

УДК 547.947.733

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

© 2019 г. Н. В. Чижова<sup>a</sup>\*, Ю. Б. Иванова<sup>a</sup>, А. И. Русанов<sup>b</sup>,  
Ю. В. Хрушкова<sup>b</sup>, Н. Ж. Мамардашвили<sup>a</sup>

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

<sup>b</sup> 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 <sup>1</sup>H 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.

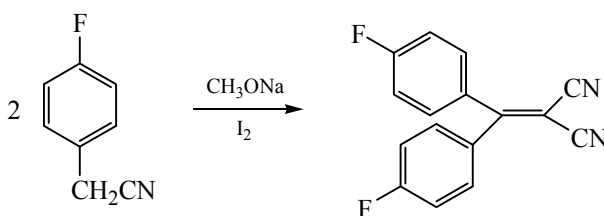
**Ключевые слова:** комплексы Zn(II), Cu(II), Mg(II) и Ni(II) с окта-(4-фторфенил)тетраазпорфирином, реакции циклотетрамеризации, металлообмена, электронная абсорбционная, электронооптическая, ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопия и масс-спектрометрия.

**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  $\lambda_{\max}$  634, 582 и 382 нм (рис. 1).

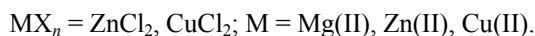
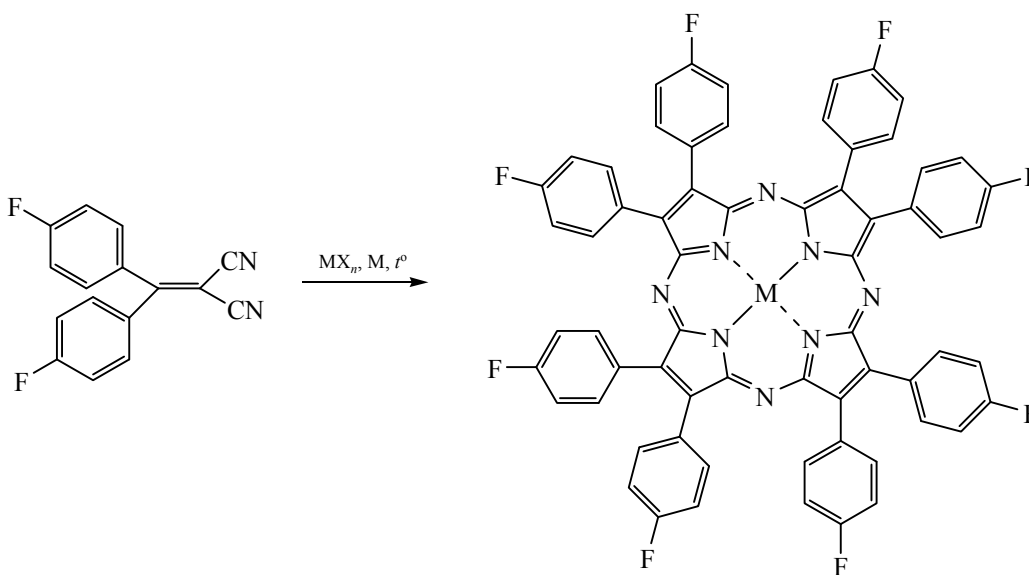
В масс-спектре Zn(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирина зафиксирован сигнал *m/z*, соответствующий молекулярному иону комплекса 1 (рис. 2).

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  комплекса цинка в  $\text{CDCl}_3$  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.



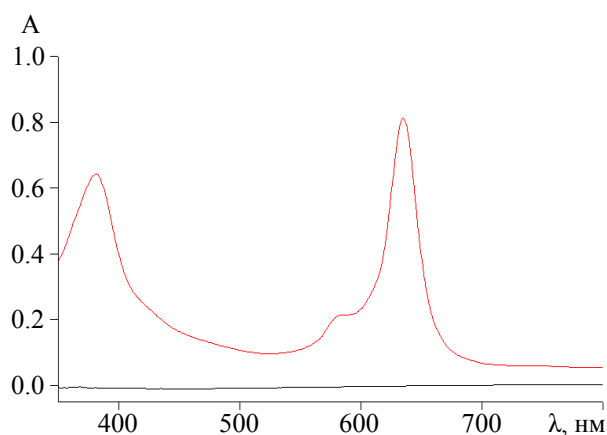


Рис. 1. ЭСП соединения **1** в ДМФА.

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].

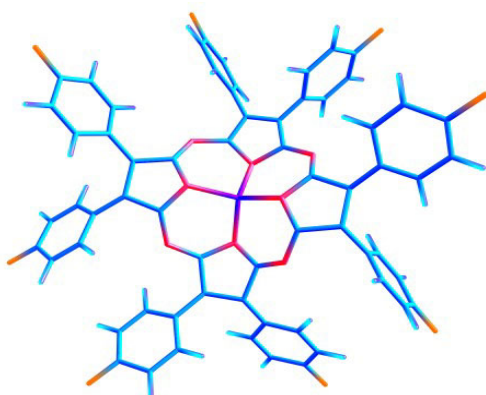


Рис. 3. Геометрическая оптимизация молекулы Zn(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирина [Hyperchem, молекулярная механика BIO+(charmm)].

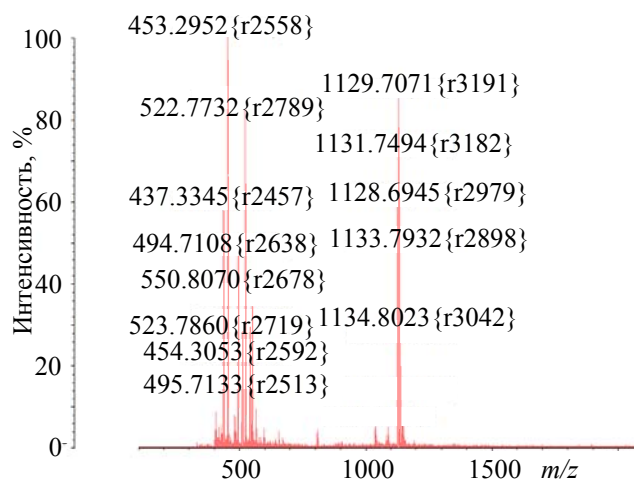


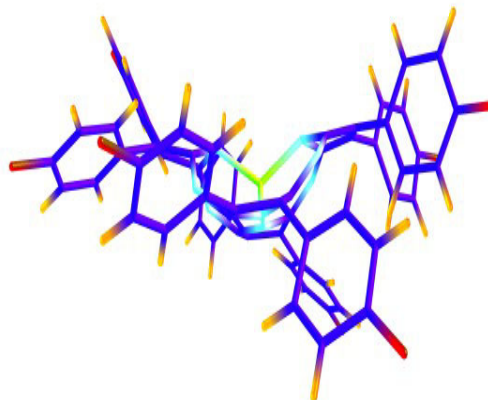
Рис. 2. Масс-спектр Zn(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирина.

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 NiCl<sub>2</sub> 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  $\lambda_{\text{max}}$  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
<b>1</b>	635 (5.02)	582 <sub>пл.</sub> (4.47)	382 (4.91)	
<b>2</b>	622 (4.89)	572 <sub>пл.</sub> (4.35)	366 (4.83)	
<b>3</b>	634 (5.00)	579 <sub>пл.</sub> (4.40)	377 (4.96)	
<b>4</b>	624 (4.90)	570 <sub>пл.</sub> (4.34)	342 (4.82)	
<b>5</b>	592 (4.23)	553 (4.31)	434 (5.25)	[18]
<b>6<sup>a</sup></b>	600 (4.18)	562 (4.40)	438 (5.45)	[19]

<sup>a</sup> В пиридине.

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

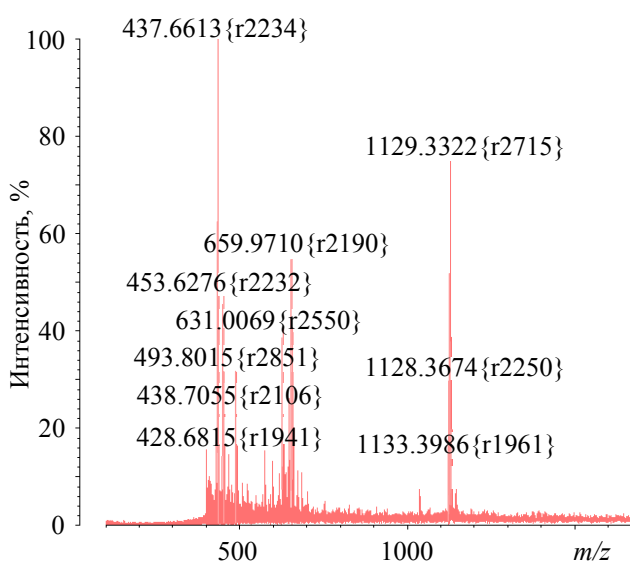
С использованием реакции переметаллирования (1), Cu(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазапорфирин легко образуется при нагревании до температуры кипения диметилформамидного раствора комплекса магния с CuCl<sub>2</sub> (мольное соотношение 1:10).

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

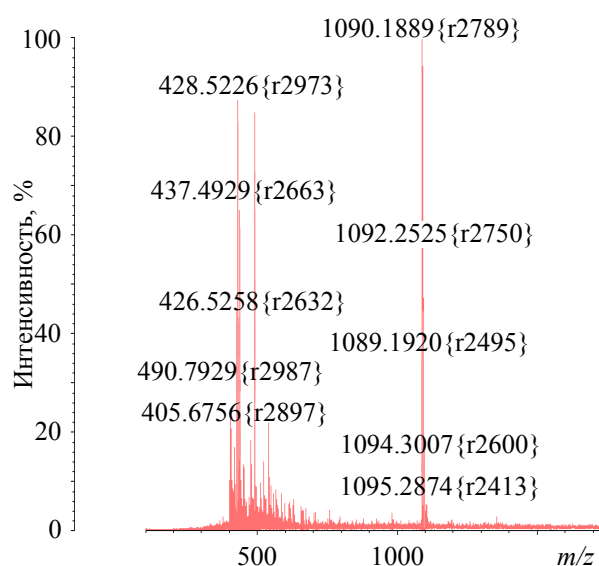
связано происхождение полосы Core, испытывают сильное электронное возмущение со стороны мостиковых атомов азота). В отличие от комплексов цинка и магния с окта-(4-метокси-фенил)порфирином в видимой области электронных спектров поглощения комплексов тетраазапорфиринов присутствует одна интенсивная Q-полоса (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<sub>p</sub>-e<sub>g</sub>(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.

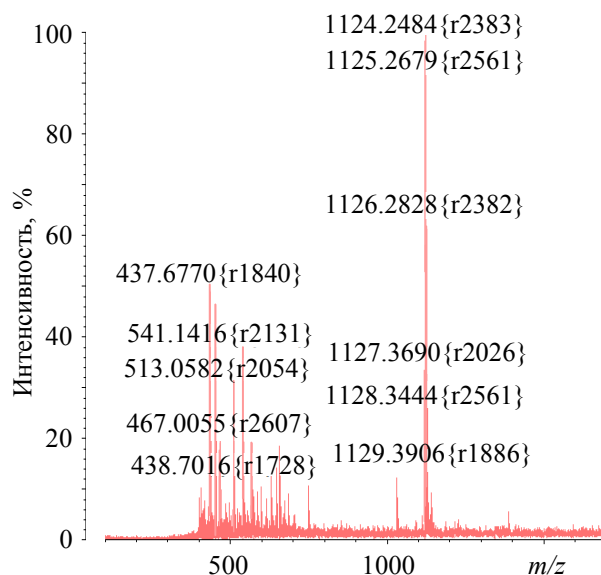


Рис. 6. Масс-спектр Ni(II)-окта-(4-фторфенил)тетраазпорфирина.

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].

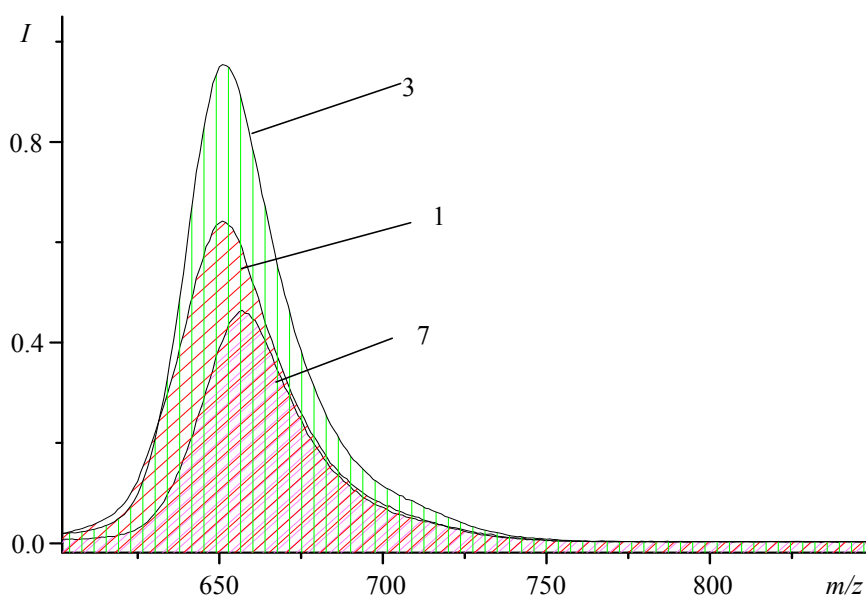


Рис. 7. Спектры флуоресценции соединений **1**, **3** и **7** ( $c = 1.0 \times 10^{-6}$  моль/л) в хлороформе при 298 К,  $\lambda_{\text{ex}} = 586$  нм.

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  $Q_{\text{st}}$  – квантовые выходы исследуемого образца и стандарта соответственно,  $A_x$  и  $A_{\text{st}}$  – их оптическая плотность на длине волны возбуждения,  $I_x$  и  $I_{\text{st}}$  – интегральные интенсивности,  $n_x$  – показатель преломления для хлороформа (1.4486),  $n_{\text{st}}$  – 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 <sup>a</sup>	0.300	[20]
<b>1</b>	0.168	
<b>3</b>	0.229	
<b>7</b>	0.154	

<sup>a</sup> 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 <sup>1</sup>H 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 <sup>1</sup>H 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  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 7.26 д.д (4H,  $\text{H}_{\text{Ph}}^m$ ,  $J$  7.60 Гц), 7.85 д.д (4H,  $\text{H}_{\text{Ph}}^o$ ,  $J$  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)тетраазпорфирин (1).** Тонкоизмель-ченную смесь 0.3 г (1.12 ммоль) ди-(4-фторфенил)малеиндинитрила и 0.15 г (1.12 ммоль)  $\text{ZnCl}_2$  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  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 7.54 д (16H,  $\text{H}_{\text{Ph}}^m$ ,  $J$  7.60 Гц), 7.74 д (16H,  $\text{H}_{\text{Ph}}^o$ ,  $J$  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)тетраазпорфирин (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)  $\text{CuCl}_2$  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, переосаждали 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)тетраазпорфирин (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  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 7.12 д (16H,  $\text{H}_{\text{Ph}}^m$ ,  $J$  7.60 Гц), 7.50 д (16H,  $\text{H}_{\text{Ph}}^o$ ,  $J$  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)тетраазпорфирин (4).** Смесь 0.02 г (0.0184 ммоль) комплекса **3** и 0.0477 г (0.368 ммоль)  $\text{NiCl}_2$  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, переосаждали из этанола. Выход 0.015 г (0.0133 ммоль) (75%). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 7.61 д (16H,  $\text{H}_{\text{Ph}}^m$ ,  $J$  7.60 Гц), 7.83 д (16H,  $\text{H}_{\text{Ph}}^o$ ,  $J$  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<sup>a,\*</sup>, Yu. B. Ivanova<sup>a</sup>, A. I. Rusanov<sup>b</sup>,  
Yu. V. Khrushkova<sup>b</sup>, and N. Z. Mamardashvili<sup>a</sup>

<sup>a</sup> G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, RAS, 153045, Russia, Ivanovo, ul. Akademicheskaya 1

<sup>b</sup> 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 <sup>1</sup>H 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, <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and mass-spectrometry