

## СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАМФОРАЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНОВ

Г.В. Кувшинов, Т.М. Зиядова, С.А. Кувшинова, О.И. Койфман

Григорий Владимирович Кувшинов, Татьяна Максимовна Зиядова, Софья Александровна Кувшинова \*  
Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000  
E-mail: gmkuvv@gmail.com, sofya.kuv@yandex.ru \*

Оскар Иосифович Койфман

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045  
E-mail: president@isuct.ru

*Описан синтез комплексов тетрапиразинопорфиразина Cu, Ni, Co, Pd, Sn и Hg, которые могут быть использованы для получения функциональных материалов различного назначения. Комплексы металлов были получены темплатной тетрамеризацией 1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-2,3-дицианопиразина с хлоридами металлов при температуре 140-150 °С в течение 20 мин. В качестве катализатора использовали молибдат аммония тетрагидрат. Все синтезированные соединения очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – хлороформ). Комплексы Pd, Sn и Hg синтезированы впервые. Металлокомплексы камфоразамещенного тетрапиразинопорфиразина представляют собой кристаллические вещества темно-синего цвета, не плавкие до 300 °С, обладающие хорошей растворимостью в хлороформе, толуоле, этаноле, ацетоне, ДМФА, уксусной и трифторуксусной кислотах. Структура полученных металлокомплексов охарактеризована методами спектроскопии <sup>1</sup>H ЯМР и масс-спектрометрии. Отсутствие в спектрах <sup>1</sup>H ЯМР сигналов примесей свидетельствует о высокой степени чистоты полученных соединений. Для медного, никелевого и кобальтового комплексов отмечена хорошая корреляция между экспериментальными и литературными данными по химическим сдвигам протонов в спектрах <sup>1</sup>H ЯМР. Исследованы оптические свойства синтезированных металлокомплексов тетрагетероаренопорфиразинов. Проанализировано влияние природы растворителя и атома металла на спектральные характеристики синтезированных соединений. Электронные спектры поглощения регистрировали в хлороформе, диметилформамиде, уксусной и серной кислотах. В органических растворителях электронные спектры поглощения являются типичными для металлокомплексов тетрапиразинопорфиразинов и имеют интенсивную Q-полосу в длинноволновой области и В-полосу или полосу Sore в УФ-области. Комплексы Pd, Sn и Hg в концентрированной серной кислоте не устойчивы. Получены и проанализированы спектры флуоресценции комплексов Pd и Hg тетрапиразинопорфиразинов в хлороформе и диметилформамиде. Показано, что эти комплексы в указанных растворителях проявляют флуоресценцию, причем ее интенсивность для Hg-комплекса проявляется в большей степени.*

**Ключевые слова:** камфорохинон, 2,3-дицианопиразин, металлокомплексы тетрапиразинопорфиразина, спектральные свойства, флуоресценция

## SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF CAMPHOR-SUBSTITUTED TETRAPYRAZINOPORPHYRAZINES

G.V. Kuvshinov, T.M. Ziyadova, S.A. Kuvshinova, O.I. Koifman

Grigoriy V. Kuvshinov, Tatyana M. Ziyadova, Sofya A. Kuvshinova \*

Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia  
E-mail: gmkuvv@gmail.com, sofya.kuv@yandex.ru \*

Oscar I. Koifman

Department of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia  
E-mail: president@isuct.ru

*The synthesis of the complexes of Cu, Ni, Co, Pd, Sn, Hg of 1',7',7'-trimethylbicyclo[2.2.1]heptano-[2',3'-b]-2,3-pyrazinoporphyrazine for new materials for variety of potential applications is described. Metallic complexes were synthesized by the template cyclotramerization of dicyanonitrile with metal chlorides at temperature 140-150 °C for 20 min. Ammonium molybdate tetrahydrate was used as a catalyst. The products were purified by chromatography on silica gel (eluent -chloroform). Complexes of Pd, Sn and Hg were synthesized for the first time. The metal-complexes of camphor-substituted tetrapyrazinoporphyrazine are crystalline substances of dark blue color, not fusible up to 300 °C, which have good solubility in chloroform, toluene, ethanol, acetone, DMF, acetic and trifluoroacetic acids. The chemical structures of the complexes of Cu, Ni, Co, Pd, Sn, Hg of 1',7',7'-trimethylbicyclo[2.2.1]heptano-[2',3'-b]-2,3-pyrazinoporphyrazine obtained in this study were characterized by proton nuclear magnetic resonance and mass spectrometry. The absence of impurity signals in the <sup>1</sup>H NMR spectra indicates a high degree of purity of the compounds obtained. For copper, nickel and cobalt complexes, a good correlation was found between the experimental and literature data on the chemical shifts of protons in <sup>1</sup>H NMR spectra. Optical properties of the synthesized complexes were studied. The electronic absorption spectra of the complexes in their chloroform, DMF, acetic acid and sulfuric acid solutions were obtained. In organic solvents the typical B band (Soret band, around 400 nm) and Q band (in 600-700 nm region) of phthalocyanines were identified in this study. Complexes of Pd, Sn and Hg in their sulfuric acid solutions are non-stable. The influence of the chemical structure of metallic complexes and solvents on the optical properties was studied. Emission properties of the synthesized complexes of Pd and Hg in their chloroform and DMF solutions were analyzed. Hg-porphyrine has very intensive fluorescence. The solution has blue color and red fluorescence at common condition.*

**Key words:** camphorquinone, 2,3-dicyanopyrazine, phthalocyanines, spectral properties, fluorescence

### Для цитирования:

Кувшинов Г.В., Зиядова Т.М., Кувшинова С.А., Койфман О.И. Синтез и оптические свойства камфоразамещенных тетрапиразинопорфиразинов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 4. С. 60–67.

### For citation:

Kuvshinov G.V., Ziyadova T.M., Kuvshinova S.A., Koifman O.I. Synthesis and optical properties of camphor-sabstituted tetrapyrazinoporphyrazines. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 4. P. 60–67.

### ВВЕДЕНИЕ

История изучения фталоцианинов с момента их открытия Брауном [1] в 1907 г насчитывает более ста лет. Линстед с сотрудниками начали

проводить систематические исследования фталоцианинов и родственных соединений. Были разработаны эффективные методы синтеза соединений подобного рода и предложена структура фталоцианина [2, 3]. Принято считать, что именно Линстед

является основателем химии фталоцианина и его аналогов. С того времени фталоцианин и его металлокомплексы были подвергнуты всесторонним исследованиям с целью создания на их основе функциональных материалов и выявления перспективных направлений их практического использования [4]. На современном этапе синтез и изучение свойств новых фталоцианинов и родственных соединений является одним из интенсивно развивающихся направлений в органической и физической химии [5], что обусловлено перспективами возможного применения соединений подобного рода не только в традиционных областях в качестве пигментов, катализаторов, химических сенсоров, компонентов устройств записи и хранения информации, но и в молекулярной электронике, медицине и других высокотехнологичных инновационных областях науки и техники [6-8].

Несмотря на многочисленные ценные и перспективные прикладные свойства, присущие металлофталоцианинам, их чрезвычайно низкая растворимость в органических растворителях и воде существенно ограничивает изучение и применение соединений этого класса. Проблема придания растворимости может быть решена введением в макроцикл различных периферийных заместителей, например, алкильных, *трет*-бутильных и др. [9, 10]. Между тем химическую модификацию фталоцианина по периферии можно осуществить не только введением различных заместителей в бензольные кольца, но также их полной заменой на гетероциклические фрагменты. Синтез и свойства производных порфиразина симметричного и несимметричного строения, содержащих на периферии макроцикла пятичленные (пиррол, пиразол и др. O-, S-, Se-, N-содержащие), а также семичленные (диазепин) гетероциклы, достаточно подробно изложены в обзоре [11]. Достижениям при получении и изучении физико-химических и прикладных свойств гетероструктурных аналогов фталоцианина посвящена глава в монографии [12]. Результаты исследований оптически активных замещенных порфиразинов и их металлокомплексов обобщены автором [13].

Тетрапиразинопорфиразины, содержащие объемистые камфорахиноновые заместители, привлекают внимание вследствие их уникальных фотохимических, фотофизических, электрохимических и каталитических свойств, а также в связи с возможностью получения оптически активных изомеров. Так, авторами [14, 15] по разработанным методикам синтезированы оптически активные камфоразамещенный тетрапиразинопорфиразин и

его медный и никелевый комплексы, изучены их оптическая активность и круговой дихроизм. В продолжение этих работ группа корейских ученых [16] синтезировала рацемические камфорахиноно-содержащие Cu, Ni, Mg – тетрапиразинопорфиразины, были исследованы их абсорбционные и эмиссионные характеристики.

В настоящей работе предлагаются новые подходы к получению металлокомплексов камфоразамещенных пиразинопорфиразинов с целью изучения их оптических характеристик.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регистрация спектров ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и измерение химических сдвигов велось на спектрометре высокого разрешения Bruker – AVANCE III с рабочей частотой 500 МГц. Протонная стабилизация проводилась по  $\text{CDCl}_3$ . Химические сдвиги измерялись относительно тетраметилсилана в миллионных долях ( $\delta$ -шкала ТМС). Погрешности измерений химических сдвигов не превышали  $\pm 0,01$  м.д.

Регистрация масс-спектров проводилась на приборе Axima Confidence фирмы Shimadzu Biotech (Япония). В качестве матрицы использовалась 2,4-дигидроксibenзойная кислота в соотношении 1 молекула исследуемого соединения на 5000 молекул матрицы. Концентрация исследуемого вещества  $10^{-5}$  моль/л в ацетонитриле.

ЭСП синтезированных соединений регистрировались на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 20 в кварцевых прямоугольных кюветах толщиной 1 см. Растворы для спектрального анализа готовили растворением исследуемых веществ в хлороформе, ДМФА, уксусной и серной кислотах (концентрация  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л).

Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре CM2203 «Solar» (Белоруссия) при температуре 25 °С. Область измерений 310-800 нм. Пределы допустимой основной абсолютной погрешности установки заданной длины волны  $\pm 1$  нм. Отклонение температуры в держателе кювет от установленного значения – не более  $\pm 0,5$  °С.

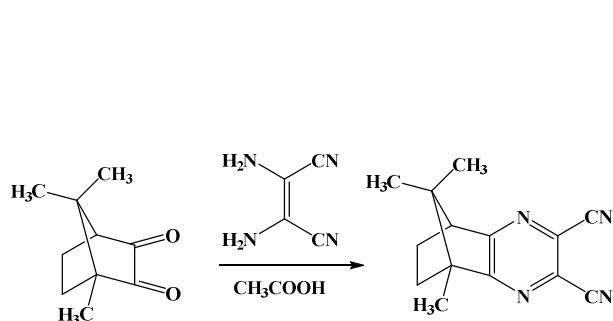
**Металлокомплексы тетра(1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано[2',3'-b]-пиразино)-порфиразина I-VI.** 1 ммоль 1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-2,3-дицианопиразина, 0,5 ммоль хлорида меди, кобальта, никеля, палладия, ртути или олова и каталитическое количество молибдата аммония растирали в ступке, помещали в пробирку, нагревали до температуры 140-150 °С и выдерживали образовавшийся расплав при этой температуре 20 мин. Затем реакционную смесь

охлаждали, растворяли в небольшом количестве хлороформа и хроматографировали на колонке с силикагелем.

*Тетра(1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-пиразино)-порфиразин никеля I.* Выход 76%. ЯМР <sup>1</sup>H (вн. ст. TMC; CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 1,31 bs (24 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,92 bs (12 H, CH<sub>3</sub>), 2,28-2,40 m (8 H, CH<sub>2</sub>), 2,53-2,62 m (8 H, CH<sub>2</sub>), 2,83-2,86 m (4 H, CH). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 1,33 bs (24 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,90 bs (12 H, CH<sub>3</sub>), 2,30-2,42 m (8 H, CH<sub>2</sub>), 2,52-2,65 m (8 H, CH<sub>2</sub>), 2,86-2,88 m (4 H, CH) [14]. Масс-спектр, m/z: 1012,68 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено 1011,84.

*Тетра(1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-пиразино)-порфиразин кобальта II.* Выход 54%. ЯМР <sup>1</sup>H (вн. ст. TMC; CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 1,34 bs (24 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,89 bs (12 H, CH<sub>3</sub>), 2,29-2,41 m (8 H, CH<sub>2</sub>), 2,55-2,63 m (8 H, CH<sub>2</sub>), 2,87-2,90 m (4 H, CH). Масс-спектр, m/z: 1013,68 [M+H]<sup>+</sup>; вычислено 1012,1.

*Тетра(1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-пиразино)-порфиразин меди III.* Выход 83%. ЯМР <sup>1</sup>H (вн. ст. TMC; CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 1,24 s (24 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,97 bs (12 H, CH<sub>3</sub>), 2,72-3,19 m (16 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 3,45-3,50 bs (4 H, CH). ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 1,26 s (24 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,99 bs (12 H, CH<sub>3</sub>), 2,70-3,21 m (16 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 3,49-3,52 bs (4 H, CH) [14]. Масс-спектр, m/z: 1016,4; вычислено 1016,7.



В качестве основного промежуточного продукта использовался 1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-2,3-дицианопиразин в виде смеси стереоизомеров. 2,3-Дицианопиразины получают, как правило, взаимодействием 1,2-диаминомалеонитрила (ДАМН) с *o*-дикарбонильными соединениями в спиртовой среде в присутствии кислотных катализаторов. Такая реакция может быть представлена как последовательное нуклеофильное присоединение первичных аминогрупп

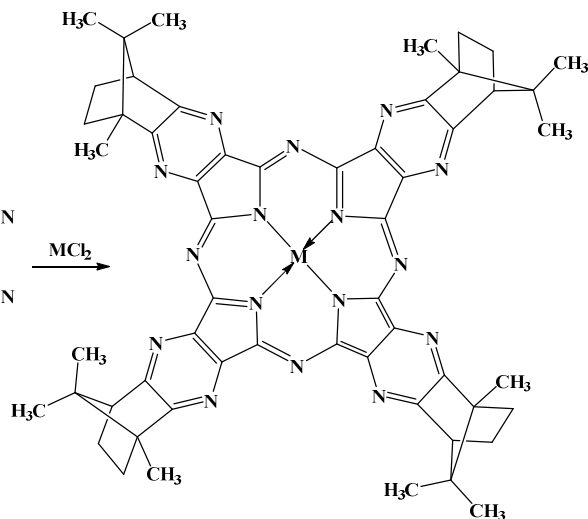
*Тетра(1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-пиразино)-порфиразин олова IV.* Выход 48%. ЯМР <sup>1</sup>H (вн. ст. TMC; CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 1,25 s (24 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,93 bs (12 H, CH<sub>3</sub>), 2,70-3,26 m (16 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 3,40-3,52 bs (4 H, CH). Масс-спектр, m/z: 1071,49; вычислено 1071,88.

*Тетра(1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-пиразино)-порфиразин палладия V.* Выход 43%. ЯМР <sup>1</sup>H (вн. ст. TMC; CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 1,23 s (24 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,87 bs (12 H, CH<sub>3</sub>), 2,68-3,29 m (16 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 3,36-3,43 bs (4 H, CH). Масс-спектр, m/z: 1059,43; вычислено 1059,59.

*Тетра(1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-пиразино)порфиразин ртути VI.* Выход 32%. ЯМР <sup>1</sup>H (вн. ст. TMC; CDCl<sub>3</sub>) δ, м.д.: 1,21 s (24 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,79 bs (12 H, CH<sub>3</sub>), 2,63-3,35 m (16 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 3,32-3,41 bs (4 H, CH). Масс-спектр, m/z: 1153,64; вычислено 1153,76.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез металлокомплексов (1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]пиразино)порфиразина **I-VI** (**I** – (Cam)<sub>4</sub>Pzc Ni, **II** – (Cam)<sub>4</sub>Pzc Co, **III** – (Cam)<sub>4</sub>Pzc Cu, **IV** – (Cam)<sub>4</sub>Pzc Sn, **V** – (Cam)<sub>4</sub>Pzc Pd, **VI** – (Cam)<sub>4</sub>Pzc Hg) осуществляли согласно схеме:



динитрила к карбонильным группам углерода с последующим отщеплением двух молекул воды. 1',7',7'-Триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-2,3-дицианопиразин чаще всего получают кипячением ДАМН и камфорахинона в метаноле в присутствии либо *n*-толуолсульфокислоты [16], либо концентрированной соляной кислоты [14]. При этом выход не превышает 50%. Мы осуществляли этот процесс по методике, предложенной авторами [17, 18], а именно в ледяной уксусной кислоте без ката-

лизатора и нагрева с 80%-м выходом. Очистку целевого продукта проводили методом колоночной хроматографии на силикагеле (элюент - хлороформ). Строение 1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-2,3-дицианопиразина охарактеризовано методами квантовой химии, данными ИК,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного и рентгеноструктурного анализа [17, 18].

Следует отметить, что в научной литературе доступны сведения о синтезе и оптических свойствах камфоразамещенного пиразинопорфирина и его Mg, Cu, Ni, Co, Zn комплексов [15, 16, 19]. комплексы Sn, Pd и Hg получены нами впервые. Авторы [19] Cu, Co и Zn комплексы камфоразамещенного пиразинопорфирина получали темплатной тетрамеризацией 1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-2,3-дицианопиразина с ацетатами металлов в присутствии каталитических количеств молибдата аммония при 200-220 °С. С целью выделения и очистки металлокомплексы пересаждали из концентрированной серной кислоты на лед, а затем очищали методом колоночной хроматографии. Корейские исследователи [16] предлагают синтезировать Cu и Ni комплексы камфоразамещенного пиразинопорфирина темплатной тетрамеризацией 1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-2,3-дицианопиразина с хлоридами металлов в присутствии каталитических количеств молибдата аммония кипячением в течение 2-4 ч в *o*-дихлорбензоле или диметилэтаноламине с последующим выделением и очисткой целевых продуктов. В нашей работе комплексы **I-VI** были синтезированы темплатной тетрамеризацией 1',7', 7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-2,3-дицианопиразина с хлоридами металлов в присутствии каталитических количеств молибдата аммония без растворителей при 140-150 °С в течение 20 мин с последующей очисткой хроматографированием на колонке с силикагелем (элюент – хлороформ). Такой подход позволяет сократить длительность процесса и его трудоемкость, исключив стадию выделения металлокомплексов.

Строение полученных тетрагетероаренопорфиринов подтверждено данными спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектрометрии. Для медного, никелевого и кобальтового комплексов отмечена хорошая корреляция между экспериментальными и литературными [16, 19] данными. Синтезированные соединения **I-VI** представляют собой порошки темно-синего цвета, не плавкие до 350 °С, обладающие достаточно хорошей растворимостью во многих органических растворителях (ДМФА, уксусная кислота, хлороформ, циклогексан, ацетон, тетрагидрофуран).

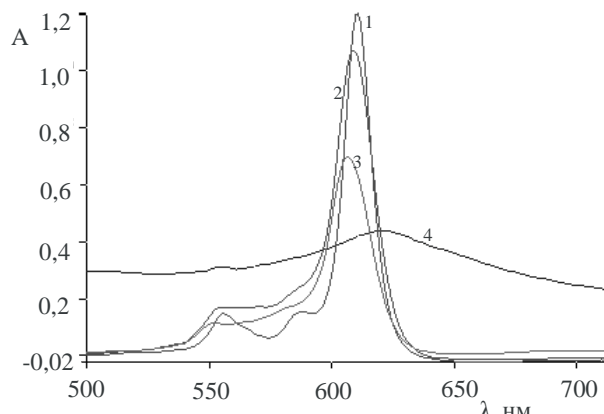


Рис. 1. Электронные спектры поглощения тетра(1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-пиразинопорфирина)палладия **V**: 1 – хлороформ, 2 – ДМФА, 3 – уксусная кислота, 4 – серная кислота (концентрация  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л)

Fig. 1. UV-vis spectra of (Cam) $_4$ PzC Pd **V**: 1-CHCl $_3$ , 2-DMF, 3-CH $_3$ COOH, 4-H $_2$ SO $_4$  ( $2 \cdot 10^{-5}$  M)

Таблица 1

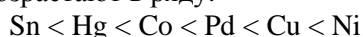
**Электронные спектры поглощения тетрапиразинопорфиринов (концентрация  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л)**

**Table 1. Absorption spectra of tetrapyrazinoporphyrazines ( $2 \cdot 10^{-5}$  M)**

Соединение	растворитель	В-полоса		Q-полоса	
		$\lambda$ , нм	$\lg \epsilon$	$\lambda$ , нм	$\lg \epsilon$
(Cam) $_4$ PzC Ni	CHCl $_3$	330,0	5,10	620,4	5,25
	ДМФА	328,9	4,87	619,1	4,87
	CH $_3$ COOH	324,7	4,95	616,7	4,95
	H $_2$ SO $_4$	369,4	5,02	633,2	4,95
(Cam) $_4$ PzC Co	CHCl $_3$	297,3	4,64	622,9	4,15
	ДМФА	295,2	4,62	611,1	4,16
	CH $_3$ COOH	< 270	–	621,4	4,31
	H $_2$ SO $_4$	< 270	–	628,1	4,19
(Cam) $_4$ PzC Cu	CHCl $_3$	347,0	4,86	628,6	5,17
	ДМФА	354,5	4,61	623,9	4,83
	CH $_3$ COOH	347,9	3,84	623,5	4,97
	H $_2$ SO $_4$	372,9	4,83	639,5	4,77
(Cam) $_4$ PzC Sn	CHCl $_3$	294,5	4,78	611,6	3,40
	ДМФА	293,8	4,92	654,6	3,41
	CH $_3$ COOH	< 270	–	613,8	4,37
	H $_2$ SO $_4$	–	–	611,0	3,64
				643,0	3,63
(Cam) $_4$ PzC Pd	CHCl $_3$	311,0	4,69	610,6	4,78
	ДМФА	309,8	4,85	609,2	4,73
	CH $_3$ COOH	< 270	–	606,9	4,54
	H $_2$ SO $_4$	–	–	–	–
(Cam) $_4$ PzC Hg	CHCl $_3$	295,1	4,57	614,1	3,76
	ДМФА	–	–	652,9	3,84
	CH $_3$ COOH	292,8	4,77	641,6	3,85
	H $_2$ SO $_4$	< 270	–	610,4	3,91
				646,1	3,93
				–	–

Электронные спектры поглощения (ЭСП) полученных соединений в органических растворителях

телями (рис. 1, табл. 1) являются типичными для металлокомплексов тетрапиразинопорфиразинов и имеют интенсивную Q-полосу в длинноволновой области и В-полосу или полосу Sore в УФ-области. Анализ полученных экспериментальных данных позволил выявить особенности влияния природы растворителя и атома металла на спектральные характеристики синтезированных соединений. Так, в хлороформе, ДМФА и уксусной кислоте коэффициенты экстинкции синтезированных металлокомплексов в зависимости от металла-комплексообразователя возрастают в ряду:



Для комплексов Ni и Cu положение Q- и В-полос в органических растворителях (хлороформ, ДМФА, уксусная кислота) практически совпадают, что свидетельствует об их малой глубине протонирования в этих растворителях. Для кобальтового и палладиевого комплексов положение полос совпадает только в хлороформе и ДМФА, тогда как в уксусной кислоте В-полоса существенно смещена в область коротких длин волн, так же, как и для комплексов Sn и Hg. Следует отметить, что для камфоразамещенных тетрапиразинопорфиразинов Sn и Hg в хлороформе наблюдается расщепление Q-полосы, что может быть связано с понижением симметрии остова молекул макрогетероциклов. Ранее подобный эффект отмечался для Mg-комплекса в ДМФА [16].

Полученные нами ЭСП исследуемых металлокомплексов в концентрированной серной кислоте показали, что батохромное смещение Q-полосы также зависит от природы металла-комплексообразователя, что вполне укладывается в современные представления о поляризации основного хромофора при протонировании. В сернокислых растворах величина сдвига этой полосы составляет 5, 11 и 13 нм для кобальтового, медного и никелевого комплексов соответственно (по сравнению с положением Q-полосы в хлороформе). Комплексы Sn, Pd и Hg в концентрированной серной кислоте не устойчивы.

Спектры флуоресценции безметаллового камфоразамещенного пиразинапорфиразина и его Ni-, Mg- и Cu-комплексов исследованы ранее корейскими учеными [16]. Было показано, что для Ni-

и Cu-комплексов флуоресцентных свойств не выявлено, тогда как Mg-комплекс проявляет интенсивный красный цвет флуоресценции в ДМФА и не флуоресцирует в хлороформе. Безметалльный порфиразин наоборот, имеет интенсивную красную флуоресценцию в хлороформе и не флуоресцирует в ДМФА.

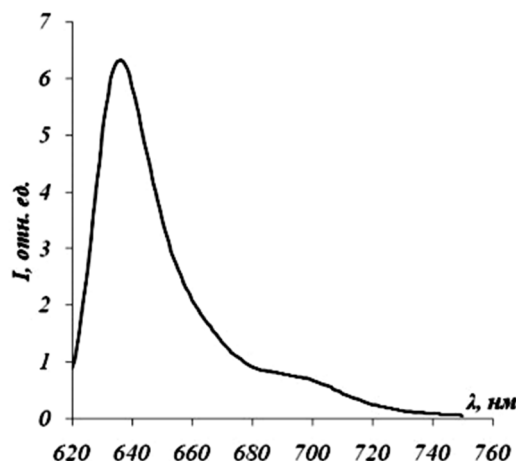


Рис. 2. Спектр флуоресценции тетра(1',7',7'-триметилбикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-пиразинопорфиразина ртути VI (концентрация  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в ДМФА

Fig. 2. Fluorescence spectra of (Cam)<sub>4</sub>Pzc Hg VI ( $2 \cdot 10^{-5}$  M) in DMF

**Таблица 2**  
**Характеристики спектров флуоресценции (концентрация  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л)**  
**Table 2. Fluorescence spectra of tetrapyrzino porphyrines ( $2 \cdot 10^{-5}$  M)**

Соединение	Растворитель	Длина волны поглощения, нм	Длина волны возбуждения, нм	Максимум флуоресценции, нм	Интенсивность флуоресценции, отн. ед.
(Cam) <sub>4</sub> PzcHg	хлороформ	295,1	290	658	1,289
		562,7	560	654	4,519
		614,1	610	656	17,239
		652,9	650	654	26,87
	ДМФА	641,6	630	636	6,335
(Cam) <sub>4</sub> PzcPd	хлороформ	311	300	621	0,063
		556	550	619	0,106
		610,6	600	618	0,208
	ДМФА	309,8	300	623	0,036
		555,3	550	621	0,087
		609,2	600	619	0,157

Нами были получены спектры флуоресценции Pd- и Hg-комплексов 1',7',7'-триметилбикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]пиразинопорфиразина в хлороформе и ДМФА (рис. 2, табл. 2). Показано, что оба металлокомплекса в данных растворителях проявляют флуоресценцию, причем ее интенсивность для комплекса Hg проявляется в гораздо большей степени.

В целом синтезированные  $(\text{Cam})_4\text{Pzc Cu}$  и  $(\text{Cam})_4\text{Pzc Ni}$  могут быть использованы в качестве стационарных фаз в газовой хроматографии для анализа близкокипящих изомеров диметилпиридина и метилпиридина, алифатических спиртов и ароматических аминов, а также в качестве пигментов в композициях на основе полиолефинов, поливинилхлорида, полистирола, полисульфона, полиметилметакрилата и других полимеров.  $(\text{Cam})_4\text{Pzc Co}$ ,  $(\text{Cam})_4\text{Pzc Pd}$  и  $(\text{Cam})_4\text{Pzc Hg}$  могут выступать в качестве катализаторов различных химических, электрохимических и фотохимических процессов.

#### ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проделанной работы оптимизированы методики синтеза метал-

локомплексов камфоразамещенных пиразинопорфиразинов. Впервые получены 1',7',7'-триметилбисцикло[2.2.1]гептано-[2',3'-b]-пиразинопорфиразины олова, ртути и палладия. Исследованы оптические свойства синтезированных макрогетероциклических соединений. Проанализированы характеристики электронных спектров поглощения (положение максимумов полос поглощения, значения  $\lg \epsilon$ ) в различных по природе растворителях, проведено сравнение с литературными данными. Показано, что комплексы ртути и палладия в хлороформе и диметилформамиде обладают флуоресценцией.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение 14-23-00204n).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Braun A., Tscherniac Tcherniac J.** Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phtalamid. *J. Ber.* 1907. V. 40. P. 2709-2714.
2. **Linstead R.P.** Phthalocyanines. Part I. A New Type of Synthetic Colouring. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. 1934. P. 1016-1017.
3. **Byrne G.T., Linstead R.P. Love A.R.** Phthalocyanines. Part II. The Preparation of Phthalocyanine and some Metallic Derivatives from o-Cyanobenzamide and Phthaiimide. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. 1934. P. 1017-1022.
4. **Lenzoff C.C., Lever A.B.P.** Phthalocyanines – Properties and Applications. V. 1-4. Weinheim: VCH Publisher, Inc. 1989. 1993. 1996.
5. **Hanack M., Ighal Z., Lyubimtsev A., Özcesmeci I., Özcesmeci M., Ziegles T.** Synthesis of unusual phthalocyanines and naphthalocyanines. *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2009. V. 13. N 3. P. 312-321.
6. **Zhang Z., Lim J.M., Ishida M., Roznyatovskiy V.V., Lynch V.M., Gong H.-Y., Yang X., Kim D., Sessler J.L.** Cyclo[m]pyridine[n]pyrroles: hybrid macrocycles that display expanded  $\bar{n}$ -conjugation upon protonation. *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. P. 4076-4079.
7. **Trukhina O.N., Zhabanov Y.A., Krasnov A.V., Danilova E.A., Islyaikin M.K.** Synthesis and thermal behavior of unsubstituted [30]trithia-2,3,5,10,12,13,15,20,22,23,25,30-dodecaazahexaphyrin. *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2011. V. 15. N 11. P. 1287-1291.
8. **Znoiko S.A., Akopova O.B., Bumbina N.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P.** Synthesis and Properties of Sulfo and Alkylsulfamoyl Substituted CuII and NiII Phthalocyanines Bearing 1-Benzotriazolyl and 4-(1-Methyl-1-phenylethyl)phenoxy Groups. *Macroheterocycles*. 2014. V. 7. N 3. P. 287-295.
9. **Wang A., Long L., Zhang C.** Synthesis of unsymmetrical phthalocyanines: a brief overview. *Tetrahedron*. 2012. V. 68. N1. P. 2433-2451.
10. **Chun Keun Jang, Song Hak Kim, Jae-Yun Jaung.** Synthesis and optical properties of tetrapyrazinoporphyrazines containing asymmetrical alkyl chains and t-butylphenyl groups. *J. Porph. Phthal.* 2010. V. 14. P. 531-539.
11. **Stuzhin P.A., Erkolani C.** Porphyrazines with Annulated Heterocycles. *The Porphyrin Handbook*. Ed. K.M. Kadish,

#### REFERENCES

1. **Braun A., Tscherniac Tcherniac J.** Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phtalamid. *J. Ber.* 1907. V. 40. P. 2709-2714.
2. **Linstead R.P.** Phthalocyanines. Part I. A New Type of Synthetic Colouring. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. 1934. P. 1016-1017.
3. **Byrne G.T., Linstead R.P. Love A.R.** Phthalocyanines. Part II. The Preparation of Phthalocyanine and some Metallic Derivatives from o-Cyanobenzamide and Phthaiimide. *J. Chem. Soc. (Resumed)*. 1934. P. 1017-1022.
4. **Lenzoff C.C., Lever A.B.P.** Phthalocyanines – Properties and Applications. V. 1-4. Weinheim: VCH Publisher, Inc. 1989. 1993. 1996.
5. **Hanack M., Ighal Z., Lyubimtsev A., Özcesmeci I., Özcesmeci M., Ziegles T.** Synthesis of unusual phthalocyanines and naphthalocyanines. *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2009. V. 13. N 3. P. 312-321.
6. **Zhang Z., Lim J.M., Ishida M., Roznyatovskiy V.V., Lynch V.M., Gong H.-Y., Yang X., Kim D., Sessler J.L.** Cyclo[m]pyridine[n]pyrroles: hybrid macrocycles that display expanded  $\bar{n}$ -conjugation upon protonation. *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. P. 4076-4079.
7. **Trukhina O.N., Zhabanov Y.A., Krasnov A.V., Danilova E.A., Islyaikin M.K.** Synthesis and thermal behavior of unsubstituted [30]trithia-2,3,5,10,12,13,15,20,22,23,25,30-dodecaazahexaphyrin. *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2011. V. 15. N 11. P. 1287-1291.
8. **Znoiko S.A., Akopova O.B., Bumbina N.V., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P.** Synthesis and Properties of Sulfo and Alkylsulfamoyl Substituted CuII and NiII Phthalocyanines Bearing 1-Benzotriazolyl and 4-(1-Methyl-1-phenylethyl)phenoxy Groups. *Macroheterocycles*. 2014. V. 7. N 3. P. 287-295.
9. **Wang A., Long L., Zhang C.** Synthesis of unsymmetrical phthalocyanines: a brief overview. *Tetrahedron*. 2012. V. 68. N1. P. 2433-2451.
10. **Chun Keun Jang, Song Hak Kim, Jae-Yun Jaung.** Synthesis and optical properties of tetrapyrazinoporphyrazines containing asymmetrical alkyl chains and t-butylphenyl groups. *J. Porph. Phthal.* 2010. V. 14. P. 531-539.
11. **Stuzhin P.A., Erkolani C.** Porphyrazines with Annulated Heterocycles. *The Porphyrin Handbook*. Ed. K.M. Kadish,

- K.M. Smith, R. Guillard. Amsterdam: Academic Press. 2002. V. 15. Chap. 101. P. 263-364.
12. **Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е.** Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. Под ред. О.И. Койфмана. М.: КРАСАНД. 2012. Гл. 9. С. 333-376.
  13. **Kobayashi N.** Optically active phthalocyanines. *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 219-221. P. 99-123.
  14. **Kobayashi N., Nevin W.A.** Optically active tetrapyrzino- porphyrazines and their circular dichroism in monomeric and dimeric forms. *Chem. Lett.* 1998. V. 8. P. 851-852.
  15. **Jang Ch.K., Kim S.H., Lee D.K., Jaung J.J.** Synthesis of organo-soluble tetrapyrzino- porphyrazines and their visible spectra properties. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2008. V. 29 N 9. P. 1665-1666.
  16. **Chun Keun Jang, Seung Hwan Byun, Song Hak Kim, Do Kyung Lee, Jae-Yun Jaung.** Synthesis and optical properties of tetrapyrzino- porphyrazines containing camphorqu- inone group. *J. Porph. Phthal.* 2009. V. 13. P. 794-797.
  17. **Filatov M.S., Trukhina O.N., Efimova S.V., Koifman O.I., Islyaikin M.K.** Synthesis and X-Ray Crystal Structure of 1',7',7'-Trimethylbicyclo[2.2.1]-heptane[2',3'-b]-2,3-di- cyanopyrazine. *Macroheterocycles.* 2013. V. 6. P. 82-85.
  18. **Filatov M.S., Trukhina O.N., Rodriguez-Morgade M.S., Islyaikin M.K., Koifman O.I., Torres T.** Synthesis and spectroscopic properties of chiral bornane[2,3-b]pyrazino- fused [30]trithiadodecaazahexaphyrins. *J. Porph. Phthal.* 2014. V. 18. P. 1014-1020.
  19. **Ефимова С.В., Койфман О.И., Усольцева Н.В., Бы- кова В.В., Ананьева Г.А.** Синтез, спектральные и мезо- морфные свойства камфоразамещенных пиразинопор- фиразинов. *Жидк. кристаллы и их практ. использ.* 2012. Т. 41. Вып. 3. С. 5-14.
  12. **Shaposhnikov G.P., Kulnich V.P., Maizlish V.E.** Modi- fied phthalocyanines and their structural analogies. Ed. O.I. Koifmana. M.: KRASAND. 2012. Chap. 9. P. 333-376 (in Russian).
  13. **Kobayashi N.** Optically active phthalocyanines. *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 219-221. P. 99-123.
  14. **Kobayashi N., Nevin W.A.** Optically active tetrapyrzino- porphyrazines and their circular dichroism in monomeric and dimeric forms. *Chem. Lett.* 1998. V. 8. P. 851-852.
  15. **Jang Ch.K., Kim S.H., Lee D.K., Jaung J.J.** Synthesis of organo-soluble tetrapyrzino- porphyrazines and their visible spectra properties. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2008. V. 29 N 9. P. 1665-1666.
  16. **Chun Keun Jang, Seung Hwan Byun, Song Hak Kim, Do Kyung Lee, Jae-Yun Jaung.** Synthesis and optical prop- erties of tetrapyrzino- porphyrazines containing camphorqu- inone group. *J. Porph. Phthal.* 2009. V. 13. P. 794-797.
  17. **Filatov M.S., Trukhina O.N., Efimova S.V., Koifman O.I., Islyaikin M.K.** Synthesis and X-Ray Crystal Structure of 1',7',7'-Trimethylbicyclo[2.2.1]-heptane[2',3'-b]-2,3-di- cyanopyrazine. *Macroheterocycles.* 2013. V. 6. P. 82-85.
  18. **Filatov M.S., Trukhina O.N., Rodriguez-Morgade M.S., Islyaikin M.K., Koifman O.I., Torres T.** Synthesis and spectroscopic properties of chiral bornane[2,3-b]pyrazino- fused [30]trithiadodecaazahexaphyrins. *J. Porph. Phthal.* 2014. V. 18. P. 1014-1020.
  19. **Efimova S.V., Koifman O.I., Usol'tseva N.V., Bykova V.V., Anan'eva G.A.** Synthesis, spectral and mesomorphic properties of camphor-substituted pyrazinoporphyrazines. *Liquid crystals and their practical application.* 2012. V. 28. N 2. P. 78-88.

Поступила в редакцию 14.11.2016  
Принята к опубликованию 06.02.2017

Received 14.11.2016  
Accepted 06.02.2017