированной воды, промывали водой, разбавленным раствором аммиака, снова водой и высушивали. Остаток растворяли в 5 мл

тетрагидрофурана, хроматографировали на силикагеле гексаном, затем дихлорметаном. Выход 0.015 г (0.0124 ммоль, 75%). ЭСП в хлороформе, λ , нм ($I_{\text{г}}$): 649 (4.63), 579 (4.45), 359 (4.62). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1211.79 (98) $[M + H]^+$. Для $C_{64}H_{26}F_{16}N_8$ вычислено 1210.98. 1H ЯМР-спектр, $DMSO-d_6$, δ , м.д.: 7.56 уш. с (8H, H Ph^p), 7.25 уш. с (16H, H Ph^m). ИК-спектр, cm^{-1} : $\nu(C-H)$ 2925, 2858; скелетные колебания 1634, 1586; $\delta(C-H)$ 1005, 970; $\gamma(C-H)$ 760; $\nu(C-F)$ 1283, 1238.

Окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирилат меди(II) (3). Смесь 0.02 г (0.0165 ммоль) порфиразина **1** и 0.03 г (0.165 ммоль) ацетата меди(II) в 20 мл ДМФА выдерживали при комнатной температуре в течение 15 мин, выливали в воду, добавляли 2 г $NaCl_{\text{тв}}$, осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, хроматографировали на оксиде алюминия гексаном, затем дихлорметаном. Выход 0.019 г (0.0149 ммоль, 90%).

Смесь 0.02 г (0.0162 ммоль) комплекса **2** и 0.022 г (0.162 ммоль) $CuCl_2$ в 15 мл ДМФА нагревали в колбе с обратным холодильником до кипения, кипятили в течение 15 с, охлаждали. Обработывали описанным выше способом. Выход 0.018 г (0.0141 ммоль, 87%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1272.45 (97) $[M]^+$. Для $C_{64}H_{24}F_{16}N_8Cu$ вычислено 1272.58. ИК-спектр, cm^{-1} : $\nu(C-H)$ 2926, 2851; скелетные колебания 1627, 1584; $\delta(C-H)$ 1005, 993; $\gamma(C-H)$ 766; $\nu(C-F)$ 1264, 1238.

Окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирилат никеля(II) (4). Смесь 0.02 г (0.0165 ммоль) порфирина **1** и 0.058 г (0.330 ммоль) ацетата никеля(II) в 20 мл ДМФА выдерживали при комнатной температуре в течение 6 ч. Обработывали аналогично соединению **3**. Выход 0.018 г (0.0142 ммоль, 86%).

Смесь 0.02 г (0.0162 ммоль) комплекса **2** и 0.042 г (0.324 ммоль) $NiCl_2$ в 15 мл ДМФА нагревали до кипения и кипятили в течение 15 мин. Обработывали аналогично соединению **3**. Выход 0.016 г (0.0126 ммоль, 76%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1268.79 (98) $[M + H]^+$. Для $C_{64}H_{24}F_{16}N_8Ni$ вычислено 1267.71. 1H ЯМР-спектр, $DMSO-d_6$, δ , м.д.: 7.68 уш. с (8H, H Ph^p), 7.35 уш. с (16H, H Ph^m). ИК-спектр, cm^{-1} : $\nu(C-H)$ 2923, 2854; скелетные колебания 1627, 1586; $\delta(C-H)$ 1019, 997; $\gamma(C-H)$ 766; $\nu(C-F)$ 1268, 1238.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее при циклизации тетра(2,6-дифторфенил)малеиндинитрила с ацетатом $Mg(II)$ в кипящем этиленгликоле синтезирован окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирилат магния(II) [23].

В настоящей работе показано, что при обработке комплекса магния 96%-ной серной кислотой при комнатной температуре в течение 20 мин

образуется окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирин **1**.

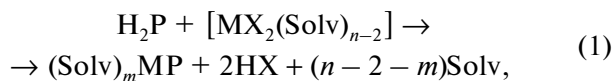
В масс-спектре порфиразина **1** присутствует сигнал с m/z 1211.79, соответствующий молекулярному иону полученного соединения (для $C_{64}H_{26}F_{16}N_8$ вычислено 1210.98) (рис. 1). В ЭСП полученного соединения в хлороформе присутствуют полосы с максимумами при 649, 579 и 359 нм, соответствующие молекулярной форме соединения **1** ($C = 3.3 \times 10^{-5}$ моль/л), симметрия D_{2h} (рис. 2а). В растворе ДМФА образуется смесь молекулярной и ионной форм порфиразина **1** ($C = 3.1 \times 10^{-5}$ моль/л) (рис. 2б).

В растворе $DMSO-d_6$ также образуется смесь молекулярной и ионной форм соединения **1**. В спектре ЯМР 1H молекулярной формы в $DMSO-d_6$ зафиксированы сигналы *пара*- и *мета*-протонов фенильных колец при 7.56 и 7.25 м.д., сигналы ионной формы порфиразина **1** (симметрия D_{4h}) при 7.67 и 7.37 м.д.

В ИК-спектре соединения **1** (рис. 3) присутствует характерный сигнал валентных колебаний связи N—N при 3294 см^{-1} . Вследствие отсутствия металлического центра соответствующие связи лигандов порфирина менее жесткие, что отражается в более интенсивных, чем у комплексов, в том числе с Mg и Zn [23], значениях сигнала скелетных колебаний в области 1634 см^{-1} . Однако деформационные и скелетные колебания C—H менее активны, чем у комплексов, их сигналы смещены в область низких частот на $\sim 10\text{ см}^{-1}$.

Нами исследованы реакции координации окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина с ацетатами меди и никеля в диметилформамиде.

Уравнение реакции комплексообразования в общем виде можно записать следующим образом:



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

Показано, что образование комплексов меди и никеля наблюдается уже при комнатной температуре. На рис. 4 представлено изменение ЭСП порфиразина **1** с ацетатом меди в ДМФА при образовании окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина-та меди(II) (**3**).

Комплексообразование соединения **1** с ацетатом никеля (молярное соотношение 1 : 20) в ДМФА при комнатной температуре в течение 6 ч приводит к образованию окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина-та никеля(II) (**4**) (уравнение (1)). В сравнимых условиях для образования комплекса **4** достаточно нагревания реакционной смеси до температуры кипения.

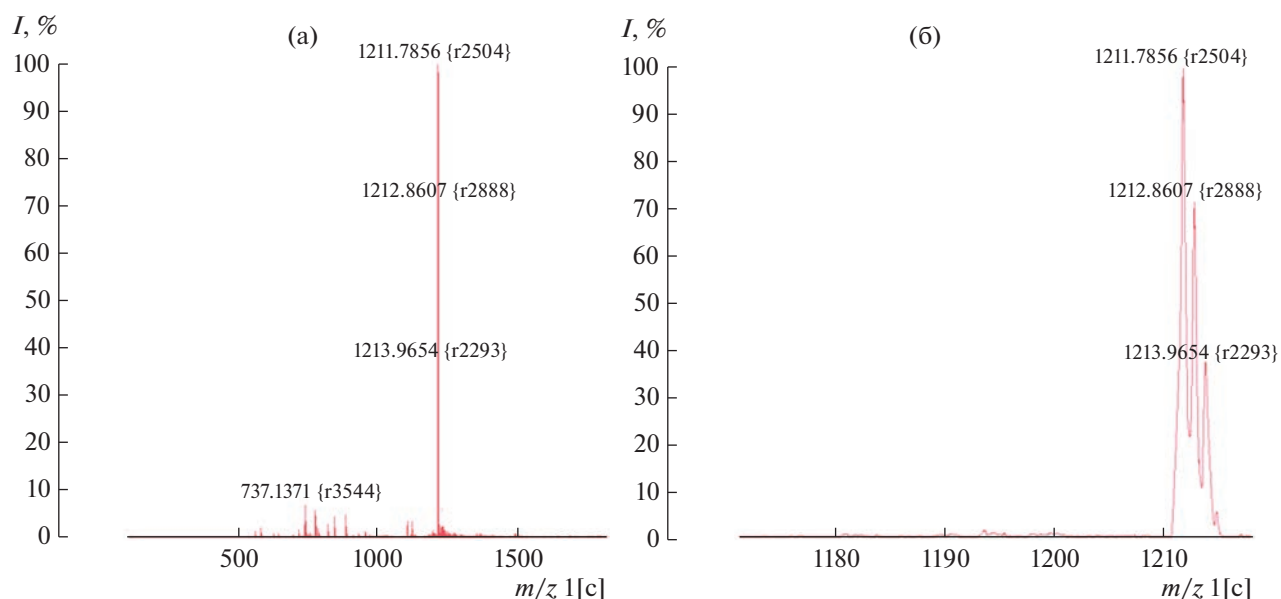


Рис. 1. Масс-спектры: а — порфирина **1**; б — пика молекулярного иона порфирина **1**.

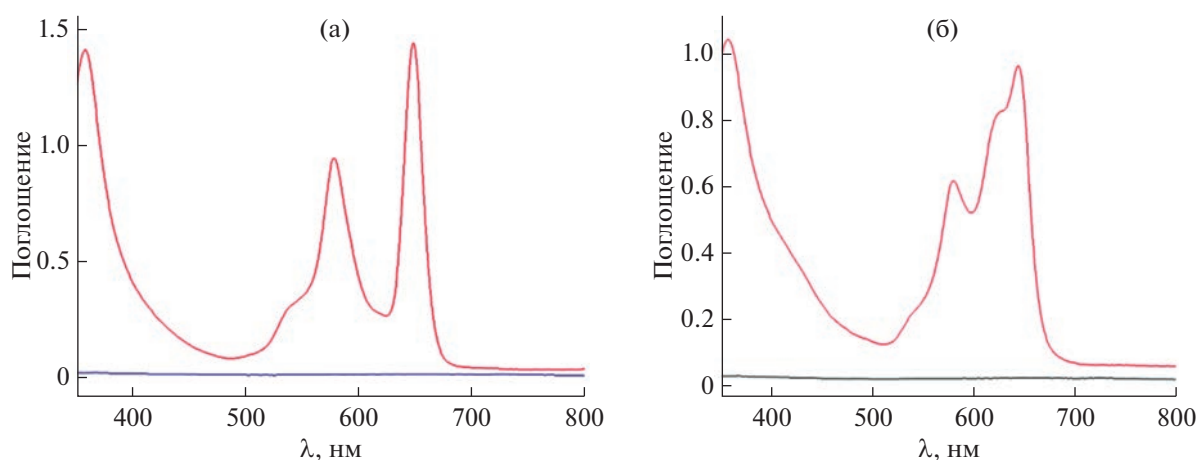
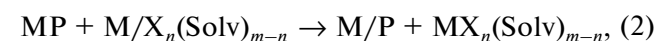


Рис. 2. ЭСП: а — соединения **1** в хлороформе ($C = 3.3 \times 10^{-5}$ моль/л); б — смеси молекулярной и ионной форм соединения **1** ($C = 3.1 \times 10^{-5}$ моль/л) в ДМФА.

Для синтеза комплексов меди и никеля мы также использовали метод переметаллирования (металлообмена) лабильных комплексов порфиринов [30]. Метод переметаллирования исключает стадию деме­таллирования лабильного комплекса и тем самым облегчает процесс образования конечного продукта.

Уравнение реакции переметаллирования в общем виде можно записать следующим образом:



где MP и M/P — металлопорфирины, $\text{M}/\text{X}_n(\text{Solv})_{m-n}$ — сольваток­ом­плексы металлов.

Ранее в [31] показано, что время образования комплексов на основе порфиринов с использова-

нием реакции (2) сокращается приблизительно на порядок при замене ацетатов металлов на хлориды.

При кипячении раствора комплекса **2** с хлоридом меди (мольное соотношение реагентов 1 : 10) в ДМФА в течение 15 с образуется окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфиринат меди(II) (рис. 5). Окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфиринат никеля(II) получен в более жестких условиях — при кипячении комплекса магния с NiCl_2 (мольное соотношение 1 : 20) в ДМФА в течение 15 мин (уравнение (2)). При увеличении избытка хлорида никеля до 30-кратного время реакции (2) сокращается до 10 мин.

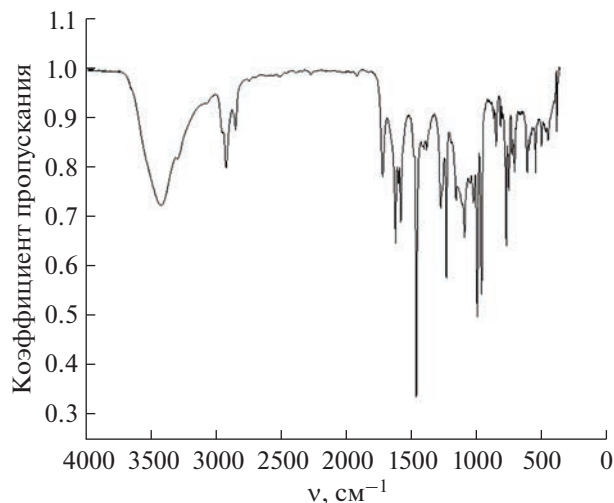


Рис. 3. ИК-спектр окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина в таблетках KBr.

В табл. 1 приведены характеристики электронных спектров поглощения синтезированных соединений. Известно, что азамещение приводит к гипсохромному сдвигу полосы Soret по сравнению с порфиринами (пиррольные кольца, с которыми связано происхождение полосы Soret, испытывают сильное электронное возмущение со стороны мостиковых атомов азота). В видимой области в ЭСП комплексов с октафенилтетраазапорфинами присутствует одна интенсивная Q-полоса (I) и колебательный спутник (II-полоса). Гипсохромное смещение полос поглощения комплексов Cu(II) и Ni(II) по сравнению с комплексом магния обусловлено наличием сильного π -дативного взаимодействия между ионом металла и порфириновым макроциклом $d\pi$ - $eg(\pi^*)$ -типа.

В масс-спектрах комплексов **3**, **4** присутствуют сигналы с m/z 1272.45 и 1268.71, соответствующие молекулярным ионам синтезированных соединений (рис. S1, S2). В спектре ЯМР ^1H порфиразина Ni(II) в DMSO- d_6 присутствуют сигналы *пара*- и *мета*-протонов фенильных колец при 7.68 и 7.35 м.д. (рис. S3). В ИК-спектрах комплексов **3**, **4** отсутствуют сигналы колебаний связи N–H. Сигналы скелетных колебаний смещены в область низких частот на $\sim 7\text{ см}^{-1}$. Колебания $\delta(\text{C}–\text{H})$ и $\gamma(\text{C}–\text{H})$ интенсивнее, чем у свободного основания и комплексов Mg и Zn [18] в среднем $4–5\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания $\nu(\text{C}–\text{H})$ имеют меньшую интенсивность (на $2–10\text{ см}^{-1}$) по сравнению с порфиразином (рис. S4).

Нами оптимизированы структуры окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина и его комплексов с Cu(II) и Ni(II) методом DFT. Проведен анализ энергетического распределения молекулярных орбиталей в окрестности высших занятых моле-

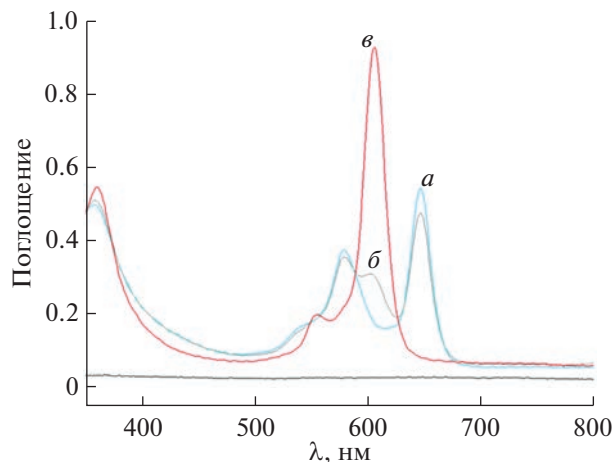


Рис. 4. ЭСП в ДМФА: а – реакционной смеси при растворении ($C(\text{соединения } \mathbf{1}) = 1.3 \times 10^{-5}\text{ моль/л}$); б – спустя 2 мин; в – комплекса меди **3** ($C = 1.1 \times 10^{-5}\text{ моль/л}$) спустя 15 мин.

кулярных орбиталей (ВЗМО и ВЗМО–1) и низших свободных молекулярных орбиталей (НСМО и НСМО + 1), а также значение энергетической щели НСМО–ВЗМО (ΔE).

Для спинового состояния металлического ядра авторы [32] отобрали наиболее стабильные состояния металлов в порфинах, исследуя полные энергии изолированных металлопорфиринов. Показано, что комплекс Cu(II), в отличие от комплекса Ni(II) и порфиразина, имеет мультиплетность 2. Это означает, что он существует в дублетном состоянии (два разрешенных значения компонента спина: $-1/2$ и $+1/2$). Более того, неспаренный электрон, являющийся причиной дублетного состояния, определяет открытую оболочку комплекса меди.

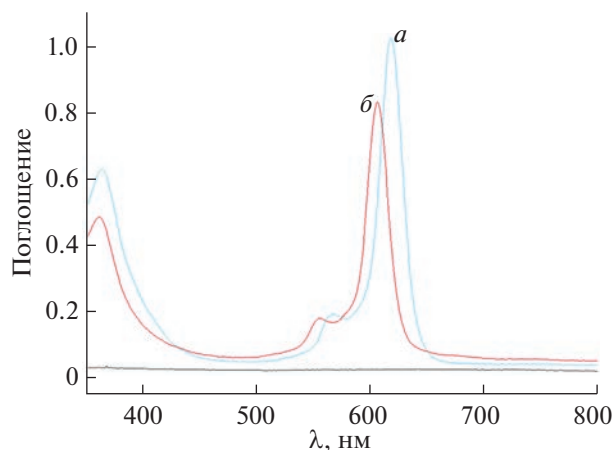


Рис. 5. ЭСП в ДМФА: а – комплекса **2** ($C = 0.7 \times 10^{-5}\text{ моль/л}$); б – комплекса **3** ($C = 1 \times 10^{-5}\text{ моль/л}$).

Таблица 1. Электронные спектры поглощения комплексов Mg(II), Cu(II) и Ni(II) с окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирином ($C \sim 10^{-5}$ моль/л)

Комплекс	Растворитель	λ , нм (lg ϵ)		
		полоса I	полоса II	полоса Core
Mg(II)*	CHCl ₃	621 (5.18)	570 (4.43)	365 (5.00)
Mg(II)*	ДМФА	618 (5.18)	567 (4.42)	364 (4.96)
Cu(II)	CHCl ₃	607 (4.94)	556 (4.29)	358 (4.84)
Cu(II)	ДМФА	606 (4.91)	556 (4.25)	360 (4.71)
Ni(II)	CHCl ₃	608 (4.98)	557 (4.48)	351 (4.75)
Ni(II)	ДМФА	607 (4.95)	556 (4.46)	352 (4.72)

* Данные работы [23].

В теории граничных орбиталей [33] электроны заполняют атомные орбитали с самыми низкими доступными энергетическими уровнями, прежде чем занять более высокие уровни. Поэтому в молекулах с закрытой оболочкой (closed-shell) ВЗМО соответствует дважды занятой молекулярной орбитали (doubly occupied molecular orbital DOMO), тогда как в соединениях с открытой оболочкой (open-shell) — однократно занятой молекулярной орбитали (singly occupied molecular orbital SOMO).

Расчеты показали, что в симметрии D_{4h} и D_{2h} для молекул комплексов и порфиразина соответственно имеются мнимые частоты колебаний, что свидетельствует о неустойчивости структуры. В симметрии D_4 для комплекса Ni(II) и D_2 для лиганда порфиразина мнимые частоты отсутствуют. Для комплекса Cu(II) найдено устойчивое геометрическое строение в симметрии C_i . Вероятно, для структур таких порфиразинов существуют как минимум две устойчивые геометрии: при C_i и D_4 .

Основные обозначения атомов в структуре исследуемых соединений приведены на рис. 6. Показано, что геометрические параметры пирроль-

ных (—NH—) и пирролениновых (=N—) колец в структуре порфирина неравнозначны. Так, например, угол CNC в пиррольном кольце больше, вследствие чего длины связей не только в кольце, но и смежная N_α —C также изменяются. При переходе к комплексам подобные различия нейтрализуются. Относительно пиррольного типа колец длины связей и углы резко уменьшаются, приближаясь к характерным для пирролениновых либо усредняясь, это значительно сужает макроциклическое ядро, укрепляя положение иона металла в нем.

Как ожидалось, введение атома металла не влияет на строение фенильных заместителей, однако незначительно изменяет их положение, что отражается на двугранных углах (табл. 2). Визуальное представление структур изображено на рис. 7. Фенильные заместители расположены не перпендикулярно относительно плоскости макроцикла, а наклонены, что снижает π -орбитальное сопряжение с макроциклическим кольцом. Вследствие геометрических различий пиррольных и пирролениновых колец в порфираине периферийные заместители двух этих типов колец располагаются под разными углами относительно плоскости макроцикла. Переход к комплексу Ni(II) нейтрализует и это отличие, выравнивая все фенильные кольца. У комплекса Cu(II) с симметрией C_i центр инверсии находится в точке металлического центра, поэтому одна половина фенильных заместителей инвертирована относительно другой, что делает их неравными по отношению друг к другу и также отражается на двугранных углах.

На диаграмме молекулярных орбиталей (рис. S5) можем наблюдать, что пограничные орбитали комплекса меди имеют два вида энергии и формы (альфа и бета) вследствие дублетного состояния. Из-за симметрии C_i HСМО и HСМО + 1 соединения **3** не вырождены по энергии, однако это явление наблюдается для комплекса Ni(II) с симметрией D_4 . Порфирин **1** имеет симметрию D_2 , что также снимает вырождение с HСМО и HСМО + 1.

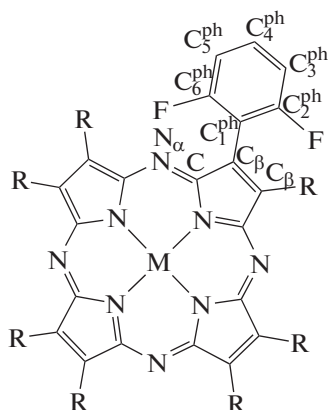


Рис. 6. Основные обозначения атомов в структуре исследуемых соединений.

Таблица 2. Структурные параметры порфиринов и их комплексов с цинком: длины связей и валентные углы

Длины связей, Å				Валентные углы, град			
Связь	1	4	3	Угол	1	4	3
N _α —C	1.320; 1.334	1.321	1.328	CN _α C	123.1	121.3	123.0
C—C _β	1.477; 1.454	1.460	1.465	N _α CN	127.6; 127.7	127.5	127.5
C _β —C _β	1.365; 1.381	1.369	1.372	CNC	105.7; 111.0	106.4	108.0
C _β —C ₁ ^{ph}	1.468; 1.469	1.468	1.469	N _α CC _β	121.0; 125.4	122,1	123.1
C ₁ ^{ph} —C ₂ ^{ph}	1.401	1.401	1.401	CC _β C _β	105.7; 107.7	106.4	106.6
C ₁ ^{ph} —C ₆ ^{ph}	1.402	1.402	1.402	CC _β C ₁ ^{ph}	125.0; 124.0	124.4	124.7
C ₂ ^{ph} —C ₃ ^{ph}	1.389	1.389	1.389	C _β C _β C ₁ ^{ph}	129.2; 128.4	129.1	128.8
C ₆ ^{ph} —C ₅ ^{ph}	1.389	1.389	1.389	C _β C ₁ ^{ph} C ₂ ^{ph}	122.2	122.1	122.1
C ₃ ^{ph} —C ₄ ^{ph}	1.395	1.395	1.395	C _β C ₁ ^{ph} C ₆ ^{ph}	122.2	122.2	122.2
C ₅ ^{ph} —C ₄ ^{ph}	1.395	1.395	1.395	C ₁ ^{ph} C ₂ ^{ph} F	118.4	118.4	118.4
C _{3,5} ^{ph} —H	1.084	1.084	1.084	C ₁ ^{ph} C ₆ ^{ph} F	118.4	118.4	118.4
C ₄ ^{ph} —H	1.085	1.085	1.085	C ₁ ^{ph} C ₂ ^{ph} C ₃ ^{ph}	123.3	123.2	123.1
C ₂ ^{ph} —F	1.348	1.348	1.348	C ₁ ^{ph} C ₆ ^{ph} C ₅ ^{ph}	123.1	123.1	123.1
C ₆ ^{ph} —F	1.344	1.344	1.344	C ₂ ^{ph} C ₃ ^{ph} C ₄ ^{ph}	118.7	118.6	118.7
N—M (N—H)	1.012	1.903	1.952	C ₆ ^{ph} C ₅ ^{ph} C ₄ ^{ph}	118.8	118.8	118.7
C—N	1.359; 1.370	1.371	1.366	C ₃ ^{ph} C ₄ ^{ph} C ₅ ^{ph}	120.6	120.6	120.6
				C ₂ ^{ph} C ₃ ^{ph} H	119.2	119.2	119.2
				C ₆ ^{ph} C ₅ ^{ph} H	119.1	119.1	119.1
				C ₃ ^{ph} C ₄ ^{ph} H	119.7	119.7	119.7
				NMN (CNH)	124.482	90; 179.99	89.955; 180
				Двугранные углы			
				C _β —C _β —C ₁ ^{ph} —C ₂ ^{ph}	53.6	52.9; 53.3	54.7; 53.8
				C _β —C _β —C ₁ ^{ph} —C ₆ ^{ph}	126.4	127.3; 126.9	125.2; 126.4

Введение металла в координационную полость окта(2,6-дифторфенил)тераазапорфирина (H₂F₁₆PA) приводит к снижению квантового выхода флуоресценции (Q_x). Однако природа металла оказывает сильное влияние на флуоресцентные свойства, в том числе на степень тушения флуоресценции [34–37]. Рассчитанные нами значения квантовых выходов приведены в табл. 3. Ранее в работе [23] нами были изучены флуоресцентные свойства Mg(II) и Zn(II) окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфиринов (MgF₁₆PA, ZnF₁₆PA). Квантовые выходы MgF₁₆PA и ZnF₁₆PA снижают-

ся по сравнению с квантовым выходом порфирина **1** на 27.5 и 55% соответственно, в то время как для комплексов CuF₁₆PA (соединение **3**) и NiF₁₆PA (соединение **4**) наблюдается более сильное тушение флуоресценции (~85%); квантовый выход составляет 0.058 и 0.063 соответственно (табл. 3).

На диаграмме МО (рис. S5) показано, что лиганд порфиразина имеет наименьшее значение энергетической щели, однако обладает большим квантовым выходом. Из этого следует, что наблюдаемая флуоресценция связана с переходом S₁—S₀.

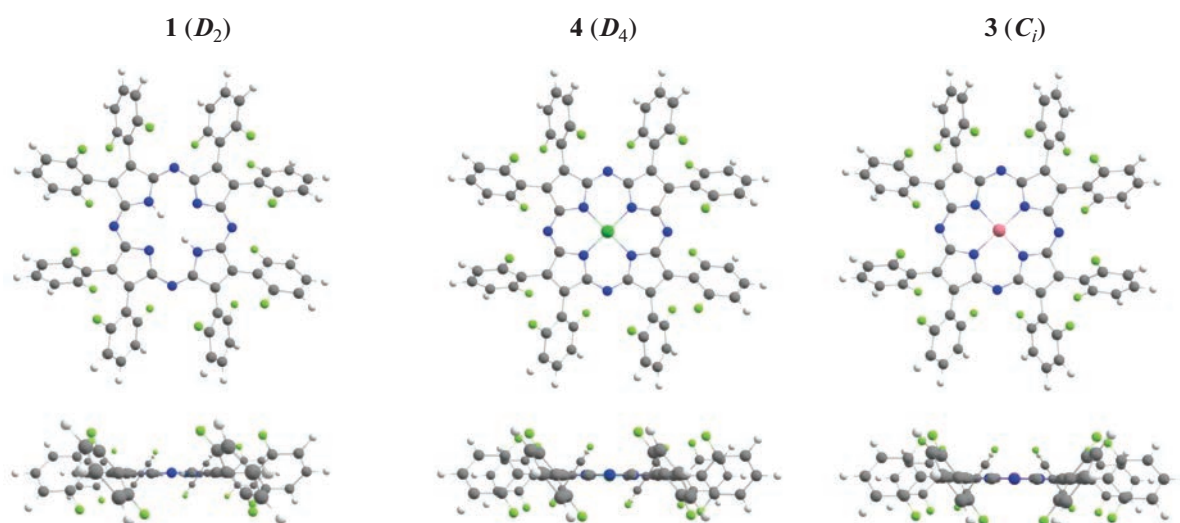


Рис. 7. Оптимизированные методом DFT структуры исследуемых соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При обработке окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина магния(II) серной кислотой получен окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирин. Исследованы реакции координации окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина и металлообмена его магниевого комплекса с солями меди и никеля в диметилформамиде. Синтезированы комплексы Cu(II) и Ni(II) с окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирином. Полученные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ИК-, ^1H ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Проведены измерения спектров флуоресценции окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина и его комплексов с Cu(II) и Ni(II) в тетрагидрофуране. Определены квантовые выходы флуоресценции исследуемых соединений. Геометрические структуры синтезированных соединений оптимизированы методом DFT.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с привлечением оборудования центра коллективного пользования Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 122040500043-7).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600329>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mshchenko T.A., Turubanova V.D., Mitroshina E.V. et al. // Biophotonics. 2020. V. 13. P. e201960077. <https://doi.org/10.1002/jbio.201960077>
2. Katoh K., Yoshida Y., Yamashita M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. № 29. P. 9967. <https://doi.org/10.1021/ja902349t>
3. Trivedi E.R., Blumenfeld C.M., Wielgos T. et al. // Tetrahedron Lett. 2016. V. 53. № 41. P. 5475. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.07.087>
4. 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>
5. Goslinski T., Tykarska E., Kryjewski M. et al. // Anal. Sci. 2011. V. 27. P. 511. <https://doi.org/10.2116/analsci.27.511>

Таблица 3. Значения квантовых выходов флуоресценции (Q_x) окта(2,6-дифторфенил)тетраазапорфирина и его металлокомплексов в тетрагидрофуране ($C \sim 10^{-6}$ моль/л)

Соединение	Q_x	Литература
H ₂ F ₁₆ PA (1)	0.40	—
CuF ₁₆ PA (3)	0.058	—
NiF ₁₆ PA (4)	0.063	—
MgF ₁₆ PA (2)	0.29	[23]
ZnF ₁₆ PA	0.18	[23]
ZnPA	0.12	[22]

6. *Saka E.T., Çağlar Y.* // Catal. Lett. 2017. V. 147. P. 1471. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2054-0>
7. *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>
8. *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>
9. *Аскаров К.А., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В.* Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука, 1987. 384 с.
10. *Engeser M., Fabbrizzi L., Licchelli M. et al.* // Chem. Commun. 1999. P. 1191. <https://doi.org/10.1039/A901931F>
11. *Lupton J.M.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 81. № 13. P. 2478. <https://doi.org/10.1063/1.1509115>
12. *Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I.* // Russ. J. Org. Chem. 2005. V. 41. № 6. P. 787. <https://doi.org/10.1007/s11178-005-0247-2>
13. *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>
14. *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>
15. *Stuzhin P.A., Goryachev M.Y., Ivanova S.S. et al.* // J. Porphyr. Phthalocyanines. 2013. V. 17. № 08n09. P. 905. <https://doi.org/10.1142/S1088424613500892>
16. *Chumakov D.E., Khoroshutin A.V., Anisimov A.V. et al.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2009. V. 45. № 3. P. 259. <https://doi.org/10.1007/s10593-009-0277-8>
17. *Linstead R.P., Weiss P.T.* // J. Chem. Soc. 1950. V. 11. P. 2975. <https://doi.org/10.1039/JR9500002975>
18. *Chizhova N.V., Romanova A.O.* // Rus J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 11. P. 1713. <https://doi.org/10.1134/S0036023607110137>
19. *Cook A.H., Linstead R.P.* // J. Chem. Soc. 1937. P. 929. <https://doi.org/10.1039/JR9370000929>
20. *Звездина С.В., Мальцева О.В., Чиждова Н.В. и др.* // Макрогетероциклы. 2014. Т. 7. № 3. С. 276. <https://doi.org/10.6060/mhc140492m>
21. *Chizhova N.V., Ivanova Y.B., Rusanov A.I. et al.* // Russ. J. Org. Chem. 2019. V. 55. P. 655. <https://doi.org/10.1134/S1070428019050129>
22. *Lebedeva I.A., Ivanova S.S., Novakova V. et al.* // J. Fluorine Chem. 2018. V. 214. P. 86. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.08.006>
23. *Rusanov A.I., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh.* // Molecules. 2022. V. 27. № 23. P. 8619. <https://doi.org/10.3390/molecules27238619>
24. *Lee N., Petrenko T., Bergmann U. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 28. P. 9715. <https://doi.org/10.1021/ja101281e>
25. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A: Gen. Phys. 1988. V. 38. № 6. P. 3098. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
26. *Cramer C.J.* Essentials of computational chemistry: Theories and models. John Wiley & Sons, 2017. 596 p.
27. *Moran D., Simmonett A.C., Leach F.E. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 29. P. 9342. <https://doi.org/10.1021/ja0630285>
28. *Dunning Jr T.H., Hay P.J.* Modern Theoretical Chemistry. N.Y.: Plenum, 1977. V. 3. 28 p.
29. *Lakowicz J.R.* Principles of fluorescence spectroscopy. N.Y.: Springer, 2006. V. 26. 954 p. <https://doi.org/10.6060/mhc224315m>
30. *Хембрайт П.* // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 7. С. 1207. <https://doi.org/10.1070/RC1977v046n07ABEH002160>
31. *Звездина С.В., Чиждова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. и др.* // Макрогетероциклы. 2022. Т. 15. № 2. С. 101.
32. *Maitarad P., Namuangruk S., Zhang D. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. № 12. P. 7101. <https://doi.org/10.1021/es405767d>
33. *Fukui K., Yonezawa T., Shingu H.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 722. <https://doi.org/10.1063/1.1700523>
34. *Berberan-Santos M.N.* // PhysChemComm. 2000. V. 3. P. 18. <https://doi.org/10.1039/b002307h>
35. *Solov'ev K.N., Borisevich E.A.* // Phys.-Usp. 2005. V. 48. P. 231. <https://doi.org/10.1070/PU2005v048n03ABEH001761>
36. *Drzewiecka-Matuszek A., Skalna A., Karocki A. et al.* // J. Biol. Inorg. Chem. 2005. V. 10. P. 453. <https://doi.org/10.1007/s00775-005-0652-6>
37. *Rubio N., Prat F., Bou N. et al.* // New J. Chem. 2005. V. 29. P. 378. <https://doi.org/10.1039/B415314F>