

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 547.979.733

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА КООРДИНАЦИИ 1-МЕТИЛ-2-(ПИРИДИН-4-ИЛ)-3,4-ФУЛЛЕРО[60]ПИРРОЛИДИНА ВЫСОКОЗАМЕЩЕННЫМ ПОРФИРИНОМ КОБАЛЬТА(II)

© 2023 г. Н. Г. Бичан^{а, *}, В. А. Мозгова^а, Е. Н. Овченкова^а, М. С. Груздев^а, Т. Н. Ломова^а

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, 153045 Россия

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

Поступила в редакцию 19.01.2023 г.

После доработки 20.03.2023 г.

Принята к публикации 20.03.2023 г.

При взаимодействии (5,15-бис[3,5-бис(трет-бутил)фенил]-10,20-бис[4,6-бис[3,5-бис(3,6-ди-трет-бутилкарбазол-9-ил)фенокси]пиримидин-5-ил]порфина с $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получен новый дендримерный комплекс кобальта(II) СоР. Процесс двухступенчатой двухсторонней координации 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллоро[60]пирролидина (RuC_{60}) кобальт(II)порфирином, полное кинетическое описание которого получено с помощью методов УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии, заканчивается образованием устойчивого комплекса 1 : 2, триады состава $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoP}$. Константа устойчивости (K) координационного комплекса равна $(9.9 \pm 2.4) \times 10^8 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2}$ ($\lg K = 9.0$). Химическое строение триады установлена методами УФ-, видимой, ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии. Обнаружен и изучен эффект тушения флуоресценции RuC_{60} в составе триады и обоснован статический механизм процесса тушения. Результат может быть использован в оптоэлектронике при оптимизации структур донорно-акцепторных систем со свойством фотоиндуцированного переноса электрона.

Ключевые слова: порфирин кобальта(II), фуллоро[60]пирролидин, донорно-акцепторная триада, химическое строение, кинетика образования, фотофизические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X23600081, **EDN:** RIICFS

ВВЕДЕНИЕ

Металлопорфирины, координированные с фуллерен-содержащими молекулярными лигандами, представляют собой идеальные химические структуры при разработке систем для передачи и обработки солнечной энергии [1–7]. В качестве перспективных светособирающих комплексов рассматривают дендримеры, содержащие порфирины [8–10]. В работе [11] исследовали карбазол-фенилазOMETиновый дендример четвертого поколения с порфириновым ядром и ветвлением, содержащим карбазольные заместители, в качестве “хозяина” для фуллеренов (C_{60} , C_{70} и C_{84}). Этот дендример имеет значительно более высокую константу ассоциации с фуллеренами по сравнению с дендримерами более низкого поколения, а инкапсуляции $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}/\text{C}_{84}$ достигали за счет взаимодействия дендрона и ядра. Актуальность введения заместителей на периферию макроциклов, содержащих карбазольные фрагменты, связана с повышением квантового выхода флуоресценции порфиринов, расширением области поглощения в электронных спектрах [8, 12], а также с относи-

тельной легкостью и разнообразием модификации молекулы карбазола [13–20].

При получении фотоактивных систем на основе порфиринов используется также подход дендримерного ветвления по аксиальной оси [21–23]. Модификация порфирина фосфора(V) была проведена по аксиальной оси с использованием карбазол-содержащих дендронов [21–23]. Получено три новых комплекса, у которых отсутствует флуоресценция из-за эффективного переноса электрона (photoinduced electron transfer, **PET**) в пределах сложной молекулы. По данным исследования эффективности преобразования падающего фотона в ток (IPCE), молекулярная структура дендримеров может значительно влиять на их фотоэлектрические свойства [21].

Этот же подход был использован при получении систем на основе фталоцианина кремния(IV) и аксиальных фуллеродендримеров различных генераций ($n\text{C}_{60}$, $n = 2, 4$ или 8) [22]. Время жизни образующихся благодаря PET ион-радикальных пар увеличивается в ряду $\text{SiPc}-8\text{C}_{60} > \text{SiPc}-4\text{C}_{60} > \text{SiPc}-2\text{C}_{60}$, что может быть связано с миграцией электронов среди субъединиц C_{60} . В работе [23]

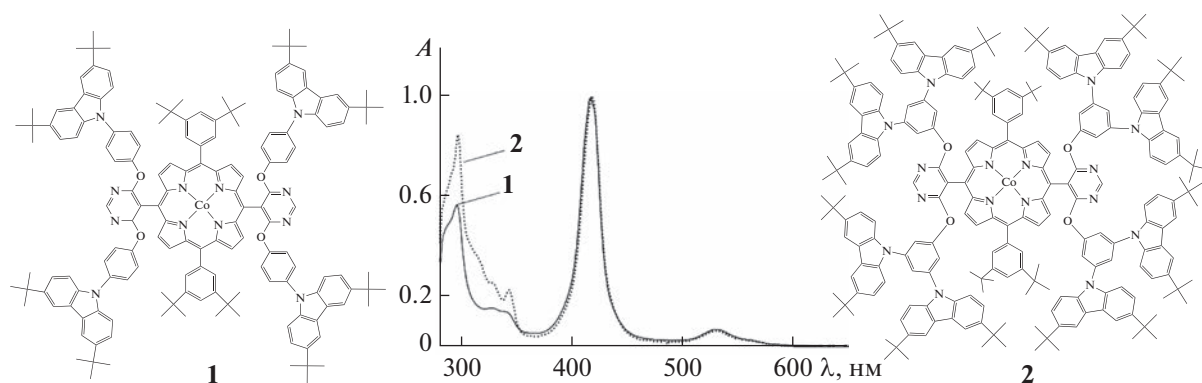


Рис. 1. Структурные формулы и электронные спектры поглощения в толуоле дендримерных порфириновых комплексов кобальта(II) первой (1) и второй (2) генерации.

получено несколько периферически и аксиально замещенных морфолинилдендримерных фталоцианинов цинка(II) и кремния(IV). Интенсивность, квантовый выход и время жизни флуоресценции были выше для фталоцианина кремния(IV) с дендримерным ветвлением по аксиальной оси. В то же время квантовый выход синглетного кислорода был значительно ниже, чем у фталоцианина цинка(II) с дендримерным ветвлением на периферии. Это в основном связано с эффективным внутримолекулярным РЕТ от донорного морфолинила к акцептору — фталоцианину. Отмечено, что этот ряд дендримерных фталоцианинов может быть хорошим кандидатом для фотодинамической терапии рака.

Авторы [11] использовали дендримеры, содержащие 4, 8 и 16 порфиринов цинка(II) в ветвлении, для создания мультифотосинтетических реакционных центров, способных посредством связи $Zn-N$ присоединять PuC_{60} . Успешный дизайн таких донорно-акцепторных ансамблей позволил получить супрамолекулярные комплексы с большим временем жизни (0.25 мс) при комнатной температуре.

Ранее было показано, что порфирины кобальта(II) могут быть успешно использованы для синтеза донорно-акцепторных систем со свойством фотоиндуцированного переноса электрона [24–26]. В наших работах [24, 26–33] получены донорно-акцепторные (1 : 2) комплексы порфиринов кобальта(II) с фуллеро[60]пирролидинами. В работе [24] представлен {5,15-бис[3,5-бис(*трет*-бутил)фенил]-10,20-бис[4,6-(4-(3,6-ди-*трет*-бутил-9Н-карбазол-9-ил)феноксипиримидин-5-ил]порфинато}кобальт(II) (рис. 1, формула 1) и его донорно-акцепторные комплексы с PuC_{60} и 2,5-ди(пиридин-2-ил)-3,4-фуллеро[70]пирролидином (Pu_2C_{70}). Пирролидино[60]фуллерен, несмотря на наличие объемных заместителей, образует триаду с константой устойчивости K , равной $(9.2 \pm 2.9) \times 10^9 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2}$ ($\lg K = 10.0$), тогда как реакция с

Pu_2C_{70} заканчивается образованием диады ($K = (8.3 \pm 1.6) \times 10^4 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2}$, $\lg K = 4.9$) из-за стерических затруднений. Для определения влияния ветвления более высокого порядка на состав образующихся координационных комплексов с PuC_{60} в настоящей работе получен дендримерный порфириновый комплекс кобальта(II) второй генерации (рис. 1, формула 2). Исследованы его стехиометрия, химическое строение, кинетика и механизм образования, фотофизические свойства, а также место среди десяти известных аналогов в отношении устойчивости и вкладов в нее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

(5,15-бис[3,5-бис(*трет*-бутил)фенил]-10,20-бис[4,6-[3,5-бис(3,6-ди-*трет*-бутилкарбазол-9-ил)феноксипиримидин-5-ил]порфин (H_2P)) был синтезирован по методике [24] с использованием в качестве исходных компонентов 3,5-бис-(3,6-ди-*трет*-бутилкарбазол-9-ил)фенола и 5,15-бис[3,5-бис(*трет*-бутил)фенил]-10,20-бис(4,6-дихлорпиримидин-5-ил)порфирина. Выход 60%. ЭСП в толуоле ($\lambda_{\max}$, нм ($\lg \epsilon$)): 298 (5.15), 344 (2.63), 423 (5.43), 512 (4.12), 550 (3.85), 593 (3.71), 649 (3.60). ИК-спектр в KBr (ν , см^{-1}): 421, 470, 575, 614, 648, 661, 687, 716, 741, 764, 783, 798, 810, 839, 878, 901, 916, 971 $\delta(N-H)$; 1035, 1060, 1081, 1106, 1128, 1160, 1233, 1262, 1294, 1321, 1364, 1393, 1417, 1479, 1547, 1605, 2866, 2905, 2928, 2961, 3048, 3317 $\nu(N-H)$. MS (MALDI-TOF), m/z : найдено 3432.07 $[M]^+$, для $C_{240}H_{260}N_{16}O_4$ рассчитано 3432.83.

(5,15-бис[3,5-бис(*трет*-бутил)фенил]-10,20-бис[4,6-бис[3,5-бис(3,6-ди-*трет*-бутилкарбазол-9-ил)феноксипиримидин-5-ил]порфинато}кобальт(II) (CoP)) был получен взаимодействием H_2P (40 мг, 0.012 ммоль) с $Co(AsO)_2 \cdot 4H_2O$ (15 мг, 0.06 ммоль) в кипящем диметилформамиде (ДМФА) в течение 20 мин. Завершение реакции контролировали по прекращению изменений в

электронном спектре поглощения (ЭСП) пробы реакционной смеси в CHCl_3 . Реакционную смесь охлаждали и экстрагировали продукты в хлороформ после разбавления водой. Раствор в CHCl_3 многократно промывали дистиллированной водой для удаления ДМФА. Продукты реакции хроматографировали на колонке с Al_2O_3 (II степень активности по Брокману) с использованием хлороформа. Выход СоР составил 80%. ЭСП в толуоле (λ_{max} , нм (lgε)): 298 (5.19), 324 (4.69), 344 (4.62), 420 (5.26), 533 (4.09). ИК-спектр в KBr (ν , см^{-1}): 422, 458 $\nu(\text{Co}-\text{N})$; 470, 576, 613, 652, 662, 687, 713, 731, 741, 763, 797, 810, 841, 851, 878, 901, 930, 1002, 1035, 1061, 1106, 1128, 1160, 1232, 1262, 1294, 1321, 1364, 1393, 1417, 1479, 1549, 1605, 1693, 2866, 2905, 2927, 2960, 3047. Спектр ^1H ЯМР в CDCl_3 (δ , м. д.): 16.57 (4H, уш. с, H_β), 15.20 (4H, уш. с, H_β), 12.51 (4H, уш. с, $\text{Ar}-\text{H}$), 11.15 (2H, с, $\text{Ar}-\text{H}$), 9.49 (2H, с, $\text{Ar}-\text{H}$), 8.08 (8H, м, $\text{Ar}-\text{H}$), 7.83 (24H, м, $\text{Carb}-\text{H}$), 6.64 (24H, м, $\text{Carb}-\text{H}$), 7.11 (4H, м, $\text{Ar}-\text{H}$), 2.40 (36H, с, $-\text{CH}_3$), 1.52–1.16 (144 H, м, $-\text{CH}_3$). MS (MALDI-TOF) m/z : найдено 3491.66 $[\text{M}+2\text{H}]^+$, для $\text{C}_{240}\text{H}_{258}\text{N}_{16}\text{O}_4\text{Co}$ рассчитано 3489.75.

1-Метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллеро[60]пирролидин (PyC₆₀) был синтезирован и выделен по методике [33]. Толуол марки “ЭКОС” осушали гидроксидом калия и перед использованием перегоняли ($t_{\text{кип}} = 110.6^\circ\text{C}$). Содержание воды определяли титрованием по Фишеру, оно не превышало 0.01%.

Кинетику двухсторонней реакции СоР с PyC_{60} в толуоле изучали спектрофотометрически при 298 К в диапазоне концентраций PyC_{60} 1.9×10^{-5} – 9.4×10^{-5} моль/л методом избыточных концентраций. Растворы СоР и PyC_{60} в свежеперегнанном толуоле готовили непосредственно перед использованием во избежание образования перекисей в среде растворителя. Измерения оптической плотности для серии растворов с постоянной концентрацией СоР (3.2×10^{-6} моль/л) и переменной концентрацией замещенного фуллерена проводили на рабочей длине волны 420 нм сразу после смешивания реагентов и во времени. ЭСП реагирующей системы регистрировали с использованием в качестве нулевой линии спектра PyC_{60} той же концентрации, что и в рабочем растворе. Растворы термостатировали при (298 ± 0.1) К в закрытых кварцевых кюветах в специальной ячейке спектрофотометра. Константы скорости реакции формально первого порядка рассчитывали по уравнению:

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

где A_0 , A_τ , A_∞ – оптические плотности реакционной смеси в моменты времени 0, τ и по окончании реакции.

Равновесие реакции СоР с PyC_{60} в толуоле исследовали при 298 К в диапазоне концентраций PyC_{60} 6.2×10^{-7} – 9.4×10^{-5} моль/л с использованием времязависимого спектрофотометрического титрования методом молярных отношений. Константы равновесия (K) определяли по уравнению для трехкомпонентной системы с двумя окрашенными соединениями:

$$K = \frac{(A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)}{1 - (A_i - A_0)/(A_\infty - A_0)} \times \frac{1}{(C_L^0 - C_{\text{СоР}}^0 (A_i - A_0)/(A_\infty - A_0))},$$

где C_L^0 , $C_{\text{СоР}}^0$ – начальные концентрации L (PyC_{60}) и СоР в толуоле соответственно; A_0 , A_i , A_∞ – оптические плотности СоР, равновесной смеси при определенной концентрации L и продукта реакции. Относительная ошибка в определении K не превышала 25%. Стехиометрию реакции определяли как тангенс угла наклона прямой $\lg I - f(\lg C_L)$, где $I = (A_i - A_0)/(A_\infty - A_i)$ – индикаторное отношение.

Стационарная флуоресценция и флуоресценция с временным разрешением использованы для изучения фотофизических свойств комплексов. Для PyC_{60} и донорно-акцепторных комплексов с СоР спектры флуоресценции измеряли в толуоле в кварцевых кюветах (10×10 мм). Готовили серию растворов в толуоле с постоянной концентрацией PyC_{60} (6.1×10^{-5} моль/л) и различными концентрациями СоР ($(0-3.7) \times 10^{-5}$ моль/л). Интенсивность флуоресценции PyC_{60} контролировали на длине волны 709 нм. Константу Штерна–Фольмера (K_{sv}) определяли для оценки эффективности тушения флуоресценции PyC_{60} в составе комплекса с СоР по уравнению:

$$I_0/I = 1 + K_{\text{sv}}C_{\text{СоР}},$$

где I_0 и I – интенсивность флуоресценции PyC_{60} в отсутствие и при добавлении порфирина кобальта(II) соответственно; $C_{\text{СоР}}$ – концентрация СоР.

Константы связывания (K_{BH}) были рассчитаны с использованием модифицированного уравнения Бенези–Хильдебранда:

$$(I_{\text{max}} - I_0)/(I_x - I_0) = 1 + (1/K_{\text{BH}})(1/C_L^n),$$

где I_0 , I_x , I_{max} – интенсивность флуоресценции при отсутствии, при определенной концентрации и при максимальной добавке СоР соответственно; n – число молекул СоР.

Кривые затухания флуоресценции и значения времени жизни флуоресценции PyC_{60} определены путем реконволюции кривых затухания с использованием пакета программ EasyTau 2 (PicoQuant, Германия). Для PyC_{60} и систем PyC_{60} –СоР

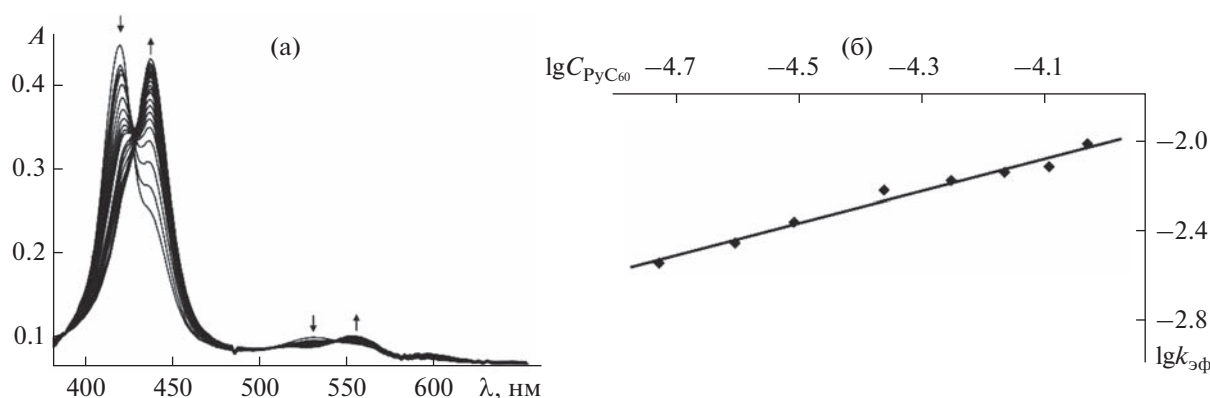


Рис. 2. Изменение ЭСП СоР в толуоле при 298 К с добавкой RuC_{60} 9.36×10^{-5} моль/л в течение 20 мин (а) и зависимость $\lg k_{2\text{эф}} [\text{с}^{-1}] - \lg C_{\text{РyC}_{60}} [\text{моль/л}]$ ($\text{tg} \alpha = 0.72$, $R^2 = 0.97$) (б).

в толуоле применена биэкспоненциальная модель затухания флуоресценции. Функцию отклика прибора (IRF) системы измеряли по сигналу рассеянного света разбавленной суспензии коллоидного кремнезема (LUDOX®). Время жизни флуоресценции (τ_F) было получено методом свертки отклика прибора.

ЭСП-, ИК-, ^1H ЯМР- и масс-спектры регистрировали соответственно на спектрофотометре Agilent 8453, спектрометрах VERTEX 80v, Bruker Avance III-500 и масс-спектрометре Shimadzu Confidence. Измерения стационарной флуоресценции и флуоресценции с временным разрешением проводили на спектрофлуориметре FluorTime 300 PicoQuant с лазером LDH-P-C-450 в качестве источника возбуждения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие в структуре карбазол-содержащих порфириновых комплексов, включая СоР и дендример первой генерации [24], карбазольных фрагментов проявляется в специфике их ЭСП (рис. 1). Как и в спектрах (5,10,15,20-тетрафенилпорфинато)кобальта(II) (СоТРР), полосы Соре ($1a_{1g} \rightarrow 2e_u$) и Q-полоса ($1a_{1g} \rightarrow 1e_u$) наблюдаются в спектрах при 420 и 530 нм соответственно. Дополнительно в спектрах появляются полосы в области 200–400 нм, отвечающие за поглощение карбазольных фрагментов. В случае комплекса кобальта(II) с дендримером второй генерации (СоР) поглощение в этой области, как и следовало ожидать [8], гораздо интенсивнее.

С целью получения новой донорно-акцепторной системы, способной к фотоиндуцированному переносу электрона, и установления влияния степени ветвления периферийных заместителей на свойства упомянутой системы была изучена реакция координации между новым дендримерным порфириновым комплексом СоР и молеку-

лярным лигандом RuC_{60} , способными выступать соответственно как донор и акцептор электрона в составе образующегося координационного комплекса при его фотовозбуждении. По изменению ЭСП СоР при изменяющейся концентрации RuC_{60} и в ходе реакции в реакционных смесях всех взятых составов (см. Экспериментальную часть) идентифицированы два равновесия в ходе реакции, первое из которых устанавливается сразу после сливания растворов реагентов, а второе — во времени с измеримой скоростью. Первое равновесие ($\tau = 0$) характеризуется постепенным уменьшением интенсивности поглощения в полосе Соре при всех составах реакционных смесей СоР– RuC_{60} , второе ($\tau = \infty$) — смещением полосы Соре от 420 до 438 нм. На рис. 2а представлена спектральная картина для реакции во времени в реакционной смеси одного конкретного состава, характерная и для всех других взятых составов. Несмотря на введение объемных заместителей на периферию макроцикла, динамика спектров повторяет картину при взаимодействии с RuC_{60} производных СоТРР [26, 33], в том числе {5,15-бис[3,5-бис(*трет*-бутил)фенил]-10,20-бис[4,6-(4-(3,6-ди-*трет*-бутил-9Н-карбазол-9-ил)фенокси)пиримидин-5-ил]порфинато}кобальта(II) (рис. 1, формула 1) [24].

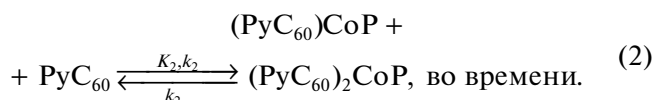
Количественно описать оба равновесия и скорость второй стадии реакции удается благодаря зарекомендовавшему себя подходу, основанному на спектрофотометрическом времязависимом титровании (обработка данных по спектрофотометрическому титрованию при $\tau = 0$ и ∞ после прохождения медленной реакции в смесях всех составов) [34].

Состав образующихся координационных комплексов (донорно-акцепторных систем) СоР с RuC_{60} , участвующих в быстром и медленном равновесиях, определяли из линейных зависимостей

$\lg I - \lg C_{\text{PyC}_{60}}$. Тангенс угла наклона ($\text{tg}\alpha$) прямых равен соответственно 0.9 и 1.02 (рис. 3), что означает участие по одной молекуле PyC_{60} и образование комплексов состава 1 : 1 в обоих равновесиях. Численные значения констант устойчивости равны: $K_1 = (6.8 \pm 1.5) \times 10^4$ ($\lg K_1 = 4.8$) и $K_2 = (1.5 \pm 0.2) \times 10^4$ ($\lg K_2 = 4.2$) л/моль. Константа устойчивости $(\text{PyC}_{60})_2\text{CoP}$ K ($K_1 \times K_2$) = $(9.9 \pm 2.4) \times 10^8$ л²/моль² ($\lg K = 9.0$).

При изучении кинетики медленной реакции, идущей после установления быстрого равновесия до второго равновесия, определен первый порядок по $(\text{PyC}_{60})\text{CoP}$, а значит и по CoP (квазиравновесие). Эффективные константы скорости ($k_{2\text{эф}}$) представлены в табл. 1.

Линейные зависимости $\lg k_{2\text{эф}} [\text{с}^{-1}] - f(\lg C_{\text{PyC}_{60}} [\text{моль/л}])$ с тангенсом угла наклона, близким к 1 ($\text{tg}\alpha = 0.72$) (рис. 2б), свидетельствуют о первом порядке реакции по PyC_{60} . Численное значение константы скорости $k_2 = 7.7 \pm 0.5$ моль⁻¹ л с⁻¹. Константа скорости k_{-2} (k_2/K_2) = 5.3×10^{-4} с⁻¹ (7.7 моль⁻¹ л с⁻¹ / 1.5×10^4 л моль⁻¹). Значения скоростей прямой и обратной реакций медленного равновесия подтверждают возможность пренебрежения обратной реакцией при изучении кинетики медленного двухстороннего процесса в реакции CoP с PyC_{60} . По представленным данным, образование гексакоординационного порфиринового (1 : 2) комплекса кобальта(II), структура которого подтверждена физико-химическими методами (см. далее), проходит через промежуточный пентакоординационный (1 : 1) комплекс:



Проведенные исследования показали, что комплексы кобальта(II) с замещенными по мезо- и β -положениям порфиринами координируют две молекулы PyC_{60} по однотипному механизму, описанному выше. Информация о стабильности донорно-акцепторных диад и триад на основе порфириновых комплексов кобальта(II) и PyC_{60} представлена в табл. 2. Значения констант устойчивости K изученных донорно-акцепторных систем находятся в диапазоне $10^8 - 10^{10}$ л²/моль². Введение различных заместителей на периферию макроцикла порфириновых комплексов кобальта(II) влияет как на величину общей константы устойчивости, так и на вклады величин K_1 и K_2 в ее значение. Несмотря на достаточно высокое значение общей константы устойчивости для новой триады $(\text{PyC}_{60})_2\text{CoP}$, видно, что K_2 для данного комплекса имеет самое низкое значение, кото-

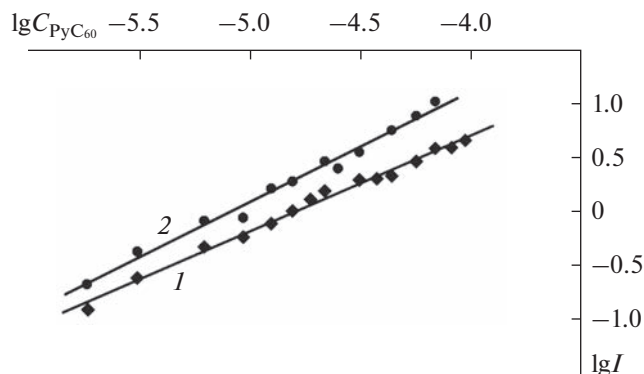


Рис. 3. Зависимости $\lg I$ от $\lg C_{\text{PyC}_{60}}$ для реакции CoP с PyC_{60} при 298 К при $\tau = 0$ ($\text{tg}\alpha = 0.89$, $R^2 = 0.99$) (1) и $\tau = \infty$ ($\text{tg}\alpha = 1.02$, $R^2 = 0.98$) (2).

рое в 80 раз меньше, чем для донорно-акцепторного комплекса на основе PyC_{60} и CoTBPP , имеющего донорные заместители в *пара*-положениях фенильных колец порфиринового макроцикла, и в 10 раз меньше, чем для триады, образованной карбазол-содержащим порфирином кобальта(II) первой генерации. Таким образом, введение объемных заместителей уменьшает значение K_2 триады, но увеличивает сродство к PyC_{60} при образовании диады (табл. 2).

Константа устойчивости новой донорно-акцепторной триады $(\text{PyC}_{60})_2\text{CoP}$ была определена также методом флуоресцентного титрования. Поскольку порфирины кобальта(II) не флуоресцируют, т. к. ион Co имеет частично заполненную открытую *d*-оболочку и сопряженная π -система изменяется за счет перекрывания $d\pi$ -орбиталей металла и π^* -орбиталей порфирина [35], была изучена флуоресценция PyC_{60} при различных добавках CoP . Известно, что фуллерены C_{60} , C_{70} [36] и их производные [37, 38] обладают способностью флуоресцировать с низким квантовым выходом. Для растворов C_{60} и C_{70} в толуоле это значение составляет 2.6×10^{-4} и 5.7×10^{-4} соответственно.

Таблица 1. Эффективные константы скорости ($k_{2\text{эф}}$) реакции $(\text{PyC}_{60})\text{CoP}$ с PyC_{60} в толуоле при 298 К

$C_{\text{PyC}_{60}} \times 10^5$, моль/л	$(k_{2\text{эф}} \pm \delta k_{2\text{эф}}) \times 10^3$, с ⁻¹
1.9	2.8 ± 0.2
2.5	3.4 ± 0.2
3.1	4.3 ± 0.2
4.4	6.0 ± 0.4
5.6	6.6 ± 0.5
6.9	7.2 ± 0.4
8.1	7.6 ± 0.3
9.4	9.6 ± 0.3

Таблица 2. Константы устойчивости донорно-акцепторных систем порфириновых комплексов кобальта(II) с RuC_{60}

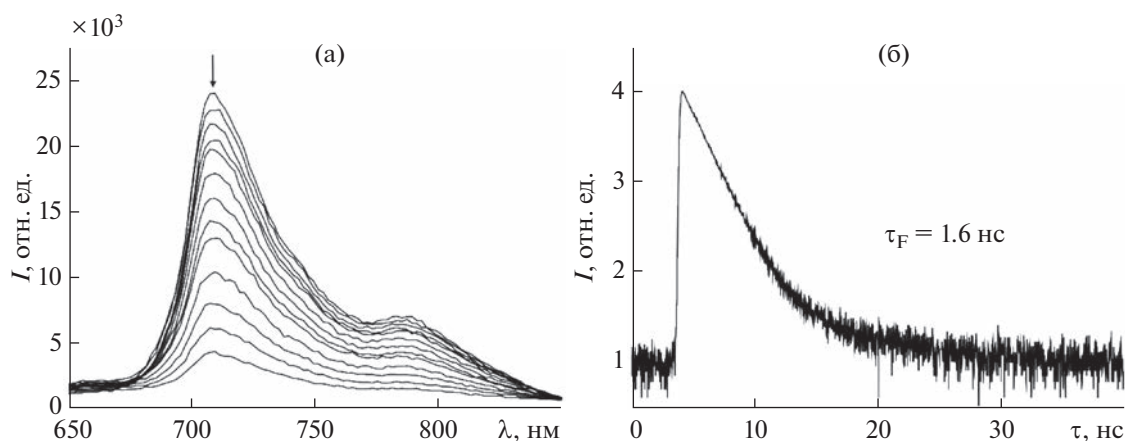
Комплекс	K_1 , л/моль	K_2 , л/моль	$K = K_1 \times K_2$, л ² /моль ²
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTPP}$	$(5.4 \pm 1.2) \times 10^4$	$(8.7 \pm 1.4) \times 10^4$	$(4.7 \pm 1.2) \times 10^9$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTIPP}^1$	$(1.6 \pm 0.4) \times 10^4$	$(2.0 \pm 0.4) \times 10^5$	$(3.2 \pm 0.9) \times 10^9$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoDTBCP}^2$	$(6.1 \pm 1.73) \times 10^4$	$(1.5 \pm 0.4) \times 10^5$	$(9.2 \pm 2.9) \times 10^9$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoP}$	$(6.8 \pm 1.5) \times 10^4$	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^4$	$(9.9 \pm 2.4) \times 10^8$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoP(2-Py)}^3$	$(1.8 \pm 0.3) \times 10^4$	$(5.8 \pm 0.6) \times 10^5$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{10}$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTBPP}^4$	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^4$	$(1.2 \pm 0.3) \times 10^6$	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^{10}$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTTP}^5$	$(2.3 \pm 0.2) \times 10^4$	$(6.4 \pm 0.3) \times 10^5$	$(1.5 \pm 0.9) \times 10^{10}$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoOEP}^6$	$(4.3 \pm 1.0) \times 10^4$	$(9.6 \pm 2.2) \times 10^5$	$(4.1 \pm 1.1) \times 10^{10}$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoT(CF}_3\text{P)}^7$	$(5.9 \pm 1.5) \times 10^4$	$(7.4 \pm 1.7) \times 10^5$	$(4.4 \pm 1.3) \times 10^{10}$
$(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTPP(OC}_8\text{H}_{17})^8$	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^5$	$(4.0 \pm 0.9) \times 10^5$	$(4.5 \pm 1.0) \times 10^{10}$

¹TIPP – дианион 5,10,15,20-тетра(4-изопропилфенил)порфина.²Формула **1** на рис. 1.³P(2-Py) – дианион 2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтил-5-(2-пиридил)порфина.⁴TBPP – дианион 5,10,15,20-тетра(*трет*-бутилфенилфенил)порфина.⁵TTP – дианион 5,10,15,20-тетра(4-толилфенил)порфина.⁶OEP – дианион 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфина.⁷T(CF₃P)P – дианион 5,10,15,20-тетра(4-трифторметилфенил)порфина.⁸TPP(OC₈H₁₇) – дианион 5,10,15,20-тетра(4-октилоксифенил)порфина.

Квантовый выход для RuC_{60} равен 5.3×10^{-4} [33]. При взаимодействии RuC_{60} с CoP происходит тушение его флуоресценции (рис. 4а).

Анализ линейной части зависимости относительной интенсивности флуоресценции от концентрации тушителя позволяет определить константу Штерна–Фольмера K_{sv} . Значение константы K_{sv} 5.8×10^4 л/моль. Оценка стабильности полученной системы была проведена с помощью анализа уравнения Бенези–Хильдебранда. Кон-

станта $K_{\text{BH}} = 3.8 \times 10^9$ л²/моль². Это значение хорошо согласуется с данными, полученными из спектрофотометрического титрования. Для определения возможного механизма тушения флуоресценции при связывании RuC_{60} с CoP были получены значения времени жизни флуоресценции RuC_{60} для растворов RuC_{60} –CoP в толуоле при различных добавках CoP (рис. 4б). Установлено, что время жизни флуоресценции RuC_{60} остается неизменным в смесях RuC_{60} –CoP и соответствует

**Рис. 4.** Тушение флуоресценции RuC_{60} при его взаимодействии с CoP (а). Кинетика затухания флуоресценции RuC_{60} в толуоле с добавкой CoP ($C_{\text{CoP}} = 4.62 \times 10^{-6}$ моль/л) (б).

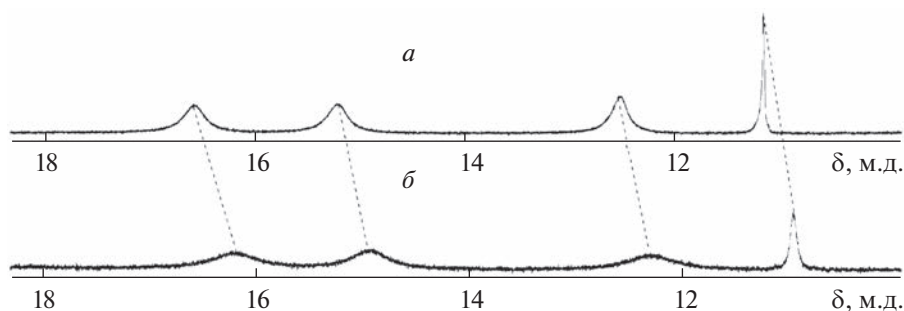


Рис. 5. ^1H ЯМР-спектры CoP (а) и донорно-акцепторного комплекса $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoP}$ (б) в CDCl_3 .

значению 1.6 нс. Некоординированный RuC_{60} демонстрирует биэкспоненциальное затухание с временем жизни флуоресценции (τ_0) ~ 1.6 нс [33]. Такое поведение связано со статическим механизмом тушения флуоресценции RuC_{60} при координации его с CoP .

Значения K_{sv} и времени жизни флуоресценции RuC_{60} позволяют вычислить бимолекулярную константу скорости тушения $k_q = K_{\text{sv}}/\tau_0 = 3.6 \times 10^{13}$ л/моль с. Большое значение константы указывает на эффективное тушение RuC_{60} порфирином кобальта(II).

Образование новой донорно-акцепторной триады было дополнительно подтверждено данными ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии. ^1H ЯМР-исследования (рис. 5) выявили связывание пиридиновой группы RuC_{60} с ионом металла CoP . При координации RuC_{60} сигналы протонов пиррольных фрагментов (H_β) порфиринового макроцикла при 16.57 и 15.20 м.д., проявляющиеся в виде двух уширенных синглетов, претерпевают смещение в сильное поле на 0.39 и 0.26 м.д. соответственно. Такое смещение объясняется уменьшением дезэкранирующего эффекта кольцевого тока в порфириновом макроцикле вследствие образования донорно-акцепторных связей $\text{Co}-\text{N}_{\text{RuC}_{60}}$. Действительно, результаты DFT расчета ($\text{B3LYP} + \text{D3BJ}/6-31\text{G}$) для родственных структур демонстрируют существенную дестабилизацию ВЗМО при образовании триады [39]. В случае дендримерного порфирина кобальта(II) первой генерации (рис. 1, формула 1) образование триады с RuC_{60} сопровождается также сильнопольным сдвигом H_β -сигналов и их проявлением в виде уширенного мультиплета [24]. В случае CoTPP и $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoTPP}$ сигналы β -протонов проявляются в виде одного уширенного синглета при 15.94 и 13.50 м.д. соответственно [28]. Таким образом, периферийные заместители порфиринового макроцикла оказывают влияние не только на положение сигнала, но и на величину его сдвига при образовании порфирин-фуллереновых триад.

Анализ ИК-спектра $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoP}$ по сравнению со спектрами отдельных ее компонентов подтверждает, что в образовании триады участвует пиридиновая группа фуллера[60]пирролидина. Проявление новой связи в виде сигнала при 450 см^{-1} свидетельствует об образовании именно связи $\text{Co}-\text{N}_{\text{RuC}_{60}}$ (рис. 6) [40]. ИК-спектр триады состоит из сигналов колебаний порфиринового макроцикла, находящихся в высокочастотной области $1600-800\text{ см}^{-1}$, и колебаний фуллера[60]пирролидина, лежащих в низкочастотной области $800-400\text{ см}^{-1}$. Полосы фуллеренового каркаса C_{60} проявляются при 574 и 527 см^{-1} [41] и не меняют своего положения при образовании триады, тогда как колебательные частоты пиридинового и пирролидинового колец фуллерена смещаются примерно на $1-12\text{ см}^{-1}$ по сравнению с частотами колебаний связей исходного RuC_{60} . Отсутствие смещения скелетных колебаний пиррольных колец CoP в спектре триады указывает на то, что Co остается в плоскости макроцикла при координации двух молекул RuC_{60} , это подтверждается теоретическими расчетами, сделанными на примере изоструктурного дендримерного комплекса первой генерации [24].

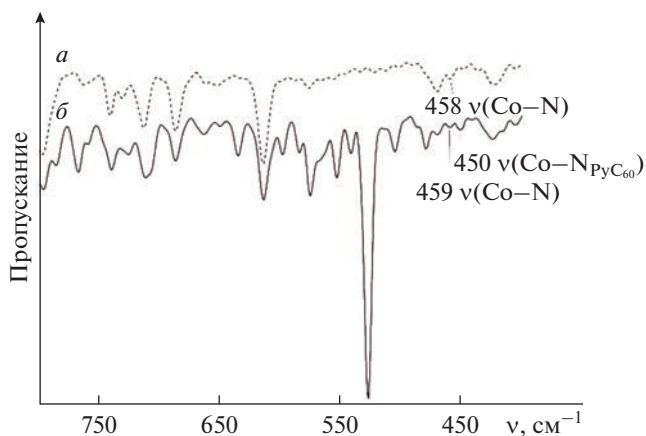


Рис. 6. ИК-спектры CoP (а) и $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoP}$ (б) в KBr .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен и исследован физико-химическими методами новый дендримерный порфириновый комплекс кобальта(II), содержащий 3,5-бис(трет-бутил)фенил- и 3,5-бис-(3,6-ди-трет-бутилкарбазол-9-ил)феноксигруппы (CoP). Реакция образования донорно-акцепторной системы (триады) на его основе с RuC_{60} изучена методами УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии. Константы устойчивости, полученные этими методами ($(9.9 \pm 2.4) \times 10^8$ и $3.8 \times 10^9 \text{ л}^2 \text{ моль}^{-2}$ соответственно), близки. Представлена корреляция констант устойчивости донорно-акцепторных систем на основе порфиринов кобальта с их химическим строением. Методом времяразрешенной флуоресцентной спектроскопии определены минимальные изменения времени жизни флуоресценции RuC_{60} с возрастающими добавками CoP и его среднее значение, равное 1.6 нс. Структура новой супрамолекулярной триады $(\text{RuC}_{60})_2\text{CoP}$ дополнительно подтверждена методами ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20090).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sutton L.R., Scheloske M., Pirner K.S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. № 33. P. 10370. <https://doi.org/10.1021/ja048983d>
2. D'Souza F., Ito O. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. № 13. P. 1410. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.01.002>
3. Миронов А.Ф. // Макрогетероциклы. 2011. Т. 4. № 3. С. 186.
4. Nikolaou V., Charisiadis A., Stangel C. et al. // J. Carbon Res. 2019. V. 5. № 3. P. 57. <https://doi.org/10.3390/c5030057>
5. Лебедева В.С., Миронова Н.А., Рузиев Р.Д. и др. // Макрогетероциклы. 2018. Т. 11. № 4. С. 339. <https://doi.org/10.6060/mhc1806901>
6. Моторина Е.В., Климова И.А., Бичан Н.Г. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1779. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600712>
7. Цивадзе А.Ю., Чернядьев А.Ю. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1469. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20110197>
8. Loiseau F., Campagna S., Hameurlaine A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 32. P. 11352. <https://doi.org/10.1021/ja0514444>
9. Organista-Mateos U., Martínez-Klimov M.E., Pedro-Hernández L.D. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2017. V. 343. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.04.020>
10. Maes W., Dehaen W. // Eur. J. Org. Chem. 2009. V. 2009. № 28. P. 4719. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200900512>
11. Albrecht K., Kasai Y., Kuramoto Y. et al. // Chem. Commun. 2013. V. 49. № 9. P. 865. <https://doi.org/10.1039/c2cc36451d>
12. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Ksenofontov A.A. et al. // Dyes Pigm. 2022. V. 204. P. 110470. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110470>
13. Gruzdev M.S., Chervonova U.V., Ksenofontov A.A. et al. // Opt. Mater. 2021. V. 122. P. 111661. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111661>
14. Сюткин Р.В., Абашев Г.Г., Шкляева Е.В. и др. // Журн. орг. химии. 2011. Т. 47. № 4. С. 532.
15. Груздев М.С., Червонова У.В., Венедиктов Е.А. и др. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 6. С. 964.
16. Staderini M., Vanni S., Baldeschi A.C. et al. // Eur. J. Med. Chem. 2023. V. 245. P. 114923. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2022.114923>
17. Banerjee A., Kundu S., Bhattacharyya A. et al. // Org. Chem. Frontiers. 2021. V. 8. № 11. P. 2710. <https://doi.org/10.1039/d1qo00092f>
18. Çelik F., Aydın A., Bektaş K.İ. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. № 10. P. 2145. <https://doi.org/10.1134/s1070363222100279>
19. Скрылькова А.С., Егоров Д.М., Тарабанов Р.В. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 91. С. 1627. <https://doi.org/10.31857/S0044460X21100206>
20. Devi E.R., Sreenivasulu R., Rao M.V.B. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 6. P. 1105. <https://doi.org/10.1134/s1070363221060189>
21. Xu T., Lu R., Liu X. et al. // Org. Lett. 2007. V. 9. № 5. P. 797. <https://doi.org/10.1021/ol062979k>
22. El-Khouly M.E., Kang E.S., Kay K.-Y. et al. // Chem. Eur. J. 2007. V. 13. № 10. P. 2854. <https://doi.org/10.1002/chem.200601254>
23. Guo Q., Chen L., Pan S. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. № 37. P. 13164. <https://doi.org/10.1039/c8dt02275e>
24. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Gruzdev M.S. et al. // New J. Chem. 2021. V. 45. № 20. P. 9053. <https://doi.org/10.1039/d1nj00980j>
25. Subedi D.R., Jang Y., Ganesan A. et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2021. V. 25. № 05–06. P. 533. <https://doi.org/10.1142/s1088424621500449>
26. Ovchenkova E.N., Motorina E.V., Bichan N.G. et al. // J. Organomet. Chem. 2022. V. 977. P. 122458. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2022.122458>

27. Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Груздев М.С. и др. // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 3. С. 734. <https://doi.org/10.26902/JSC20180332>
28. Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Мозгова В.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 5. С. 490. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19050027>
29. Бичан Н.Г., Овченкова Е.Н., Мозгова В.А. и др. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 6. С. 873.
30. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Kudryakova N.O. et al. // J. Coord. Chem. 2017. V. 70. № 14. P. 2371. <https://doi.org/10.1080/00958972.2017.1335867>
31. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Ksenofontov A.A. et al. // J. Mol. Liq. 2021. V. 326. P. 115306. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115306>
32. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Mозгова V.A. et al. // Polyhedron. 2021. V. 203. P. 115223. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115223>
33. Bichan N.G., Ovchenkova E.N., Mозгова V.A. et al. // Molecules. 2022. V. 27. P. 8900. <https://doi.org/10.3390/molecules27248900>
34. Lomova T.N., Motorina E.V., Klyuev M.V. // Macrohet-erocycles. 2013. V. 6. № 4. P. 327. <https://doi.org/10.6060/mhc1306441>
35. Liu Y., Bian Y., Zhang Y. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2021. V. 12. № 22. P. 5349. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c01123>
36. Ma B., Sun Y.-P. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1996. № 10. P. 2157. <https://doi.org/10.1039/p29960002157>
37. Brites M.J., Santos C., Nascimento S. et al. // New J. Chem. 2006. V. 30. № 7. P. 1036. <https://doi.org/10.1039/b601649a>
38. Luo C., Fujitsuka M., Watanabe A. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. V. 94. № 4. P. 527. <https://doi.org/10.1039/a706672d>
39. Ovchenkova E.N., Bichan N.G., Tsaturyan A.A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 4010. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11661>
40. Thornton D.A., Verhoeven P.F.M. // Spectrosc. Lett. 1995. V. 28. № 4. P. 587. <https://doi.org/10.1080/00387019508009902>
41. Martin M.C., Du X., Kwon J. et al. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. № 1. P. 173. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.173>