

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 547.947.733

ПЕРГАЛОГЕНИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛОПОРФИРИНЫ:
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

© 2022 г. Н. В. Чижова^а, О. А. Дмитриева^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 10.09.2021 г.

После доработки 26.10.2021 г.

Принята к публикации 27.10.2021 г.

С целью получения пергалогенированных металлопорфиринов проведено исчерпывающее бромирование и хлорирование β -положений Ni(II)-, Zn(II)-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)- и 5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфиринов с помощью N-бромсукцинимидом и N-хлорсукцинимидом в диметилформамиде. При обработке Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина и Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина трифторуксусной кислотой получены соответствующие порфирины-лиганды. Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ¹H ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. Методом DFT рассчитаны структуры галогензамещенных порфиринов и их комплексов с цинком. Введение атомов брома и хлора в пиррольные кольца *орто*-замещенных порфиринов и их металлокомплексов приводит к искажению плоской структуры молекул до седлообразной. Оценено влияние β -галогенирования на квантовые выходы флуоресценции синтезированных соединений. Квантовый выход β -хлорзамещенного порфирина уменьшается в ~ 7 раз по сравнению с исходным тетра(2,6-дифторфенил)порфирином, а его порфирирата цинка по сравнению с исходным комплексом – в ~ 15 раз. Полное тушение флуоресценции, вызванное влиянием тяжелых атомов брома в β -положениях макроцикла, наблюдается как для порфиринов, так и для их металлокомплексов. Пергалогенированные металлопорфирины обладают увеличенной *n*-проводимостью и могут быть использованы при создании новых материалов, проявляющих нелинейно-оптические и каталитические свойства.

Ключевые слова: реакции бромирования и хлорирования, галогензамещенные Ni(II)- и Zn(II)-тетрафенилпорфирины, порфирины-лиганды, спектрально-флуоресцентные характеристики, DFT-метод

DOI: 10.31857/S0044457X22030059

ВВЕДЕНИЕ

Порфирины и их комплексы с металлами вызывают большой интерес в связи с их применением в качестве полупроводников, электронных переключателей, термохромных материалов, катализаторов, фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии [1–5].

Повышенное внимание к синтезу и исследованию комплексов никеля порфиринами обусловлено возможностью их применения в качестве молекулярных термометров, сенсоров и оптических материалов [6–8]. Галогензамещенные металлопорфирины используются при производстве координационных полимеров, обладающих каталитическими и нелинейно-оптическими свойствами [9, 10].

Исчерпывающее бромирование β -положений Cu(II)-тетрафенилпорфина Br₂ описано в работе [11]. Бромирование Co(II)-тетрафенилпорфина с помощью N-бромсукцинимидом (NBS) в смеси

хлороформа и диметилформамида (ДМФА) приводило к образованию β -октабромзамещенного порфирирата кобальта(II) [12]. При взаимодействии Ni(II)-тетрафенилпорфирина с NBS в кипящем *о*-дихлорбензоле синтезирован октабромзамещенный порфирират никеля(II) [13]. В работе [14] показано, что при обработке Ni(II)-тетрафенилпорфирина NBS в зависимости от соотношения реагентов в смеси хлороформ–диметилформамид легко образуются моно-, тетра- и окта- β -бромзамещенные комплексы никеля. При взаимодействии Ni(II)-тетрафенилпорфирина с N-хлорсукцинимидом (NCS) в кипящем *орто*-дихлорбензоле получены β -октазамещенные порфирираты никеля [15, 16]. Авторы [17] для синтеза β -октахлорзамещенных металлопорфиринов использовали тионилхлорид.

Хлорирование *орто*-дигалогензамещенных Zn(II)-порфиринов с помощью NCS в кипящем хлороформе выполнено в работе [18]. Авторами

[19] показано, что при взаимодействии *орто*-дихлорзамещенного Zn(II)-порфирина с NBS в метаноле в течение 1 ч образуется β-октабромзамещенный комплекс с выходом 45%. При кипячении дихлорзамещенного комплекса цинка с NBS в смеси хлороформ–метанол время образования Zn(II)-октабромпорфирина сокращается до 30 мин, выход увеличивается до 73% [20]. При кипячении комплекса цинка с NCS в метаноле в течение 11 ч получен β-октахлорзамещенный Zn-порфирин [19].

При замене метанола на смесь хлороформа и метанола время реакции сокращается до 5 ч [20].

С целью получения пергалогенированных металлопорфиринов в настоящей работе исследованы реакции бромирования и хлорирования β-положений комплексов никеля и цинка с тетра(2,6-дихлорфенил)порфирином, тетра(2,6-дифторфенил)порфирином с помощью NBS и NCS в ДМФА. Найдены оптимальные условия синтеза замещенных по пиррольным и фенильным кольцам Ni(II)- и Zn(II)-порфиринов (схема 1).

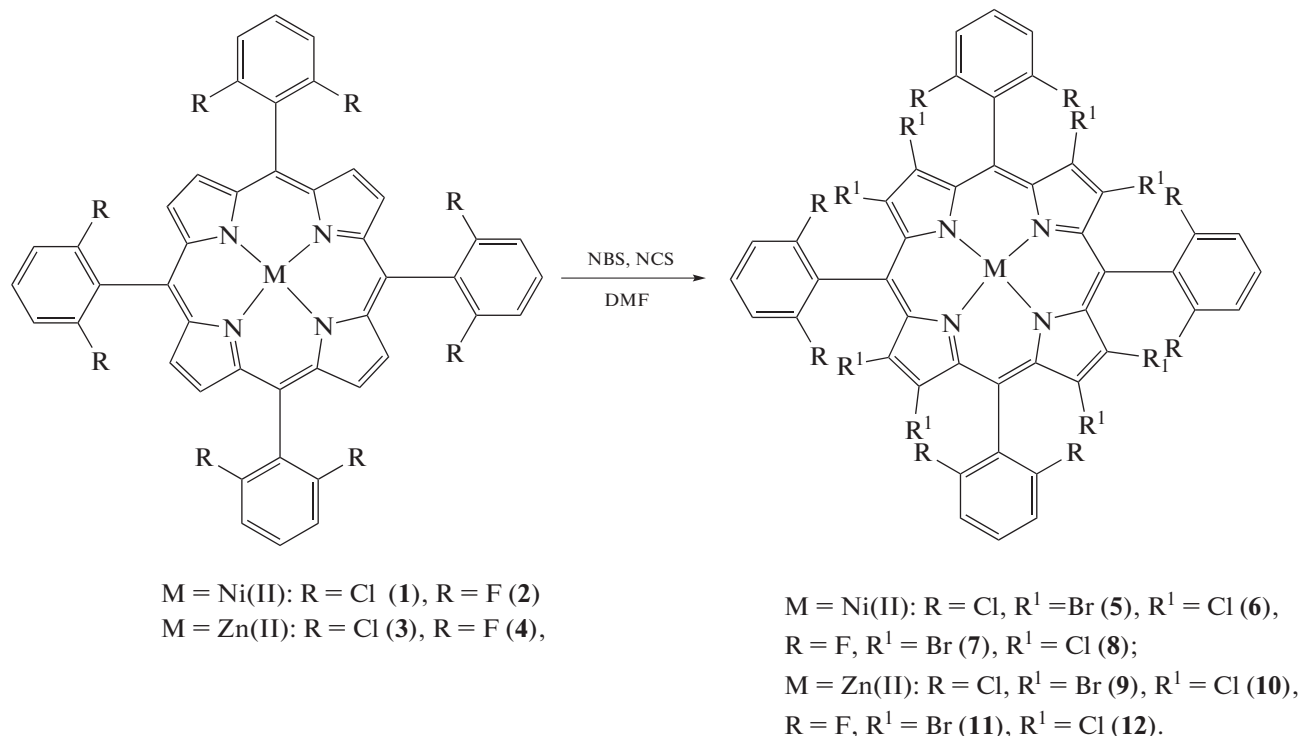


Схема 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5,10,15,20-Тetra(2,6-дихлорфенил)порфирин и 5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (PorphyChem), NBS, NCS, ацетататы кадмия(II), цинка(II), никеля(II), хлориды цинка(II) и никеля(II), трифторуксусную кислоту (Acros), оксид алюминия, (Merck), C₆D₆, CDCl₃ (Aldrich), растворители (х. ч.) использовали без дополнительной обработки. Спектры ¹H ЯМР (500 МГц) 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). Электронные спектры поглощения и спектры флуоресценции записывали на спектрофотометрах Cary-100 (Varian) и Shimadzu RF-5301 соответственно.

Структуры порфиринов и их комплексов с цинком были рассчитаны с помощью DFT-метода [21] с использованием комбинации B3LYP функционала и def2-TZVP [22–25] для атомов Zn и 6-31G + (d, p) [26, 27] базисного набора для остальных атомов [28, 29]. Для расчетов Zn-комплексов использовали симметрию D_{4h}, для порфиринов – D_{2h}. Расчеты проводили с использованием пакета программ GAMESS (v.12) [30].

Спектры флуоресценции порфиринов и их Zn-комплексов были записаны в толуоле при комнатной температуре на длине волны возбуждения λ_{max} = 415 нм (c < 10⁻⁷ моль/л). В качестве стандарта для комплексов цинка **11**, **12** был выбран Zn(II)-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин с квантовым выходом в толуоле 0.03 [31], для порфиринов **13**, **14** – тетрафенилпорфин с кванто-

вым выходом в толуоле 0.1 [32]. Квантовый выход флуоресценции рассчитывали по формуле [33]:

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

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

Cd(II)-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирин синтезировали по методике, приведенной в [34]. ЭСП в ДМФА, λ , нм (lg ϵ): 418 (4.77), 438 (5.53), 578 (4.34), 620 (3.98). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 1000.7 (82) [M]⁺. Для $C_{44}H_{20}N_4Cl_8Cd$ вычислено 1000.7. Спектр ¹H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 8.73 с (8H, пиррол), 7.36 д (8H, Ph^m, $J = 7.6$ Гц), 6.97 т (4H, Phⁿ, $J = 7.65$ Гц).

Ni(II)-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирин (1). Смесь 0.02 г (0.020 ммоль) Cd(II)-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирина и 0.052 г (0.400 ммоль) NiCl₂ в 15 мл ДМФА нагревали в колбе с обратным холодильником до температуры кипения и кипятили в течение 2 мин. Смесь охлаждали, выливали в воду, добавляли NaCl_{тв}, осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, хроматографировали на оксиде алюминия дихлорметаном, затем хлороформом. Выход составил 0.018 г (0.180 ммоль, 92%). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 947.5(98) [M + H]⁺. Для $C_{44}H_{20}N_4Cl_8Ni$ вычислено 947. Спектр ¹H ЯМР, $CDCl_3$, δ , м.д.: 8.60 с (8H, пиррол), 7.74 д (8H, Ph^m, $J = 7.6$ Гц), 7.66 т (4H, Phⁿ, $J = 7.65$ Гц).

Ni(II)-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (2). Смесь 0.02 г (0.026 ммоль) тетра(2,6-дифторфенил)порфирина и 0.093 г (0.528 ммоль) Ni(OAc)₂ в 10 мл ДМФА нагревали до температуры кипения, кипятили в течение 12 мин. Обрабатывали аналогично **1**. Выход 0.018 г (0.022 ммоль, 85%). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 814.9(98) [M]⁺. Для $C_{44}H_{20}N_4F_8Ni$ вычислено 815.4. Спектр ¹H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 8.78 с (8H, пиррол), 7.75 т (4H, Phⁿ, $J = 7.65$ Гц), 7.33 д (8H, Ph^m, $J = 7.6$ Гц).

Zn(II)-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирин (3) синтезировали по методике, описанной в [20]. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 952.9 (97) [M]⁺. Для $C_{44}H_{20}Cl_8N_4Zn$ вычислено 953.7. Спектр ¹H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 8.99 с (8H, пиррол), 7.82 т (4H, Phⁿ, $J = 7.65$ Гц), 7.41 д (8H, Ph^m, $J = 7.6$ Гц).

Zn(II)-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (4). Смесь 0.02 г (0.026 ммоль) тетра(2,6-дифторфенил)порфирина и 0.049 г (0.264 ммоль) Zn(OAc)₂ в 7 мл ДМФА нагревали до температуры кипения и кипятили в течение 2 мин. Обрабатывали аналогично **1**. Выход 0.018 г (0.0219 ммоль, 83%). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 821.4 (96) [M]⁺. Для $C_{44}H_{20}F_8N_4Zn$ вычислено 822.1. Спектр ¹H

ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 8.99 с (8H, пиррол), 7.82 т (4H, Phⁿ, $J = 7.65$ Гц), 7.41 д (8H, Ph^m, $J = 7.6$ Гц).

Ni(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирин (5). К 0.02 г (0.021 ммоль) комплекса **1** в 5 мл ДМФА добавляли 0.15 г (0.844 ммоль) NBS, выдерживали в течение 4 ч при 30°C, 8 ч при 23°C. Обрабатывали аналогично **1**. Выход 0.028 г (0.0177 ммоль, 82%). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 1578.6 (97) [M + H]⁺. Для $C_{44}H_{12}Br_8Cl_8N_4Ni$ вычислено 1578.2. Спектр ¹H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 7.74–7.64 м (8H, Ph^m, 4H, Phⁿ).

Ni(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирин (6). К раствору 0.02 г (0.021 ммоль) комплекса **1** в 5 мл ДМФА прибавляли 0.169 г (1.266 ммоль) NCS, выдерживали при комнатной температуре в течение 14 ч. Обрабатывали аналогично **1**. Выход 0.021 г (0.0172 ммоль, 79%). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 1223.4 (96) [M + H]⁺. Для $C_{44}H_{12}Cl_{16}N_4Ni$ вычислено 1222.6. Спектр ¹H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 7.61–7.54 м (8H, Ph^m, 4H, Phⁿ).

Ni(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (7). К 0.02 г (0.0245 ммоль) комплекса **2** в 5 мл ДМФА прибавляли 0.174 г (0.980 ммоль) NBS, выдерживали в течение 1.5 ч (30°C), 2.5–3 ч (25–22°C). Обрабатывали аналогично **1**. Выход 0.03 г (0.0207 ммоль, 84%). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 1446.5 (98) [M + H]⁺. Для $C_{44}H_{12}Br_8F_8N_4Ni$ вычислено 1446.6. Спектр ¹H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 7.78–7.72 м (8H, Ph^m, 4H, Phⁿ).

Ni(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (8). К 0.02 г (0.024 ммоль) комплекса **2** в 5 мл ДМФА добавляли 0.196 г (1.47 ммоль) NCS, выдерживали при 22–25°C в течение 8 ч. Обрабатывали аналогично **1**. Выход 0.022 г (0.020 ммоль, 82%). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 1090.7 (98) [M + H]⁺. Для $C_{44}H_{12}Cl_8F_8N_4Ni$ вычислено 1089.9. Спектр ¹H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 7.09, 7.02 м (8H, Ph^m, 4H, Phⁿ).

Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирин (9). К 0.02 г (0.021 ммоль) комплекса **3** в 5 мл ДМФА добавляли 0.15 г (0.840 ммоль) NBS, выдерживали при 23°C в течение 16 ч. Реакционную смесь выливали в насыщенный раствор NaHCO₃, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, хроматографировали на оксиде алюминия дихлорметаном, затем хлороформом. Выход 0.023 г (0.016 ммоль, 71%). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 1584.7 (97) [M – H]⁺. Для $C_{44}H_{12}Br_8Cl_8N_4Zn$ вычислено 1584.9. Спектр ¹H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 7.71–7.62 м (8H, Ph^m, 4H, Phⁿ).

Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирин (10). К 0.02 г (0.021 ммоль) **3** в 5 мл ДМФА добавляли 0.168 г (1.260 ммоль) NCS, выдерживали при 23°C в течение 36 ч. Обрабатывали аналогично **9**. Выход 0.02 г

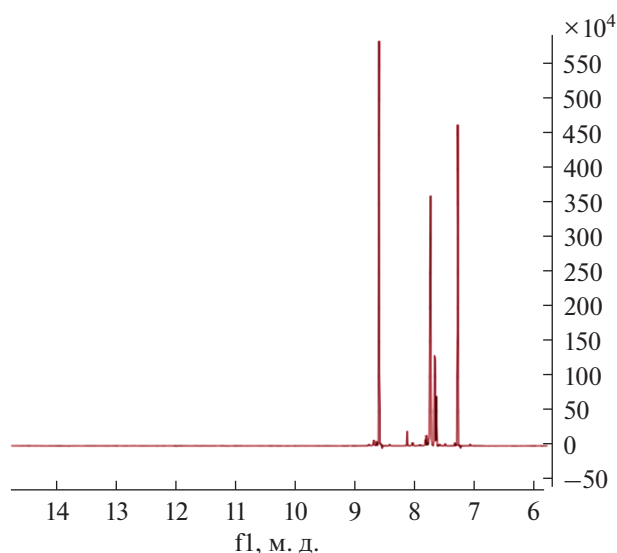


Рис. 1. Спектр ^1H ЯМР Ni(II)-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирина в CDCl_3 .

(0.0163 ммоль, 78%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1231.04 (97) $[\text{M} + 2\text{H}]^+$. Для $\text{C}_{44}\text{H}_{12}\text{Cl}_{16}\text{N}_4\text{Zn}$ вычислено 1229.3. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 7.73–7.65 м (8H, Ph^m, 4H, Phⁿ).

Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (11). К 0.02 г (0.0243 ммоль) комплекса **4** в 5 мл ДМФА добавляли 0.174 г (0.972 ммоль) NBS, выдерживали в течение 3 ч при 30°C, 7 ч при 22°C. Обработывали аналогично **9**. Выход 0.024 г (0.016 ммоль, 70%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1455.7 (55) $[\text{M} + 2\text{H}]^+$. Для $\text{C}_{44}\text{H}_{12}\text{Br}_8\text{F}_8\text{N}_4\text{Zn}$ вычислено 1453.3. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 7.80 т (4H, Phⁿ), 7.32 д (8H, Ph^m).

Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (12). К раствору 0.02 г (0.024 ммоль) комплекса **2** в 5 мл ДМФА добавляли 0.195 г (1.460 ммоль) NCS, выдерживали при комнатной температуре (23°C) в течение 24 ч. Обработывали аналогично **9**. Выход 0.02 г (0.018 ммоль, 72%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1099.2 (98) $[\text{M} + 2\text{H}]^+$. Для $\text{C}_{44}\text{H}_{12}\text{Cl}_8\text{F}_8\text{N}_4\text{Zn}$ вычислено 1097.6. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 6.94–6.89 м (8H, Ph^m, 4H, Phⁿ).

2,3,7,8,12,13,17,18-Октабром-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (13). К раствору 0.02 г (0.014 ммоль) комплекса **11** в 4 мл CHCl_3 добавляли 4 мл трифторуксусной кислоты, перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, добавляли воду, органический слой отделяли, промывали водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой, высушивали Na_2SO_4 , хроматографировали на оксиде алюминия дихлорметаном. Выход 0.014 г (0.010 ммоль, 75%). ЭСП в CHCl_3 , λ , нм, ($I_{\text{г}}$): 372 (4.48), 459 (5.22), 557

(4.23), 602 (3.94), 642 (3.84), 715 (3.58). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1392.1 (96) $[\text{M} + 2\text{H}]^+$. Для $\text{C}_{44}\text{H}_{14}\text{Br}_8\text{F}_8\text{N}_4$ вычислено 1389.9. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 8.06 т (4H, Phⁿ), 7.54 д (8H, Ph^m), 0.31 с (NH-протоны).

2,3,7,8,12,13,17,18-Октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (14). К раствору 0.02 г (0.018 ммоль) комплекса **12** в 4 мл CHCl_3 добавляли 4 мл трифторуксусной кислоты, перемешивали при комнатной температуре в течение 1.5 ч. Выход составил 0.014 г (0.0135 ммоль, 73%). ЭСП в CHCl_3 , λ , нм ($I_{\text{г}}$): 442 (5.18), 539 (4.30), 587 (4.11), 629 (4.02). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1035.5 (97) $[\text{M} + \text{H}]^+$. Для $\text{C}_{44}\text{H}_{14}\text{Cl}_8\text{F}_8\text{N}_4$ вычислено 1034.3. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 7.57 т (4H, Phⁿ), 7.09 д (8H, Ph^m), –2.24 с (NH-протоны).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что реакция комплексообразования *орто*-дихлорзамещенного порфирина **1** с ацетатом никеля (мольное соотношение 1 : 20) в кипящем ДМФА протекает медленно. Степень превращения исходного порфирина в комплекс никеля в течение 1 ч составляет ~15%. Увеличение времени реакции до 3 ч не приводит к образованию Ni(II)-тетра-2,6-(дихлорфенил)порфирина (**1**). Для получения соединения **1** использовали метод переметаллирования лабильных комплексов порфиринов [35]. Реакция Cd(II)-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирина с NiCl_2 в кипящем ДМФА приводит к образованию комплекса **1** уже в течение 2 мин. В спектре ^1H ЯМР соединения **1** в CDCl_3 присутствуют сигналы пиррольных колец при 8.60 м.д., сигналы *мета*- и *пара*-протонов при 7.74 и 7.66 м.д. (рис. 1). В масс-спектре комплекса **1** зафиксирован сигнал с $m/z = 947.5$ (для $\text{C}_{44}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Cl}_8\text{Ni}$ вычислено 947, экспериментальная часть). Напротив, при взаимодействии тетра(2,6-дифторфенил)порфирина с ацетатом Ni(II) в кипящем ДМФА в течение 12 мин образуется Ni(II)-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (**2**).

Показано, что бромирование *орто*-дихлорзамещенного комплекса никеля **1** NBS (мольное соотношение 1 : 40) в ДМФА в течение 4 ч при 30°C, в течение 7–8 ч при 23°C приводит к образованию Ni(II)- β -октабром-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирина (**5**). В масс-спектре комплекса **5** зафиксирован сигнал с $m/z = 1578.6$, соответствующий молекулярному иону полученного соединения. В спектре ^1H ЯМР соединения **5** присутствует мультиплет сигналов *мета*- и *пара*-протонов при 7.74–7.64 м.д. Для получения Ni(II)- β -октахлор-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирина (**6**) в ДМФА требуются более жесткие условия: 60-кратный избыток NCS, время реакции увеличивается до 14 ч.

В сравнимых с **1** условиях бромирование комплекса никеля **2** в ДМФА уже в течение 1.5 ч при 30°C приводит к образованию Ni(II)- β -октабром-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина (**7**). При моль-

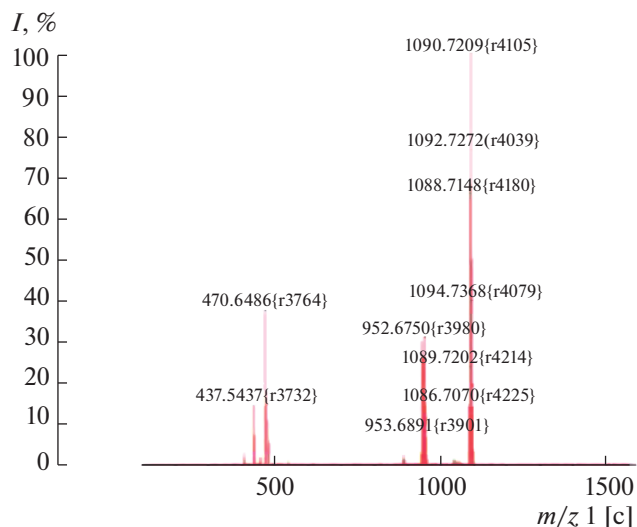


Рис. 2. Масс-спектр Ni(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-окта-хлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина.

ном соотношении **2** : NCS = 1 : 60 в ДМФА в течение 4 ч (30°C) получен Ni(II)- β -октахлор-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (**8**). В масс-спектрах комплексов никеля **7**, **8** зафиксированы сигналы с $m/z = 1446.5$ и 1090.7 , соответствующие молекулярным ионам полученных соединений (экспериментальная часть, рис. 2).

Бромирование комплексов цинка **3**, **4** по сравнению с порфиринами никеля в аналогичных условиях протекает в 2 раза медленнее. Так, время образования Zn(II)- β -октабром-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина (**11**) составляет от 3 до 7 ч в зависимости от температуры (30–22°C). Этот факт можно объяснить сильным π -дативным взаимодействием между ионом никеля и порфириновым макроциклом $d_{\pi}-e_g$ (π^*)-типа. Координация иона цинка с внутрициклическими атомами азота осуществляется только за счет σ -связи $Zn \leftarrow N$, способствуя уменьшению электронной плотности и на реакционных центрах макроцикла. Еще большее влияние металл оказывает на протекание реакции хлорирования. В сравнимых с **6** условиях Zn(II)- β -октахлор-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирин (**10**) получен при 23°C в течение 36 ч, Zn(II)- β -октахлор-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (**12**) – в течение 48 ч (молярное соотношение реагентов 1 : 90). В масс-спектрах полученных соединений присутствуют сигналы с $m/z = 1231$ и 1099.2 , соответствующие молекулярным ионам комплексов **10** и **12** (рис. 3, экспериментальная часть).

Характеристики ЭСП галогензамещенных комплексов никеля и цинка в ДМФА приведены в табл. 1. На рис. 4 представлены ЭСП порфирина никеля **2** и его β -бромзамещенного комплекса **7** в хлороформе.

При обработке комплексов цинка **11**, **12** трифторуксусной кислотой получены октабром-

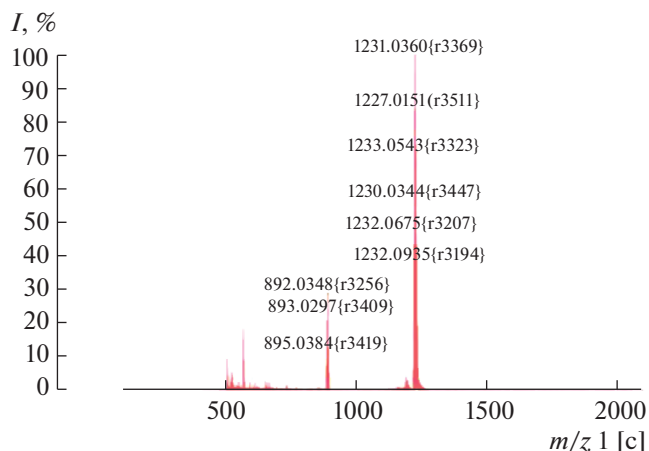


Рис. 3. Масс-спектр Zn(II)-2,3,7,8,12,13,17,18-окта-хлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирина.

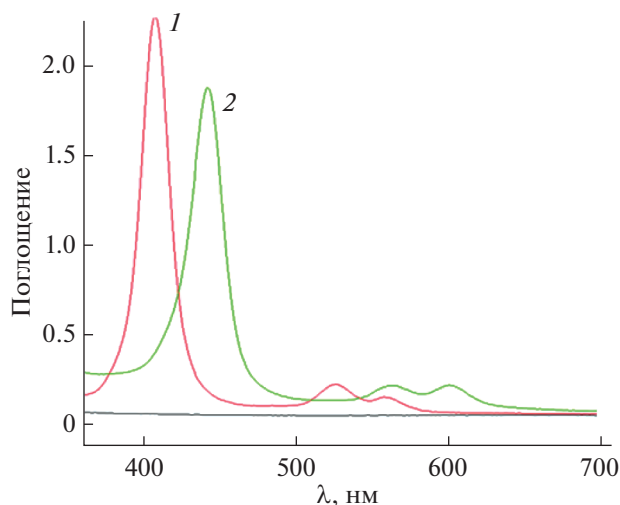


Рис. 4. ЭСП в хлороформе: 1 – Ni(II)-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина, 2 – Ni(II)- β -октабром-тетра(2,6-дифторфенил)порфирина.

5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (**13**) и октахлор-5,10,15,20-тетра(2,6-дифторфенил)порфирин (**14**).

На рис. 5 приведены оптимизированные структуры исследуемых порфиринов и их Zn-комплексов, а выбранные длины связей, валентные и двугранные углы представлены в табл. 2.

Введение атомов брома и хлора в пиррольные кольца макроцикла (соединения **11–14**) приводит к искажению плоской структуры молекул до седлообразной, что отражается в увеличении угла $C_{\beta}C_{\alpha}C_m$ при уменьшении углов $NC_{\alpha}C_m$ и MNC_{α} [36, 37]. Непланарность порфиринового ядра вызвана стерическим отталкиванием периферийными заместителями, что усиливает снятие напряжения за счет длин связей и углов [38]. Наблюдаемое искажение в этих соединениях больше, чем в Zn(II)-2,3,12,13-тетрабромтетрафенилпорфирине [39]. Кроме того, углы $NZnN$ отклонены от 180° ,

Таблица 1. Характеристики электронных спектров поглощения галогензамещенных Ni(II)- и Zn(II)-тетрафенилпорфиринов в ДМФА, λ , нм (lg ϵ)

Соединение	Полоса Soret	Q-полосы
1	410 (5.65)	526 (4.55), 560 (4.33)
2	404 (5.57)	522 (4.55), 555 (4.30)
3	405 (4.66), 426 (5.50)	559 (4.35), 594 _{пл}
4	399 (4.76), 419 (5.64)	552 (4.44)
5	446 (5.47)	564 (4.41), 603 (4.37)
6	449 (5.41)	556 (4.33), 596 (4.28)
7	374 (4.54), 445 (5.30), 457 _{пл}	562 (4.24), 603 (4.25)
8	364 (4.47), 446 (5.24)	555 (3.94), 594 (4.04)
9	368 (4.52), 474 (5.31)	612 (4.16), 660 (4.06)
10	364 (4.66), 455 (5.40)	592 (4.34), 643 _{пл}
11	366 (4.75), 473 (5.50)	612 (4.42), 663 (4.32)
12	456 (5.42)	592 (4.45), 644 _{пл} (4.20)

это указывает на то, что атом цинка лежит вне плоскости ядра макроцикла. Каждое пиррольное кольцо поочередно смещается вверх и вниз от средней плоскости в противоположных направлениях. В таком случае фенильные кольца наклонены к плоскости макроцикла, чтобы минимизировать стерическое скопление между заместителями. Это проявляется в уменьшении угла $C_\alpha C_m C_1 C_f$ β -замещенных соединений по сравнению с их незамещенным аналогом **4**. Zn-комплексы меньше подвержены седлообразному искажению плоскости макроцикла по сравнению с его свободными основаниями, что вызвано координацией металла с внутрициклическими атомами азота пиррольных колец макроцикла. Стерическое отталкивание зависит от природы β -заместителей (Br или Cl), при котором угол наклона фенильного кольца ($C_\alpha C_m C_1 C_f$) увеличивается с уменьшением искажения макроцикла (табл. 2, рис. 5). Природа галогена в β -положениях орто-замещенных комплексов цинка незначительно влияет на рассчитанные значения расстояний N–Zn и N_1-N_3 . Расстояние N–Zn составляет 2.04 Å, что незначительно выше 2.03 Å для Zn(II)- β -октабромтетрафенилпорфирина [40].

При β -замещении в порфиринах **13**, **14** происходит удлинение ядра макроцикла N_1-N_3 вдоль направления β -замещения в результате стерического напряжения, которое усиливается атомами брома и хлора, вызывая искажение макроцикла. По сравнению с комплексами цинка в порфиринах наблюдается уменьшение значений углов $C_\beta C_\alpha N$ и $C_\alpha N C_\alpha'$, на $\sim 4^\circ-6^\circ$ и большее сопряжение фенильных колец с макроциклом, что выражено в уменьшении длины связи мезо-углеродного атома с фенильным кольцом (C_m-C_1) и его угла наклона к плоскости макроцикла ($C_\alpha C_m C_1 C_f$).

Нами изучено влияние природы заместителей на спектрально-флуоресцентные свойства синтезированных порфиринов и их Zn-комплексов. Установлено, что квантовый выход β -хлорзамещенного порфирина **14** уменьшается в 7 раз по сравнению с исходным тетра(2,6-дифторфенил)порфирином, а порфирирата цинка **12** – в 15 раз по сравнению с исходным комплексом **4**. Значительное влияние β -галогенирования на тушение флуоресценции наблюдается в случае цинковых комплексов. Это вызвано увеличением плотности заряда на порфириновом кольце за

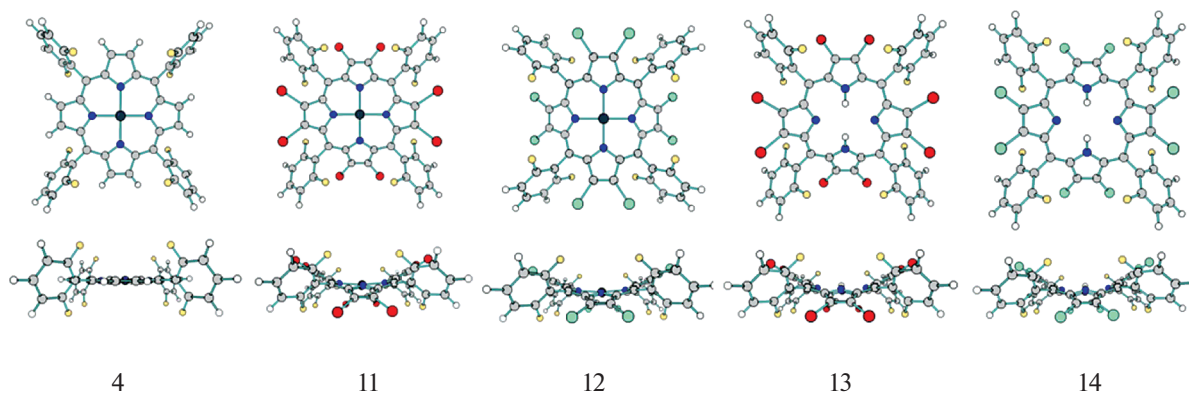


Рис. 5. Молекулярные конфигурации порфиринов и их Zn(II)-комплексов, вид сверху (вверх) и сбоку (вниз).

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

Соединение	4	11	12	13	14
Расстояния между связями					
C _β –C _{β'}	1.365	1.370	1.366	1.376	1.377
C _α –C _β	1.450	1.453	1.452	1.440	1.440
C _α –N	1.388	1.389	1.390	1.374	1.374
C _α –C _m	1.404	1.411	1.410	1.408	1.409
C _m –C ₁	1.496	1.490	1.492	1.489	1.488
N ₁ –N ₃	4.105	4.060	4.074	4.180	4.188
N–Zn/H	2.053	2.035	2.041	1.012	1.012
Углы связей					
C _β , C _β C _α	107.4	107.8	107.9	108.4	108.4
C _β C _α N	109.2	107.5	107.4	105.2	105.1
C _α NC _α '	106.9	108.8	108.8	112.4	112.7
NC _α C _m	125.7	123.5	124.3	124.6	124.5
C _β C _α C _m	125.1	128.8	128.1	129.9	130.2
C _α C _m C ₁	117.3	118.0	118.0	117.4	117.9
C _α C _m C _α	125.4	123.9	123.9	123.9	123.2
NZnN	179.7	172.1	172.7		
Двугранный угол					
C _β C _{β'} , C _α 'N	0.3	–4.7	–4.1	–3.2	–3.1
C _β , C _β C _α C _m	179.9	–169.5	–170.3	–171.0	–171.1
NC _α C _m C _α '	1.3	17.1	15.4	17.6	18.7
NC _α C _m C _α	–1.3	–17.1	–15.4	–17.6	–18.7
NC _α C _m C ₁	178.7	–162.9	–164.6	–162.6	–161.7
C _α C _m C ₁ C _f	72.2	69.2	70.9	69.3	64.3

Таблица 3. Спектрально-флуоресцентные характеристики галогензамещенных порфиринов и их Zn(II)-комплексов в толуоле

Соединение	Q(0,0)	Q(0,1)	Q _x × 10 ^{–2}
4	587.0	641.2	3.0 [28]
11	–	–	–
12	650.4	–	0.2
ТРРГ ₈ *	647.4	711.2	6.3 [29]
13	–	–	–
14	652.6	714.6	0.9

* Тетра(2,6-дифторфенил)порфирин.

счет включения иона металла, приводящим к усилению безызлучательного распада одновременно с уменьшением квантового выхода флуоресценции [41]. Полное тушение флуоресценции, вызванное влиянием тяжелых атомов брома в β-положениях макроцикла, наблюдается для соединений **11** и **13** (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При взаимодействии *орто*-ди(галогенфенил)замещенных порфиринов никеля и цинка

с NBS и NCS в диметилформамиде синтезированы и идентифицированы методами электронной абсорбционной, ¹H ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии комплексы Ni(II) и Zn(II) с октабром-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирином, октабром-тетра(2,6-дифторфенил)порфирином, октабром-тетра(2,6-дифторфенил)порфирином. При обработке β-замещенных тетра(2,6-дифторфенил)порфиринов Zn(II) трифторуксусной кислотой получены соответствующие порфирины. Методом DFT рассчитаны структуры галогензамещенных порфиринов и их комплексов с цинком. Определено влияние β-галогенирования на квантовый выход флуоресценции синтезированных соединений.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-20079).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P. et al.* // *Macroheterocycles*. 2020. V. 13. P. 311.
<https://doi.org/10.6060/mhc200814k>
2. *Tsivadze A.Y., Chernyad'ev A.Y.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 11. P. 1662.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20110197>
3. *Chizhova N.V., Kumeev R.S., Mamardashvili N.Zh.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 6. P. 740.
<https://doi.org/10.1134/S0036023613060089>
4. *Zdanovich S.A., Mamardashvili N.Zh., Golubchikov O.A.* // *Russ. J. Org. Chem.* 1996. V. 32. № 5. P. 756.
5. *Simonova O.R., Zdanovich S.A., Zaitseva S.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 7. P. 1006.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2007020X>
6. *Engeser M., Fabbrizzi L., Licchelli M. et al.* // *Chem. Commun.* 1999. P. 1191.
<https://doi.org/10.1039/A901931F>
7. *Lupton J.M.* // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. № 13. P. 2478.
<https://doi.org/10.1063/1.1509115>
8. *Finikova O.S., Chepravkov A.V., Beletskaya I.P. et al.* // *J. Org. Chem.* 2004. V. 69. № 2. P. 522.
<https://doi.org/10.1021/jo0350054>
9. *Stuzhin P.A., Goryachev M.Yu., Ivanova S.S. et al.* // *J. Porphyr. Phthalocyanines*. 2013. V. 17. P. 905.
<https://doi.org/10.1142/S1088424613500892>
10. *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>
11. *Bhyrappa P., Krishnan V.* // *Inorg. Chem.* 1991. V. 30. № 2. P. 239.
<https://doi.org/10.1021/ic00002a018>
12. *Чижова Н.В., Иванова Ю.Б., Мамардашвили Н.Ж.* // *Макрогетероциклы*. 2018. Т. 11. № 1. С. 85.
<https://doi.org/10.6060/mhc171265c>
13. *Vicente M. da G.H., Smith K.M.* // *Curr. Org. Synth.* 2014. V. 11. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.2174/15701794113106660083>
14. *Chizhova N.V., Konakova A.V., Mal'tseva O.V. et al.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2017. V. 53. № 7. P. 1094.
<https://doi.org/10.1134/S1070363217070222>
15. *Spyroulias G.A., Despotopoulos A.P., Raptopoulou C.P. et al.* // *Chem. Commun.* 1997. № 8. P. 783.
<https://doi.org/10.1039/a608013h>
16. *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>
17. *Rumyantseva V.D., Aksenova E.A., Ponamoreva N.O. et al.* // *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2000. V. 26. № 6. P. 423.
<https://doi.org/10.1007/BF02758672>
18. *Gonsalves A.M., Johnstone R.A.W., Pereira M.M. et al.* // *Tetrahedron Lett.* 1991. V. 32. № 10. P. 1355.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)79666-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)79666-3)
19. *Chorghade M.S., Dolphin D., Dupré D. et al.* // *Synthesis*. 1996. V. 11. P. 1320.
<https://doi.org/10.1055/s-1996-4401>
20. *Ivanova Yu.B., Chizhova N.V., Shumilova I.A. et al.* // *Russ. J. Org. Chem.* 2020. V. 56. № 6. P. 1054.
<https://doi.org/10.1134/S1070428020060147>
21. *Lee N., Petrenko T., Bergmann U. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 28. P. 9715.
<https://doi.org/10.1021/ja101281e>
22. *Becke A.D.* // *Phys. Rev. A*. 1988. V. 38. № 6. P. 3098.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
23. *Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F. et al.* // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. № 45. P. 11623.
<https://doi.org/10.1021/j100096a001>
24. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 37. № 2. P. 785.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
25. *Vosko S.H., Wilk L., Nusair M.* // *Can. J. Phys.* 1980. V. 58. № 8. P. 1200.
<https://doi.org/10.1139/p80-159>
26. *Weigend F.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. P. 1057.
<https://doi.org/10.1039/B515623H>
27. *Weigend F., Ahlrichs R.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. V. 7. P. 3297.
<https://doi.org/10.1039/B508541A>
28. *Petersson G.A., Bennett A., Tensfeldt T.G. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 89. P. 2193.
<https://doi.org/10.1063/1.455064>
29. *Petersson G.A., Al-Laham M.A.* // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. P. 6081.
<https://doi.org/10.1063/1.460447>
30. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // *J. Comput. Chem.* 1993. V. 14. P. 1347.
<https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
31. *Yang S.I., Seth J., Strachan J.P. et al.* // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 1999. V. 3. № 2. P. 117.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1409\(199902\)3:2%3C117::AID-JPP110%3E3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1409(199902)3:2%3C117::AID-JPP110%3E3.0.CO;2-X)
32. *Seybold P.G., Gouterman M.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1969. V. 31. № 1–13. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(69\)90335-X](https://doi.org/10.1016/0022-2852(69)90335-X)
33. *Principles of fluorescence spectroscopy* / Ed. Lakowicz J.R. New York: Springer, 2006. V. 26. 954 p.
34. *Чижова Н.В., Мамардашвили Г.М., Дмитриева О.А. и др.* // *Макрогетероциклы*. 2019. Т. 12. № 4. С. 364.
<https://doi.org/10.6060/mhc190556m>
35. *Хембрайт П.* // *Успехи химии*. 1977. Т. 46. С. 1207.
36. *Senge M.O.* // *Chem. Commun.* 2006. V. 3. P. 243.
<https://doi.org/10.1039/B511389J>
37. *Valicsek Z., Horváth O.* // *Microchem. J.* 2013. V. 107. P. 47.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.07.002>
38. *Bhyrappa P., Sankar M., Varghese B.* // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. № 10. P. 4136.
<https://doi.org/10.1021/ic052035b>
39. *Kumar P.K., Bhyrappa P., Varghese B.* // *Tetrahedron Lett.* 2003. V. 44. P. 4849.
[https://doi.org/10.1016/S004039\(03\)01143-2](https://doi.org/10.1016/S004039(03)01143-2)
40. *Pomarico G., Sabuzi F., Conte V. et al.* // *New J. Chem.* 2019. V. 43. № 45. P. 17774.
<https://doi.org/10.1039/c9nj02503k>
41. *De Souza T.G.B., Vivas M.G., Mendonca C.R. et al.* // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2016. V. 20. P. 282.
<https://doi.org/10.1142/S1088424616500048>