

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫМИ ОКТАФЕНИЛТЕТРААЗАПОРФИРИНАМИ

© 2023 г. Н. В. Чижова^{1,*}, А. Е. Лихонина¹, Н. Ж. Мамардашвили¹

¹ Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук,
ул. Академическая 1, Иваново, 153040 Россия

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

Поступило в редакцию 7 апреля 2023 г.

После доработки 10 мая 2023 г.

Принято к печати 21 мая 2023 г.

При взаимодействии ди-(4-галогенфенил)малеиндинитрилов с ацетатами магния и цинка(II) в кипящем этиленгликоле синтезированы Mg(II)-окта-(4-хлорфенил)тетраазапорфирин, Mg(II)-окта-(4-фторфенил)-тетраазапорфирин, Zn(II)-окта-(4-хлорфенил)тетраазапорфирин и Zn(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирин. Zn(II)-Октафенилтетраазапорфирин получен при цикломеризации дифенилмалеиндинитрила с ацетатом цинка в этиленгликоле. С использованием реакции металлообмена галогензамещенных комплексов магния с хлоридами меди(II) и марганца(II) в диметилформамиде синтезированы соответствующие Cu(II) и Mn(III)-октафенилтетраазапорфирины. Полученные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ИК, ЯМР ¹H спектроскопии и масс-спектрометрии. Исследована фотохимическая устойчивость синтезированных комплексов.

Ключевые слова: комплексы с окта-(4-галогенфенил)тетраазапорфиринами, реакции цикломеризации, реакции металлообмена, фотохимическая устойчивость

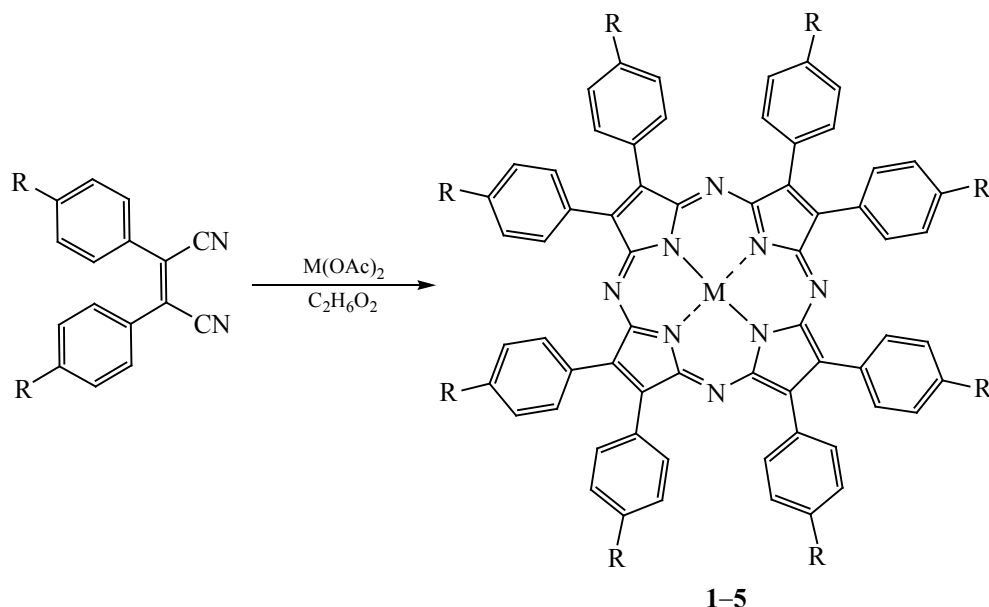
DOI: 10.31857/S0044460X2306015X, **EDN:** FNID0Y

Известно, что порфирины и их аза-аналоги проявляют свои полезные свойства в составе комплексов с металлами. Многообразие структур металлопорфиринов открывает широкие возможности для их применения в различных областях науки и техники [1–5]. В частности, интерес к синтезу и исследованию комплексов порфиринов с медью вызван возможностью их применения в биомедицине и катализе. Широко известны пигменты и красители на основе фталоцианинов и порфиринов меди [6]. Порфириновые комплексы марганца характеризуются низким окислительно-восстановительным потенциалом $E(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+})$ центрального иона и являются эффективными биокатализаторами [7, 8]. У Mn-порфиринов обнаружена способность связывать свободные радикалы. Возрастает интерес исследователей к созданию биологически

активных препаратов на основе комплексов марганца [9].

Для синтеза металлокомплексов на основе тетраазапорфиринов обычно используют метод темплатной циклотетрамеризации [10]. Позднее этим методом были синтезированы ионные и ковалентные комплексы тетраазапорфиринов различного строения [11–15]. В работе [16] *орто*-дифторзамещенные Mg(II) и Zn(II)-порфирины получены при циклизации ди-(2,6-дифторфенил)малеиндинитрила с соответствующими солями в кипящем этиленгликоле. Для синтеза металлопорфиринов, в том числе и труднодоступных, широко применяют метод переметаллирования (металлообмена) лабильных комплексов порфиринов [17]. Ранее с использованием реакции металлообмена был получен ряд комплексов Cu(II) и Mn(III) с порфи-

Схема 1.



M = Mg(II), R = Cl (**1**); M = Mg(II), R = F (**2**); M = Zn(II), R = Cl (**3**); M = Zn(II), R = F (**4**); M = Zn(II), R = H (**5**).

ринами и их аза-аналогами [Шейнин В.Б. и др., ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 2. С. 326; Sheinin V.B. et al., Russ. J. Gen. Chem. 2010. Vol. 80. N 2. P. 351. doi 10.1134/S107036321002026X; Звездина С.В. и др., ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 10. С. 1712; Zvezdina S.V. et al., Russ. J. Chem. Chem. 2014. Vol. 84. N 10. P. 1989. doi 10.1134/S1070363214100211].

В продолжение исследований [14–16] в настоящей работе при циклизации ди-(4-галогенфенил)-малеиндинитрилов с ацетатами магния и цинка(II) в кипящем этиленгликоле синтезированы Mg(II)-окта-(4-хлорфенил)тетраазапорфирин **1**, Mg(II)-окта-(4-фторфенил)-тетраазапорфирин **2**, Zn(II)-окта-(4-хлорфенил)тетраазапорфирин **3** и Zn(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирин **4**. Zn(II)-Октафенилтетраазапорфирин **5** получен при взаимодействии дифенилмалеиндинитрила с ацетатом цинка в этиленгликоле (схема 1).

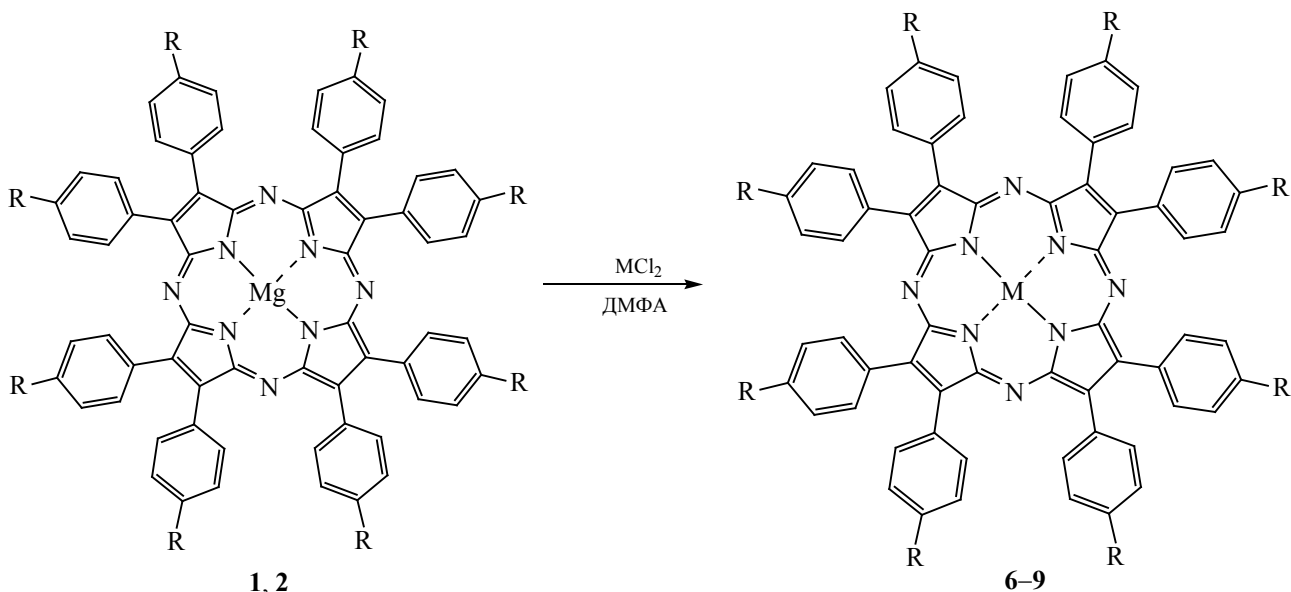
Показано, что при взаимодействии хлорзамещенного дифенилмалеиндинитрила с ацетатом магния (мольное соотношение 1:1.4) в кипящем этиленгликоле в течение 30 мин образуется Mg(II)-окта-(4-хлорфенил)тетраазапорфирин **1**. В сравнимых условиях при кипячении ди-(4-фтор-

фенил)малеиндинитрила с Mg(OAc)₂ в этиленгликоле в течение 25 мин образуется Mg(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирин **2**. В масс-спектрах комплексов магния с галогензамещенными порфиринами зафиксированы сигналы с *m/z* 1223.26 и 1090.19, соответствующие молекулярным ионам полученных соединений (см. Дополнительные материалы). В спектре ЯМР ¹H комплекса **1** в ДМ-СО-*d*₆ присутствуют сигналы *орто*- и *мета*-протонов фенильных колец при 7.95 и 7.39 м. д. Сигналы фенильных колец соединения **2** регистрируются при 7.96 и 7.49 м. д.

В ИК спектрах галогензамещенных комплексов магния валентные и деформационные колебания хлорзамещенного комплекса магния **1** смещены в область низких частот на ~3–4 см^{–1} по сравнению с фторзамещенным комплексом **2**. Напротив, скелетные колебания соединения **1** более интенсивны и смещены в область высоких частот на ~30 см^{–1} по сравнению с комплексом **2** (см. Дополнительные материалы).

При взаимодействии хлорзамещенного дифенилмалеиндинитрила с ацетатом цинка (мольное соотношение 1:1) в кипящем этиленгликоле в течение

Схема 2.



$\text{M} = \text{Cu(II)}, \text{R} = \text{Cl}$ (**6**); $\text{M} = \text{Cu(II)}, \text{R} = \text{F}$ (**7**); $\text{M} = \text{Mn(III)}, \text{R} = \text{Cl}$ (**8**); $\text{M} = \text{Mn(III)}, \text{R} = \text{F}$ (**9**).

ние 10 мин образуется Zn(II)-окта-(4-хлорфенил)-тетраазапорфирин **3**. В масс-спектре Zn(II)-окта-(4-хлорфенил)тетраазапорфирина присутствует сигнал с m/z 1263.5, соответствующий молекулярному иону комплекса **3** (см. Дополнительные материалы). В спектре ЯМР ^1H комплекса **3** в $\text{DMSO-}d_6$ зафиксированы уширенные сигналы *орто*- и *мета*-протонов при 8.10 и 7.35 м. д.

В сравнимых условиях кипение ди-(4-фторфенил)малеиндинитрила с ацетатом цинка в этиленгликоле в течение 5 мин приводит к образованию Zn(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирина **4**. В масс-спектре Zn(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирина присутствует сигнал с m/z 1130.18, соответствующий молекулярному иону комплекса **4** (см. Дополнительные материалы). В спектре ЯМР ^1H комплекса **4** в $\text{DMSO-}d_6$ присутствуют уширенные сигналы *орто*- и *мета*-протонов фенильных колец при 8.19 и 7.50 м. д.

Аналогично, при взаимодействии дифенилмалеиндинитрила с ацетатом цинка в кипящем этиленгликоле получен Zn(II)-октафенилтетраазапорфирин **5**. В масс-спектре Zn(II)-октафенилте-

траазапорфирина зафиксирован сигнал m/z 988.1, соответствующий молекулярному иону комплекса **5** (см. Дополнительные материалы). В спектре ЯМР ^1H соединения **5** присутствуют уширенный синглет *орто*-протонов (8.24 м. д.) и мультиплет *мета*- и *пара*-протонов (7.64–7.54 м. д., см. Дополнительные материалы).

Для синтеза комплексов Cu(II) и Mn(III) с галогензамещенными октафенилтетраазапорфинами мы использовали метод переметаллирования лабильных комплексов порфиринов [12]. С использованием реакции металлообмена галогензамещенных комплексов магния с хлоридами меди(II) и марганца(II) в диметилформамиде синтезированы соответствующие Cu(II) и Mn(III)-октафенилтетраазапорфирины **6–8** (схема 2).

Cu(II)-окта-(4-хлорфенил)тетраазапорфирин **6** и Cu(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирин **7** легко образуются при нагревании до 80°C комплексов магния **1, 2** с CuCl_2 (мольное соотношение 1:10) в ДМФА и последующем выдерживании реакционной смеси при этой температуре в течение 60 и 30 мин соответственно. В масс-спектрах ком-

Таблица 1. Характеристики электронных спектров поглощения комплексов Mg(II), Zn(II) и Cu(II) с октафенилтетраазапорфинами в хлороформе

Соединение	λ , нм (lg ϵ)		
	полоса I	полоса II	полоса Core
1	641 (5.01)	588 (4.33)	380 (4.93)
2	637 (5.01)	585 (4.36)	376 (4.96)
3	640 (5.05)	586 (4.34)	377 (4.92)
4	635 (5.04)	583 (4.37)	375 (4.93)
5	637 (5.11)	580 (4.36)	375 (5.05)
6	630 (4.81)	578 (4.25)	364 (4.75)
7	628 (4.81)	575 (4.26)	361 (4.73)

плексов меди с окта-(4-хлорфенил)тетраазапорфирином и окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирином присутствуют сигналы с m/z 1260.8 и 1129.3, соответствующие молекулярным ионам полученных соединений (см. Дополнительные материалы).

В табл. 1 приведены ЭСП синтезированных комплексов **6**, **7** в хлороформе. Азамещение приводит к гипсохромному сдвигу полосы Core в область 375–350 нм. (пиррольные кольца, с которыми связано происхождение полосы Core, испытывают сильное электронное возмущение со стороны мостиковых атомов азота). Гипсохромное смещение полос поглощения Cu(II)-октафенилтетраазапорфиринов по сравнению с соответствующими комплексами цинка и магния объясняется

наличием сильного π -дативного взаимодействия между ионом металла и порфириновым макроциклом $d\pi-e_g(\pi^*)$ типа (табл. 1).

Известно, что комплексообразование порфиринов и металлообмен лабильных порфиринов с MnX_2 ($X = Cl^-, CH_3COO^-$) [18, 19] сопровождается мгновенным окислением Mn(II) в составе комплекса до Mn(III). При этом образуются соединения состава $(X)Mn(III)P$ (P – дианион порфирина, X – ацидолиганд). Остановить процесс на стадии образования Mn(II)-порфирина, как правило, не удастся. Исключение составляют соединения с большим количеством электроноакцепторных атомов хлора в макроцикле и фенильных кольцах [19].

Исследования показали, что Mn(III)-окта-(4-хлорфенил)тетраазапорфирин **8** образуется при кипячении диметилформамидного раствора комплекса магния **1** с $MnCl_2$ (мольное соотношение 1:20) в течение 1 мин. В сравнимых условиях с **8**, Mn(III)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирин **9** получен при нагревании раствора комплекса магния **1** с $MnCl_2$ в ДМФА до температуры кипения.

В масс-спектрах комплексов **8** и **9** зарегистрированы сигналы с m/z 1250.2, 1119.1, соответствующие молекулярным ионам, полученным в результате диссоциации по связи Mn–Cl (см. Дополнительные материалы). В электронном спектре поглощения соединения **8** в хлороформе присутствуют полосы с максимумами 671, 616, 487, 413 и 351 нм (рис. 1). Полосы поглощения фторзамещенного комплекса марганца **9** в хлороформе аналогичны и смещены в коротковолновую область на ~3–4 нм.

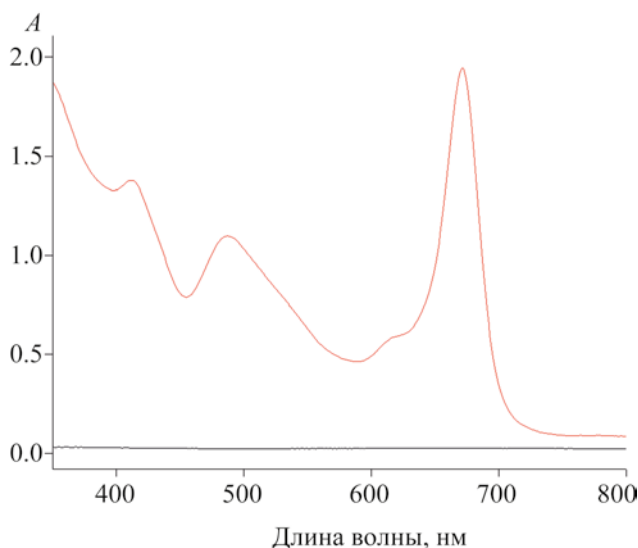
**Рис. 1.** ЭСП Mn(III)-порфирина **8** в хлороформе.

Таблица 2. Экспериментальные данные по фотохимической стабильности^a соединений **1–9** в CHCl_3 и смеси $\text{CHCl}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ (0.384 моль/л)

Соединение	$\eta_{50}, \%$		$k_{\text{дестр}}, \text{мин}^{-1}$	$\tau_{1/2}, \text{мин}$
	CHCl_3		$\text{CHCl}_3\text{--H}_2\text{O}_2$	
$\text{Mg(II)}(p\text{-Cl-Ph})_8\text{TAP}$ (1)	0	0	—	—
$\text{Mg(II)}(p\text{-F-Ph})_8\text{TAP}$ (2)	0	0	—	—
$\text{Zn(II)}(p\text{-Cl-Ph})_8\text{TAP}$ (3)	0	0	—	—
$\text{Zn(II)}(p\text{-F-Ph})_8\text{TAP}$ (4)	0	0	—	—
$\text{Zn(II)Ph}_8\text{TAP}$ (5)	0	0	—	—
$\text{Cu(II)}(p\text{-Cl-Ph})_8\text{TAP}$ (6)	0	0	—	—
$\text{Cu(II)}(p\text{-F-Ph})_8\text{TAP}$ (7)	0	0	—	—
$\text{Mn(III)}(p\text{-Cl-Ph})_8\text{TAP}$ (8)	0	39	0.0063	110
		33 ^b	0.0055 ^b	126 ^b
$\text{Mn(III)}(p\text{-F-Ph})_8\text{TAP}$ (9)	0	47	0.0081	86
		26 ^b	0.0049 ^b	141 ^b

^a $\tau_{\text{обл}}$ 50 мин, $\lambda_{\text{обл}}$ 640 нм, E_v 1790±30 Лк.

^b Деструкция при добавлении H_2O_2 без облучения.

Отличительной особенностью (X)Mn(III)-порфиринов является наличие сильного взаимодействия атома металла с порфириновым лигандом за счет $\text{N} \rightarrow \text{Mn } p(\pi)\text{--}d(\pi)$ -взаимодействия, совпадающего по направлению с σ -связью. Введение ацидолигандов во внутреннюю координационную сфе-

ру тетрафенилпорфиринов Mn(III) существенно изменяет геометрию молекул, что приводит к возникновению дополнительной полосы ($\lambda_{\text{max}} \sim 485$ нм) и увеличению числа полос по сравнению с комплексами магния, цинка и меди (табл. 1).

Все изученные соединения **1–9** в среде хлороформа оказались устойчивыми к действию излучения с длиной волны 640 нм (табл. 2). Добавление перекиси водорода к комплексам Mg(II) (соединения **1** и **2**), Zn(II) (**3–5**) и Cu(II) (**6** и **7**) также не приводит к окислительной деструкции как без облучения, так и с его воздействием. В ЭСП комплексов Mn(III) (соединения **8** и **9**) наблюдается снижение оптических плотностей полос поглощения в среде $\text{CHCl}_3\text{--H}_2\text{O}_2$, при этом, хлорзамещенный комплекс Mn(III) проявляет большую устойчивость к окислению по сравнению с фторзамещенным комплексом **9** (табл. 2). Также, следует отметить, что тип спектра Mn(III)-тетраазапорфиринов не меняется, что, по-видимому, свидетельствует об окислительной деструкции макроцикла, а не об окислении катиона металла. Снижение стабильности Mn(III)-порфиразинов вызвано наличием у них менее плоской структуры, по сравнению с изученными нами комплексами Mg(II), Zn(II) и Cu(II).

Воздействие светом с λ 640 нм на растворы соединений **8** и **9** в среде $\text{CHCl}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ ускоряет процесс окислительной деструкции; для Mn(III)(*p*-Cl-Ph)₈TAP **8** степень деструкции (η) увеличивается с 33 до 39%, а для Mn(III)(*p*-F-Ph)₈TAP **9** – с 26–47% (рис. 2, табл. 2). Рассчитанные константы ($k_{\text{дестр}}$) и периоды полураспада ($\tau_{1/2}$) процессов окислительной деструкции для комплексов **8** и **9** также представлены в табл. 2.

Таким образом, взаимодействием ди-(4-галогенфенил)малеиндинитрилов с ацетатами магния и цинка(II) в кипящем этиленгликоле синтезированы комплексы Mg(II), Zn(II) с окта-(4-хлорфенил)-тетраазапорфирином и окта-(4-фторфенил)-тетраазапорфирином. Аналогично получен Zn(II)-октафенилтетраазапорфирин при цикломеризации дифенилмалеиндинитрила с ацетатом цинка в этиленгликоле. Хлор- и фторзамещенные Cu(II)- и Mn(III)-октафенилтетраазапорфирины синтезированы из соответствующих комплексов магния с хлоридами меди(II) и марганца(II) в диметилформамиде. Изучена фотохимическая устойчивость

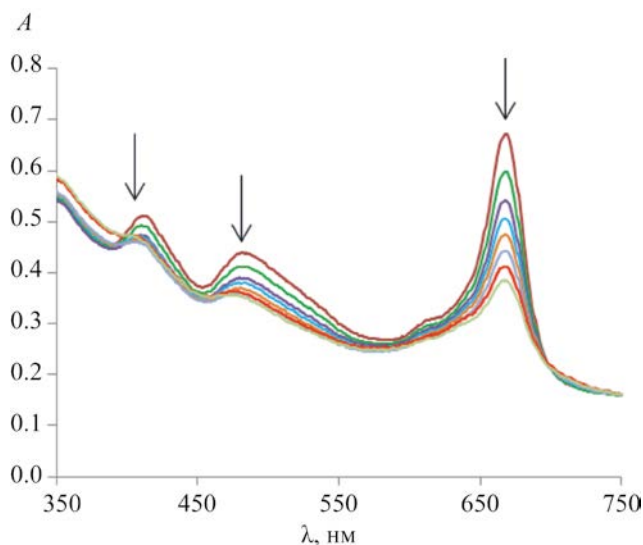


Рис. 2. Изменение ЭСП Mn(III)(*p*-F-Ph)₈TAP **9** в среде $\text{CHCl}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ при облучении светом с λ 640 нм.

синтезированных металлокомплексов. Установлено, что Mn(III)-октафенилтетраазапорфирины в среде $\text{CHCl}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ подвергаются окислительной деструкции как под воздействием излучения (λ 640 нм), так и без него. Следует отметить, что под действием излучения процесс окисления усиливается. В среде хлороформа все изученные соединения проявили высокую устойчивость к фотоокислению.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорацетонитрил, фторацетонитрил (Acros), оксид алюминия силикагель (Merck), растворители (ХЧ), ацетаты магния и цинка, хлориды меди и марганца (Acros) использовали без дополнительной обработки. Ди-(4-хлорфенил)малеиндинитрил и ди-(4-фторфенил)малеиндинитрил синтезировали по методикам, приведенным в работах [14, 15].

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Cary-100 (Varian) при комнатной температуре. ИК спектры регистрировали на Фурье-спектрометре VERTEX 80 v. Масс-спектры получали на масс-спектрометре Maldi Tof Shimadzu Biotech Axima Confidence (матрица – дигидроксibenзойная кислота). Спектры ЯМР ^1H (500.17 Гц) записывали на приборе Bruker AV III-500 внутренний стандарт – TMS).

Изучение процесса фотоокисления осуществляли путем облучения разбавленных растворов комплексов **1–9** ($c \approx 10^{-5}$ моль/л) в течение 50 мин с использованием светодиодной лампы (λ 640 нм, E_v 1790±30 Лк). Процесс фотоокисления был изучен в среде CHCl_3 и $\text{CHCl}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ (0.384 моль/л). Изменения в электронных абсорбционных спектрах фиксировали через определенные промежутки времени. Степень фотодеструкции (η , %) рассчитывали по убыли оптической плотности первой полосы поглощения в ЭСП. Константу процесса деструкции ($k_{\text{дестр}}$) рассчитывали графическим методом по зависимости натурального логарифма концентрации комплекса от времени [$f(c) = \ln c$]. Период полураспада рассчитывали по формуле: $\tau_{1/2} = \ln 2 / k_{\text{дестр}}$.

Ди-(4-хлорфенил)малеиндинитрил. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.58 д (4H, H^m , J 7.6 Гц), 7.76 д (4H, H^o , J 7.7 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 299.7 (88) [M] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2$: 299.4).

Ди-(4-фторфенил)малеиндинитрил. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 7.26 д (4H, H^m , J 7.6 Гц), 7.85 д (4H, H^o , J 7.7 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 267.2 (98) [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{F}_2\text{N}_2$: 266.3).

Mg(II)-Окта-(4-хлорфенил)тетраазапорфирин (1). Смесь 0.06 г (0.20 ммоль) ди-(4-хлорфенил)малеиндинитрила и 0.04 г (0.281 ммоль) ацетата магния растворяли в 3 мл этиленгликоля. Смесь кипятили в течение 30 мин, затем охлаждали, добавляли диметилформамид и воду. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили, пересаждали из смеси хлороформ–гексан (1:5) и хроматографировали на оксиде алюминия сначала дихлорметаном, затем смесью хлороформ–метанол (10:1). Выход 0.021 г (0.0172 ммоль, 34%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2922, 2852, 1634, 1593 (C–H); 1013, 985 [δ (C–H)]; 769 [γ (C–H)]. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м. д.: 7.39 уш. с (16H, H^m), 7.95 уш. с (16H, H^o). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1223.26 (92) [$M + 2\text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{64}\text{H}_{32}\text{Cl}_8\text{MgN}_8$: 1221.04).

Mg(II)-Окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирин (2) получали аналогично из 0.06 г (0.225 ммоль) ди-(4-фторфенил)малеиндинитрила и 0.044 г (0.315 ммоль) ацетата магния; время реакции – 25 мин. Выход 0.022 г (0.0202 ммоль, 36%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2925, 2855, 1604, 1566 (C–H); 1017, 985 [δ (C–H)]; 769 [γ (C–H)]. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м. д.: 7.49 уш. с (16H, H^m), 7.96 уш. с (16H, H^o). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1090.19 (98) [$M + \text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{64}\text{H}_{32}\text{F}_8\text{MgN}_8$: 1089.40).

Zn(II)-Окта(4-хлорфенил)тетраазапорфирин (3) получали аналогично из 0.06 г (0.20 ммоль) ди-(4-хлорфенил)малеиндинитрила и 0.037 г (0.20 ммоль) ацетата цинка; время реакции – 10 мин. Выход 0.025 г (0.0198 ммоль, 40%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2926, 2853, 1634, 1594 (C–H); 1012, 981 [δ (C–H)]; 772 [γ (C–H)]. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO-}d_6$), δ , м. д.: 7.35 уш. с (16H, H^m), 8.10 уш. с (16H, H^o). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1263.49 (97) [$M + 2\text{H}$] $^+$ (вычислено для $\text{C}_{64}\text{H}_{32}\text{Cl}_8\text{N}_8\text{Zn}$: 1262.11).

Zn(II)-Окта(4-фторфенил)тетраазапорфирин (4) получали аналогично из 0.06 г (0.225 ммоль) ди-(4-фторфенил)малеиндинитрила и 0.041 г (0.225 ммоль) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$; время реакции – 5 мин. Выход 0.026 г (0.0230 ммоль, 40%). ИК

спектр, ν , см^{-1} : 2923, 2853, 1604, 1567 (C–H); 1018, 9816 [δ (C–H)]; 771 [γ (C–H)]. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 7.50 уш. с (16H, H^m), 8.19 уш. с (16H, H^o). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1130.18 (98) $[M]^+$ (вычислено для $\text{C}_{64}\text{H}_{32}\text{F}_8\text{N}_8\text{Zn}$: 1130.47).

Zn(II)-Октафенилтетраазапорфириин (5) получали аналогично из 0.06 г (0.26 ммоль) дифенилмалеиннитрила и 0.047 г (0.26 ммоль) ацетата цинка; время реакции – 5 мин. Выход 0.026 г (0.0264 ммоль, 41%). ИК спектр, ν , см^{-1} : 2926, 2853, 1634, 1593 (C–H); 1001, 980 [δ (C–H)]; 747 [γ (C–H)]. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 7.64–7.54 м (24H, $\text{H}^{m,n}$), 8.24 уш. с (16H, H^o). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 988.11 (97) $[M + 2\text{H}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{64}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{Zn}$: 986.55).

Cu(II)-Окта-(4-хлорфенил)тетраазапорфириин (6). Смесь 0.02 г (0.0164 ммоль) комплекса **1** и 0.022 г (0.164 ммоль) CuCl_2 в 25 мл ДМФА нагревали при 80°C в течение 1 ч, затем охлаждали. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили, переосаждали из смеси хлороформ–гексан (1:5). Выход 0.018 г (0.0143 ммоль, 87%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1260.76 (97) $[M + \text{H}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{64}\text{H}_{32}\text{Cl}_8\text{CuN}_8$: 1260.29).

Cu(II)-Окта-(4-фторфенил)тетраазапорфириин (7) получали аналогично из 0.02 г (0.0184 ммоль) комплекса **2** и 0.0247 г (0.184 ммоль) CuCl_2 ; время реакции – 30 мин. Выход 0.019 г (0.0168 ммоль, 89%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1129.33 (78) $[M + \text{H}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{64}\text{H}_{32}\text{F}_8\text{CuN}_8$: 1128.65).

Mn(III)-Окта-(4-хлорфенил)тетраазапорфириин (8) Смесь 0.02 г (0.0164 ммоль) комплекса **1** и 0.041 г (0.328 ммоль) MnCl_2 в 25 мл ДМФА кипятили в течение 1 мин, затем охлаждали и хроматографировали на силикагеле сначала дихлорметаном, затем хлороформом. Выход 0.016 г (0.0124 ммоль, 77%). ЭСП (CHCl_3), λ , нм ($I_{\text{ге}}$): 671 (4.66), 616 пл, 487 (4.46), 413 (4.59), 351 (4.57). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1250.21 (67) $[M - \text{Cl}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{64}\text{H}_{32}\text{Cl}_8\text{MnN}_8$: 1251.68).

Mn(III)-Окта-(4-фторфенил)тетраазапорфириин (9). Смесь 0.02 г (0.0184 ммоль) комплекса **2** и 0.046 г (0.368 ммоль) хлорида марганца в 25 мл ДМФА нагревали до температуры кипения, затем охлаждали и хроматогра-

фировали на силикагеле сначала дихлорметаном,

затем хлороформом. Выход 0.017 г (0.0147 ммоль, 83%). ЭСП (CHCl_3), λ , нм ($I_{\text{ге}}$): 668 (4.67), 614 пл, 483 (4.41), 412 (4.51), 351 (4.54). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1119.34 (89) $[M - \text{Cl}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{64}\text{H}_{32}\text{F}_8\text{MnN}_8$: 1120.04).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чижова Наталья Васильевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5387-5933>

Лихонина Анастасия Евгеньевна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2389-6826>

Мамардашвили Нугзар Жораевич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9778-5227>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 122040500043-7) с привлечением оборудования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S0044460X2306015X для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bajju G.D., Singh N., Deepmala // Chem. Sci. Trans. 2014. Vol. 3. N 1. P. 314. doi 10.7598/cst2014.583
2. Katoh K., Yoshida Y., Yamashita M., Miyasaka H., Breedlove B.K., Kajiwaru T., Takaishi S., Ishikawa N., Isshiki H., Zhang Y.F., Komeda T., Yamagishi M., Takeya J. // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. N 29. P. 9967. doi 10.1021/ja902349t
3. Chen L., Zhang Z., Wang Y., Guan, Y., Deng K., Lv K., Sun J., Li Z., Li M. // J. Mol. Catal. 2013. Vol. 372. P. 114. doi 10.1016/j.molcata.2013.02.013
4. Goslinski T., Tykarska E., Kryjewski M., Osmalek T., Sobiak S., Gdanies M., Dutkiewicz Z., Mielcarek J. // Anal Sci. 2011. Vol. 27. N 5. P. 511. doi 10.2116/analsci.27.511.

5. Лермонтова С.А., Григорьев И.С., Шильягина Н.Ю., Пескова Н.Н., Балалаева И.В., Ширманова М.В., Клапшина Л.Г. // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 6. С. 1000; Lermontova S.A., Grigoryev I.S., Shilyagina N.Y., Peskova N.N., Balalaeva I.V., Shirmanova M.V., Klapshina L.G. // Russ J Gen. Chem. 2016. Vol 86. N 6. P. 1330. doi 10.1134/S1070363216060189
6. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / Под ред. Н.С. Ениколопьяна. М.: Наука, 1987, 384 с.
7. Chino M., Leone L., Zambrano G., Pirro F., D'Alonzo D., Firpo V., Aref D., Lista L., Maglio O., Nastri F., Lombardi A. // Biopolymers. 2018. Vol. 109. P. 23107. doi 10.1002/bip.23107
8. Lieb D., Zahl A., Shubina T.E., Ivanović-Burmazović I. // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. N 21. P. 7282. doi 10.1021/ja1014585
9. Budimir A., Kalmár J., Fábíán I., Lente G., Bányai I., Batinić-Haberle I., Biruš M. // Dalton Trans. 2010. Vol. 39. P. 4405. doi 10.1039/b926522h
10. Cook A.H., Linstead R.P. // J. Chem. Soc. 1937. P. 929.
11. Stuzhin P.A., Ivanova S.S., Koifman O.I., Petrov O.A., Nazarova A. // Inorg. Chem. Commun. 2014. Vol. 49. P. 72. doi 10.1016/j.inoche.2014.09.002
12. Stuzhin P.A., Goryachev M.Y., Ivanova S.S., Nazarova A., Pimkov I., Koifman O.I. // J. Porph. Phthalocyan. 2013. Vol. 17. P. 905. doi 10.1142/S1088424613500892
13. Lebedeva I.A. (Yablokova), Ivanova S.S., Novakova V., Zhabanov Yu.A., Stuzin P.A. // J. Fluorine Chem. 2018. Vol. 214. P. 86. doi 10.1016/j.jfluchem.2018.08.006
14. Чиждова Н.В., Иванова Ю.Б., Русанов А.И., Хрушкова Ю.В., Мамардашвили Н.Ж. // ЖОрХ. 2019. Т. 55. № 5. С. 754; Chizhova N.V., Ivanova Yu.B., Rusanov A.I., Khrushkova Yu.V., Mamardashvili N.Z. // Russ J. Org. Chem. 2019. Vol. 55. N 5. P. 655. doi 10.1134/S1070428019050129
15. Dmitrieva O.A., Chizhova N.V., Rusanov A.I., Koifman M.O., Mamardashvili N.Z. // J. Fluoresc. 2020. Vol. 30. P. 657. doi 10.1007/s10895-020-02530-1
16. Rusanov A.I., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Z. // Molecules. 2022. Vol. 27. N 23. P. 8619. doi 10.3390/molecules27238619

Synthesis and Properties of Metal Complexes with Halogen-Substituted Octaphenyltetraazaporphyrins

N. V. Chizhova^{a,*}, A. E. Likhonina^a, and N. Z. Mamardashvili^a

^a G.A. Krestov Institute of Solutions Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, 153040 Russia

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

Received April 7, 2023; revised May 10, 2023; accepted May 21, 2023

Mg(II)-octa-(4-chlorophenyl)tetraazaporphyrin, Mg(II)-octa-(4-fluorophenyl)tetraazaporphyrin, Zn(II)-octa-(4-chlorophenyl)tetraazaporphyrin and Zn(II)-octa-(4-fluorophenyl)tetraazaporphyrin were synthesized by cyclization of di-(4-halophenyl)maleinonitriles with magnesium and zinc(II) acetates in refluxing ethylene glycol. Zn(II)-Octaphenyltetraazaporphyrin was obtained by cyclization of diphenylmaleininitrile with zinc acetate in ethylene glycol. Using the metal exchange reaction of halogen-substituted magnesium complexes with copper(II) and manganese(II) chlorides in dimethylformamide, the corresponding Cu(II) and Mn(III)-octaphenyltetraazaporphyrins were synthesized. Structure of the obtained compounds were identified by UV-Vis, IR, ¹H NMR spectroscopy and mass spectrometry methods. The photochemical stability of the synthesized complexes was studied.

Keywords: complexes with octa-(4-halophenyl)tetraazaporphyrins, cyclomerization reactions, metal exchange reactions, photochemical stability