

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.814-31+546.057

КООРДИНАЦИОННЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА  
ОКСАЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

© 2022 г. С. Г. Пуховская<sup>а, \*</sup>, Ю. Б. Иванова<sup>б</sup>, Н. Н. Крук<sup>с</sup>,  
А. О. Плотникова<sup>а</sup>, А. С. Вашурин<sup>а</sup>, С. А. Сырбу<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Шереметевский пр-т, 7, Иваново, 153000 Россия

<sup>б</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,  
ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

<sup>с</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006 Беларусь

\*e-mail: svetlana.puhovskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 08.09.2021 г.

После доработки 18.09.2021 г.

Принята к публикации 22.09.2021 г.

С использованием теоретических выводов из четырехорбитальной модели Гоутермана выполнен детальный анализ формирования спектров поглощения и флуоресценции свободных оснований и их комплексов с цинком для 5,10,15,20-тетрафенил-21-оксапорфирина и 5,10,15,20-тетрафенил-21,22-диоксапорфирина. Показано влияние симметрии молекулы на положение и форму полос в электронных спектрах поглощения и спектрах флуоресценции. Впервые определены кинетические параметры реакций образования комплексов оксазамещенных производных 5,10,15,20-тетрафенилпорфина с солями *d*-металлов (Cu(II), Zn(II), Co(II)) при 288–308 К. Проведено сравнение полученных кинетических данных для оксазамещенных производных с результатами исследований для их классического аналога — тетрафенилпорфина.

**Ключевые слова:** порфирины, металлокомплексы, электронооптические свойства

**DOI:** 10.31857/S0044457X22030102

ВВЕДЕНИЕ

Простейший по структуре порфирин — порфин — представляет собой тетрапиррольный макрогетероцикл. В реакционном центре порфина расположены четыре атома азота, которые в большей части и определяют свойства молекулы [1, 2]. Модификация архитектуры молекулы, как правило, осуществляется двумя путями: во-первых, путем варьирования природы и числа периферических заместителей, во-вторых, путем изменения самого макрокольца (гидрирование, присоединение дополнительных циклов, введение других гетероатомов). Замещение пиррольного азота на атомы VIA группы приводит к образованию новых макрогетероциклических систем — порфириноидов или гетерозамещенных порфиринов с уникальными малоизученными свойствами, которые значительно отличаются от свойств классических порфиринов [3]. Преобразование реакционного центра неизбежно влияет на электронную структуру макроцикла, при этом изменяются как физические, так и химические свойства соединения при сохранении ароматического харак-

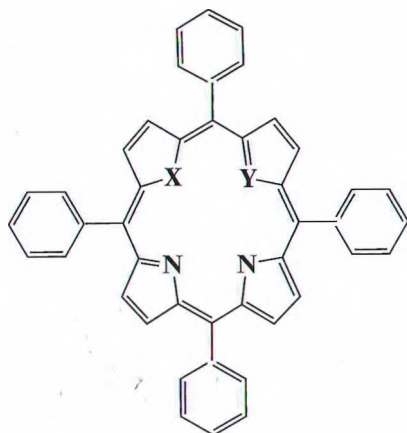
тера  $\pi$ -электронной системы, устойчивости и способности образовывать комплексы с различными катионами металлов. В последние годы химия гетеропорфиринов стремительно развивается: получен практически каждый аналог порфирина и их производные, такие как хлорины, корролы, тетрабензопорфирины, определены возможности их практического использования в качестве более эффективной замены обычных металлопорфиринов [4].

Образование комплексов — неотъемлемое свойство тетрапиррольных макроциклов, поэтому изучение закономерностей их получения является актуальной и своевременной задачей современной координационной химии.

Известно, что тетрапиррольные макрогетероциклы являются эффективными преобразователями первичного аналитического сигнала в оптический отклик сенсора. Для них характерны достаточно интенсивные спектрально-люминесцентные, в частности флуоресцентные, свойства, которые могут быть использованы для этих целей. Тетрапиррольные молекулы интенсивно изучаются и в ряде случаев используются в качестве источника

аналитического сигнала, что способствует решению задач, связанных с детектированием и количественным определением содержания различных ионов в растворах. Это направление химии в последнее время активно развивается с целью создания ион-чувствительных материалов [5].

В настоящей работе представлены результаты изучения и анализ оптических и координационных свойств 5,10,15,20-тетрафенил-21-оксапорфирина и 5,10,15,20-тетрафенил-21,22-диоксапорфирина, а также их структурного аналога – 5,10,15,20-тетрафенилпорфина.



X = O, Y = N, НОТФП;  
 X = Y = O, O<sub>2</sub>ТФП;  
 X = Y = N, H<sub>2</sub>ТФП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5,10,15,20-Тетрафенилпорфин (H<sub>2</sub>ТФП, I), 5,10,15,20-тетрафенил-21-оксапорфирин (НОТФП, II) и 5,10,15,20-тетрафенил-21,22-диоксапорфирин (O<sub>2</sub>ТФП, III) синтезировали и выделяли по известным методикам. Спектральные характеристики полученных соединений соответствуют литературным данным [6–8].

**5,10,15,20-Тетрафенилпорфин (I).** ЭСП (хлороформ), λ (lgε): 413 (5.60), 513 (4.26), 546 (3.90), 590 (3.70), 650 (3.73); <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 8.30 (m, 8H, фенил *o*-H), 7.80 (m, 12H, фенил *m*- и *p*-H), 8.75 (8H, β-C), -3.75 (s, 2H, NH).

	C	H	N
Найдено, %:	86.11;	4.72;	9.16.
Для C <sub>44</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub>			
рассчитано, %:	86.12;	4.75;	9.12.

ФАВ-спектр: найдено *m/z* = 613 (для C<sub>44</sub>H<sub>29</sub>N<sub>4</sub> рассчитано *m/z* = 613.24).

**5,10,15,20-Тетрафенил-21-оксапорфирин (II).** ЭСП (хлороформ), λ (lgε): 418 (5.41), 514 (4.36), 548 (3.81), 617 (3.48), 678 (3.69); <sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>H</sub>, м.д.: 7.67 (m, *m*- и *p*-фенил), 8.09 (t, *o*-

фенил), 8.46 (d, пиррол), 8.52 (d, пиррол), 8.80 (s, пиррол), 9.10 (s, фуран).

	C	H	N	O
Найдено, %:	85.72;	4.88;	6.80;	2.58.
Для C <sub>44</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> O				
рассчитано, %:	85.71;	4.87;	6.81;	2.60.

ФАВ-спектр: найдено *m/z* = 615 (для C<sub>44</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O рассчитано *m/z* = 615.73).

**5,10,15,20-Тетрафенил-21,22-диоксапорфирин (III).** ЭСП (ДМФА), λ (lgε): 417 (4.93), 512 (3.91), 547 (3.72), 587 (3.53), 646 (3.41). <sup>1</sup>H ЯМР (CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 9.77 и 9.68 (d, 4H, фуран); 9.01 и 8.94 (d, пиррол); 8.16 (m, 8H, *o*-фенил); 7.71–7.76 (m, 12H, *m*- и *p*-фенил).

	C	H	N	O
Найдено, %:	85.55;	4.55;	4.65;	5.23.
Для C <sub>44</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				
рассчитано, %:	85.64;	4.55;	4.55;	5.29.

ФАВ-спектр: найдено *m/z* = 617.23 (для C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> рассчитано *m/z* = 616.71).

Синтез и очистку комплексов цинка с лигандами (I–III) проводили по известным методикам [6, 9].

**Таблица 1.** Электронные спектры поглощения свободных оснований и цинковых комплексов порфиринов I–III в толуоле

Порфирин	Длина волны, нм				
	$\lambda_{xy}$	$Q_y(0.1)$	$Q_y(0.0)$	$Q_x(0.1)$	$Q_x(0.0)$
H <sub>2</sub> ТФП	419.0	514.0	547.5	593.5	650.5
НОТФП	420.5	507.5	541.5	614.0	674.0
O <sub>2</sub> ТФП	419.0	513.5	548.5	590.0	649.0
ZnТФП	423.0	–	–	549.0	589.0
ZnОТФП	428.0/444.5	548.0	591.0	583.0	636.0
ZnO <sub>2</sub> ТФП	423.0	–	–	549.5	589.0

Растворители (уксусная кислота, ДМФА) и ацетаты металлов марки “ч. д. а.” очищали стандартными методами [10, 11].

Использованный для измерения спектров флуоресценции толуол фирмы Aldrich (содержание воды не более 0.03%) применяли без дополнительной очистки.

<sup>1</sup>H ЯМР-спектры растворов соединений I–III регистрировали на спектрометре Bruker-500 с рабочей частотой 500 МГц в CDCl<sub>3</sub> (внутренний стандарт – тетраметилсилан).

Спектры флуоресценции тетрапиррольных соединений и их комплексов измеряли на флуориметре Cary Eclipse фирмы Varian при температуре 298 К.

ЭСР растворов порфиринов и скорость реакций образования комплексов порфиринов I–III определяли на спектрофотометрах Shimadzu UV-1800 и Hitachi U-2000.

Скорость реакции комплексообразования измеряли с применением термостатируемых кювет в интервале температур от 288 до 348 К. Колебание температуры не превышало 0.1 К.

Первый кинетический порядок реакции образования металлопорфиринов был определен на основании прямолинейной зависимости  $\lg(c_{\text{H}_2\text{P}}^0/c_{\text{H}_2\text{P}})$  –  $\tau$ , где  $c_{\text{H}_2\text{P}}^0$  и  $c_{\text{H}_2\text{P}}$  – начальная и текущая концентрации порфирина.

Концентрацию растворов в ходе эксперимента контролировали по изменению оптической плотности. Кинетический эксперимент выполняли при ~50–100-кратном избытке концентрации раствора соли по сравнению с раствором макрогетероцикла, что позволило рассчитать эффективные константы скорости ( $k_{\text{эф}}$ ) реакции комплексообразования по уравнению псевдопервого порядка:

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

где  $A_0$ ,  $A$ ,  $A_\infty$  – оптическая плотность раствора порфирина в начальный момент, в момент времени  $\tau$  и по окончании реакции соответственно. Из-

мерение оптической плотности растворов проводили для каждого порфирина на двух длинах волн, соответствующих максимумам поглощения лиганда и комплекса. При этом среднеквадратичная ошибка в определении  $k_{\text{эф}}$  не превышала 3%.

Константы скорости ( $n + 1$ )-порядка рассчитывали по уравнению:

$$k_{n+1} = k_{\text{эф}}/c_{\text{M}(\text{OAc})_2}^n, \quad (2)$$

где  $n$  – порядок реакции (2) по соли  $\text{M}(\text{OAc})_2$ .

Энергию активации ( $E_a$ ) для изученного температурного диапазона рассчитывали по уравнению Аррениуса:

$$E_a = 19.1[(T_1T_2)/(T_2 - T_1)] \lg(k_2/k_1), \quad (3)$$

где  $k_2$ ,  $k_1$  – эффективные константы скорости реакции при  $T_2$  и  $T_1$  соответственно, а энтропию процесса образования переходного состояния ( $\Delta S^\ddagger$ ) – по уравнению:

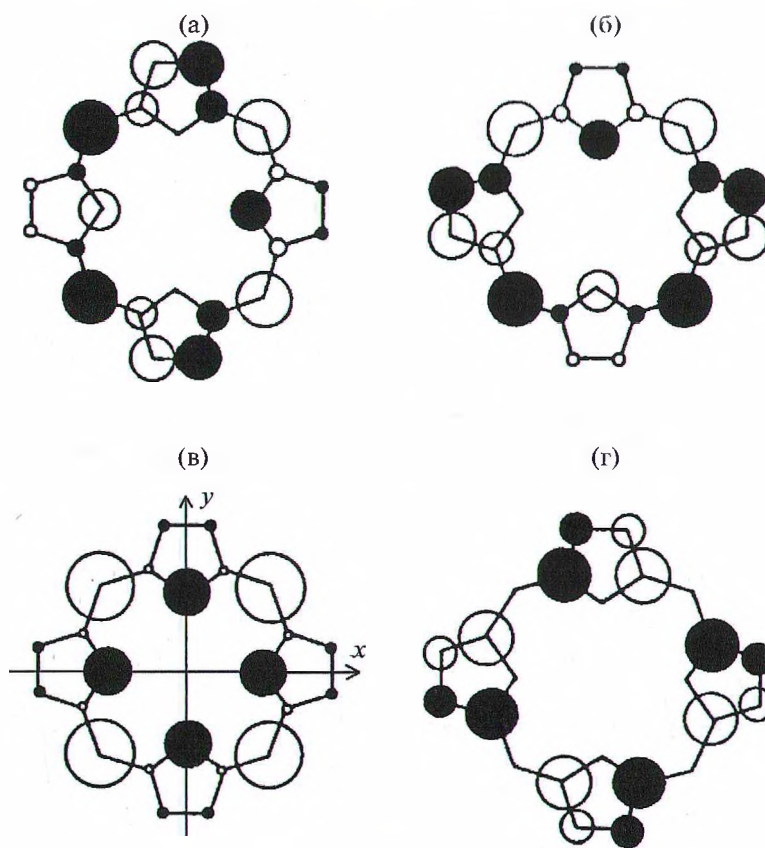
$$\Delta S^\ddagger = 19.1 \lg k_v + E_a/T - 253. \quad (4)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Замена одного или двух центральных атомов азота атомами халькогенов приводит к существенным изменениям в электронно-оптических свойствах полученных тетрапиррольных и макрогетероциклов по сравнению с классическими аналогами (табл. 1).

Детальный анализ формирования спектров поглощения свободных оснований при 21- и 21,23-гетерозамещении, представленный нами в работе [12], позволил сделать заключение о значительных изменениях в конфигурационном составе электронных переходов.

В результате данных изменений полоса  $Q_x(0,0)$  длинноволнового электронного перехода 21-ОНТФП в толуоле по сравнению с соответствующей полосой молекулы H<sub>2</sub>ТФП bathochromно сдвигается от 650 к 674 нм, а максимум полосы поглощения  $Q_y(0,0)$  гипsochromно смеща-



**Рис. 1.** НВМО и ВЗМО порфиринового макроцикла: а – НВМО  $c_1$ ; б – НВМО  $c_2$ ; в – ВЗМО  $b_1$ ; г – ВЗМО  $b_2$ . Размер кругов пропорционален атомным орбитальным коэффициентам. Положительный и отрицательный знаки коэффициентов показаны соответственно белыми и черными кругами. На панели в) показана ось  $x$ , направленная вдоль NH–NH (O–NH или O–O), и ось  $y$ , направленная вдоль N–N.

ется к 542 нм. Противоположное направление спектральных сдвигов полос поглощения  $Q_x(0,0)$  и  $Q_y(0,0)$  объясняется с привлечением четырехорбитальной модели Гоутермана [13] (на рис. 1 показано распределение электронной плотности на молекулярных орбиталях макроцикла).

При введении фенильных заместителей в положения  $S_m$  макроцикла энергия орбитали  $b_1$  заметно повышается, и одноэлектронная конфигурация  $b_1 \rightarrow c_1$  вносит наибольший вклад в конфигурационный состав перехода. Монооксазамещение приводит к понижению энергии орбиталей  $b_1$  и  $c_1$  из-за меньшей электронной плотности на гетероатоме, а увеличение электронной плотности на атомах углерода  $C_a$  и  $C_b$  обуславливает слабое увеличение энергии орбиталей  $b_2$  и  $c_2$ . Таким образом, полоса  $Q_x(0,0)$  длинноволнового электронного перехода испытывает bathochromic сдвиг, а полоса  $Q_y(0,0)$  смещается гипсохромно. Аналогичный механизм был предложен для объяснения прогрессивных bathochromic спектральных сдвигов при увеличении количества гетероатомов в макроцикле в 21,23-гетеропорфинах [12].

Замещение соседних пиррольных колец фурановыми (21,22-замещение) приводит к несколько иному характеру спектральных сдвигов (табл. 1). Это обусловлено тем, что, во-первых, симметрия 21,22-замещенных производных ниже, чем таковая для 21,23-замещенных производных, и, во-вторых, иным характером сдвигов молекулярных орбиталей. Так, энергии орбиталей  $b_1$  и  $c_1$  уменьшаются примерно одинаково, это приводит к тому, что энергия доминирующей одноэлектронной конфигурации  $b_1 \rightarrow c_1$  практически не изменяется: максимум полосы поглощения  $Q_x(0,0)$  наблюдается при 649 нм. Орбиталь  $c_2$  испытывает тенденцию к понижению энергии из-за меньшей электронной плотности на гетероатоме, что обусловлено совместным действием отрицательного индуктивного и более сильного мезомерного эффектов. Однако в то же время орбиталь  $c_2$  стремится к увеличению энергии из-за увеличения электронной плотности на атомах углерода  $C_a$  и  $C_b$ . В результате положение орбитали  $c_2$  практически не меняется. Аналогичная ситуация наблюдается для орбитали  $b_2$ . В результате совокупности данных взаимодействий электронный спектр поглоще-

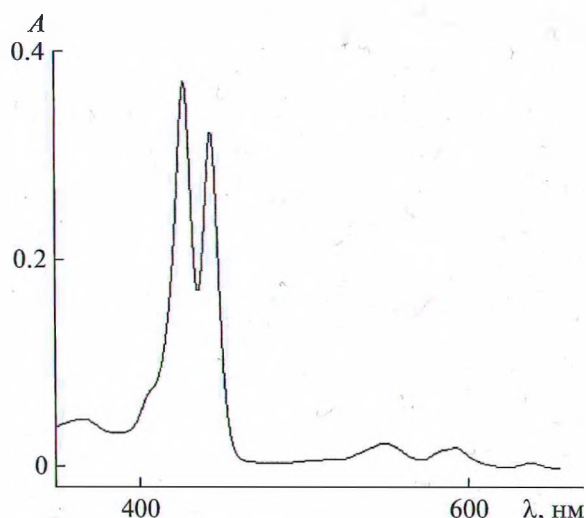


Рис. 2. Спектр поглощения ZnOHTPP в толуоле.

ния 21,22- $O_2$ TФП практически не отличается от спектра поглощения исходного  $H_2$ TФП (табл. 1).

Образование металлокомплексов 21- и 21,22-оксазамещенных молекул TФП с ионом  $Zn^{2+}$  сопровождается значительными изменениями электронных спектров поглощения, однако они имеют более сложную структуру, чем спектры металлокомплексов “классических” порфиринов. Рассмотрим формирование электронного спектра поглощения молекулы ZnOHTPP (рис. 2).

Спектр характеризуется двумя особенностями: во-первых, в видимой области спектра наблюдаются три Q-полосы, а не две, как у “классических” металлокомплексов; во-вторых, полоса Sore расщепляется на две полосы. Основная причина таких спектральных проявлений заключается, по нашему мнению, в более низкой симметрии молекулы Zn-OHTPP по сравнению с классическими порфиринами. Если последние относятся к точечной группе симметрии  $D_{4h}$ , то для металлокомплексов 21-гетеропорфиринов симметрия не может быть выше, чем  $C_{2v}$ , равно как и для их свободных оснований, в то время как свободные основания классических порфиринов обладают симметрией  $D_{2h}$ . Переход к металлокомплексу в классических порфиринах сопровождается двукратным вырождением орбиталей, величина расщепления между которыми у свободного основания порфирина составляет  $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$  [14]. Вследствие более низкой симметрии металлокомплексов 21-гетеропорфиринов молекулярные орбитали сближаются, однако вырождения не происходит. В результате полосы  $Q_y(0,1)$  и  $Q_y(0,0)$  вибронного спутника соответственно первого и второго электронных переходов перестраиваются. Действительно, вторая полоса поглощения имеет асимметричный контур с максимумом при 591

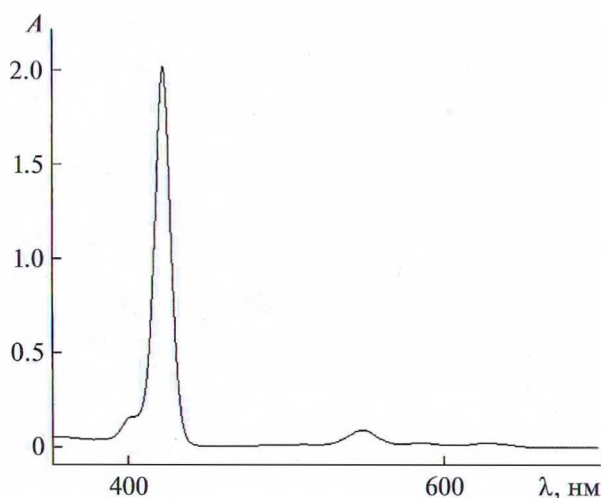


Рис. 3. Спектр поглощения  $ZnO_2$ TФП в толуоле.

нм и плечом при 583 нм. Если принять плечо при 583 нм за полосу  $Q_y(0,1)$ , а максимум — за полосу  $Q_y(0,0)$ , то для каждого из электронных переходов частота вибронного повтора составит  $1380 \pm 50 \text{ см}^{-1}$ , а расщепление между электронными состояниями —  $1200 \text{ см}^{-1}$ , что сопоставимо с расщеплением монопротонированной формы порфиринов, относящейся к той же точечной группе симметрии [14]. Соответственно, из-за низкой симметрии полоса Sore расщепляется на две компоненты:  $B_x$  с максимумом при 444.5 нм и  $B_y$  с максимумом при 428 нм. Заметим, что у свободного основания 21-OHTPP расщепления не наблюдается, хотя полоса Sore заметно уширена по сравнению с молекулой  $H_2$ TФП. По нашему мнению, отличия вызваны различной степенью вовлечения гетероатома в формирование сопряженной  $\pi$ -системы. У свободного основания гетероатом “включается” слабее, а у металлокомплексов гетероатом непосредственно вовлечен в формирование координационной связи с ионом металла и оказывает большее влияние.

Симметрия молекулы  $ZnO_2$ TФП возрастает (точечная группа симметрии  $C_{2h}$ ), в результате чего полоса Sore уширена, но не расщеплена на компоненты, как у молекулы ZnOHTPP (рис. 3). В видимой области спектра наблюдаются две полосы поглощения (табл. 1), как и у “классических” порфиринов.

Исследуемые гетеропорфирины и в форме свободного основания, и в форме металлокомплекса флуоресцируют. Для спектров флуоресценции выполняется правило частот, т.е. положение максимумов в спектрах флуоресценции примерно зеркально симметрично положению максимумов в спектрах поглощения (рис. 4). Величина сдвига

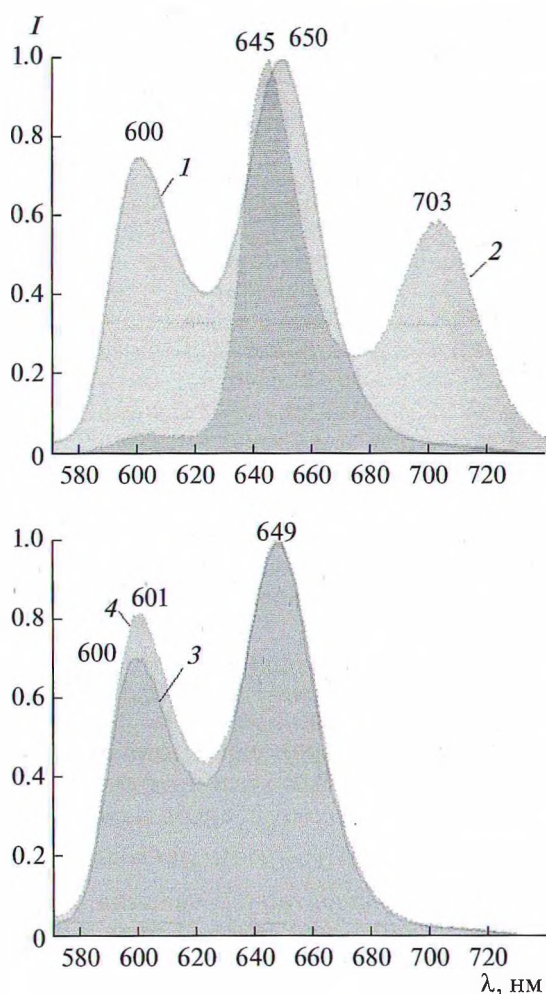
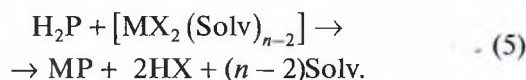


Рис. 4. Нормированные на максимум спектры флуоресценции цинковых комплексов: 1 – ZnТФП, 2 – ZnОНТФП, 3 – ZnТФП, 4 – ZnO<sub>2</sub>ТФП. Длина волны возбуждения 500 нм.

электронной плотности в возбужденном состоянии создает предпосылки для структурной релаксации, величина которой растет с увеличением числа гетероатомов в ядре макроцикла.

Введение атомов кислорода в макроциклическое кольцо приводит не только к изменению основности соединений [16, 17] и размера внутренней полости, но и к отсутствию одного или двух протонов ядра. Эти изменения существенно влияют на такие характерные свойства порфиринов, как ароматичность и способность связывать металлы.

К настоящему времени хорошо изученная реакция координации порфиринов двухзарядными катионами переходных металлов в неводных растворителях происходит в соответствии с уравнением (5), что убедительно показано в работах [1, 2]:



Однако в литературе отсутствуют данные об особенностях протекания процессов координации для гетерозамещенных аналогов порфиринов. В настоящей работе впервые измерены константы скорости и определены энергетические параметры реакции образования комплексов цинка, меди и кобальта гетерозамещенных порфиринов II и III в сравнении с тетрафенилпорфирином в ДМФА (табл. 2).

Известно, что для классических порфиринов реакция (5) подчиняется кинетическому уравнению первого порядка по макроциклу [1, 2]:

$$-dc_{\text{H}_2\text{P}}/d\tau = kc_{\text{H}_2\text{P}}c_{\text{MX}_2}^n \quad (6)$$

где  $k$  – константа скорости реакции,  $c_{\text{MX}_2}^n$  – концентрация соли,  $c_{\text{H}_2\text{P}}$  – концентрация порфирина.

Для всех изученных систем нами установлено, что реакция образования металлопорфиринов II, III также имеет первый кинетический порядок, что подтверждается прямолинейностью зависимостей в координатах  $\lg(c_{\text{H}_2\text{P}}^0/c_{\text{H}_2\text{P}}) - \tau$  ( $c_{\text{H}_2\text{P}}^0$  и  $c_{\text{H}_2\text{P}}$  – начальная и текущая концентрации лиганда) и наличием четких изобестических точек. Характерные спектральные изменения в процессе комплексообразования показаны на рис. 5.

Как следует из данных табл. 2, не удалось измерить кинетику реакций координации 5,10,15,20-тетрафенил-21,22-диоксапорфирина ацетатами перечисленных металлов в ДМФА, однако при использовании в качестве растворителя уксусной кислоты наблюдается комплексообразование [17].

Замена одного из атомов азота пиррольного фрагмента макроциклического соединения на атом кислорода приводит к возрастанию основных свойств лиганда примерно на два порядка [17]. Рост частичного отрицательного заряда на атомах реакционного центра способствует упрочнению

Стокса для молекулы ZnОНТФП составляет 220 см<sup>-1</sup>, для молекулы ZnO<sub>2</sub>ТФП она возрастает до 340 см<sup>-1</sup>. Рост величины при переходе от 21-окса- к 21,22-диоксазамещенному производному указывает на возрастание релаксационных процессов в нижнем возбужденном синглетном состоянии. Действительно, согласно рентгеноструктурным данным [15], молекула ZnОНТФП имеет неплоскую молекулярную конформацию макроцикла. С одной стороны, это обусловлено тем, что к иону цинка присоединяется аксиальный лиганд (противоион соли, ацетат), который индуцирует формирование куполообразной структуры. С другой стороны, несколько меньший радиус атома кислорода по сравнению с азотом обуславливает сжатие макроцикла и частичный выход из плоскости фуранового кольца с формированием макроцикла рифленого типа. Перераспределение

**Таблица 2.** Кинетические параметры реакции координации 5,10,15,20-тетрафенил-21-оксапорфирина в сравнении с 5,10,15,20-тетрафенилпорфином ацетатами цинка, кобальта и меди в ДМФА\*

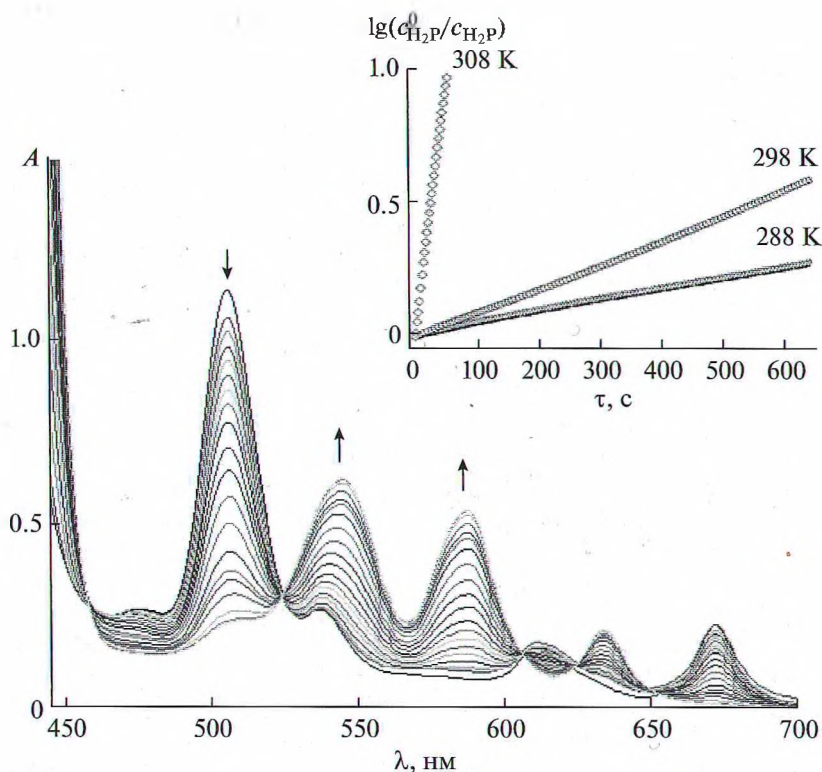
Порфирин	$C_{M(OAc)_2} \times 10^3$ , моль/л	$k_{эф}^{298} \times 10^3$	$k_v^{298}$ , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	$E_a$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль К)
<b>Zn(OAc)<sub>2</sub></b>					
O <sub>2</sub> ТФП	1.3			Реакция не идет	
НОТФП	1.3	$8.97 \pm 0.10$	$6.9 \pm 0.02$	$57 \pm 4$	$-45 \pm 6$
H <sub>2</sub> ТФП	1.3	$6.52 \pm 0.10$	$5.02 \pm 0.02$	$61 \pm 4$	$-35 \pm 6$
<b>Co(OAc)<sub>2</sub></b>					
O <sub>2</sub> ТФП	1.5			Реакция не идет	
НОТФП	1.5	$2.25 \pm 0.10$	$1.5 \pm 0.02$	$62 \pm 4$	$-100 \pm 8$
H <sub>2</sub> ТФП	1.7	$0.15 \pm 0.10$	$0.1 \pm 0.02$	$91 \pm 4$	$-46 \pm 6$
<b>Cu(OAc)<sub>2</sub></b>					
O <sub>2</sub> ТФП	0.11			Реакция не идет	
НОТФП	0.11	$5.99 \pm 0.02^{**}$	$0.57 \pm 0.02$	$8 \pm 1$	$-232 \pm 10$
H <sub>2</sub> ТФП	0.11	$0.02 \pm 0.002^{**}$	$0.002 \pm 0.0002$	$20 \pm 1$	$-200 \pm 20$

\* Порядок реакции по соли в ДМФА определен авторами [18].

\*\* Размерность  $k_v^{298}$ , л<sup>0.5</sup> моль<sup>-0.5</sup> с<sup>-1</sup>.

связей с третичными атомами азота N → M в переходном состоянии и тем самым обуславливает увеличение скорости реакции комплексообразования по сравнению с классическим аналогом. В координирующем слабоосновном растворителе

ДМФА при переходе от НОТФП к H<sub>2</sub>ТФП константа скорости реакции комплексообразования (5) возрастает при одновременном снижении энергии активации. Наиболее ярко это наблюдается при образовании комплексов меди: констан-



**Рис. 5.** Изменение ЭСП в ходе реакции координации НОТФП ацетатом цинка в ДМФА при 298 К; на вставке представлена зависимость  $\lg(c_{H_2P}^0/c_{H_2P})$  от  $\tau$  для реакции образования ZnOPFP при 288, 298 и 308 К ( $c_{Zn(OAc)_2} = 1.3 \times 10^{-3}$  моль/л).

та скорости возрастает в ~280 раз при снижении энергии активации на ~12 кДж/моль.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен детальный анализ формирования ЭСП и спектров флуоресценции как свободных оснований, так и комплексов цинка оксазамещенных производных тетрафенилпорфина. Показано, что на положение и интенсивность полос в спектрах оказывает существенное влияние не только введение гетероатома, но и геометрия (симметрия) молекулы. Взаимно противоположное влияние этих факторов приводит к спектрам 5,10,15,20-тетрафенил-21,22-диоксапорфирина, близким к классическому H<sub>2</sub>ТФП, большие различия наблюдаются для 5,10,15,20-тетрафенил-21-оксапорфирина.

Впервые изучена кинетика реакций координации солей переходных металлов оксазамещенными производными в сравнении с классическим аналогом H<sub>2</sub>ТФП.

Показано, что модификация макроцикла путем замены одного из атомов азота пиррольного фрагмента на атом кислорода способствует увеличению скорости реакции при закономерном снижении энергии и энтропии активации.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00214 А) с привлечением оборудования центра коллективного пользования “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин Б.Д. Координационная химия порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
2. Березин Б.Д., Ениколопан Н.С. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988. 158 с.
3. Syrбу S.A., Pukhovskaya S.G., Dao T.N. et al. // *Macroheterocycles*. 2019. V. 12. № 2. P. 135. [Сырбу С.А., Пуховская С.Г., Дао Тхе Нам и др. // *Макрогетеро-*

циклы. 2019. Т. 12. № 2. С. 135.] <https://doi.org/10.6060/mhc190557s>

4. Ziolkowski P., Milach J., Symonowicz K. et al. // *Tumori*. 1995. V. 81. № 5. P. 364. <https://doi.org/10.1177/030089169508100512>
5. Kamaljit Singh, Amit Sharma, Shivali Sharma // *Adv. Heterocycl. Chem.* 2012. V. 106. P. 111. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396531-8.00002-X>
6. You Y., Gibson S.L., Hilf R. et al. // *J. Med. Chem.* 2003. V. 46. № 17. P. 3734. <https://doi.org/10.1021/jm030136i>
7. Buchler J.W. *Synthesis and properties of metalloporphyrins. Porphyrins*. N.Y.: Academic Press, 1978. V. 1. 483 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-220101-1.50017-2>
8. Chmielewski P.J., Latos-Gra'zyński L., Olmstead M.M. et al. // *Chem. Eur. J.* 1997. V. 3. № 2. P. 268. <https://doi.org/10.1002/chem.19970030216>
9. Won-Seob Cho, Chang-Hee Lee // *Bull. Korean Chem. Soc.* 1998. V. 19. № 3. P. 314.
10. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические реактивы. М.: Химия, 1974. 407 с.
11. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. литер., 1958. 518 с.
12. Вершиловская И.В., Люлькович Е.С., Пуховская С.Г. и др. // *Журн. прикл. спектроскопии*. 2020. Т. 87. № 2. С. 181.
13. Gouterman M. *The Porphyrins*. V. 3. New York: Academic Press, 1978. 165 p.
14. Kruk M., Starukhin A., Maes W. // *Macroheterocycles*. 2011. V. 4. № 2. P. 69. [Крук М., Старухин А., Маес В. // *Макрогетероциклы*. 2011. Т. 4. № 2. С. 69.] <https://doi.org/10.6060/mhc2011.2.01>
15. Gloe R., Suite S., Goetzke L. et al. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 3. P. 1515. <https://doi.org/10.1021/ic302268h>
16. Syrбу S.A., Ivanova Y.B., Pukhovskaya S.G. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. V. 89. № 2. P. 255. [Сырбу С.А., Иванова Ю.Б., Пуховская С.Г. и др. // *Журн. общей химии*. 2019. Т. 89. № 2. С. 258.] <https://doi.org/10.1134/S0044460X19020148>
17. Pukhovskaya S.G., Ivanova Y.B., Plotnikova A.O. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. V. 90. № 7. P. 1292. [Пуховская С.Г., Иванова Ю.Б., Плотникова А.О. и др. // *Журн. общей химии*. 2020. Т. 90. № 7. С. 1110.] <https://doi.org/10.31857/S0044460X2007015X>
18. Кувшинова Е.М., Пуховская С.Г., Голубчиков О.А. и др. // *Коорд. химия*. 1993. Т. 19. № 8. С. 630.