

Синтез и спектрально–флуоресцентные свойства галогензамещенных тетрафенилпорфиринов Sn(IV)

Н. В. Чижова, Г. М. Мамардашвили, О. А. Дмитриева, Н. Ж. Мамардашвили,[@]
О. И. Койфман

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, 153045 Иваново, Россия
^{@E-mail:} ngm@isc-ras.ru

Взаимодействием хлорида Sn(II) с галогензамещенными порфиринами и их кадмиевыми комплексами осуществлен синтез и исследованы спектрально-флуоресцентные свойства Sn(IV)-5,10,15,20-тетра(4-бромфенил)порфирина, Sn(IV)-5,10,15,20-тетра(4-хлорфенил)порфирина и Sn(IV)-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирина. Полученные соединения идентифицированы методами электронной абсорбционной, ИК, ЯМР ¹H спектроскопии и масс-спектрометрии. Оценено влияние мезо- и β-пиррольного замещения макроцикла на квантовые выходы флуоресценции синтезированных соединений.

Ключевые слова: Галогензамещенные порфирины, Sn(IV)-порфирины, реакции комплексообразования и металлообмена, спектрально-флуоресцентные свойства.

Synthesis and Spectral–Fluorescent Properties of Halogen–Substituted Sn(IV)–Tetraphenylporphyrins

Natalya V. Chizhova, Galina M. Mamardashvili, Olga A. Dmitrieva,
Nugzar Zh. Mamardashvili,[@] and Oskar I. Koifman

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, 153045 Ivanovo, Russian Federation
^{@Corresponding author E-mail:} ngm@isc-ras.ru

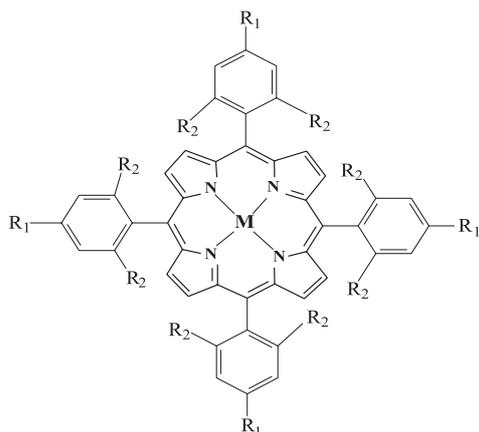
By the reactions of Sn(II) chloride with halogen-substituted porphyrins and their cadmium complexes a synthesis and spectral-fluorescent properties investigation of Sn(IV)-5,10,15,20-tetra(4-bromophenyl)porphyrin, Sn(IV)-5,10,15,20-tetra(4-chlorophenyl)porphyrin and Sn(IV)-5,10,15,20-tetra(2,6-dichlorophenyl)porphyrin were carried out. The compounds obtained were identified by UV-Vis, IR, ¹H NMR spectroscopy and mass spectrometry. The effect of the meso- and β-pyrrole substitution on fluorescence quantum yields of the synthesized compounds is estimated.

Keywords: Halogen-substituted porphyrins, Sn(IV)-porphyrins, complexation and metal exchange reactions, spectral-fluorescent properties.

Введение

Интерес к синтезу и исследованию комплексов порфиринов с металлами, проявляющими переменную валентность, вызван возможностью их применения в электронике, катализе и биомедицине.^[1] Ранее^[2] при взаимодействии тетрафенилпорфина с SnCl₂ в кипящем пиридине и уксусной кислоте был синтезирован дихлоропорфинат Sn(IV). Было показано, что хроматографическая очистка данного соединения

на основном оксиде алюминия приводит к замене хлорид ионов на гидроксид ионы. Тетрафенилпорфинат Sn(IV)(OH)₂ также получали реакцией координации тетрафенилпорфина с избытком хлорида олова в кипящем диметилформамиде (ДМФА) в течение 6 ч.^[3] При кипячении замещенных по бензольным кольцам фталоцианинов с хлоридом Sn(II) в 1-хлорнафталине в течение 1.5 ч синтезированы соответствующие комплексы Sn(IV).^[4] В работе^[3] показана возможность применения метода переметаллирования



- $R_1 = \text{Br}, R_2 = \text{H}, M = 2\text{H}$ (1),
 $R_1 = \text{Cl}, R_2 = \text{H}, M = 2\text{H}$ (2),
 $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{Cl}, M = 2\text{H}$ (3),
 $R_1 = \text{Br}, R_2 = \text{H}, M = \text{Cd(II)}$ (4),
 $R_1 = \text{Cl}, R_2 = \text{H}, M = \text{Cd(II)}$ (5),
 $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{Cl}, M = \text{Cd(II)}$ (6),
 $R_1 = \text{Br}, R_2 = \text{H}, M = \text{Sn(IV)(OH)}_2$ (7),
 $R_1 = \text{Cl}, R_2 = \text{H}, M = \text{Sn(IV)(OH)}_2$ (8),
 $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{Cl}, M = \text{Sn(IV)(OH)}_2$ (9).

лабильных комплексов порфиринов^[5] для получения β -бромзамещенных тетрафенилпорфиринов Sn(IV).

С целью создания обладающих флуоресцентным откликом многоцентровых молекулярных рецепторов для обратимого связывания и селективной доставки биоактивных молекул до мест их функционирования, в данной работе, взаимодействием хлорида Sn(II) с галогензамещенными порфиринами и их кадмиевыми комплексами, осуществлен синтез и исследованы спектрально-флуоресцентные свойства Sn(IV) комплексов 5,10,15,20-тетра(4-бромфенил)-, 5,10,15,20-тетра(4-хлорфенил)- и 5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфиринов.

Экспериментальная часть

В работе использовали порфирины **1-3** производства (PorphuChem), диметилформамид, хлороформ, дихлорметан, ацетат кадмия, хлорид кадмия – ХЧ, оксид алюминия – (Merck). Хлорид олова(II) (ХЧ) прокаливали при 135 °C в течение 2 ч и сушили над CaCl_2 . Тетрафенилпорфирилаты Cd(II) синтезировали по методу Адлера.^[6] Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре Cary-100 (Varian). ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Vertex 80v в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H (500 МГц) получали на приборе Bruker AV III-500 (внутренний стандарт ТМС). Масс-спектры – на масс-спектрометре MALDI TOF Shimadzu Biotech Axima Confidence (матрица – дигидроксibenзойная кислота). Спектры флуоресценции были сняты в диапазоне 550–800 нм на спектрофлуориметре RF 5301PC (Shimadzu, Япония).

5,10,15,20-Тетра(4-бромфенил)порфирилат Cd(II) (4). Смесь 0.03 г (0.032 ммоль) порфирина **1** и 0.074 г (0.32 ммоль) $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ в 20 мл ДМФА нагревали в колбе с обратным холодильником до температуры кипения. Реакционную смесь охлаждали, выливали в воду, осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, переосаждали из гексана. Выход: 0.031 г (0.0298 ммоль, 93 %). m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 1041.7 (26) $[\text{M}+\text{H}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Br}_4\text{Cd}$ 1040.7). ИК ν_{max} cm^{-1} : 2925 сл. $\nu(\text{C-H}, \text{Ph})$, 1651 ср. $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{Ph})$, 1585 сл., 1485 ср. $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1461 сл. $\nu(\text{C-N})$, 1275 сл., 1201 ср., 1177 ср. $\delta(\text{C-H}, \text{Ph})$, 1072 с. $\nu(\text{C-Br})$, 1005 с. $\nu(\text{C-C})$, 848 сл., 798 с. $\gamma(\text{C-H}, \text{пиррольное кольцо})$, 721 сл., 695 сл. $\gamma(\text{C-H}, \text{Ph})$, 462 ср. $\nu(\text{Cd-N})$. ^1H ЯМР (C_6D_6) δ_{H} м.д.: 8.88 с (8H, пиррол), 7.88 д (8H, Ph^o , $J = 7.7$ Гц), 7.62 д (8H, Ph^m , $J = 7.6$ Гц).

Аналогично синтезировали комплексы **5** и **6**.

5,10,15,20-Тетра(4-хлорфенил)порфирилат Cd(II) (5). 0.03 г (0.0399 ммоль) порфирина **2**, 0.092 г (0.399 ммоль) $\text{Cd}(\text{OAc})_2$, 20 мл ДМФА. Выход 0.031 г (0.0355 ммоль, 94 %). m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 862.9 (22) $[\text{M}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Cd}$ 862.9). ИК ν_{max} cm^{-1} : 2853 сл. $\nu(\text{C-H}, \text{Ph})$, 1650 ср., 1632 сл. $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{Ph})$, 1505 ср., 1489 сл. $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1462 ср. $\nu(\text{C-N})$, 1333 сл., 1201 ср., 1175 сл. $\delta(\text{C-H}, \text{Ph})$, 1061 с. $\nu(\text{C-Cl})$, 1007 с. $\nu(\text{C-C})$, 849 сл., 801 с. $\gamma(\text{C-H}, \text{пиррольное кольцо})$, 723 сл., 708 сл. $\gamma(\text{C-H}, \text{Ph})$, 471 ср. $\nu(\text{Cd-N})$. ^1H ЯМР (C_6D_6) δ_{H} м.д.: 8.90 с (8H, пиррол), 7.96 д (8H, Ph^o , $J = 7.7$ Гц), 7.46 д (8H, Ph^m , $J = 7.6$ Гц).

5,10,15,20-Тетра(2,6-дихлорфенил)порфирилат Cd(II) (6). 0.02 г (0.0225 ммоль) порфирина **3**, 0.0517 г (0.225 ммоль) $\text{Cd}(\text{OAc})_2$, 15 мл ДМФА, время 3 мин при кипячении в ДМФА. Выход 0.018 г (0.180 ммоль, 92 %). m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 1000.7 (82) $[\text{M}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Cl}_8\text{Cd}$ 1000.7). ИК ν_{max} cm^{-1} : 2924 с., 2853 ср. $\nu(\text{C-H}, \text{Ph})$, 1657 ср., 1557 ср., 1513 сл. $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{Ph})$, 1428 с. $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1332 сл., 1282 сл. $\nu(\text{C-N})$, 1152 ср. $\nu(\text{C-Cl})$, 1064 ср. $\delta(\text{C-H}, \text{Ph})$, 997 с. $\nu(\text{C-C})$, 832 ср., 798 $\gamma(\text{C-H}, \text{пиррольное кольцо})$, 778 ср., 719 ср. $\gamma(\text{C-H}, \text{Ph})$, 471 сл. $\nu(\text{Cd-N})$. ^1H ЯМР (C_6D_6) δ_{H} м.д.: 8.73 с (8H, пиррол), 7.36 д (8H, Ph^m , $J = 7.6$ Гц), 6.97 т (4H, Ph^o , $J = 7.65$ Гц).

5,10,15,20-Тетра(4-бромфенил)порфирилат Sn(IV)(OH)₂ (7). (а) Смесь 0.02 г (0.0215 ммоль) порфирина **1** и 0.082 г (0.430 ммоль) SnCl_2 в 15 мл ДМФА кипятили в течение 55 мин. Реакционную смесь охлаждали, выливали в воду, прибавляли $\text{NaCl}_{\text{тв}}$, выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, хроматографировали на оксиде алюминия дихлорметаном, затем хлороформом, переосаждали из гексана. Выход 0.017 г (0.0157 ммоль, 74 %). (б) Смесь 0.02 г (0.0215 ммоль) порфирина **1**, 0.039 г (0.215 ммоль) CdCl_2 и 0.041 г (0.215 ммоль) SnCl_2 в 15 мл ДМФА кипятили в течение 8 мин. Обработывали аналогично (а). Выход 0.018 г (0.0167 ммоль, 78 %). (в) Смесь 0.02 г (0.0192 ммоль) комплекса **4** и 0.018 г (0.0961 ммоль) SnCl_2 в 15 мл ДМФА выдерживали при комнатной температуре в течение 20 мин. Обработывали аналогично (а). Выход 0.019 г (0.0176 ммоль, 89 %). m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 1065.4 (98) $[\text{M-OH}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Br}_4\text{Sn}(\text{OH})_2$ 1064, для $\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Br}_4\text{Sn}(\text{OH})_2$ 1081). ИК ν_{max} cm^{-1} : 2924 ср., 2852 сл. $\nu(\text{C-H}, \text{Ph})$, 1632 ср., 1586 сл. $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{Ph})$, 1511 ср., 1486 ср. $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1392 ср., 1346 сл. $\nu(\text{C-N})$, 1210 ср., 1180 сл. $\delta(\text{C-H}, \text{Ph})$, 1074 с. $\nu(\text{C-Br})$, 1024 с., 1009 с. $\nu(\text{C-C})$, 887 сл., 851 сл., 802 с. $\gamma(\text{C-H}, \text{пиррольное кольцо})$, 722 сл., 695 сл. $\gamma(\text{C-H}, \text{Ph})$, 562 ср. $\nu(\text{Sn-OH})_2$, 469 ср. $\nu(\text{Sn-N})$. ^1H ЯМР (CDCl_3) δ_{H} м.д.: 9.24 с и 9.20 с (8H, пиррол), 8.22 д (8H, Ph^o , $J = 7.7$ Гц), 8.01 д (8H, Ph^m , $J = 7.6$ Гц), 0.90 с (2H, OH-группы).

5,10,15,20-Тетра(4-хлорфенил)порфирилат Sn(IV)(OH)₂ (8). (а) Смесь 0.02 г (0.0266 ммоль) порфирина **2** и 0.1 г

(0.532 ммоль) SnCl_2 в 15 мл ДМФА кипятили в течение 70 мин. Реакционную смесь охлаждали, выливали в воду, прибавляли $\text{NaCl}_{\text{тв}}$, осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, хроматографировали на оксиде алюминия дихлорметаном, затем хлороформом, переосаждали из гексана. Выход 0.017 г (0.0188 ммоль, 72 %). (б) Смесь 0.02 г (0.0266 ммоль) порфирина **2**, 0.049 г (0.266 ммоль) CdCl_2 и 0.05 г (0.266 ммоль) SnCl_2 в 15 мл ДМФА кипятили в течение 7 мин. Обработывали аналогично (а). Выход 0.019 г (0.021 ммоль, 80 %). (в) Смесь 0.02 г (0.0232 ммоль) комплекса **5** и 0.022 г (0.116 ммоль) SnCl_2 в 15 мл ДМФА выдерживали при комнатной температуре в течение 20 мин. Обработывали аналогично (а). Выход 0.019 г (0.021 ммоль, 89 %). m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 885.6 (98) $[\text{M}-\text{OH}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Sn}(\text{OH})$ 886.2, для $\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Sn}(\text{OH})_2$ 903.2). ИК ν_{max} cm^{-1} : 2925 ср., 2853 сл. $\nu(\text{C}-\text{H}, \text{Ph})$, 1632 ср., 1593 сл. $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{Ph})$, 1490 ср. $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1471 ср. $\nu(\text{C}-\text{N})$, 1345 ср., 1300 сл., 1177 ср. $\delta(\text{C}-\text{H}, \text{Ph})$, 1091 с. $\nu(\text{C}-\text{Cl})$, 1031 с. $\nu(\text{C}-\text{C})$, 852 сл., 798 с. $\gamma(\text{C}-\text{H}, \text{пиррольное кольцо})$, 724 сл., 709 сл. $\gamma(\text{C}-\text{H}, \text{Ph})$, 562 ср., 499 ср. $\nu(\text{Sn}-\text{OH})_2$. $^1\text{H ЯМР}$ (CDCl_3) δ_{H} м.д.: 9.24 с и 9.20 с (8H, пиррол), 8.26 д (8H, Ph^o , $J = 7.7$ Гц), 7.84 д (8H, Ph^m , $J = 7.6$ Гц), -1.02 с (2H, OH-группы).

5,10,15,20-Тетра(2,6-дихлорфенил)порфирилат Sn(IV)(OH)₂ (**9**). (а) Смесь 0.02 г (0.0225 ммоль) порфирина **3**, 0.041 г (0.225 ммоль) CdCl_2 и 0.043 г (0.225 ммоль) SnCl_2 в 20 мл ДМФА кипятили в течение 90 мин. Реакционную смесь охлаждали, выливали в воду, прибавляли $\text{NaCl}_{\text{тв}}$, осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали, хроматографировали на оксиде алюминия дихлорметаном, затем хлороформом, переосаждали из гексана. Выход 0.016 г (0.0154 ммоль, 70 %). (б) Смесь 0.02 г (0.02 ммоль) комплекса **6** и 0.019 г (0.1 ммоль) SnCl_2 в 20 мл ДМФА кипятили в течение 5 мин. Обработывали аналогично (а). Выход 0.017 г (0.0163 ммоль, 80 %). m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 1023.6 (98) $[\text{M}-\text{OH}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Cl}_8\text{Sn}(\text{OH})$ 1024, для $\text{C}_{44}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Cl}_8\text{Sn}(\text{OH})_2$ 1041). ИК ν_{max} cm^{-1} : 2925 с., 2853 ср. $\nu(\text{C}-\text{H}, \text{Ph})$, 1736 сл., 1665 ср., 1578 сл. $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{Ph})$, 1558 с. $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1519 сл., 1484 сл., 1429 с. $\nu(\text{C}-\text{N})$, 1384 сл., 1382 сл., 1211 ср., 1191 ср. $\delta(\text{C}-\text{H}, \text{Ph})$, 1075 с. $\nu(\text{C}-\text{Cl})$, 1027 с. $\nu(\text{C}-\text{C})$, 834 ср., 804 с. $\gamma(\text{C}-\text{H}, \text{пиррольное кольцо})$, 779 с., 721 ср. $\gamma(\text{C}-\text{H}, \text{Ph})$, 479 ср. $\nu(\text{Sn}-\text{OH})_2$, 437 сл. $\nu(\text{Sn}-\text{N})$. $^1\text{H ЯМР}$ (CDCl_3) δ_{H} м.д.: 9.05 с и 9.00 с (8H, пиррол), 7.87 д (8H, Ph^m , $J = 7.6$ Гц), 7.79 т (4H, Ph^o , $J = 7.65$ Гц), 0.88 с (2H, OH-группы).

Результаты и обсуждение

Показано, что при взаимодействии порфирина **1** с хлоридом олова (мольное соотношение 1:20) в кипящем ДМФА в течение 55 мин образуется 5,10,15,20-тетра(4-бромфенил)порфирилат $\text{Sn}(\text{OH})_2$ (**7**):



где H_2P – порфирин, $\text{MX}_2(\text{solv})_{n-2}$ – сольватоккомплекс соли металла, solv – растворитель, MP – металлопорфирин.

В электронном спектре поглощения (ЭСП) соединения **7** в ДМФА присутствуют полосы с максимумами 428, 560 и 600 нм, полосы исходного порфирина при 418, 514, 549, 589 и 645 исчезают (Рисунок 1).

В сравнимых условиях с **7**, 5,10,15,20-тетра(4-хлорфенил)порфирилат $\text{Sn}(\text{OH})_2$ **8** получен в течение 70 мин. Незначительное уменьшение реакционной способности хлорзамещенного порфирина **2** по сравнению с **1**, вероятно, связано с ослаблением координационного взаимодействия катиона сольватоккомплекса $[\text{MX}_2(\text{Solv})_{n-2}]$ с порфирином в переходном состоянии.^[7]

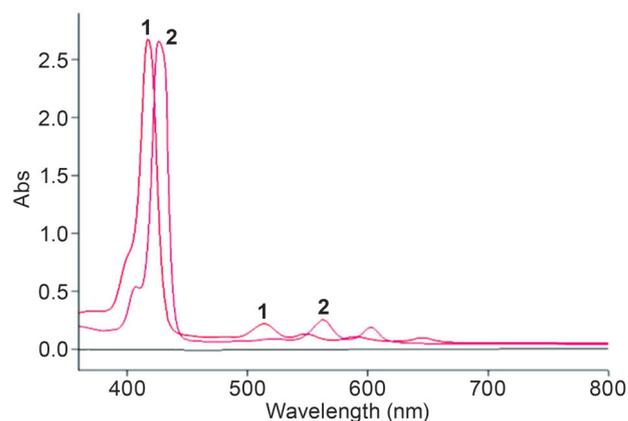


Рисунок 1. ЭСП в ДМФА: 1 – порфирина **1**, 2 – порфирилата $\text{Sn}(\text{IV})$ **7**.

При кипячении диметилформамидного раствора порфирина **3** с 20-кратным избытком хлорида олова в течение 2 ч степень превращения исходного соединения в порфирилат олова составила ~ 10 %. Дальнейшее кипячение реакционной смеси в течение 5 ч не приводит к образованию металлопорфирина. Вероятно, на координацию порфирина **3** с хлоридом олова существенное влияние оказывают электроотрицательные атомы хлора в *орто*-положениях фенильных колец макроцикла.

В присутствии хлорида кадмия время образования комплексов олова с галогензамещенными порфиринами сокращается. Так, при мольном соотношении $1:\text{CdCl}_2:\text{SnCl}_2 = 1:10:10$ комплекс олова **7** образуется в кипящем ДМФА в течение 8 мин. В сравнимых условиях с **7** хлорзамещенный порфирилат олова **8** получен в течение 7 мин. При кипячении диметилформамидного раствора порфирина **3** с хлоридами кадмия и олова (мольное соотношение 1:10:10) в течение 90 мин получена смесь $\text{Sn}(\text{II})$ и $\text{Sn}(\text{IV})$ -порфиринов. В ЭСП комплексов олова в ДМФА полоса Core расщеплена на две с максимумами 421 и 426 нм. При выделении полученных соединений из реакционной смеси наблюдается окисление $\text{Sn}(\text{II}) \rightarrow \text{Sn}(\text{IV})$ с образованием 5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирилата $\text{Sn}(\text{IV})(\text{OH})_2$ **9**.

Использование лабильных комплексов для синтеза металлопорфиринов,^[5] в том числе и труднодоступных, позволяет еще больше сократить время реакции и увеличить выход конечных продуктов.^[3,8-10]

В общем виде реакцию металлообмена можно записать следующим образом:



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

Исследования показали, что при взаимодействии *пара*-галогензамещенных порфиринов $\text{Cd}(\text{II})$ **4**, **5** с хлоридом олова (мольное соотношение 1:5) в ДМФА уже при комнатной температуре в течение 15-20 мин образуются 5,10,15,20-тетра(4-бромфенил)порфирилат

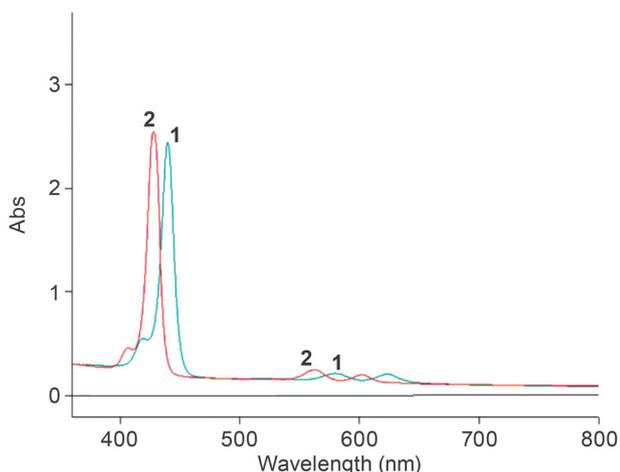


Рисунок 2. ЭСП в ДМФА: 1 – комплекса Cd(II) 4, 2 – комплекса Sn(IV) 7.

Sn(IV)(OH)₂ 7 (Рисунок 2) и 5,10,15,20-тетра(4-хлорфенил)порфинат Sn(IV)(OH)₂ 8.

При кипячении диметилформамидного раствора *орто*-дихлорзамещенного порфирина Cd(II) 6 с хлоридом олова (мольное соотношение 1:10) в течение 5 мин получена смесь Sn(II) и Sn(IV)-порфиринов. В ЭСП комплексов олова в ДМФА полоса Соре расщеплена на две приблизительно одинаковой интенсивности с максимумами 421 и 426 нм. При дальнейшем кипячении реакционной смеси наблюдается увеличение длинноволновой составляющей полосы Соре при 426 нм и уменьшение при 421 нм. При выделении соединений из раствора образуется порфирират Sn(IV)(OH)₂ 9. В ЭСП 9 в ДМФА присутствуют полосы с максимумами 405, 427, 561 и 596 нм.

В Таблице 1 приведены характеристики электронных спектров поглощения порфиринов кадмия и олова. Гипсохромное смещение полос поглощения порфиринов Sn(IV) по сравнению с комплексами кадмия обусловлено наличием сильного π -дативного взаимодействия между ионом металла и порфириновым макроциклом $d\pi$ - $eg(\pi^*)$ -типа.

В масс-спектрах лабильных порфиринов кадмия наряду с сигналами со значением m/z 1064.4, 885.6 и 1023.6, соответствующих молекулярным ионам соединений 4-6, присутствуют сигналы порфиринов-лигандов 1-3 с m/z 931.8, 753.9 и 891.8 (Рисунки С1-С2, Сопроводительный материал). В масс-спектрах порфиринов олова 7-9 зафиксированы сигналы со значением m/z 1064.4, 885.6 и 1023.6, соответствующие молекулярным ионам, полученным в результате диссоциации по связи Sn-OH (Рисунок С3, Сопроводительный материал).

При переходе от *para*-хлорзамещенного порфирина Cd(II) 5 к *орто*-дихлорзамещенному порфирирату Cd(II) 6 в спектре ЯМР ¹H наблюдается смещение сигналов пиррольных колец и фенильных *meta*-протонов в сильное поле на 0.17 и 0.1 м.д., соответственно. В результате влияния тяжелых атомов брома *meta*-фенильные протоны порфирина кадмия 4 смещены

в слабое поле на 0.16 и 0.26 м.д. по сравнению с хлорзамещенными 5 и 6.

В спектрах ЯМР ¹H порфиринов Sn(IV) сигналы пиррольных и фенильных колец смещены в слабое поле по сравнению с порфиринами кадмия. Для *para*-хлорзамещенного порфирина Sn(IV) 8 в сильном поле зафиксирован сигнал протонов гидрокси-групп (-1.02 м.д.).

В ИК спектрах тетрафенилпорфиринов олова наблюдается изменение положения, возникновение новых или усиление интенсивности отдельных полос по сравнению с тетрафенилпорфиринами кадмия (Рисунки С4-С5, Сопроводительный материал).

Спектры флуоресценции соединений 7-9 в сравнении с 5,10,15,20-тетрафенилпорфирином Sn(IV) 10 и 2,3,12,13-тетрабром-5,10,15,20-тетрафенилпорфирином Sn(IV) 11^[3] были записаны в толуоле. Спектры соединений 7-10, нормированные на максимум интенсивности флуоресценции, снятые на длине возбуждения 550 нм, представлены на Рисунке 3. Для соединения 11 наблюдается полное тушение флуоресценции.

Как можно видеть из Рисунка 3, спектры флуоресценции Sn(IV)-порфиринов имеют две четко определенные полосы излучения $Q_x(0,0)$ и $Q_x(0,1)$, которые соответствуют переходу $S_1 \rightarrow S_0$, а спектральный профиль сравним с описанными гексакоординированными Sn(IV)-порфириновыми системами.^[2,11]

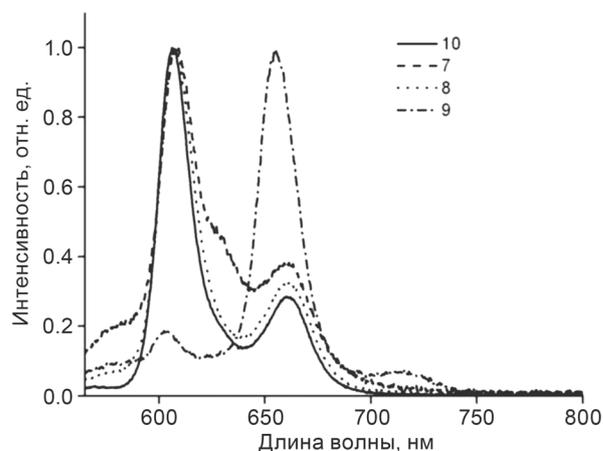


Рисунок 3. Нормированные спектры флуоресценции порфиринов Sn(IV) 7-10.

Квантовые выходы флуоресценции (Φ_{fl}) $S_1 \rightarrow S_0$ порфиринов Sn(IV) 7-10 были рассчитаны по стандартной методике,^[12] используя следующее соотношение:

$$\Phi_{fl} = \Phi_{st} \frac{I_x A_{st}}{I_{st} A_x} \quad (3)$$

где Φ_{fl} и Φ_{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. В качестве эталона использовался тетрафенилпорфирират Zn(II) (ZnTPP)^[13] ($\Phi_{st} = 0.03$). Погрешность флуориметрических измерений составила ~ 10 %.

Таблица 1. Параметры электронных спектров поглощения тетрафенилпорфиринов Cd(II) и Sn(IV).

| Соединение | Растворитель | Соре, λ , нм (lg ϵ) | Q-полосы, λ , нм (lg ϵ) |
|------------|-------------------|---------------------------------------|---|
| 4 | ДМФА | 419 (4.71), 440 (5.49) | 580 (4.21), 624 (4.19) |
| 5 | ДМФА | 417 (4.62), 439 (5.47) | 577 (4.12), 622 (4.06) |
| 6 | ДМФА | 418 (4.77), 438 (5.53) | 578 (4.34), 620 (3.98) |
| 7 | ДМФА | 407 (4.72), 428 (5.58) | 562 (4.43), 602 (4.32) |
| 7 | CHCl ₃ | 406 (4.80), 427 (5.74) | 561 (4.52), 600 (4.34) |
| 8 | ДМФА | 407 (4.49), 427 (5.47) | 563 (4.18), 603 (4.04) |
| 8 | CHCl ₃ | 406 (4.54), 427 (5.49) | 561 (4.26), 601 (4.05) |
| 9 | ДМФА | 405 (4.68), 426 (5.56) | 560 (4.42), 597 (3.93) |
| 9 | CHCl ₃ | 404 (4.70), 426 (5.64) | 560 (4.47), 596 (3.90) |

Таблица 2. Спектрально-флуоресцентные характеристики тетрафенилпорфиринов Sn(IV) в толуоле.

| Соединение | $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$, нм | | $\Phi_{\text{фл}}$ |
|------------|--|-----------------------|-----------------------|
| | $Q_x(0,0)$ | $Q_x(1,0)$ | |
| ZnTPP | 595.0 ^[13] | 645.0 ^[13] | 0.033 ^[13] |
| 7 | 607.8 | 661.2 | 0.0070 \pm 0.0007 |
| 8 | 607.6 | 659.6 | 0.017 \pm 0.002 |
| 9 | 604.0 | 655.4 | 0.0070 \pm 0.0007 |
| 10 | 606.2 | 660.2 | 0.032 \pm 0.003 |

Как видно из данных, приведенных в Таблице 2, порфирилат Sn(IV) **10** показывает более низкий квантовый выход по сравнению с ZnTPP. Более низкий выход флуоресценции соединения **10** может быть связан с межсистемным переходом из синглетного, S_1 , в триплетное состояние, T_1 , и повышенной фосфоресценцией, сопровождающейся потерей флуоресценции.^[14,15]

Атомы брома и хлора в мезо-фенильных группах существенно влияют на величину полученных квантовых выходов флуоресценции, которая уменьшается в ряду: **10**>**8**>**7**>**9**>**11**. Порядок значений $\Phi_{\text{фл}}$ для ряда металлопорфиринов зависит от таких факторов, как электронные свойства мезо-заместителей, эффект тяжелого атома, искажение геометрии порфирина в основном (S_0) и в возбужденном состоянии (S_1), а также от эффективности резонансных взаимодействий между порфириновой и мезо-арильными π -системами.^[16] Таким образом, пара-галогенирование фенильных фрагментов макроцикла постепенно гасит эмиссию флуоресценции комплексов **7** и **8** по мере того, как увеличивается атомный номер присоединенного галогена. Так, атомы брома в пара-положениях фенильных колец макроцикла (соединение **7**) гасят флуоресцентную эмиссию на 0.01 ед. по сравнению с пара-хлорзамещенным комплексом **8**.

Тушение флуоресценции наблюдается и в случае орто-хлорзамещенного порфирилата Sn(IV) **9**. Атомы хлора в орто-положениях фенильных колец существенно уменьшают квантовый выход флуоресценции

исходного комплекса **10** на 0.0247 ед. и его значение равно значению пара-бромзамещенного комплекса **7**. Наблюдаемое уменьшение, с одной стороны, обусловлено существенным усилением эффекта тяжелого атома в случае орто-замещения, которое объясняется эффективным смешиванием синглетных (π, π^*)-состояний с состоянием T_1 под влиянием тяжелого атома.^[17] С другой – увеличением количества тяжелых атомов, приходящихся на одну молекулу порфирина, приводящему к увеличению скорости интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние.

Известно, что β -галогензамещение увеличивает вероятность интеркомбинационных переходов значительно сильнее (в пересчете на один атом галогена), чем в случае пара-галогензамещенных порфиринов,^[17] что подтверждается результатами нашего эксперимента. Так, влияние атомов брома в β -положениях порфирилата Sn(IV) **11** выражено сильнее, чем в пара-положениях фенильных фрагментов порфирилата Sn(IV) **7**, и приводит к полному тушению флуоресценции.

Выводы

Взаимодействием хлорида Sn(II) с галогензамещенными порфиринами и их кадмиевыми комплексами осуществлен синтез и исследованы спектрально-флуоресцентные свойства Sn(IV)-5,10,15,20-тетра(4-бромфенил)порфирина, Sn(IV)-5,10,15,20-тетра(4-хлорфенил)порфирина и Sn(IV)-5,10,15,20-тетра(2,6-дихлорфенил)порфирина, которые могут быть использованы в качестве обладающих флуоресцентным откликом многоцентровых молекулярных рецепторов для обратимого связывания и селективной доставки биоактивных молекул до мест их функционирования. Оценено влияние мезо- и β -пиррольного замещения макроцикла на квантовые выходы флуоресценции синтезированных соединений.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-73-20079 с привлечением оборудования центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

References

Список литературы

1. In: *Porphyrins: Spectroscopy, Electrochemistry, Application* (Enikolopyan N.S., Ed.). Moscow: Nauka, **1987**. 384 p. (in Russ.) [В кн.: *Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение* (Ениколопян Н.С., ред.). М.: Наука, **1987**. 384 с.].
2. Arnold D.P., Blok J. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 299.
3. Chizhova N.V., Shinkarenko A.B., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Gen. Chem.* **2018**, *88*, 2559.
4. Slodek A., Schnurpfeil G., Wohrle D. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2011**, *21*, 811.
5. Hembra P. *Uspekhi Khimii* **1977**, *56(7)*, 1207 (in Russ.).
6. Adler A.D., Longo F.R., Kampas F., Kim J. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32*, 2443.
7. Berezin B.D. *Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines*. New York-Toronto: Wiley, **1981**. 286 p.
8. Chizhova N.V., Mal'tseva O.V., Zav'yalov A.V., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2017**, *62*, 683.
9. Zvezdina S.V., Chizhova N.V., Mamardashvili N.Zh. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2017**, *62*, 517.
10. Chizhova N.V., Maltceva O.V., Zvezdina S.V., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. *Russ. J. Gen. Chem.* **2018**, *88*, 978.
11. Shetti V.S., Ravikanth M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1713.
12. Lakowicz J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer Science & Business Media, **2013**. 698 p.
13. Strachan J.P., Gentemann S., Seth J., Kalsbeck W.A., Lindsey J.S., Holten D., Bocian D.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *46*, 11191.
14. Allison J.B., Becker R.S. *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 1410.
15. Gouterman M. *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138.
16. Zakavi S., Hoseini S. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 106774.
17. Solov'ev K.N., Borisevich E.A. *Uspekhi Fiz. Nauk* **2005**, *175*, 247 (in Russ.).

Received 20.05.2019

Accepted 14.10.2019