

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 547.979.733

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА КООРДИНАЦИИ  
1-МЕТИЛ-2-(ПИРИДИН-4-ИЛ)-3,4-ФУЛЛЕРО[60]ПИРРОЛИДИНА  
ВЫСОКОЗАМЕЩЕННЫМ ПОРФИРИНОМ КОБАЛЬТА(II)

© 2023 г. Н. Г. Бичан<sup>а</sup>, \*, В. А. Мозгова<sup>а</sup>, Е. Н. Овченкова<sup>а</sup>, М. С. Груздев<sup>а</sup>, Т. Н. Ломова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, 153045 Россия

\*e-mail: bng@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 19.01.2023 г.

После доработки 20.03.2023 г.

Принята к публикации 20.03.2023 г.

При взаимодействии (5,15-бис[3,5-бис(трет-бутил)фенил]-10,20-бис{4,6-бис[3,5-бис(3,6-ди-трет-бутилкарбазол-9-ил)фенокси]пиримидин-5-ил}порфина с  $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  получен новый дендримерный комплекс кобальта(II) СоР. Процесс двухступенчатой двухсторонней координации 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидина ( $\text{RuC}_{60}$ ) кобальт(II)порфирином, полное кинетическое описание которого получено с помощью методов УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии, заканчивается образованием устойчивого комплекса 1 : 2, триады состава  $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoP}$ . Константа устойчивости ( $K$ ) координационного комплекса равна  $(9.9 \pm 2.4) \times 10^8 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2}$  ( $\lg K = 9.0$ ). Химическое строение триады установлена методами УФ-, видимой,  $^1\text{H}$  ЯМР- и ИК-спектроскопии. Обнаружен и изучен эффект тушения флуоресценции  $\text{RuC}_{60}$  в составе триады и обоснован статический механизм процесса тушения. Результат может быть использован в оптоэлектронике при оптимизации структур донорно-акцепторных систем со свойством фотоиндуцированного переноса электрона.

**Ключевые слова:** порфирин кобальта(II), фуллеро[60]пирролидин, донорно-акцепторная триада, химическое строение, кинетика образования, фотофизические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X23600081, EDN: RIICFS

ВВЕДЕНИЕ

Металлопорфирины, координированные с фуллерен-содержащими молекулярными лигандами, представляют собой идеальные химические структуры при разработке систем для передачи и обработки солнечной энергии [1–7]. В качестве перспективных светособирающих комплексов рассматривают дендримеры, содержащие порфирины [8–10]. В работе [11] исследовали карбазол-фенилазозометинный дендример четвертого поколения с порфириновым ядром и ветвлением, содержащим карбазольные заместители, в качестве “хозяина” для фуллеренов ( $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$  и  $\text{C}_{84}$ ). Этот дендример имеет значительно более высокую константу ассоциации с фуллеренами по сравнению с дендримерами более низкого поколения, а инкапсуляция  $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}/\text{C}_{84}$  достигали за счет взаимодействия дендрона и ядра. Актуальность введения заместителей на периферию макроциклов, содержащих карбазольные фрагменты, связана с повышением квантового выхода флуоресценции порфиринов, расширением области поглощения в электронных спектрах [8, 12], а также с относи-

тельной легкостью и разнообразием модификации молекулы карбазола [13–20].

При получении фотоактивных систем на основе порфиринов используется также подход дендримерного ветвления по аксиальной оси [21–23]. Модификация порфирина фосфора(V) была проведена по аксиальной оси с использованием карбазол-содержащих дендронов [21–23]. Получено три новых комплекса, у которых отсутствует флуоресценция из-за эффективного переноса электрона (photoinduced electron transfer, **PET**) в пределах сложной молекулы. По данным исследования эффективности преобразования падающего фотона в ток (IPCE), молекулярная структура дендримеров может значительно влиять на их фотоэлектрические свойства [21].

Этот же подход был использован при получении систем на основе фталоцианина кремния(IV) и аксиальных фуллеродендримеров различных генераций ( $n\text{C}_{60}$ ,  $n = 2, 4$  или  $8$ ) [22]. Время жизни образующихся благодаря PET ион-радикальных пар увеличивается в ряду  $\text{SiPc}-8\text{C}_{60} > \text{SiPc}-4\text{C}_{60} > \text{SiPc}-2\text{C}_{60}$ , что может быть связано с миграцией электронов среди субъединиц  $\text{C}_{60}$ . В работе [23]

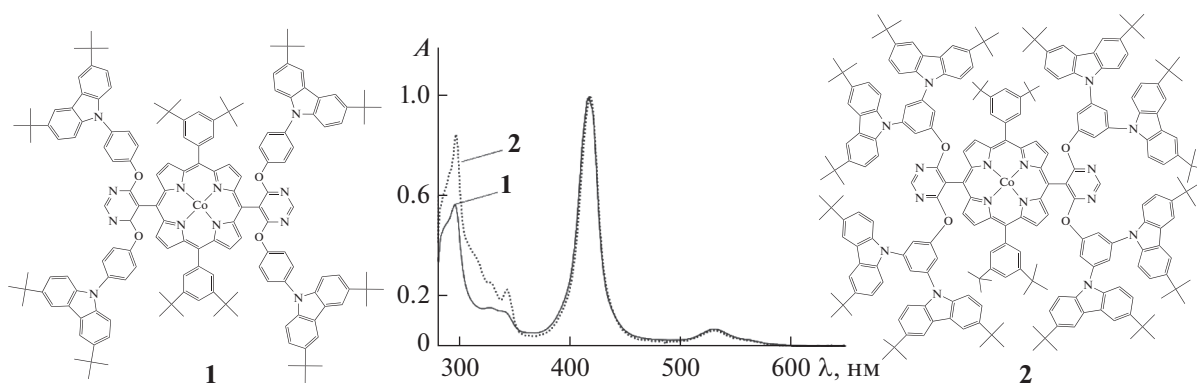


Рис. 1. Структурные формулы и электронные спектры поглощения в толуоле дендримерных порфириновых комплексов кобальта(II) первой (1) и второй (2) генерации.

получено несколько периферически и аксиально замещенных морфолинилдендримерных фталоцианинов цинка(II) и кремния(IV). Интенсивность, квантовый выход и время жизни флуоресценции были выше для фталоцианина кремния(IV) с дендримерным ветвлением по аксиальной оси. В то же время квантовый выход синглетного кислорода был значительно ниже, чем у фталоцианина цинка(II) с дендримерным ветвлением на периферии. Это в основном связано с эффективным внутримолекулярным РЕТ от донорного морфолинила к акцептору — фталоцианину. Отмечено, что этот ряд дендримерных фталоцианинов может быть хорошим кандидатом для фотодинамической терапии рака.

Авторы [11] использовали дендримеры, содержащие 4, 8 и 16 порфиринов цинка(II) в ветвлении, для создания мультифотосинтетических реакционных центров, способных посредством связи Zn—N присоединять  $\text{RuC}_{60}$ . Успешный дизайн таких донорно-акцепторных ансамблей позволил получить супрамолекулярные комплексы с большим временем жизни (0.25 мс) при комнатной температуре.

Ранее было показано, что порфирины кобальта(II) могут быть успешно использованы для синтеза донорно-акцепторных систем со свойством фотоиндуцированного переноса электрона [24–26]. В наших работах [24, 26–33] получены донорно-акцепторные (1 : 2) комплексы порфиринов кобальта(II) с фуллеро[60]пирролидинами. В работе [24] представлен {5,15-бис[3,5-бис(*трет*-бутил)фенил]-10,20-бис[4,6-(4-(3,6-ди-*трет*-бутил-9Н-карбазол-9-ил)феноксипиримидин-5-ил]порфинато)кобальт(II)} (рис. 1, формула 1) и его донорно-акцепторные комплексы с  $\text{RuC}_{60}$  и 2,5-ди(пиримидин-2-ил)-3,4-фуллеро[70]пирролидином ( $\text{Ru}_2\text{C}_{70}$ ). Пирролидино[60]фуллерен, несмотря на наличие объемных заместителей, образует триаду с константой устойчивости  $K$ , равной  $(9.2 \pm 2.9) \times 10^9 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2}$  ( $\lg K = 10.0$ ), тогда как реакция с

$\text{Ru}_2\text{C}_{70}$  заканчивается образованием диады ( $K = (8.3 \pm 1.6) \times 10^4 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2}$ ,  $\lg K = 4.9$ ) из-за стерических затруднений. Для определения влияния ветвления более высокого порядка на состав образующихся координационных комплексов с  $\text{RuC}_{60}$  в настоящей работе получен дендримерный порфириновый комплекс кобальта(II) второй генерации (рис. 1, формула 2). Исследованы его стехиометрия, химическое строение, кинетика и механизм образования, фотофизические свойства, а также место среди десяти известных аналогов в отношении устойчивости и вкладов в нее.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

(5,15-бис[3,5-бис(*трет*-бутил)фенил]-10,20-бис[4,6-[3,5-бис(3,6-ди-*трет*-бутилкарбазол-9-ил)феноксипиримидин-5-ил]порфин ( $\text{H}_2\text{P}$ ) был синтезирован по методике [24] с использованием в качестве исходных компонентов 3,5-бис-(3,6-ди-*трет*-бутилкарбазол-9-ил)фенола и 5,15-бис[3,5-бис(*трет*-бутил)фенил]-10,20-бис(4,6-дихлорпиримидин-5-ил)порфирина. Выход 60%. ЭСП в толуоле ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм ( $\lg \epsilon$ ): 298 (5.15), 344 (2.63), 423 (5.43), 512 (4.12), 550 (3.85), 593 (3.71), 649 (3.60). ИК-спектр в KBr ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 421, 470, 575, 614, 648, 661, 687, 716, 741, 764, 783, 798, 810, 839, 878, 901, 916, 971  $\delta(\text{N—H})$ ; 1035, 1060, 1081, 1106, 1128, 1160, 1233, 1262, 1294, 1321, 1364, 1393, 1417, 1479, 1547, 1605, 2866, 2905, 2928, 2961, 3048, 3317  $\nu(\text{N—H})$ . MS (MALDI-TOF),  $m/z$ : найдено 3432.07  $[\text{M}]^+$ , для  $\text{C}_{240}\text{H}_{260}\text{N}_{16}\text{O}_4$  рассчитано 3432.83.

(5,15-бис[3,5-бис(*трет*-бутил)фенил]-10,20-бис[4,6-бис[3,5-бис(3,6-ди-*трет*-бутилкарбазол-9-ил)феноксипиримидин-5-ил]порфинато)кобальт(II) ( $\text{CoP}$ ) был получен взаимодействием  $\text{H}_2\text{P}$  (40 мг, 0.012 ммоль) с  $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (15 мг, 0.06 ммоль) в кипящем диметилформамиде (ДМФА) в течение 20 мин. Завершение реакции контролировали по прекращению изменений в

электронном спектре поглощения (ЭСП) пробы реакционной смеси в  $\text{CHCl}_3$ . Реакционную смесь охлаждали и экстрагировали продукты в хлороформ после разбавления водой. Раствор в  $\text{CHCl}_3$  многократно промывали дистиллированной водой для удаления ДМФА. Продукты реакции хроматографировали на колонке с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (II степень активности по Брокману) с использованием хлороформа. Выход СоР составил 80%. ЭСП в толуоле ( $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg $\epsilon$ ): 298 (5.19), 324 (4.69), 344 (4.62), 420 (5.26), 533 (4.09). ИК-спектр в КВг ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 422, 458 ( $\nu(\text{Co}-\text{N})$ ); 470, 576, 613, 652, 662, 687, 713, 731, 741, 763, 797, 810, 841, 851, 878, 901, 930, 1002, 1035, 1061, 1106, 1128, 1160, 1232, 1262, 1294, 1321, 1364, 1393, 1417, 1479, 1549, 1605, 1693, 2866, 2905, 2927, 2960, 3047. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР в  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , м. д.): 16.57 (4H, уш. с,  $\text{H}_\beta$ ), 15.20 (4H, уш. с,  $\text{H}_\beta$ ), 12.51 (4H, уш. с, Ar-H), 11.15 (2H, с, Ar-H), 9.49 (2H, с, Ar-H), 8.08 (8H, м, Ar-H), 7.83 (24H, м, Carb-H), 6.64 (24H, м, Carb-H), 7.11 (4H, м, Ar-H), 2.40 (36H, с,  $-\text{CH}_3$ ), 1.52–1.16 (144 H, м,  $-\text{CH}_3$ ). MS (MALDI-TOF)  $m/z$ : найдено 3491.66  $[\text{M}+2\text{H}]^+$ , для  $\text{C}_{240}\text{H}_{258}\text{N}_{16}\text{O}_4\text{Co}$  рассчитано 3489.75.

**1-Метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидин (RuC<sub>60</sub>)** был синтезирован и выделен по методике [33]. Толуол марки "ЭККОС" осушали гидроксидом калия и перед использованием перегоняли ( $t_{\text{кип}} = 110.6^\circ\text{C}$ ). Содержание воды определяли титрованием по Фишеру, оно не превышало 0.01%.

Кинетику двухсторонней реакции СоР с  $\text{RuC}_{60}$  в толуоле изучали спектрофотометрически при 298 К в диапазоне концентраций  $\text{RuC}_{60}$   $1.9 \times 10^{-5}$ – $9.4 \times 10^{-5}$  моль/л методом избыточных концентраций. Растворы СоР и  $\text{RuC}_{60}$  в свежеперегнанном толуоле готовили непосредственно перед использованием во избежание образования перекисей в среде растворителя. Измерения оптической плотности для серии растворов с постоянной концентрацией СоР ( $3.2 \times 10^{-6}$  моль/л) и переменной концентрацией замещенного фуллерена проводили на рабочей длине волны 420 нм сразу после смешивания реагентов и во времени. ЭСП реагирующей системы регистрировали с использованием в качестве нулевой линии спектра  $\text{RuC}_{60}$  той же концентрации, что и в рабочем растворе. Растворы термостатировали при  $(298 \pm 0.1)$  К в закрытых кварцевых кюветах в специальной ячейке спектрофотометра. Константы скорости реакции формально первого порядка рассчитывали по уравнению:

$$k_{\text{эф}} = (1/\tau) \ln((A_0 - A_\infty)/(A_\tau - A_\infty)),$$

где  $A_0$ ,  $A_\tau$ ,  $A_\infty$  – оптические плотности реакционной смеси в моменты времени 0,  $\tau$  и по окончании реакции.

Равновесие реакции СоР с  $\text{RuC}_{60}$  в толуоле исследовали при 298 К в диапазоне концентраций  $\text{RuC}_{60}$   $6.2 \times 10^{-7}$ – $9.4 \times 10^{-5}$  моль/л с использованием времязависимого спектрофотометрического титрования методом молярных отношений. Константы равновесия ( $K$ ) определяли по уравнению для трехкомпонентной системы с двумя окрашенными соединениями:

$$K = \frac{(A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)}{1 - (A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)} \times \frac{1}{(C_L^0 - C_{\text{СоР}}^0 (A_i - A_0)/(A_\infty - A_0))},$$

где  $C_L^0$ ,  $C_{\text{СоР}}^0$  – начальные концентрации L ( $\text{RuC}_{60}$ ) и СоР в толуоле соответственно;  $A_0$ ,  $A_i$ ,  $A_\infty$  – оптические плотности СоР, равновесной смеси при определенной концентрации L и продукта реакции. Относительная ошибка в определении  $K$  не превышала 25%. Стехиометрию реакции определяли как тангенс угла наклона прямой  $\lg I - f(\lg C_L)$ , где  $I = (A_i - A_0)/(A_\infty - A_i)$  – индикаторное отношение.

Стационарная флуоресценция и флуоресценция с временным разрешением использованы для изучения фотофизических свойств комплексов. Для  $\text{RuC}_{60}$  и донорно-акцепторных комплексов с СоР спектры флуоресценции измеряли в толуоле в кварцевых кюветах ( $10 \times 10$  мм). Готовили серию растворов в толуоле с постоянной концентрацией  $\text{RuC}_{60}$  ( $6.1 \times 10^{-5}$  моль/л) и различными концентрациями СоР ( $(0-3.7) \times 10^{-5}$  моль/л). Интенсивность флуоресценции  $\text{RuC}_{60}$  контролировали на длине волны 709 нм. Константу Штерна–Фольмера ( $K_{\text{sv}}$ ) определяли для оценки эффективности тушения флуоресценции  $\text{RuC}_{60}$  в составе комплекса с СоР по уравнению:

$$I_0/I = 1 + K_{\text{sv}}C_{\text{СоР}},$$

где  $I_0$  и  $I$  – интенсивность флуоресценции  $\text{RuC}_{60}$  в отсутствие и при добавлении порфирина кобальта(II) соответственно;  $C_{\text{СоР}}$  – концентрация СоР.

Константы связывания ( $K_{\text{BH}}$ ) были рассчитаны с использованием модифицированного уравнения Бенези–Хильдебранда:

$$(I_{\text{max}} - I_0)/(I_x - I_0) = 1 + (1/K_{\text{BH}})(1/C_L^n),$$

где  $I_0$ ,  $I_x$ ,  $I_{\text{max}}$  – интенсивность флуоресценции при отсутствии, при определенной концентрации и при максимальной добавке СоР соответственно;  $n$  – число молекул СоР.

Кривые затухания флуоресценции и значения времени жизни флуоресценции  $\text{RuC}_{60}$  определены путем реконволюции кривых затухания с использованием пакета программ EasyTau 2 (PicoQuant, Германия). Для  $\text{RuC}_{60}$  и систем  $\text{RuC}_{60}$ –СоР

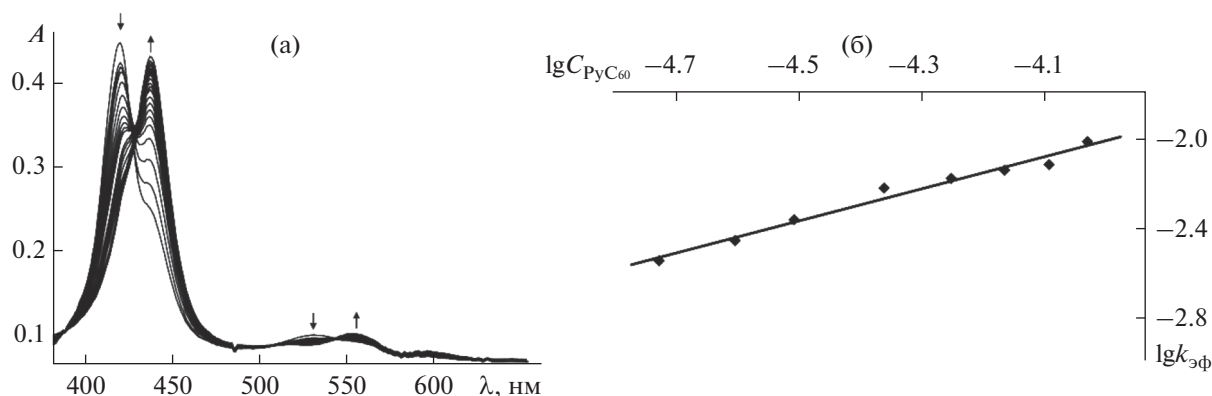


Рис. 2. Изменение ЭСП СоР в толуоле при 298 К с добавкой  $\text{RuC}_{60}$   $9.36 \times 10^{-5}$  моль/л в течение 20 мин (а) и зависимость  $\lg k_{2\text{эф}} [\text{с}^{-1}] - \lg C_{\text{PyC}_{60}} [\text{моль/л}]$  ( $\text{tg}\alpha = 0.72$ ,  $R^2 = 0.97$ ) (б).

в толуоле применена биэкспоненциальная модель затухания флуоресценции. Функцию отклика прибора (IRF) системы измеряли по сигналу рассеянного света разбавленной суспензии коллоидного кремнезема (LUDOX®). Время жизни флуоресценции ( $\tau_f$ ) было получено методом свертки отклика прибора.

ЭСП-, ИК-,  $^1\text{H}$  ЯМР- и масс-спектры регистрировали соответственно на спектрофотометре Agilent 8453, спектрометрах VERTEX 80v, Bruker Avance III-500 и масс-спектрометре Shimadzu Confidence. Измерения стационарной флуоресценции и флуоресценции с временным разрешением проводили на спектрофлуориметре FluTime 300 PicoQuant с лазером LDH-P-C-450 в качестве источника возбуждения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие в структуре карбазол-содержащих порфириновых комплексов, включая СоР и дендример первой генерации [24], карбазольных фрагментов проявляется в специфике их ЭСП (рис. 1). Как и в спектрах (5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)кобальта(II) (СоТРР), полосы Core ( $1a_{1g} \rightarrow 2e_u$ ) и Q-полоса ( $1a_{1g} \rightarrow 1e_u$ ) наблюдаются в спектрах при 420 и 530 нм соответственно. Дополнительно в спектрах появляются полосы в области 200–400 нм, отвечающие за поглощение карбазольных фрагментов. В случае комплекса кобальта(II) с дендримером второй генерации (СоР) поглощение в этой области, как и следовало ожидать [8], гораздо интенсивнее.

С целью получения новой донорно-акцепторной системы, способной к фотоиндуцированному переносу электрона, и установления влияния степени ветвления периферийных заместителей на свойства упомянутой системы была изучена реакция координации между новым дендримерным порфириновым комплексом СоР и молеку-

лярным лигандом  $\text{RuC}_{60}$ , способными выступать соответственно как донор и акцептор электрона в составе образующегося координационного комплекса при его фотовозбуждении. По изменению ЭСП СоР при изменяющейся концентрации  $\text{RuC}_{60}$  и в ходе реакции в реакционных смесях всех взятых составов (см. Экспериментальную часть) идентифицированы два равновесия в ходе реакции, первое из которых устанавливается сразу после сливания растворов реагентов, а второе — во времени с измеримой скоростью. Первое равновесие ( $\tau = 0$ ) характеризуется постепенным уменьшением интенсивности поглощения в полосе Core при всех составах реакционных смесей СоР– $\text{RuC}_{60}$ , второе ( $\tau = \infty$ ) — смещением полосы Core от 420 до 438 нм. На рис. 2а представлена спектральная картина для реакции во времени в реакционной смеси одного конкретного состава, характерная и для всех других взятых составов. Несмотря на введение объемных заместителей на периферию макроцикла, динамика спектров повторяет картину при взаимодействии с  $\text{RuC}_{60}$  производных СоТРР [26, 33], в том числе {5,15-бис[3,5-бис(трет-бутил)фенил]-10,20-бис[4,6-(4-(3,6-ди-трет-бутил-9Н-карбазол-9-ил)феноксипиримидин-5-ил]порфинато}кобальта(II) (рис. 1, формула 1) [24].

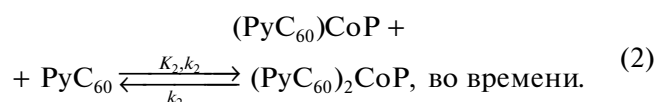
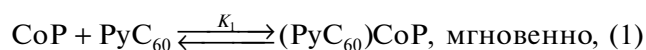
Количественно описать оба равновесия и скорость второй стадии реакции удается благодаря зарекомендовавшему себя подходу, основанному на спектрофотометрическом времязависимом титровании (обработка данных по спектрофотометрическому титрованию при  $\tau = 0$  и  $\infty$  после прохождения медленной реакции в смесях всех составов) [34].

Состав образующихся координационных комплексов (донорно-акцепторных систем) СоР с  $\text{RuC}_{60}$ , участвующих в быстром и медленном равновесиях, определяли из линейных зависимостей

$\lg I - \lg C_{\text{PyC}_{60}}$ . Тангенс угла наклона ( $\text{tg}\alpha$ ) прямых равен соответственно 0.9 и 1.02 (рис. 3), что означает участие по одной молекуле  $\text{PyC}_{60}$  и образование комплексов состава 1 : 1 в обоих равновесиях. Численные значения констант устойчивости равны:  $K_1 = (6.8 \pm 1.5) \times 10^4$  ( $\lg K_1 = 4.8$ ) и  $K_2 = (1.5 \pm 0.2) \times 10^4$  ( $\lg K_2 = 4.2$ ) л/моль. Константа устойчивости  $(\text{PyC}_{60})_2\text{CoP}$   $K$  ( $K_1 \times K_2$ ) =  $(9.9 \pm 2.4) \times 10^8$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup> ( $\lg K = 9.0$ ).

При изучении кинетики медленной реакции, идущей после установления быстрого равновесия до второго равновесия, определен первый порядок по  $(\text{PyC}_{60})\text{CoP}$ , а значит и по  $\text{CoP}$  (квазиравновесие). Эффективные константы скорости ( $k_{2\text{эф}}$ ) представлены в табл. 1.

Линейные зависимости  $\lg k_{2\text{эф}} [\text{с}^{-1}] - f(\lg C_{\text{PyC}_{60}} [\text{моль/л}])$  с тангенсом угла наклона, близким к 1 ( $\text{tg}\alpha = 0.72$ ) (рис. 2б), свидетельствуют о первом порядке реакции по  $\text{PyC}_{60}$ . Численное значение константы скорости  $k_2 = 7.7 \pm 0.5$  моль<sup>-1</sup> л с<sup>-1</sup>. Константа скорости  $k_{-2}$  ( $k_2/K_2$ ) =  $5.3 \times 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> ( $7.7$  моль<sup>-1</sup> л с<sup>-1</sup> /  $1.5 \times 10^4$  л моль<sup>-1</sup>). Значения скоростей прямой и обратной реакций медленного равновесия подтверждают возможность пренебрежения обратной реакцией при изучении кинетики медленного двухстороннего процесса в реакции  $\text{CoP}$  с  $\text{PyC}_{60}$ . По представленным данным, образование гексакоординационного порфиринового (1 : 2) комплекса кобальта(II), структура которого подтверждена физико-химическими методами (см. далее), проходит через промежуточный пентакоординационный (1 : 1) комплекс:



Проведенные исследования показали, что комплексы кобальта(II) с замещенными по мезо- и  $\beta$ -положениям порфиринами координируют две молекулы  $\text{PyC}_{60}$  по однотипному механизму, описанному выше. Информация о стабильности донорно-акцепторных диад и триад на основе порфириновых комплексов кобальта(II) и  $\text{PyC}_{60}$  представлена в табл. 2. Значения констант устойчивости  $K$  изученных донорно-акцепторных систем находятся в диапазоне  $10^8 - 10^{10}$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>. Введение различных заместителей на периферию макроцикла порфириновых комплексов кобальта(II) влияет как на величину общей константы устойчивости, так и на вклады величин  $K_1$  и  $K_2$  в ее значение. Несмотря на достаточно высокое значение общей константы устойчивости для новой триады  $(\text{PyC}_{60})_2\text{CoP}$ , видно, что  $K_2$  для данного комплекса имеет самое низкое значение, кото-

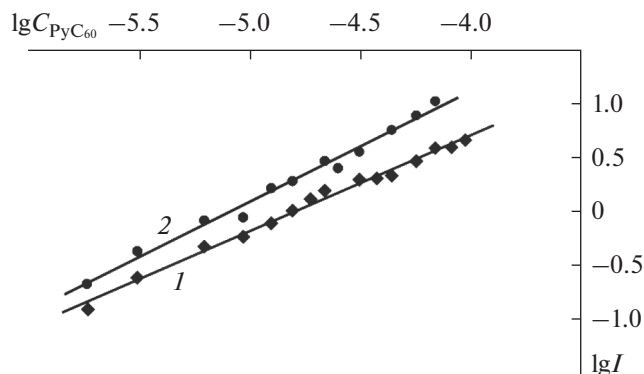


Рис. 3. Зависимости  $\lg I$  от  $\lg C_{\text{PyC}_{60}}$  для реакции  $\text{CoP}$  с  $\text{PyC}_{60}$  при 298 К при  $\tau = 0$  ( $\text{tg}\alpha = 0.89$ ,  $R^2 = 0.99$ ) (1) и  $\tau = \infty$  ( $\text{tg}\alpha = 1.02$ ,  $R^2 = 0.98$ ) (2).

рое в 80 раз меньше, чем для донорно-акцепторного комплекса на основе  $\text{PyC}_{60}$  и  $\text{CoTBPP}$ , имеющего донорные заместители в *пара*-положениях фенильных колец порфиринового макроцикла, и в 10 раз меньше, чем для триады, образованной карбазол-содержащим порфирином кобальта(II) первой генерации. Таким образом, введение объемных заместителей уменьшает значение  $K_2$  триады, но увеличивает сродство к  $\text{PyC}_{60}$  при образовании диады (табл. 2).

Константа устойчивости новой донорно-акцепторной триады  $(\text{PyC}_{60})_2\text{CoP}$  была определена также методом флуоресцентного титрования. Поскольку порфирины кобальта(II) не флуоресцируют, т. к. ион  $\text{Co}$  имеет частично заполненную открытую *d*-оболочку и сопряженная  $\pi$ -система изменяется за счет перекрывания *d* $\pi$ -орбиталей металла и  $\pi^*$ -орбиталей порфирина [35], была изучена флуоресценция  $\text{PyC}_{60}$  при различных добавках  $\text{CoP}$ . Известно, что фуллерены  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$  [36] и их производные [37, 38] обладают способностью флуоресцировать с низким квантовым выходом. Для растворов  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$  в толуоле это значение составляет  $2.6 \times 10^{-4}$  и  $5.7 \times 10^{-4}$  соответственно.

Таблица 1. Эффективные константы скорости ( $k_{2\text{эф}}$ ) реакции  $(\text{PyC}_{60})\text{CoP}$  с  $\text{PyC}_{60}$  в толуоле при 298 К

$C_{\text{PyC}_{60}} \times 10^5$ , моль/л	$(k_{2\text{эф}} \pm \delta k_{2\text{эф}}) \times 10^3$ , с <sup>-1</sup>
1.9	$2.8 \pm 0.2$
2.5	$3.4 \pm 0.2$
3.1	$4.3 \pm 0.2$
4.4	$6.0 \pm 0.4$
5.6	$6.6 \pm 0.5$
6.9	$7.2 \pm 0.4$
8.1	$7.6 \pm 0.3$
9.4	$9.6 \pm 0.3$

**Таблица 2.** Константы устойчивости донорно-акцепторных систем порфириновых комплексов кобальта(II) с  $\text{RuC}_{60}$ 

Комплекс	$K_1$ , л/моль	$K_2$ , л/моль	$K = K_1 \times K_2$ , л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup>
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTPP}$	$(5.4 \pm 1.2) \times 10^4$	$(8.7 \pm 1.4) \times 10^4$	$(4.7 \pm 1.2) \times 10^9$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTIPP}^1$	$(1.6 \pm 0.4) \times 10^4$	$(2.0 \pm 0.4) \times 10^5$	$(3.2 \pm 0.9) \times 10^9$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoDTVCP}^2$	$(6.1 \pm 1.73) \times 10^4$	$(1.5 \pm 0.4) \times 10^5$	$(9.2 \pm 2.9) \times 10^9$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoP}$	$(6.8 \pm 1.5) \times 10^4$	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^4$	$(9.9 \pm 2.4) \times 10^8$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoP}(2\text{-Pu})^3$	$(1.8 \pm 0.3) \times 10^4$	$(5.8 \pm 0.6) \times 10^5$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{10}$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTBPP}^4$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^4$	$(1.2 \pm 0.3) \times 10^6$	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^{10}$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTTP}^5$	$(2.3 \pm 0.2) \times 10^4$	$(6.4 \pm 0.3) \times 10^5$	$(1.5 \pm 0.9) \times 10^{10}$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoOEP}^6$	$(4.3 \pm 1.0) \times 10^4$	$(9.6 \pm 2.2) \times 10^5$	$(4.1 \pm 1.1) \times 10^{10}$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoT}(\text{CF}_3\text{P})^7$	$(5.9 \pm 1.5) \times 10^4$	$(7.4 \pm 1.7) \times 10^5$	$(4.4 \pm 1.3) \times 10^{10}$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTPP}(\text{OC}_8\text{H}_{17})^8$	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^5$	$(4.0 \pm 0.9) \times 10^5$	$(4.5 \pm 1.0) \times 10^{10}$

<sup>1</sup>TIPP – дианион 5,10,15,20-тетра(4-изопропилфенил)порфина.

<sup>2</sup>Формула **1** на рис. 1.

<sup>3</sup>P(2-Pu) – дианион 2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтил-5-(2-пиридил)порфина.

<sup>4</sup>TBPP – дианион 5,10,15,20-тетра(*трет*-бутилфенилфенил)порфина.

<sup>5</sup>TTP – дианион 5,10,15,20-тетра(4-толилфенил)порфина.

<sup>6</sup>OEP – дианион 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфина.

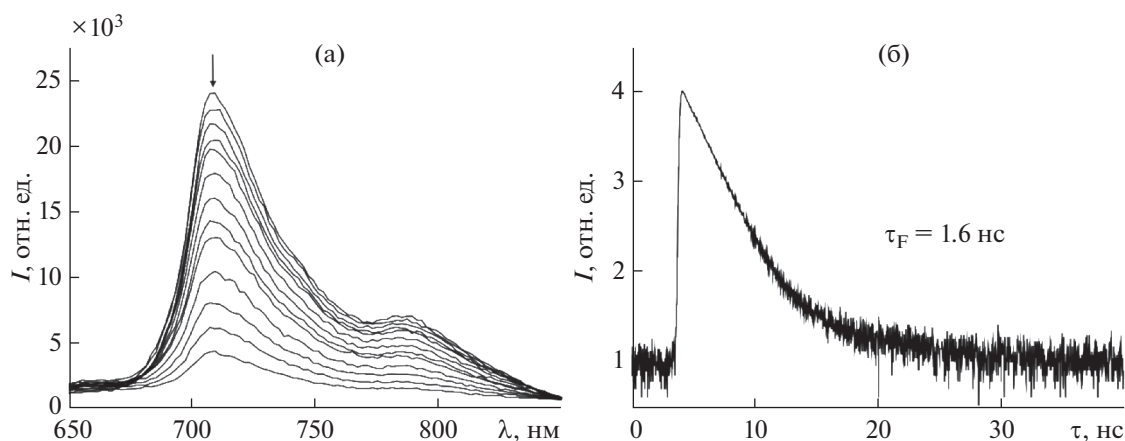
<sup>7</sup>T(CF<sub>3</sub>P) – дианион 5,10,15,20-тетра(4-трифторметилфенил)порфина.

<sup>8</sup>TRP(OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>) – дианион 5,10,15,20-тетра(4-октилоксифенил)порфина.

Квантовый выход для  $\text{RuC}_{60}$  равен  $5.3 \times 10^{-4}$  [33]. При взаимодействии  $\text{RuC}_{60}$  с CoP происходит тушение его флуоресценции (рис. 4а).

Анализ линейной части зависимости относительной интенсивности флуоресценции от концентрации тушителя позволяет определить константу Штерна–Фольмера  $K_{sv}$ . Значение константы  $K_{sv}$   $5.8 \times 10^4$  л/моль. Оценка стабильности полученной системы была проведена с помощью анализа уравнения Бенези–Хильдебранда. Кон-

станта  $K_{BH} = 3.8 \times 10^9$  л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>. Это значение хорошо согласуется с данными, полученными из спектрофотометрического титрования. Для определения возможного механизма тушения флуоресценции при связывании  $\text{RuC}_{60}$  с CoP были получены значения времени жизни флуоресценции  $\text{RuC}_{60}$  для растворов  $\text{RuC}_{60}$ –CoP в толуоле при различных добавках CoP (рис. 4б). Установлено, что время жизни флуоресценции  $\text{RuC}_{60}$  остается неизменным в смесях  $\text{RuC}_{60}$ –CoP и соответствует



**Рис. 4.** Тушение флуоресценции  $\text{RuC}_{60}$  при его взаимодействии с CoP (а). Кинетика затухания флуоресценции  $\text{RuC}_{60}$  в толуоле с добавкой CoP ( $C_{\text{CoP}} = 4.62 \times 10^{-6}$  моль/л) (б).

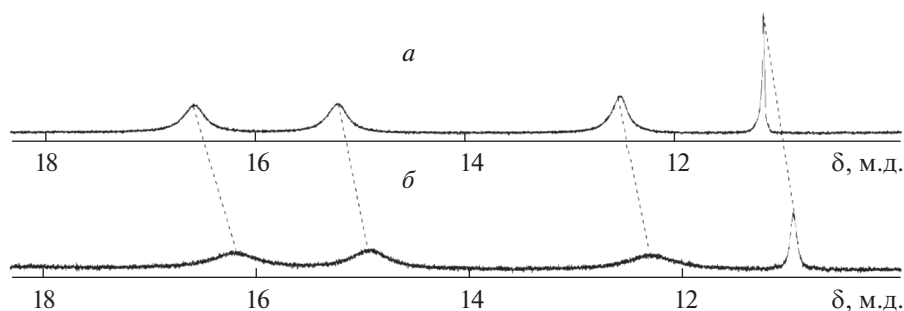


Рис. 5.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры  $\text{CoP}$  (а) и донорно-акцепторного комплекса  $(\text{PuC}_{60})_2\text{CoP}$  (б) в  $\text{CDCl}_3$ .

значению 1.6 нс. Некоординированный  $\text{PuC}_{60}$  демонстрирует биэкспоненциальное затухание с временем жизни флуоресценции ( $\tau_0$ )  $\sim 1.6$  нс [33]. Такое поведение связано со статическим механизмом тушения флуоресценции  $\text{PuC}_{60}$  при координации его с  $\text{CoP}$ .

Значения  $K_{\text{sv}}$  и времени жизни флуоресценции  $\text{PuC}_{60}$  позволяют вычислить бимолекулярную константу скорости тушения  $k_q = K_{\text{sv}}/\tau_0 = 3.6 \times 10^{13}$  л/моль с. Большое значение константы указывает на эффективное тушение  $\text{PuC}_{60}$  порфирином кобальта(II).

Образование новой донорно-акцепторной триады было дополнительно подтверждено данными  $^1\text{H}$  ЯМР- и ИК-спектроскопии.  $^1\text{H}$  ЯМР-исследования (рис. 5) выявили связывание пиридиновой группы  $\text{PuC}_{60}$  с ионом металла  $\text{CoP}$ . При координации  $\text{PuC}_{60}$  сигналы протонов пиррольных фрагментов ( $\text{H}_\beta$ ) порфиринового макроцикла при 16.57 и 15.20 м.д., проявляющиеся в виде двух уширенных синглетов, претерпевают смещение в сильное поле на 0.39 и 0.26 м.д. соответственно. Такое смещение объясняется уменьшением дезэкранирующего эффекта кольцевого тока в порфириновом макроцикле вследствие образования донорно-акцепторных связей  $\text{Co}-\text{N}_{\text{PuC}_{60}}$ . Действительно, результаты DFT расчета ( $\text{B3LYP} + \text{D3BJ}/6-31\text{G}$ ) для родственных структур демонстрируют существенную дестабилизацию ВЗМО при образовании триады [39]. В случае дендримерного порфирина кобальта(II) первой генерации (рис. 1, формула 1) образование триады с  $\text{PuC}_{60}$  сопровождается также сильнопольным сдвигом  $\text{H}_\beta$ -сигналов и их проявлением в виде уширенного мультиплета [24]. В случае  $\text{CoTPP}$  и  $(\text{PuC}_{60})_2\text{CoTPP}$  сигналы  $\beta$ -протонов проявляются в виде одного уширенного синглета при 15.94 и 13.50 м.д. соответственно [28]. Таким образом, периферийные заместители порфиринового макроцикла оказывают влияние не только на положение сигнала, но и на величину его сдвига при образовании порфирин-фуллереновых триад.

Анализ ИК-спектра  $(\text{PuC}_{60})_2\text{CoP}$  по сравнению со спектрами отдельных ее компонентов подтверждает, что в образовании триады участвует пиридиновая группа фуллера[60]пирролидина. Проявление новой связи в виде сигнала при  $450\text{ см}^{-1}$  свидетельствует об образовании именно связи  $\text{Co}-\text{N}_{\text{PuC}_{60}}$  (рис. 6) [40]. ИК-спектр триады состоит из сигналов колебаний порфиринового макроцикла, находящихся в высокочастотной области  $1600-800\text{ см}^{-1}$ , и колебаний фуллера[60]пирролидина, лежащих в низкочастотной области  $800-400\text{ см}^{-1}$ . Полосы фуллеренового каркаса  $\text{C}_{60}$  проявляются при  $574$  и  $527\text{ см}^{-1}$  [41] и не меняют своего положения при образовании триады, тогда как колебательные частоты пиридинового и пирролидинового колец фуллера смещаются примерно на  $1-12\text{ см}^{-1}$  по сравнению с частотами колебаний связей исходного  $\text{PuC}_{60}$ . Отсутствие смещения скелетных колебаний пиррольных колец  $\text{CoP}$  в спектре триады указывает на то, что  $\text{Co}$  остается в плоскости макроцикла при координации двух молекул  $\text{PuC}_{60}$ , это подтверждается теоретическими расчетами, сделанными на примере изоструктурного дендримерного комплекса первой генерации [24].

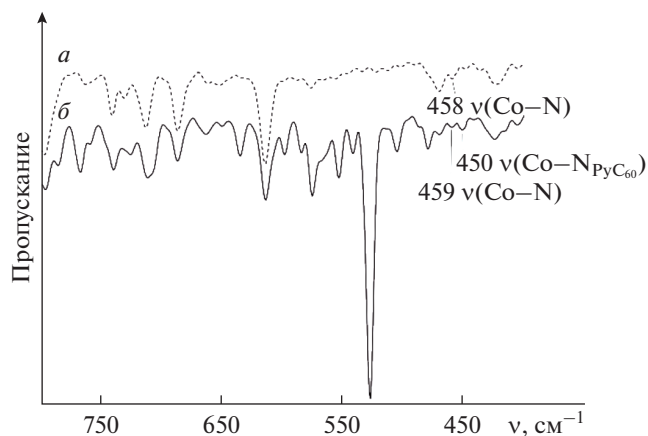


Рис. 6. ИК-спектры  $\text{CoP}$  (а) и  $(\text{PuC}_{60})_2\text{CoP}$  (б) в  $\text{KBr}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен и исследован физико-химическими методами новый дендримерный порфириновый комплекс кобальта(II), содержащий 3,5-бис(трет-бутил)фенил- и 3,5-бис-(3,6-ди-трет-бутилкарбазол-9-ил)феноксигруппы (CoP). Реакция образования донорно-акцепторной системы (триады) на его основе с  $\text{RuC}_{60}$  изучена методами УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии. Константы устойчивости, полученные этими методами ( $(9.9 \pm 2.4) \times 10^8$  и  $3.8 \times 10^9 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2}$  соответственно), близки. Представлена корреляция констант устойчивости донорно-акцепторных систем на основе порфиринов кобальта с их химическим строением. Методом времязадержанной флуоресцентной спектроскопии определены минимальные изменения времени жизни флуоресценции  $\text{RuC}_{60}$  с возрастающими добавками CoP и его среднее значение, равное 1.6 нс. Структура новой супрамолекулярной триады  $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoP}$  дополнительно подтверждена методами ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20090).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sutton L.R., Scheloske M., Pirner K.S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 33. P. 10370. <https://doi.org/10.1021/ja048983d>
2. D'Souza F., Ito O. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. № 13. P. 1410. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.01.002>
3. Миронов А.Ф. // Макрогетероциклы. 2011. Т. 4. № 3. С. 186.
4. Nikolaou V., Charisiadis A., Stangel C. et al. // J. Carbon Res. 2019. V. 5. № 3. P. 57. <https://doi.org/10.3390/c5030057>
5. Лебедева В.С., Миронова Н.А., Рузиев Р.Д. и др. // Макрогетероциклы. 2018. Т. 11. № 4. С. 339. <https://doi.org/10.6060/mhc1806901>
6. Моторина Е.В., Климова И.А., Бичан Н.Г. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1779. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600712>
7. Цивадзе А.Ю., Чернядьев А.Ю. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1469. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20110197>
8. Loiseau F., Campagna S., Hameurlaine A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 32. P. 11352. <https://doi.org/10.1021/ja0514444>
9. Organista-Mateos U., Martínez-Klimov M.E., Pedro-Hernández L.D. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2017. V. 343. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.04.020>
10. Maes W., Dehaen W. // Eur. J. Org. Chem. 2009. V. 2009. № 28. P. 4719. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200900512>
11. Albrecht K., Kasai Y., Kuramoto Y. et al. // Chem. Commun. 2013. V. 49. № 9. P. 865. <https://doi.org/10.1039/c2cc36451d>
12. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Ksenofontov A.A. et al. // Dyes Pigm. 2022. V. 204. P. 110470. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110470>
13. Gruzdev M.S., Chervonova U.V., Ksenofontov A.A. et al. // Opt. Mater. 2021. V. 122. P. 111661. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111661>
14. Сюткин Р.В., Абашев Г.Г., Шкляева Е.В. и др. // Журн. орг. химии. 2011. Т. 47. № 4. С. 532.
15. Груздев М.С., Червонова У.В., Венедиктов Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 6. С. 964.
16. Staderini M., Vanni S., Baldeschi A.C. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2023. V. 245. P. 114923. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2022.114923>
17. Banerjee A., Kundu S., Bhattacharyya A. et al. // Org. Chem. Frontiers. 2021. V. 8. № 11. P. 2710. <https://doi.org/10.1039/d1qo00092f>
18. Çelik F., Aydın A., Bektaş K.İ. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. № 10. P. 2145. <https://doi.org/10.1134/s1070363222100279>
19. Скрылькова А.С., Егоров Д.М., Тарабанов Р.В. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 91. С. 1627. <https://doi.org/10.31857/S0044460X21100206>
20. Devi E.R., Sreenivasulu R., Rao M.V.B. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 6. P. 1105. <https://doi.org/10.1134/s1070363221060189>
21. Xu T., Lu R., Liu X. et al. // Org. Lett. 2007. V. 9. № 5. P. 797. <https://doi.org/10.1021/ol062979k>
22. El-Khouly M.E., Kang E.S., Kay K.-Y. et al. // Chem. Eur. J. 2007. V. 13. № 10. P. 2854. <https://doi.org/10.1002/chem.200601254>
23. Guo Q., Chen L., Pan S. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 37. P. 13164. <https://doi.org/10.1039/c8dt02275e>
24. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Gruzdev M.S. et al. // New J. Chem. 2021. V. 45. № 20. P. 9053. <https://doi.org/10.1039/d1nj00980j>
25. Subedi D.R., Jang Y., Ganesan A. et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2021. V. 25. № 05–06. P. 533. <https://doi.org/10.1142/s1088424621500449>
26. Ovchenkova E.N., Motorina E.V., Bichan N.G. et al. // J. Organomet. Chem. 2022. V. 977. P. 122458. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2022.122458>



27. Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Груздев М.С. и др. // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 3. С. 734. <https://doi.org/10.26902/JSC20180332>
28. Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Мозгова В.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 5. С. 490. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19050027>
29. Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Мозгова В.А. и др. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 6. С. 873.
30. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Kudryakova N.O. et al. // J. Coord. Chem. 2017. V. 70. № 14. P. 2371. <https://doi.org/10.1080/00958972.2017.1335867>
31. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Ksenofontov A.A. et al. // J. Mol. Liq. 2021. V. 326. P. 115306. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115306>
32. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Mозгова V.A. et al. // Polyhedron. 2021. V. 203. P. 115223. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115223>
33. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Mозгова V.A. et al. // Molecules. 2022. V. 27. P. 8900. <https://doi.org/10.3390/molecules27248900>
34. Lomova T.N., Motorina E.V., Klyuev M.V. // Macrocyclics. 2013. V. 6. № 4. P. 327. <https://doi.org/10.6060/mhc1306441>
35. Liu Y., Bian Y., Zhang Y. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2021. V. 12. № 22. P. 5349. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c01123>
36. Ma B., Sun Y.-P. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1996. № 10. P. 2157. <https://doi.org/10.1039/p29960002157>
37. Brites M.J., Santos C., Nascimento S. et al. // New J. Chem. 2006. V. 30. № 7. P. 1036. <https://doi.org/10.1039/b601649a>
38. Luo C., Fujitsuka M., Watanabe A. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. V. 94. № 4. P. 527. <https://doi.org/10.1039/a706672d>
39. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Tsaturyan A.A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 4010. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11661>
40. Thornton D.A., Verhoeven P.F.M. // Spectrosc. Lett. 1995. V. 28. № 4. P. 587. <https://doi.org/10.1080/00387019508009902>
41. Martin M.C., Du X., Kwon J. et al. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 1. P. 173. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.173>