

Н. А. Дудина^{1*}, А. Ю. Никонова², Е. В. Антипа¹,
М. Б. Березин¹, А. И. Вьюгин¹

**СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
И ФОТОУСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ Zn(II)
С ДИПИРРИНАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ
ПО ПЕРИФЕРИИ И *мезо*-СПЕЙСЕРУ**

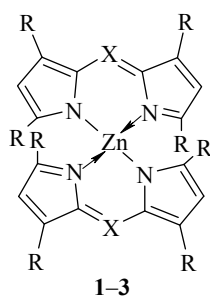
Проведён сравнительный анализ спектрально-люминесцентных свойств гомолептических хелатов цинка(II) с дипирринами, содержащими в качестве *мезо*-спейсера метиновую группу или атом азота и четыре метильных или арильных заместителя в пиррольных циклах. Показано, что замещённые по пиррольным циклам дипирринаты цинка с метиновым спейсером обладают интенсивной флуоресценцией в неполярных средах. Интенсивность флуоресценции фенилзамещённого комплекса на порядок выше, чем метилзамещённого аналога. Замена метинового спейсера на атом азота вызывает существенный (до 64 нм) красный сдвиг электронного спектра поглощения и полную потерю способности к флуоресценции хелата. Выявлены особенности влияния молекулярного строения хелатных лигандов на фотоустойчивость комплексов цинка(II).

Ключевые слова: азадипиррин, дипиррин, комплекс, цинк, спектрально-люминесцентные свойства, фотоустойчивость.

Дипиррины (дипирролилметены) простейшие представители хромофорных соединений с открытоцепной олигопиррольной структурой. Их устойчивые ковалентные комплексы с катионами *p*-, *d*- и *f*-элементов обладают интенсивными хромофорными свойствами в видимой области спектра ($\epsilon > 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹, $\lambda_{\text{макс}} \geq 450$ нм) [1–5]. Флуоресценция дипирринатов *d*-металлов зачастую сопоставима с таковой бор(III)дипирринатов (BODIPY) – наиболее перспективного семейства родственных по природе лиганда люминофоров. В сравнении с BODIPY, преимуществом комплексов *d*-металлов с дипирринами является лёгкая "самосборка" в "мягких" условиях на ионах комплексообразователей как в растворах, так и в биосистемах, а также высокая чувствительность спектрально-люминесцентных характеристик даже к незначительным изменениям структуры хромофора и свойств (полярность, вязкость, pH и др.) среды, что делает их весьма перспективными флуоресцентными зондами.

В отличие от BODIPY, спектрально-люминесцентные свойства которых достаточно широко изучены [6, 7], вопросы влияния структурных факторов на хромофорные свойства и особенно люминесценцию комплексов металлов с дипирринами пока остаются малоизученными, в результате чего и пути их практического применения остаются полностью не разработанными. Одной из возможных причин этого является низкая флуоресцентная способность большинства синтезированных и изученных ранее дипирринатов, как правило, содержащих фенильный радикал в *мезо*-спейсере, вращение которого приводит к тушению флуоресценции [8–10]. Позднее модификацией структуры лиганда удалось на основе дипирринатов цинка(II) получить первые сильные флуорофоры.

В настоящее время наибольшую актуальность приобретает поиск способов воздействия на спектрально-люминесцентные свойства и фотоустойчивость дипирринов за счёт варьирования природы периферийных заместителей и строения мезо-спейсера. Конкретной задачей данной работы стало изучение влияния метильного и фенильного замещений по периферии молекулярного остова и азамещения метинового спейсера дипирринового лиганда на спектрально-люминесцентные свойства и фотоустойчивость комплексов цинка(II) состава $[ZnL_2]$ с 2-[(3,5-диметил-2*H*-пиррол-2-илиден)-метил]-3,5-диметил-1*H*-пирролом, (**1**), 2-[(3,5-дифенил-2*H*-пиррол-2-илиден)-метил]-3,5-дифенил-1*H*-пирролом (**2**) и *N*-(3,5-дифенил-2*H*-пиррол-2-илиден)-3,5-дифенил-1*H*-пиррол-2-амином (**3**).



1 X = CH, R = Me; **2** X = CH, R = Ph; **3** X = N, R = Ph

Электронные спектры поглощения (ЭСП) комплексов **1–3** весьма индивидуальны и различаются как по числу полос, обусловленных электронными переходами $S^0 \rightarrow S^n$, так и по количественным характеристикам (рис. 1, табл. 1). Комплекс **2** с фенилзамещённым дипиррином получен впервые, ЭСП хелатов **1** и **3** описаны лишь в одном растворителе [11, 12], а подробных исследований их люминесценции не проводилось. Отметим, что структурные факторы оказывают сильное влияние на значение и направленность аукохромного эффекта комплексообразователя, оцениваемого по сдвигу наиболее интенсивной полосы в спектре лиганда дипиррина и его комплекса.

При образовании комплекса цинка(II) с 3,3',5,5'-тетраметил-2,2'-дипирролилметеном, как и с большинством других алкилзамещённых дипирролилметенов [13], аукохромный эффект комплексообразователя проявляется в батохромном (~20 нм) сдвиге интенсивной полосы поглощения в спектре комплекса по сравнению со спектром лиганда. Противоположный по направленности аукохромный эффект наблюдается при образовании комплексов с фенилзамещёнными дипиррином и азадипиррином, ЭСП которых заметно отличаются от спектров алкилзамещённых дипирринов. В видимой области ЭСП всех трёх комплексов **1**, **2** и **3** в изученных растворителях присутствуют: одна высокоинтенсивная полоса с максимумом ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{полгл}}$) в диапазонах: 485–490, 525–532 и 586–595 нм и низкоинтенсивная уширенная полоса при 350–367, 391–414 и 470–500 нм соответственно. В отличие от комплекса **1**, в ЭСП фенилзамещённых дипиррината **2** и азадипиррината **3** дополнительно присутствуют (рис. 1, табл. 1): плечо на длинноволновом скате интенсивной полосы (при 572–575 и 650–652 нм соответственно) и отдельная интенсивная полоса в УФ области (при 286–293 и 301–306 нм соответственно).

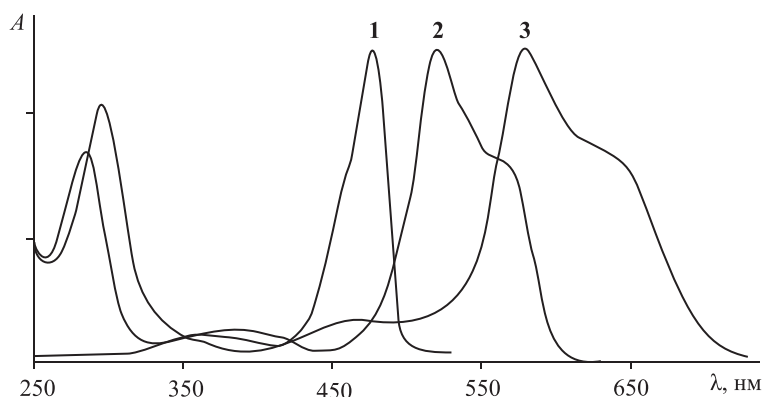


Рис. 1. Электронные спектры поглощения комплексов цинка(II) **1–3** в циклогексане. *A* – интенсивность поглощения, усл. ед.

Анализ изменений ЭСП в процессе образования комплекса тетрафенил-замещённого азадипиррина с солью цинка(II) **3** в тетрагидрофуране показал, что характеристическая полоса поглощения лиганда с максимумом при 596 нм ($\lg \epsilon = 4.66$) претерпевает небольшой (до 591 нм) гипсохромный сдвиг с двукратным увеличением интенсивности ($\lg \epsilon = 4.93$). При этом на её длинноволновом скате в виде плеча появляется еще одна полоса ($\lambda_{\text{погл макс}}^{\text{погл}} = 640$ нм, $\lg \epsilon = 4.76$), обусловленная соответствующим переходом $S^0 \rightarrow S^1$ [12]. Аналогичная картина эволюции ЭСП наблюдается и при образовании фенил-замещённого дипирринового аналога – хелата **2**. Важно отметить, что замена метильных (комплекс **1**) групп на фенильные (комплекс **2**) вызывает значительный красный сдвиг ЭСП: в зависимости от природы органического растворителя максимум интенсивной полосы смещается на 39–45 нм, коэффициент экстинкции при этом заметно (в 1.5–2 раза) уменьшается (рис. 1, табл. 1). Азазамещение в *мезо*-спейсере дипиррина приводит к ещё большему (на 59–64 нм) смещению максимума в bathochromную область ЭСП хелата **3** по сравнению с ЭСП одностипно замещённого по периферии комплекса **2** (рис. 1, табл. 1).

Т а б л и ц а 1

ЭСП комплексов цинка(II) **1–3** в органических растворителях

Растворитель	$\lambda_{\text{погл макс}}^{\text{погл}}$, нм ($\lg \epsilon$)		
	1	2	3
C ₆ H ₁₂	488 (5.18), 465 (4.90) пл, 352–358 (3.97)	574 (4.74) пл, 528 (4.94), 394–410 (3.93), 289 (4.77)	652 (4.66) пл, 587 (4.90), 470–495 (4.01), 302 (4.81)
C ₆ H ₁₄	487 (5.05), 464 (4.78) пл, 353–361 (3.95)	573 пл, 526, 398–410, 288	–
PhH	490 (5.11), 465 (4.82) пл, 351–367 (3.88)	575 (4.71) пл, 532 (4.88), 396–410 (3.83), 293 (4.67)	652 (4.76) пл, 591 (4.95), 486–500 (4.11), 305 (4.82)
PhMe	490 (5.09), 465 (4.78) пл, 358–365 (3.90)	575 (4.73) пл, 532 (4.91), 394–410 (3.90), 293 (4.72)	651 (4.71) пл, 590 (4.92), 478–494 (4.04), 306 (4.79)
CHCl ₃	488 (5.08), 464 (4.80) ^{пл} , 354–367 (3.81)	574 (4.70) пл, 529 (4.88), 391–409 (3.79), 293 (4.66)	650 (4.71) пл, 590 (4.91), 480–495 (4.02), 306 (4.81)
1-PrOH	487 (5.05), 464 (4.77) пл, 355–365 (3.92)	573 пл, 526, 388–410, 288	651 пл, 588, 475–495, 302
EtOH	485, 464 пл, 350–367	572 пл, 525, 398–414, 286	651 пл, 586, 480–498, 301
DMFA	486 (5.05), 464 (4.77) пл, 354–366 (3.84)	574 (4.73) пл, 531 (4.91), 385–408 (3.94), 291 (4.73)	652 (4.74) пл, 595 (4.91), 480–494 (3.81), 303 (4.80)

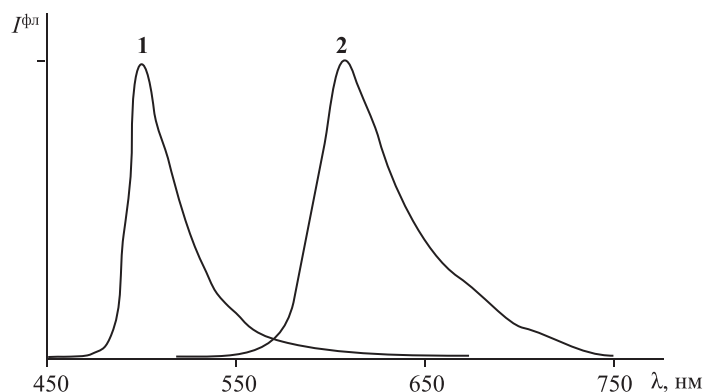


Рис. 2. Спектры флуоресценции комплексов цинка(II) **1**, **2** в циклогексане.
 I – интенсивность флуоресценции, усл. ед.

Значительный сольватохромный эффект наблюдается в ЭСП комплексов **1** и **3** при замене полярных растворителей на неполярные. При сохранении общего характера спектра (табл. 1) в неполярной среде максимум наиболее интенсивной полосы в спектре комплекса **1** претерпевает красный сдвиг (до 4 нм), а в случае комплекса **3** – синий сдвиг (до 8 нм). Для комплекса **2** в изученных растворителях заметного сольватохромного эффекта не наблюдается.

В спектрах флуоресценции комплексов **1** и **2** в растворах органических растворителей имеется по одной полосе с максимумами соответственно при 497–503 и 607–614 нм (рис. 2, табл. 2), зеркально отображающими интенсивные полосы в спектрах поглощения.

Т а б л и ц а 2

Характеристики спектров флуоресценции комплексов цинка(II) **1, **2** в органических растворителях***

Комплекс	Растворитель	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$, нм	$\Delta\lambda_{\text{ст}}$, нм	$\Delta\nu_{\text{ст}}$, см^{-1}	$\gamma^{\text{фл}}$ (λ^{ex} , нм)	$k_{\text{рад}} \cdot 10^{-8}$, с^{-1}	τ , нс
1	C_6H_{12}	501	13	532	0.024 (475)	2.47	0.097
	C_6H_{14}	501	14	574	0.018 (475)	2.00	0.090
	PhH	503	13	527	0.028 (475)	2.10	0.134
	PhMe	503	13	527	0.031 (475)	1.97	0.157
	CHCl_3	501	13	532	0.001 (475)	2.18	0.005
	1-PrOH	499	12	494	0.001 (475)	2.29	0.004
	EtOH	497	12	498	0.001 (475)	–	–
	ДМФА	–	–	–	–	–	–
2	C_6H_{12}	608	34	975	0.331 (510)	1.64	2.025
	C_6H_{14}	607	34	977	0.115 (505)	–	–
	PhH	615	40	1131	0.157 (510)	1.50	1.047
	PhMe	614	39	1104	0.138 (510)	1.60	0.864
	CHCl_3	610	36	1029	0.043 (510)	1.49	0.289
	1-PrOH	607	34	977	0.011 (505)	–	–
	EtOH	607	35	1008	0.007 (510)	–	–
	ДМФА	610	36	1029	0.003 (510)	1.52	0.020

* $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ – длина волны максимума в спектрах флуоресценции; $\Delta\lambda_{\text{ст}}$ и $\Delta\nu_{\text{ст}}$ – Стоксов сдвиг; λ^{ex} – длина волны возбуждения; $k_{\text{рад}}$ – радиационная константа (константа скорости излучательного процесса).

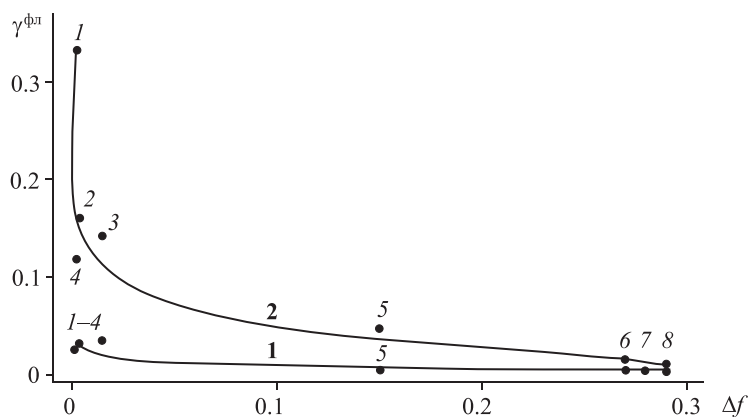


Рис. 3. Зависимость квантового выхода флуоресценции (γ^{fl}) комплексов **1** и **2** от функции универсальных взаимодействий (Δf). Растворители: **1** – циклогексан, **2** – бензол, **3** – толуол, **4** – гексан, **5** – хлороформ, **6** – 1-пропанол, **7** – этанол, **8** – ДМФА

В изученных растворителях значение Стоксова сдвига ($\Delta\lambda_{ст}$) для комплекса **1** составляет 12–14 нм и почти в 3 раза больше ($\Delta\lambda_{ст} = 34\text{--}40$ нм) для фенилзамещённого дипиррината **2**, для которого, в сравнении с комплексами **1** и **3**, характерна наиболее интенсивная флуоресценция. Так, для дипиррината **2** максимальное значение квантового выхода флуоресценции ($\gamma^{fl} = 0.33$) наблюдается в циклогексане. В этой же среде значение γ^{fl} для метилзамещённого комплекса **1** в 14 раз меньше. У азадипиррината **3** способность к флуоресценции полностью отсутствует независимо от природы растворителя. Время жизни возбуждённого состояния (τ) при флуоресценции для комплексов **1** и **2** в зависимости от свойств сольватирующей среды колеблется в диапазонах 0.004–0.157 и 0.020–2.025 нс соответственно (табл. 2). В общем, способность к флуоресценции, значения Стоксова сдвига, квантовых выходов и времени жизни флуоресценции увеличиваются в ряду соединений **3** < **1** < **2**.

Сравнительный анализ данных по флуоресценции хелатов **1** и **2** в различных растворителях показал, что при увеличении полярности среды значение γ^{fl} заметно уменьшется (рис. 3, табл. 2).

Для метилзамещённого дипирролилметената **1** наиболее высокие значения $\gamma^{fl} = 0.018\text{--}0.031$ получены в неполярных предельных и ароматических растворителях, в то время как в полярных и даже в слабополярных (хлороформ) растворителях наблюдается практически полное тушение флуоресценции ($\gamma^{fl} = 0\text{--}0.001$). Для комплекса **2** прослеживается более чёткая корреляция значений γ^{fl} с функцией универсальных взаимодействий (Δf). Слабая флуоресценция в полярных электроно- и протондонорных средах обусловлена высокой вероятностью безызлучательной дезактивации возбуждённого состояния, что вызвано специфическими взаимодействиями в сольватной оболочке. Специфический характер взаимодействий подтверждается нарушением линейной зависимости (рис. 4) значений Стоксова сдвига от функции универсальных взаимодействий как параметра полярности растворителей [14, с. 211].

Как было показано ранее, по результатам термического анализа устойчивых кристаллосольватов дипирринатов цинка(II) специфическая сольватация в растворах в электронодонорных растворителях (ДМФА, пиридин и др.) обусловлена дополнительной координацией молекул растворителя с атомом цинка с перестройкой геометрии координационного узла с искажённого

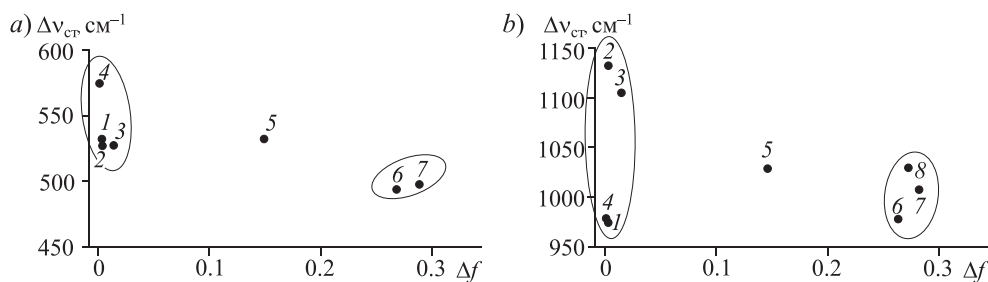


Рис. 4. Зависимость Стоксова сдвига ($\Delta\nu_{\text{ст}}$) от функции универсальных взаимодействий (Δf) для комплексов (а) **1** и (б) **2**. Растворители: 1 – циклогексан, 2 – бензол, 3 – толуол, 4 – гексан, 5 – хлороформ, 6 – 1-пропанол, 7 – этанол, 8 – ДМФА

тетраэдра на искажённый октаэдр [15]. В спиртах дополнительная координация может осуществляться за счёт донорно-акцепторных взаимодействий атомов кислорода и водорода гидроксильных групп соответственно с атомами металла и азота координационного узла комплекса. Тушение флуоресценции в хлороформе может быть вызвано взаимодействиями атомов водорода растворителя с атомами азота пиррольных ядер лигандов. Кроме того, для фенилзамещённого комплекса **2** прослеживается эффект более чем двукратного тушения флуоресценции в ароматических растворителях: бензоле ($\gamma^{\text{фл}} = 0.157$) и толуоле ($\gamma^{\text{фл}} = 0.138$), по сравнению с предельным аналогом – циклогексаном (табл. 2), вследствие усиления сольватации ароматических фрагментов молекулы хромофора в возбуждённом состоянии по π - π -стекинговому типу.

Одной из важнейших характеристик хромофоров является их фотостойкость. На рис. 5 представлена спектральная картина эволюции ЭСП раствора в циклогексане фенилзамещённого дипиррината **2** под действием УФ облучения.

Фотодеструкция комплексов **1–3** сопровождается понижением интенсивности поглощения характеристических полос в видимой и ближней УФ областях (230–720 нм) и усилением поглощения в дальней УФ области (210–230 нм) ЭСП, характерного для образующихся при деструкции олигопирролов и их фенилзамещённых фотопродуктов – ароматических производных пиррола, дипирролилметана и бензола [16]. Значение периода полураспада, рассчитанное по убыли оптической плотности в максимуме характеристической полосы ЭСП, значительно увеличивается в ряду комплексов **3**, **1**, **2** ($\tau_{1/2} = 6$, 76 и 475 мин соответственно), т. е. фотостойкость комплекса

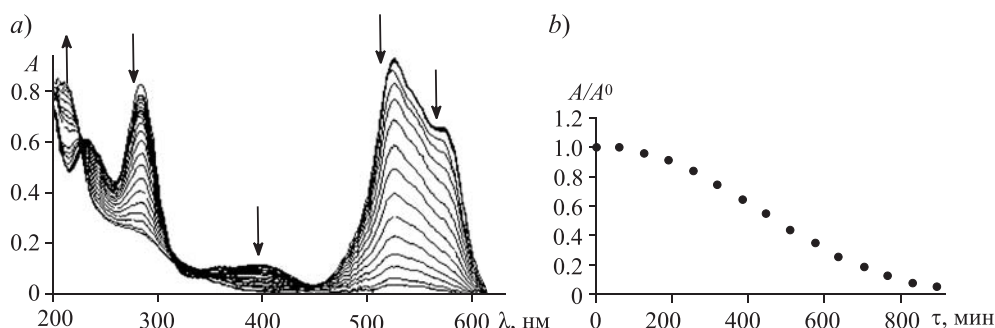


Рис. 5. Изменения (а) электронных спектров и (б) относительной интенсивности поглощения комплекса **2** ($c = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в циклогексане под действием УФ облучения

цинка(II) с тетрафенилзамещённым дипиррином (соединение **2**) более чем в 6 раз выше, чем его метилзамещённого аналога **1** и в 80 раз превышает фотоустойчивость азааналога **3**.

Полученные результаты позволяют сделать ряд выводов, полезных для целенаправленной подстройки спектрально-люминесцентных свойств дипирринов цинка(II) под требования, предъявляемые к хромофорным и люминофорным меткам, лазерным красителям, сенсорам и т. п. Так, по сравнению с алкильным, арильное замещение атомов водорода в пиррольных циклах дипирринового лиганда приводит к значительному (в 6 раз) росту фотоустойчивости, существенному (до 45 нм) смещению в красную область электронных спектров поглощения и испускания, увеличению в 10–40 раз квантового выхода, в 5–10 раз времени жизни и чувствительности флуоресценции хелата к природе сольватирующей среды. Замена в тетрафенилзамещённом лиганде метинового спейсера на атом азота позволяет добиться весьма существенного (до 64 нм) красного сдвига ЭСП в область фототерапевтического окна, но полностью тушит флуоресценцию и резко понижает фотоустойчивость азадипиррина цинка(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения и флуоресценции растворов комплексов **1–3** зарегистрированы на спектрофотометре Аквилон СФ-103 (Россия) и спектрофлуориметре SOLAR CM 2203 (Беларусь) в видимом диапазоне 200–750 нм. Исследования проведены в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя (l) 0.1 и 1 см при концентрации растворов комплексов в органических растворителях $\sim 10^{-7}$ – 10^{-5} моль/л. В качестве стандарта для определения $\gamma^{\text{фл}}$ использован раствор Родамина 6Ж в этаноле ($\gamma^{\text{фл}}$ 0.94) [17]. Спектры флуоресценции записаны в одинаковых условиях при оптической плотности на длине волны возбуждения, не превышающей 0.1 [14, с. 143]. На основе спектрально-люминесцентных характеристик оценено время жизни флуоресценции (τ) [18, 19]. В соответствии с $\gamma = k_{\text{рад}}/(k_{\text{рад}} + k_{\text{д}})$ и $\tau = 1/(k_{\text{рад}} + k_{\text{д}})$, время жизни флуоресценции (τ) определено как $\tau = \gamma / k_{\text{рад}}$, где $k_{\text{д}}$ – скорость безызлучательных процессов, $k_{\text{рад}}$ – радиационная константа (скорость излучательных процессов), которая в соответствии с [14, с. 19; 18] оценена из характеристик ЭСП по формуле $k_{\text{рад}} = 2.9 \cdot 10^{-9} \cdot [(9n_{\text{D}}^2)/(n_{\text{D}}^2 + 2)^2] \cdot v_{\text{макс}}^2 \cdot \varepsilon_{\text{макс}} \cdot \Delta v_{1/2}$, где n_{D} – показатель преломления растворителя, v – волновое число (см^{-1}), $\Delta v_{1/2}$ – полуширина полосы поглощения (см^{-1}), ε – коэффициент экстинкции в полосе поглощения. Погрешность в оценке значения τ составляет 10–15%.

Стоксов сдвиг определён как разница значений максимумов интенсивных полос в спектрах флуоресценции и поглощения:

$$\Delta\lambda \text{ (нм)} = \lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}} - \lambda_{\text{макс}}^{\text{полг}} \text{ и } \Delta v_{\text{ст}} \text{ (см}^{-1}\text{)} = v_{\text{макс}}^{\text{фл}} - v_{\text{макс}}^{\text{полг}}.$$

Функция универсальных взаимодействий (Δf) рассчитана по уравнению Липперта–Матага [14, с. 211]

$$\Delta f = \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right) - \frac{n_{\text{D}}^2 - 1}{2n_{\text{D}}^2 + 1},$$

где ε – диэлектрическая проницаемость и n_{D} – показатель преломления среды.

Для исследования фотоустойчивости комплексов применён ультрафиолетовый кварцевый облучатель ОУФК-01. Облучение растворов комплексов **1–3** в циклогексане проведено в кварцевых кюветах с $l = 1$ см, расстояние до источника облучения – 3 см, концентрация исследуемых комплексов $c \sim 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Спектральный диапазон излучения 230–400 нм, мощность 1.0 Вт/м².

Спектры ЯМР ¹H зарегистрированы на приборе Bruker 500 (500 МГц) в растворе CDCl₃, внутренний стандарт – ТМС. Элементный анализ выполнен на элементном

анализаторе Flash EA 1112. Органические растворители (бензол, толуол, гексан, хлороформ, этанол, ДМФА) квалификации ХЧ подготовлены по стандартным методикам. Содержание остаточной воды по результатам титрования (метод Фишера) не превышало 0.02%. Циклогексан (Pangeac) и 1-пропанол (UV-IR-HPLC-HPLC preparative PAI) использовали без дополнительной очистки.

Синтез гидробромида 2-[(3,5-диметил-2*H*-пиррол-2-илиден)метил]-3,5-диметил-1*H*-пиррола проводили по модернизированной методике, описанной в [20].

Комплекс цинка(II) с 2-[(3,5-диметил-2*H*-пиррол-2-илиден)метил]-3,5-диметил-1*H*-пирролом (1). В 5 мл метанола при нагревании и перемешивании растворяют 0.115 г (0.407 ммоль) гидробромида 2-[(3,5-диметил-2*H*-пиррол-2-илиден)метил]-3,5-диметил-1*H*-пиррола, добавляют 0.041 г (0.405 ммоль) триэтиламина и раствор 0.178 г (0.814 ммоль) $Zn(AsO)_2 \cdot 2H_2O$ в 3 мл метанола. Раствор кипятят в течение 1 ч. Затем смесь охлаждают, осадок комплекса отфильтровывают, промывают горячей водой, метанолом, эфиром и высушивают на воздухе. Выход 0.090 г (69%). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.96 (12H, с, 4CH₃); 2.34 (12H, с, 4CH₃); 6.01 (4H, с, CH пиррол); 7.04 (2H, с, -CH=). Найдено, %: C 67.05; H 6.48; N 12.02. C₂₆H₃₀N₄Zn. Вычислено, %: C 67.32; H 6.52; N 12.08.

Комплекс цинка(II) с 2-[(3,5-дифенил-2*H*-пиррол-2-илиден)метил]-3,5-дифенил-1*H*-пирролом (2). Раствор, полученный смешением 0.144 г (0.321 ммоль) 2-[(3,5-дифенил-2*H*-пиррол-2-илиден)метил]-3,5-дифенил-1*H*-пиррола в 10 мл 1-бутанола и 0.06 г (0.273 ммоль) $Zn(AsO)_2 \cdot 2H_2O$ в 6 мл 1-бутанола, нагревают и кипятят в течение 1 ч. Смесь охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают горячей водой и высушивают на воздухе, затем растворяют в хлористом метиле и хроматографируют на силикагеле, элюент CH₂Cl₂. Элюат упаривают и комплекс осаждают метанолом при сильном охлаждении. Выход 0.150 г (95%). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 6.45 (4H, с, CH пиррол); 7.10 (2H, с, -CH=); 7.46–7.50 (40H, м, H Ph). Найдено, %: C 82.17; H 4.48; N 5.65. C₆₆H₄₆N₄Zn. Вычислено, %: C 82.53; H 4.83; N 5.83.

Комплекс цинка(II) с *N*-(3,5-дифенил-2*H*-пиррол-2-илиден)-3,5-дифенил-1*H*-пиррол-2-амином (3). К раствору 0.3 г (0.667 ммоль) *N*-(3,5-дифенил-2*H*-пиррол-2-илиден)-3,5-дифенил-1*H*-пиррол-2-амина в 10 мл ТГФ добавляют раствор 0.1 г (0.460 ммоль) $Zn(AsO)_2 \cdot 2H_2O$ в 10 мл ТГФ и перемешивают при комнатной температуре в течение 24 ч. Растворитель полностью упаривают, остаток растворяют в хлористом метиле и хроматографируют на силикагеле, элюент CH₂Cl₂. Элюат упаривают и комплекс осаждают метанолом. Выход 0.234 г (73%). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 6.73 (4H, с, CH пиррол); 7.51–7.52 (20H, м, H Ph); 7.87–7.89 (20H, м, H Ph). Найдено, %: C 79.54; H 4.27; N 8.53. C₆₄H₄₄N₆Zn. Вычислено, %: C 79.87; H 4.61; N 8.73.

*Авторы выражают благодарность профессору, д. х. н. А. С. Семейкину (Ивановский государственный химико-технологический университет) за предоставление лигандов: 2-[(3,5-дифенил-2*H*-пиррол-2-илиден)метил]-3,5-дифенил-1*H*-пиррола и *N*-(3,5-дифенил-2*H*-пиррол-2-илиден)-3,5-дифенил-1*H*-пиррол-2-амина, описание синтеза которых будет опубликовано отдельно.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E. Wood, A. Thompson, *Chem. Rev.*, **107**, 1831 (2007).
2. E. R. King, T. A. Betley, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 14374 (2009).
3. S. A. Baudron, *CrystEngComm*, **12**, 2288 (2010).
4. R. Gresser, A. Hoyer, M. Hummert, H. Hartmann, K. Leo, M. Riede, *Dalton Trans.*, **40**, 3476 (2011).
5. S. Kusaka, R. Sakamoto, Y. Kitagawa, M. Okumura, H. Nishihara, *Chem.–Asian J.*, **7**, 907 (2012).
6. M. Benstead, G. H. Mehl, R. W. Boyle, *Tetrahedron*, **67**, 3573 (2011).

7. A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.*, **107**, 4891 (2007).
8. I. V. Sazanovich, C. Kirmaier, E. Hindin, L. Yu, D. F. Bocian, J. S. Lindsey, D. Holten, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2664 (2004).
9. J. M. Sutton, E. Rogerson, C. J. Wilson, A. E. Sparke, S. J. Archibald, R. W. Boyle, *Chem. Commun.*, 1328 (2004).
10. L. Yu, K. Muthukumar, I. V. Sazanovich, C. Kirmaier, E. Hindin, J. R. Diers, P. D. Boyle, D. F. Bocian, D. Holten, O. S. Lindsey, *Inorg. Chem.*, **42**, 6629 (2003).
11. Y. Murakami, K. Sakata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 3025 (1974).
12. T. S. Teets, D. V. Partyka, J. B. Updegraff, III, T. G. Gray, *Inorg. Chem.*, **47**, 2338 (2008).
13. Е. В. Антина, Е. В. Румянцев, *Химия билирубина и его аналогов*, Красанд, Москва, 2009, с. 211.
14. Дж. Лакович, *Основы флуоресцентной спектроскопии*, Мир, Москва, 1986.
15. E. V. Antina, G. B. Guseva, A. I. V'yugin, *Russ. J. Phys. Chem.*, **80**, Suppl. 1, S1 (2006).
16. А. В. Соломонов, Е. В. Румянцев, Б. А. Кочергин, Е. В. Антина, *Журн. физ. химии*, **86**, 1162 (2012). [*Russ. J. Phys. Chem.*, **86**, 1048 (2012).]
17. M. Fischer, J. Georges, *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 115 (1996).
18. А. Н. Теренин, *Фотоника молекул красителей*, Наука, Ленинград, 1967, с. 100.
19. W. Qin, M. Vaguah, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, N. Boens, *J. Phys. Chem. A*, **109**, N. 33, 7371 (2005).
20. С. Л. Ютанова, М. Б. Березин, А. С. Семейкин, Е. В. Антина, Г. Б. Гусева, А. И. Вьюгин, *Журн. общ. химии*, **83**, 492 (2013). [*Russ. J. Gen. Chem.*, **83**, 545 (2013).

¹ *Институт химии растворов
им. Г. А. Крестова РАН,
ул. Академическая, 1, Иваново 153045, Россия
e-mail: nad@isc-ras.ru*

Поступило 23.09.2013

² *Ивановский государственный
химико-технологический университет,
Шереметевский пр., 7, Иваново 153000, Россия
e-mail: rediska93@inbox.ru*