

УДК 547.947.733

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ОКТА-(4-ФТОРФЕНИЛ)ТЕТРААЗАПОРФИРИНА

© 2019 г. Н. В. Чижова^a*, Ю. Б. Иванова^a, А. И. Русанов^b,
Ю. В. Хрушкова^b, Н. Ж. Мамардашвили^a

^a ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН», 153040, Россия, г. Иваново, ул. Академическая 1
*e-mail: nvc@isc-ras.ru

^b ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
153460, Россия, г. Иваново, пр. Шереметевский 7

Поступила в редакцию 10 ноября 2018 г.
После доработки 10 февраля 2019 г.
Принята к публикации 17 февраля 2019 г.

При циклизации ди-(4-фторфенил)малеиндинитрила с хлоридами цинка(II) и меди(II) синтезированы Zn(II)-окта-(4-фторфенил)-тетраазпорфирин и Cu(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазпорфирин. С использованием программных пакетов Hyperchem, методом молекулярной механики BIO+(charmm) проведена геометрическая оптимизация молекулы Zn(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазпорфирина. Mg(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазпорфирин получен при сплавлении ди-(4-фторфенил)малеиндинитрила с металлическим магнием. При взаимодействии фторзамещенного комплекса магния с хлоридами Ni(II) и меди(II) в диметилформамиде синтезированы Ni(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазпорфирин и Cu(II)-окта-(4-фторфенил)-тетраазпорфирин. Синтезированные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР ¹H спектроскопии и масс-спектрометрии. Приведены характеристики электронных спектров поглощения синтезированных комплексов Zn(II), Cu(II), Mg(II), Ni(II) в сравнении с Zn(II)-окта-(4-метоксифенил)порфирином и Mg(II)-окта-(4-метоксифенил)порфирином. Проведены флуориметрические измерения растворов комплексов цинка и магния с октафенилтетраазпорфиринами в хлороформе. Определены квантовые выходы флуоресценции металлопорфиринов. Проведен сравнительный анализ квантовых выходов флуоресценции молекул, содержащих заместители с большой атомной массой.

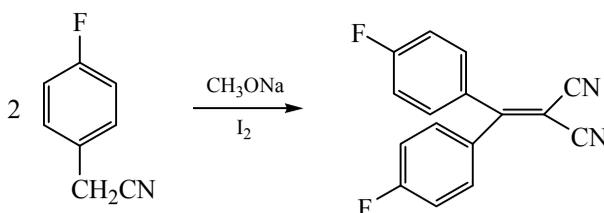
Ключевые слова: комплексы Zn(II), Cu(II), Mg(II) и Ni(II) с окта-(4-фторфенил)тетраазпорфирином, реакции циклотетрамеризации, металлообмена, электронная абсорбционная, электронооптическая, ЯМР ¹H спектроскопия и масс-спектрометрия.

DOI: 10.1134/S0514749219050136

Известно, что порфирины проявляют свои полезные свойства в составе комплексов с металлами. Интерес к синтезу и исследованию комплексов порфиринов с медью и никелем вызван возможностью их применения в качестве катализаторов, молекулярных термометров, сенсоров и молекулярных переключателей [1–3]. Самым простым, исторически сложившимся, методом получения металлопорфиринов является темплатный синтез. Методом темплатной циклотетрамеризации фрагментов молекул порфиринов с металлом, либо его солью были синтезированы ионные и ковалентные комплексы на основе

фталоцианина [4], тетрабензопорфирина [5–6], тетраазпорфиринов [7–11]. Однако, темплатная реакция оказалась безуспешной во многих металлопорфириновых синтезах [12]. Для введения металла в такие молекулы обычно используют реакцию координации порфиринов с металлом или его солью [13]. Для синтеза металлопорфиринов, в том числе и труднодоступных, широко используется метод переметаллирования лабильных комплексов порфиринов [12]. Метод, по сравнению с комплексообразованием, исключает стадию деметаллирования исходного металлопорфирина, при этом сокращается время реакции, увеличи-

Схема 1.



вается выход конечных продуктов [14]. Позднее, с использованием метода [12] были синтезированы комплексы Co(II), Cu(II), Zn(II) и Mn(III) с октафенилтетраазапорфирином [15–17].

В настоящей работе при циклизации ди-(4-фторфенил)-малеиндинитрила с хлоридами цинка(II) и меди(II) синтезированы Zn(II)-окта-(4-фторфенил)-тетраазапорфирин (**1**) и Cu(II)-окта-(4-фторфенил)-тетраазапорфирина (**2**). Mg(II)-окта-(4-фторфенил)-тетраазапорфирин (**3**) получен при сплавлении ди-(4-фторфенил)малеиндинитрила с металлическим магнием. Показана возможность применения метода переметаллирования лабильных комплексов порфиринов [12] для синтеза Ni(II)-окта-(4-фторфенил)-тетраазапорфирина (**4**) и Cu(II)-окта-(4-фторфенил)-тетраазапорфирина.

Соединение **1** синтезировали в две стадии. На первой стадии получали ди-(4-фторфенил)малеиндинитрил (схема 1).

Темплатная циклотетрамеризация фторзамещенного дифенилмалеиндинитрила с хлоридом

цинка(II) (мольное соотношение реагентов 1:1) при 260–270°C в течение 3 мин приводила к образованию Zn(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирина с (схема 2).

В электронном спектре поглощения соединения **1** в ДМФА присутствуют полосы с λ_{\max} 634, 582 и 382 нм (рис. 1).

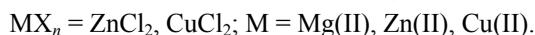
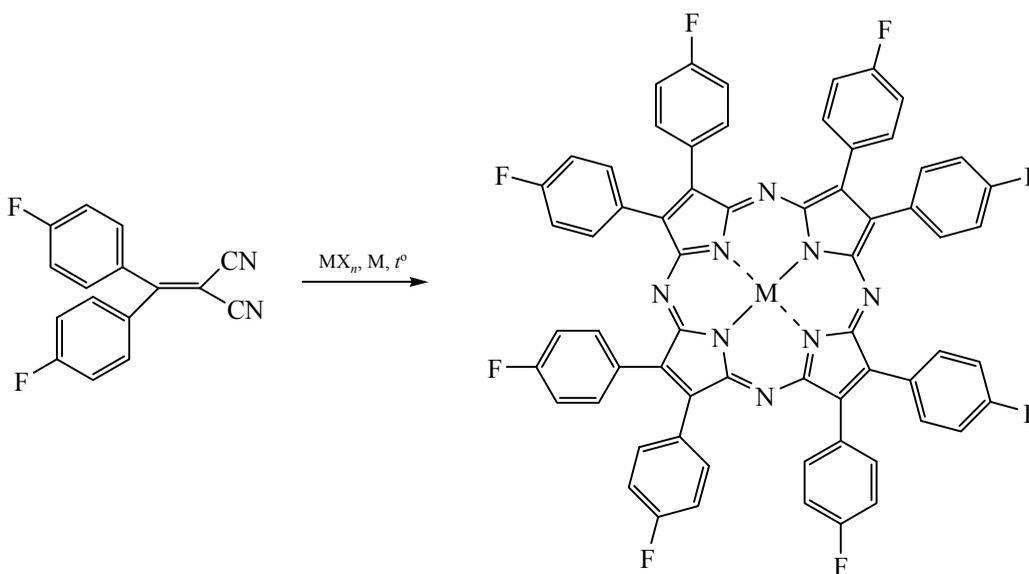
В масс-спектре Zn(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирина зафиксирован сигнал *m/z*, соответствующий молекулярному иону комплекса **1** (рис. 2).

В спектре ЯМР ¹H комплекса цинка в CDCl₃ присутствуют сигналы *орто*- и *мета*-протонов фенильных колец при 7.74 и 7.54 м.д.

С использованием программных пакетов Hyperchem, методом молекулярной механики BIO+(charmm) была проведена геометрическая оптимизация молекулы Zn(II)-окта-(4-фторфенил)-тетраазапорфирина (рис. 3).

Аналогично **1**, при сплавлении ди-(4-фторфенил)малеиндинитрила с хлоридом меди(II) в

Схема 2.



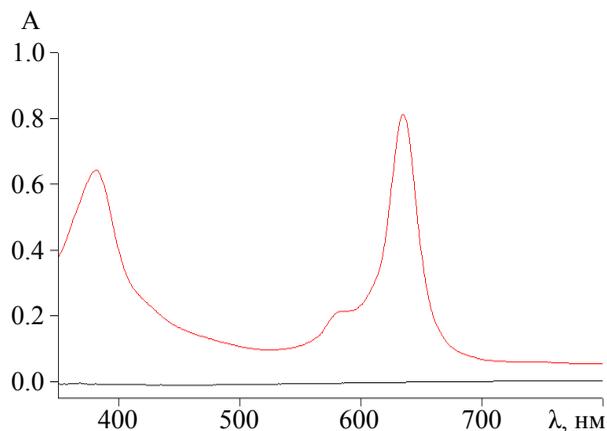


Рис. 1. ЭСП соединения **1** в ДМФА.

течение 5 мин был получен Cu(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирин. Масс-спектр комплекса меди **2** представлен на (рис. 4).

Темплатная циклотетрамеризация фторзамещенного дифенилмалеиндинитрила с металлическим магнием при 275–280°C в течение 40 мин приводила к образованию Mg(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирина.

В масс-спектре комплекса магния с окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирином зафиксирован сигнал m/z , соответствующий молекулярному иону соединения **3** (рис. 5).

Сплавление ди-(4-фторфенил)малеиндинитрила с хлоридом никеля(II) не приводило к образованию Ni(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирина. Для синтеза соединения **4** использовали метод переметаллирования лабильных комплексов порфиринов [12].

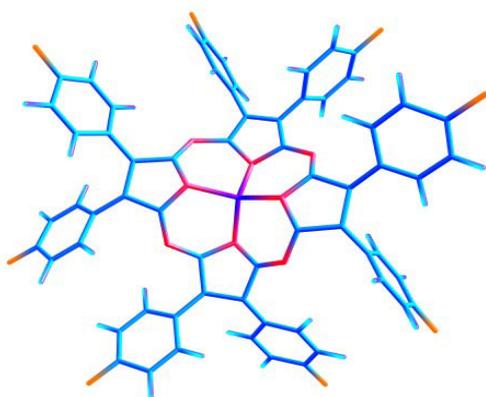


Рис. 3. Геометрическая оптимизация молекулы Zn(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирина [Hyperchem, молекулярная механика BIO+(charmm)].

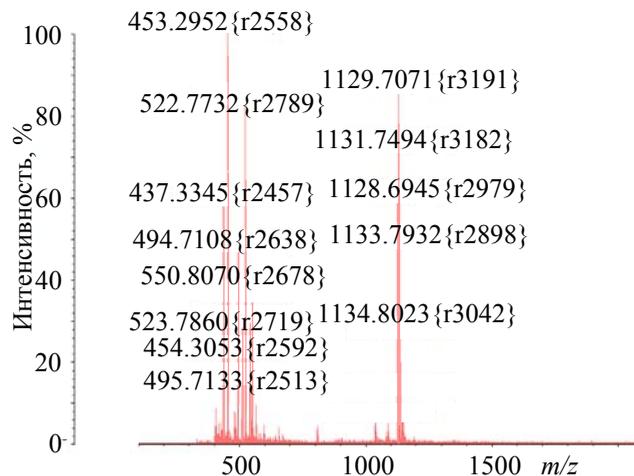


Рис. 2. Масс-спектр Zn(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирина.

Уравнение реакции переметаллирования в общем виде можно записать следующим образом:



где MP и M/P – металлопорфирины, $M/X_n(\text{Solv})_{m-n}$ – сольватоккомплексы металлов.

Исследования показали, что Ni(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирин **4** образуется при кипячении диметилформамидного раствора комплекса магния с NiCl₂ в течение 5 мин. При увеличении избытка соли до 20-кратного время реакции сокращается до 2 мин. В электронном спектре поглощения пробы, взятой из реакционной смеси и растворенной в ДМФА, присутствуют полосы с λ_{max} 624, 572 и 341 нм, полосы исходного соединения с максимумами 634, 579, и 377 нм исчезают. В масс-спектре комплекса никеля с окта-

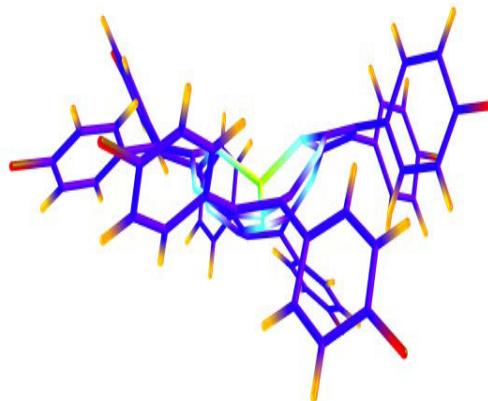


Таблица 1. Электронные спектры поглощения комплексов Zn(II), Cu(II), Mg(II) и Ni(II) с окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирином в ДМФА.

Соединение	Полоса I λ, нм, lgε	Полоса II λ, нм, lgε	Полоса Core λ, нм, lgε	Литературная ссылка
1	635 (5.02)	582 _{пл.} (4.47)	382 (4.91)	
2	622 (4.89)	572 _{пл.} (4.35)	366 (4.83)	
3	634 (5.00)	579 _{пл.} (4.40)	377 (4.96)	
4	624 (4.90)	570 _{пл.} (4.34)	342 (4.82)	
5	592 (4.23)	553 (4.31)	434 (5.25)	[18]
6^a	600 (4.18)	562 (4.40)	438 (5.45)	[19]

^a В пиридине.

(4-фторфенил)тетраазапорфирином присутствует сигнал *m/z*, соответствующий молекулярному иону соединения **4** (рис. 6).

С использованием реакции переметаллирования (1), Cu(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирин легко образуется при нагревании до температуры кипения диметилформамидного раствора комплекса магния с CuCl₂ (мольное соотношение 1:10).

В табл. 1 приведены характеристики электронных спектров поглощения синтезированных нами комплексов Zn(II), Cu(II), Mg(II), Ni(II) в сравнении с Zn(II)-окта-(4-метоксифенил)порфирином (**5**) и Mg(II)-окта-(4-метоксифенил)порфирином (**6**) [18–19]. Аззамещение приводит к гипсохромному сдвигу полосы Core из области 430 нм в область 380–340 нм. (пиррольные кольца, с которыми

связано происхождение полосы Core, испытывают сильное электронное возмущение со стороны мостиковых атомов азота). В отличие от комплексов цинка и магния с окта-(4-метокси-фенил)порфирином в видимой области электронных спектров поглощения комплексов тетраазапорфиринов присутствует одна интенсивная Q-полоса (I) и колебательный спутник (II-полоса) (табл. 1).

Гипсохромное смещение полос поглощения Cu(II) и Ni(II)-октафенилтетраазапорфиринов по сравнению с соответствующими комплексами цинка и магния объясняется наличием сильного р-дативного взаимодействия между ионом металла и порфириновым макроциклом d_p-e_g(p*) типа (табл. 1).

Были записаны спектры флуоресценции растворов комплексов цинка и магния с окта-(4-

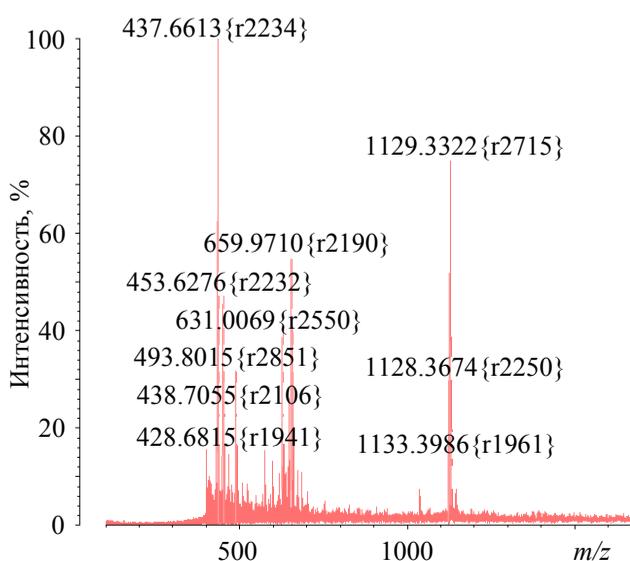


Рис. 4. Масс-спектр Cu(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирина.

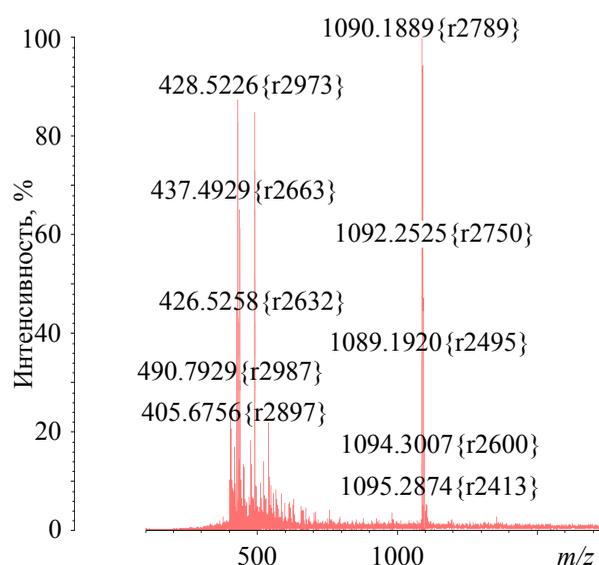


Рис. 5. Масс-спектр Mg(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирина.

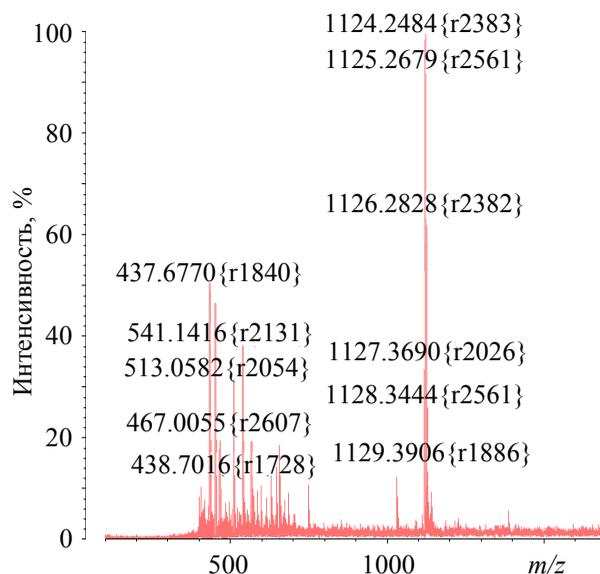


Рис. 6. Масс-спектр Ni(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазпорфирина.

фторфенил)тетраазпорфирином и цинка с окта-(4-бромфенил)тетраазпорфирином **7** в хлороформе. Спектры нормированы на максимум интенсивности флуоресценции. Длина волны возбуждения – 586 нм (рис. 7).

Спектры флуоресценции исследуемых образцов в хлороформе сопоставляли с литературными значениями стандартов (эталонов). В качестве стандарта был выбран цинковый комплекс на основе фталоцианина (ZnPc), для которого известны значения квантовых выходов в пиридине – 0.3 [20].

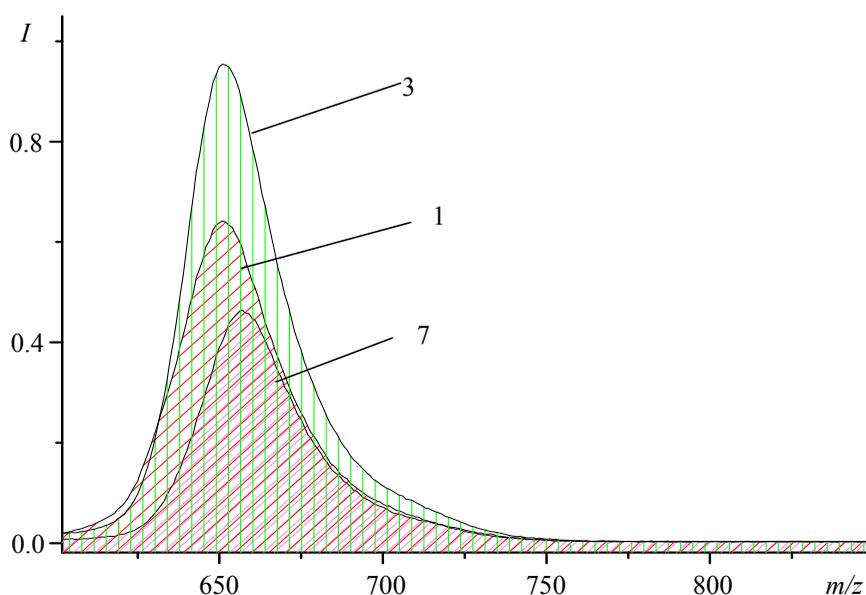


Рис. 7. Спектры флуоресценции соединений **1**, **3** и **7** ($c = 1.0 \times 10^{-6}$ моль/л) в хлороформе при 298 К, $\lambda_{\text{ex}} = 586$ нм.

Рассчитаны соответствующие интегральные интенсивности флуоресценции.

Квантовый выход флуоресценции комплексов **1**, **3**, **7** в хлороформе рассчитывали по стандартной методике [21] по формуле (2):

$$Q_x = Q_{\text{st}} \frac{I_x A_{\text{st}} n_x^2}{I_{\text{st}} A_x n_{\text{st}}^2},$$

где Q_x и Q_{st} – квантовые выходы исследуемого образца и стандарта соответственно, A_x и A_{st} – их оптическая плотность на длине волны возбуждения, I_x и I_{st} – интегральные интенсивности, n_x – показатель преломления для хлороформа (1.4486), n_{st} – показатель преломления для пиридина (1.5095) [20].

Квантовые выходы флуоресценции исследуемых металлопорфиринов в сравнении с Zn-фталоцианином представлены в таблице 2. Погрешность флуориметрических измерений составила ~ 10%.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что квантовые выходы для цинковых комплексов бром и фторзамещенных порфиринов близки, наблюдается небольшое уменьшение значения в случае бромзамещенного металлопорфирина. Такая картина характерна для флуоресценции молекул, содержащие заместители с большой атомной массой.

В фотофизике молекул спин-орбитальные возмущения электронных состояний при вклю-

Таблица 2. Квантовые выходы флуоресценции комплексов цинка и магния с октафенилтетраазапорфиринами в хлороформе.

Соединение	Q_x	Литературная ссылка
ZnPc ^a	0.300	[20]
1	0.168	
3	0.229	
7	0.154	

^a В пиридине.

чении в молекулярные системы тяжелых атомов приводят к изменениям фотофизических параметров обусловленных усилением интеркомбинационных переходов (эффект тяжелого атома) [22]. Усиление интеркомбинационных переходов при эффекте тяжелого атома приводит к тушению флуоресценции (уменьшению квантового выхода) и сдвигу пиков флуоресценции, что согласуется с результатами нашего эксперимента (сдвиг пиков флуоресценции ~8 нм для соединения **7** по сравнению с **1**) (рис. 7). В целом квантовые выходы исследуемых металлопорфиринов ~ в 2 раза меньше, чем у Zn(II)-фталоцианина (табл. 2).

Гетероатомы могут включаться в систему сопряжения макроцикла и способствовать изменению свойства флуоресцировать [23–26]. Квантовый выход для магниевого комплекса **1** возрастает на ~0.061 и 0.075 ед. по сравнению с цинковыми комплексами **3** и **7**. Высокий квантовый выход для комплекса магния по сравнению с комплексами цинка также связан с атомарным весом металла образующего комплекс с порфирином. Известно, что атом магния является «легким» металлом и комплексы с ним имеют в растворах более высокий квантовый выход ~0.2 (в случае Mg-порфиринов), чем соответствующих свободных оснований (~0.1) [27], что собственно и подтверждается результатами нашего эксперимента.

Таким образом, синтезированы и идентифицированы методами электронной абсорбционной, ЯМР ¹H спектроскопии и масс-спектрометрии комплексы Zn(II), Cu(II), Mg(II) и Ni(II) с окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирином.

Проведены флуориметрические измерения растворов комплексов цинка и магния с октафенилтетраазапорфиринами в хлороформе. Определены квантовые выходы флуоресценции металлопорфиринов.

Показано, что модифицирование структурной части металлопорфирина приводит к изменению химических и электронооптических свойств молекулы, что дает возможность специфично формировать аналитический отклик на присутствие конкретного компонента или вещества близкого по структуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фторацетонитрил (Acros), оксид алюминия (Merck), магний (для реактива Гриньяра), растворители (Х.Ч.) использовали без дополнительной обработки. Хлориды цинка, меди и никеля (Acros) прокаливали при 200°C в течение 4 ч. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Cary-100 при комнатной температуре. Флуориметрические измерения растворов металлопорфиринов в хлороформе (Merck) проводили на флуориметре Shimadzu RF-5301 по методике [28]. Масс-спектры получали на масс-спектрометре Maldi Tof Shimadzu Biotech Axima Confidence (матрица – дигидроксibenзойная кислота). Спектры ЯМР ¹H записывали на приборе Bruker AV III-500 (внутренний стандарт – TMS).

Ди-(4-фторфенил)малеиндинитрил. К раствору 15.5 г (0.06 моль) йода в 45 мл метанола и 250 мл диэтилового эфира прибавляли 7.7 мл (8.15 г, 0.06 моль) фторацетонитрила, охлаждали с помощью льда. К реакционной смеси прибавляли при интенсивном перемешивании в течение 30 мин холодный раствор метилата натрия, приготовленный из 2.85 г (0.13 моль) натрия и 50 мл метанола. Через 30 мин образовавшийся желтоватый осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, перекристаллизовывали из бензола. Фильтрат тщательно промывали водой, разбавленным раствором тиосульфата натрия, снова водой. Образовавшийся осадок спустя ~6 ч отфильтровывали, высушивали, перекристаллизовывали

из бензола. Выход 3.3 г (0.0123 моль, 41%) ди-(4-фторфенил)малеиндинит-рила, кристаллы светло-желтого цвета, т.пл. 180–183°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.26 д.д (4H, H_{Ph}^m , J 7.60 Гц), 7.85 д.д (4H, H_{Ph}^o , J 7.70 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 267.2 (98) [$M + \text{H}$] $^+$, 155.1 (91), 137.1 (28). Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{F}_2\text{N}_2$ [M] 266.3.

Zn(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирин (1). Тонкоизмельченную смесь 0.3 г (1.12 ммоль) ди-(4-фторфенил)малеиндинитрила и 0.15 г (1.12 ммоль) ZnCl_2 нагревали в пробирке с газоотводной трубкой в течение 3 мин при 260–270°C. Продукт растворяли в серной кислоте, выливали на лед, приготовленный из дистиллированной воды, промывали водой, высушивали, хроматографировали на оксиде алюминия смесью пиридин–диэтиловый эфир (1:1). Раствор упаривали до минимального количества, выливали в горячую воду, выпавший осадок отфильтровывали, высушивали. Выход 0.11 г (0.0973 ммоль, 34%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.54 д (16H, H_{Ph}^m , J 7.60 Гц), 7.74 д (16H, H_{Ph}^o , J 7.70 Гц). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1129.7 (86) [M] $^+$, 550.8 (38), 522.8 (84), 494.7 (47), 453.3 (98), 437.3 (58). Вычислено для $\text{C}_{64}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{F}_8\text{Zn}$ [M] 1130.4.

Аналогично синтезировали **Cu(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирин (2).** а. 0.3 г (1.12 ммоль) ди-(4-фторфенил)малеиндинитрила, 0.15 г (1.12 ммоль) хлорида меди. Время реакции 5 мин при 260–270°C. Выход 0.1 г (0.0886 ммоль, 32%).

б. Смесь 0.02 г (0.0184 ммоль) комплекса **3** и 0.0247 г (0.184 ммоль) CuCl_2 в 30 мл ДМФА нагревали в колбе с обратным холодильником до кипения. Реакционную смесь охлаждали, выливали в воду, добавляли $\text{NaCl}_{\text{ТВ}}$, осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, пересаждали из этанола. Выход 0.017 г (0.0151 ммоль, 80%). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1129.3 (76) [$M + \text{H}$] $^+$, 660 (58), 631.1 (42), 493.8 (33), 453.6 (57), 437.7 (98). Вычислено для $\text{C}_{64}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{F}_8\text{Cu}$ [M] 1128.6.

Mg(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирин (3). Смесь 0.3 г (1.12 ммоль) ди-(4-фторфенил)малеиндинитрила и 0.27 г (1.12 ммоль) металлического магния нагревали в течение 40–50 мин при 275–280°C. Обработывали аналогично **1**. Выход 0.09 г (0.0845 ммоль, 30%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.12 д (16H, H_{Ph}^m , J 7.60 Гц), 7.50 д (16H, H_{Ph}^o , J 7.70). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1090.2 (98) [$M + \text{H}$] $^+$, 490.8 (32), 437.5 (68), 428.5 (98), 405.7 (25). Вычислено для $\text{C}_{64}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{F}_8\text{Mg}$ [M] 1089.3.

Ni(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирин (4). Смесь 0.02 г (0.0184 ммоль) комплекса **3** и 0.0477 г (0.368 ммоль) NiCl_2 в 30 мл ДМФА, нагревали в колбе с обратным холодильником до кипения, кипятили в течение 2 мин. Реакционную смесь охлаждали, выливали в воду, добавляли $\text{NaCl}_{\text{ТВ}}$, осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, пересаждали из этанола. Выход 0.015 г (0.0133 ммоль) (75%). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.61 д (16H, H_{Ph}^m , J 7.60 Гц), 7.83 д (16H, H_{Ph}^o , J 7.70). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 1124.2 (98) [$M + \text{H}$] $^+$, 541.1 (39), 513.1 (33), 467 (20), 437.7 (50). Вычислено для $\text{C}_{64}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{F}_8\text{Ni}$ [M] 1123.7.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-00048_а.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. Ред. Н.С. Ениколопан. М.: Наука, **1987**, 384.
2. Engeser M., Fabbrizzi L., Licchelli M., Sacchi D. *Chem. Commun.* **1999**, 1191. doi 10.1039/A901931F
3. Lupton J.M. *Applied Phys. Lett.* **2002**, *81*, 2478. doi 10.1063/1.1509115
4. Хангулов С.В., Барышин В.В., Мелик-Адомян В.Р., Гребенко А.Н., Воеводская Н.В., Блюменфельд Л.А., Добряков С.Н., Иьясова В.Б. *Биорг. хим.* **1986**, *12*, 741.
5. Linstead R.P., Weiss P.T. *J. Chem. Soc.* **1950**, *11*, 2975. doi 10.1039/JR9500002975
6. Хангулов С.В., Воеводская Н.В., Барышин В.В., Гребенко А.И., Мелик-Адомян В.Р. *Биофизика.* **1987**, *32*, 960.
7. Cook A.H., Linstead R.P. *J. Chem. Soc.* **1937**, 929. doi 10.1039/JR9370000929
8. Linstead R.P., Whalley M. *J. Chem. Soc.* **1952**, 4839. doi 10.1039/JR9520004839
9. Dismukes G.S. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1. doi 10.1021/cr950053c

10. Stuzhin P.A., Hamdush M., Homborg H. *Mendeleev. Commun.* **1997**, 5, 196. doi 10.1070/MC1997v007n05ABEN000819
11. Звездина С.В., Мальцева О.В., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. *Макрогетероциклы.* **2014**, 7, 276. doi 10.6060/mhc140492m
12. Хембрайт П. *Усп. хим.* **1977**, 46, 1207.
13. Березин Б.Д., Хелевина О.Г. В кн. Порфирины: Структура, свойства, синтез. Ред. Н.С. Ениколопан. М.: Наука, **1985**, 83.
14. Чижова Н.В., Романова А.О. *ЖНХ.* **2007**, 52, 1822. [Chizhova N.V., Romanova A.O. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2007**, 52, 1713.] doi 10.1134/S0036023607110137
15. Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh. *J. Phorphyr. and Phthaloc.* **2014**, 18, 169. doi 10.1142/S1088424613501095
16. Звездина С.В., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. *ЖОХ.* **2014**, 84, 1712. [Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N. h. *Russ. J. Chem. Chem.* **2014**, 84, 1989.] doi 10.1134/S1070363214100211
17. Звездина С.В., Чижова Н.В., Мамардашвили Н.Ж. *ЖОХ.* **2014**, 84, 1194. [Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Chem. Chem.* **2014**, 84, 1194.] doi 10.1134/S1070363214070251
18. Чижова Н.В., Мальцева О.В., Звездина С.В., Мамардашвили Н.Ж., Коифман О.И. *ЖОХ.* **2018**, 88, 836. [Chizhova N.V., Maltceva O.V., Zvezdina S.V., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. *Russ. J. Chem. Chem.* **2018**, 88, 978.] doi 10.1134/S1070363218050249
19. Friedman M. *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 859. doi 10.1021/jo01014a049
20. Whalley M. *J. Chem. Soc.* **1961**, 866. doi 10.1039/JR9610000866
21. Joseph R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy.* 3rd Edn. Springer: University of Maryland School of Medicine Baltimore, Maryland, USA, **2010**, 954.
22. Соловьев К.Н., Борисевич Е.А. *Усп. физ. наук.* **2005**, 175, 247. doi 10.3367/UFNr.0175.200503b.0247
23. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, **1991**, 558.
24. Kruk M.M., Braslavsky S.E. *Photobiol. Sci.* **2012**, 11, 972. doi 10.1039/c2pp05368c
25. Kruk M.M., Starukhin A.S., Maes W. *Macroheterocycles.* **2011**, 4, 69. doi MHC2011_t04n02_69-79
26. Lavis L.D., Raines R.T. *ACS Chem. Bio.* **2008**, 3, 142. doi 10.1021/cb700248m
27. Справочник химика. Ред. Никольский Б.П. Л.: Химия, **1971**, 1168.
28. Ivanova Yu.B., Mamardashvili N.Zh. *J. Fluorescence.* **2017**, 27, 303. doi 10.1007/s10895-016-1958-1

Synthesis, Spectral and Fluorescent Properties of Metal Complexes Octa-(4-fluorophenyl)tetraazaporphyrin

N. V. Chizhova^{a,*}, Yu. B. Ivanova^a, A. I. Rusanov^b,
Yu. V. Khrushkova^b, and N. Z. Mamardashvili^a

^a G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, RAS, 153045, Russia, Ivanovo, ul. Akademicheskaya 1

^b Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000, Russia, Ivanovo, Sheremetevskiy pr. 7

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

Received November 10, 2018; revised February 10, 2019; accepted February 12, 2019

Zn(II)-octa-(4-fluorophenyl)tetraazaporphyrin and Cu(II)-octa-(4-fluorophenyl)tetraazaporphyrin were synthesized during cyclization of di-(4-fluorophenyl)maleidinitrile with zinc(II) and copper(II) chlorides. The geometric optimization of the Zn(II)-octa-(4-fluorophenyl)tetraazaporphyrin molecule was performed using the Hyperchem software package, the molecular mechanics method BIO + (charm). Mg(II)-octa-(4-fluorophenyl)tetraazaporphyrin was obtained by fusing di-(4-fluorophenyl)maleidinitrile with metallic magnesium. Ni(II)-octa-(4-fluorophenyl)tetraazaporphyrin and Cu(II)-octa-(4-fluorophenyl)-tetraazaporphyrin were synthesized in the interaction of the fluoro substituted magnesium complex with nickel(II) and copper(II) chlorides in dimethylformamide. The synthesized compounds were identified by UV-Vis, NMR ¹H spectroscopy and mass-spectrometry. The characteristics of the UV-Vis spectra of the synthesized complexes of Zn(II), Cu(II), Mg(II), Ni(II) were presented in comparison with the Zn(II)-oct-(4-methoxyphenyl) porphyrin and Mg(II)-octa-(4-methoxyphenyl)porphyrin. Fluorimetric measurements of solutions of zinc and magnesium complexes with octaphenyltetra-zaporphyrin in chloroform were carried out. The quantum yields of fluorescence of metalloporphyrins are determined. It is shown that quantum yields for zinc complexes of bromine and fluorine-substituted porphyrins are close. A comparative analysis of the fluorescence quantum yields of molecules containing substituents with a large atomic mass has been carried out.

Keywords: Zn(II), Cu(II), Mg(II), and Ni(II) complexes with octa-(4-fluorophenyl) tetraazaporphyrin, cyclotetramerization reactions, metal exchange, electron absorption, electron-optical, ¹H NMR spectroscopy and mass-spectrometry