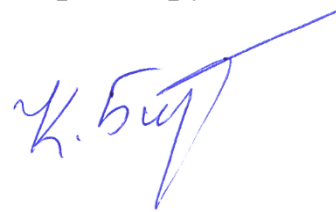


На правах рукописи



Бирин Кирилл Петрович

**ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПОРФИРИНОВ –
НОВАЯ ОСНОВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

1.4.4 – Физическая химия
1.4.3 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва-2023

Работа выполнена в лаборатории новых физико-химических проблем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Научный консультант:

Горбунова Юлия Германовна – академик РАН, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, главный научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Грин Михаил Александрович – доктор химических наук, ФГБОУ ВО "МИРЭА - Российский технологический университет", Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, зав. кафедрой химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии

Стужин Павел Анатольевич – доктор химических наук, ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, заведующий кафедрой органической химии, профессор

Чусов Денис Александрович – доктор химических наук, ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, заведующий лабораторией стереохимии металлоорганических соединений

Ведущая организация:

ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

Защита состоится «30» марта 2023 года в 11-00 на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций 24.1.141.03 (г. Москва) по адресу: 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, ИФХЭ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы ИФХЭ РАН по адресу: 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4.

Автореферат разослан «30» января 2023 года

С авторефератом можно ознакомиться на сайте <http://phyche.ac.ru>

Ученый секретарь
Диссертационного совета
24.1.141.03, к.х.н.



Асламазова Т.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Возрастающая потребность в эффективных технологических процессах требует разработки новых функциональных материалов и их предшественников с уникальными свойствами, характеристики которых могут быть настроены с использованием простых и доступных методов. Кроме того, к актуальным создаваемым технологиям предъявляются высокие экологические требования, определяемые принципами зеленой химии и устойчивого развития – сохранения окружающей среды, сокращения количества отходов, отказ от использования тяжелых и благородных металлов, реализации концепции экономии атомов, а также использование возобновляемых или неисчерпаемых источников энергии.

Порфирины и их металлокомплексы обладают уникальными физико-химическими свойствами, что определило их роль как привлекательной платформы для создания новых материалов и разработки новых технологических решений. Структурная модификация тетрапиррольного макрогетероцикла и варьирование природы металлоцентра позволяют настраивать их физико-химические характеристики. Высокие коэффициенты экстинкции и возможность переноса энергии и электронов в этих соединениях нашли применение при моделировании процесса фотосинтеза и разработке солнечных элементов, а интенсивная люминесценция производных порфирина определяет их использование в качестве хромофоров для детектирования и распознавания ионов и малых молекул.

Интенсивно исследуются каталитические свойства металлокомплексов порфиринов, причем в последнее время большой интерес вызывает использование порфиринов в фотокатализе. Кроме того, фотоактивные металлопорфирины и их аналоги привлекают внимание в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической диагностики и терапии онкологических заболеваний, контрастных агентов для МРТ, а также в роли флуоресцентных зондов для тераностических приложений.

Строение граничных орбиталей порфиринов, описанное Гутерманом¹, указывает на возможность управления их положением в шкале энергии варьированием заместителей в *мезо*- или β -положениях макроцикла, позволяя направленно настраивать оптические, редокс- и фотофизические характеристики получаемых производных. Среди описанных синтетических порфиринов наибольшее число работ посвящено *мезо*-замещенным производным, поскольку подходы к их синтезу наиболее разработаны. В то же время, функционализация β -пиррольных положений макроцикла порфирина существенно менее разработана, несмотря на то, что именно такое замещение открывает доступ к биомиметическим макрогетероциклам и их металлокомплексам. Особый интерес представляют реакции гетероциклического аннелирования в β, β' -положениях макроцикла, приводящие к сопряженным системам. Этот тип функционализации с одной стороны позволяет расширить ароматическую систему макрогетероцикла, принципиально меняя его электронную структуру, с другой – позволяет вводить в молекулу различные структурные блоки, варьируя их тип и количество, расстояние между ними и их взаимную ориентацию. В целом, использование подходов химии гетероциклов при получении производных порфиринов, содержащих гетероциклические фрагменты в *мезо*-, β - и β, β' -аннелированных

¹ M. Gouterman, G.H. Wagnière, L.C. Snyder. *J. Mol. Spectrosc.* 1963, **11**, 108.

положениях скелета, открывает доступ к новым классам функциональных производных различной топологии с заданными физико-химическими характеристиками.

В литературе описано значительное количество примеров получения различных типов гетероциклических производных порфиринов (^{Het}Por). Известны примеры получения порфиринов, аннелированных с пиррольными, имидазольными, оксазольными, пиразольными, триазольными, пиразиновыми N-гетероциклами. Описаны примеры порфиринов, содержащих тиофеновые, тетратиафульваленовые и некоторые N-гетероциклические фрагменты как в β, β' -аннелированном положении, так и в виде *мезо*- и β -заместителей. Для этих типов производных показаны примеры перспективности их использования для фотовольтаических приложений, в молекулярном распознавании и катализе. В то же время систематического исследования подходов к синтезу ^{Het}Por к настоящему моменту не проводилось. Помимо разработки подходов к функционализации порфиринов путем введения гетероциклических фрагментов в различные положения скелета, важными задачами являются разработка подходов к установлению строения и выявлению структурных особенностей получаемых макрогетероциклов и их металлокомплексов, а также поиск путей их использования для фотокаталитических и биомедицинских приложений.

Таким образом, разработка общей методологии получения функциональных ^{Het}Por с настраиваемыми физико-химическими свойствами, содержащих β, β' -аннелированные имидазольные и пиразиновые фрагменты, а также имидазольные *мезо*- и β -заместители, и путей их практического использования является безусловно актуальной задачей как с точки зрения фундаментальной науки, так и для создания новых технологических процессов.

Цель работы

Разработка фундаментальной методологии получения полифункциональных гетероциклических производных порфиринов и их металлокомплексов различного строения, создание на их основе новых типов фотосенсибилизаторов для катализа и биомедицинских приложений, а также разработка подходов к получению гибридных материалов и супрамолекулярных систем на их основе.

Задачи

Разработка общих методов функционализации порфиринов путем введения гетероциклических фрагментов в *мезо*-, β - и β, β' - положения макроциклического скелета и выявление влияния природы заместителей и металлоцентров на протекание используемых синтетических трансформаций;

Разработка методов направленного получения металлокомплексов порфиринов, в том числе гетеролептических сэндвичевых (порфириinato)(фталоцианинатов) лантанидов(III), содержащих как симметричные, так и несимметричные функционализированные лиганды;

Установление строения и индивидуальности получаемых соединений, комплексное исследование их физико-химических характеристик с использованием набора современных методов анализа, а также разработка методологических подходов к применению современных методов ЯМР для изучения особенностей строения и установлению структуры получаемых производных порфиринов и их металлокомплексов;

Выявление корреляций между строением получаемых производных и их физико-химическими характеристиками;

Поиск путей гидрофилизации полученных типов фотоактивных ^{Het}**Por** и подходов к получению на их основе супрамолекулярных архитектур и гибридных материалов;

Разработка подходов к использованию полученных функционализированных макроциклов в органическом фотокатализе, а также для биомедицинских приложений в физиологически-релевантных условиях.

Научная новизна

Разработаны методы синтеза порфиринов и их металлокомплексов, содержащих функциональные β, β' -аннелированные гетероциклические фрагменты (имидазол и пиразин) – перспективных фотосенсибилизаторов с настраиваемыми физико-химическими свойствами. Показана возможность дальнейшей периферийной функционализации таких соединений с использованием реакций металлокомплексного катализа.

Разработаны подходы к получению мезо- и β -имидазолилпорфиринов с использованием соответствующих легкодоступных формил-замещенных предшественников в качестве исходных соединений.

Показана применимость квантово-химических расчетов уровня DFT/B3LYP для интерпретации электронного строения и структурных особенностей получаемых ^{Het}**Por**.

Разработаны универсальные подходы к направленному получению гетеролептических (порфириinato)(фталоцианинатов) лантанидов(III) двух- и трехпалубного строения с заданным расположением макроциклических лигандов, содержащих как симметричные, так и несимметричные гетероцикл-замещенные порфириновые лиганды. Для серии катионов La(III)-Eu(III) разработан уникальный одностадийный подход, заключающийся в одновременном взаимодействии порфирина, фталонитрила и ацетилацетоната лантанида, приводящий к региоспецифическому образованию комплексов строения [Por]Ln[Pc]Ln[Por] (Por = порфиринат-дианион, Pc = фталоцианинат-дианион). Для серии катионов Tb(III)-Lu(III) разработаны подходы к направленному ступенчатому построению трехпалубных комплексов строения [Por]Ln[Pc]Ln[Por] и [Por]Ln[Pc]Ln[Pc].

Разработаны методологические основы применения метода ЯМР для установления строения серий гетеролептических трехпалубных (порфириinato)(фталоцианинатов) лантанидов(III) с диамагнитными и парамагнитными металлоцентрами в растворах. Разработаны подходы к интерпретации спектров ЯМР этих соединений с использованием корреляционных ЯМР-экспериментов и данных о лантанид-индуцированных сдвигах сигналов резонанса. Впервые показана возможность прямой интерпретации данных ¹³C ЯМР комплексов этого типа без использования изотопно-меченых соединений. Выявлены динамические процессы, связанные с заторможенной инверсией мезо-заместителей порфириновых лигандов в гетеролептических сэндвичевых комплексах и разработаны подходы к определению их кинетических характеристик.

На примере серии изоструктурных гетеролептических (порфириinato)(фталоцианинатов) парамагнитных лантанидов(III) показана возможность прямого получения структурных характеристик комплексов в растворах с использованием сочетания данных ЯМР о лантанид-индуцированных сдвигах сигналов в спектрах и квантово-химического моделирования. Обнаружена высокая сходимость получаемой структурной модели и известных данных рентгеноструктурного анализа (РСА) для родственных соединений.

На примере имидазопорфирината цинка(II), содержащего периферийный N-донорный пиридинильный заместитель, сочетанием методов ЯМР, РСА и электронной спектроскопии поглощения показана возможность самопроизвольной упорядоченной супрамолекулярной ассоциации комплекса в растворе и монокристаллическом состоянии.

Выявлена способность гетеролептических трехпалубных комплексов лантанидов(III), содержащих краун-эфирные фрагменты, к супрамолекулярным взаимодействиям с катионами щелочных металлов. Показано, что положение краун-замещенных лигандов в молекуле определяет возможность реализации катион-индуцированной супрамолекулярной ассоциации комплексов либо межпалубного внедрения катионов в молекулу.

Установлена зависимость оптических характеристик полученных ^{Het}Por от природы введенного гетероциклического фрагмента и периферийных функциональных заместителей. Обнаружено специфическое панхроматическое поглощение металлокомплексов димерных порфиринов и фталоцианинов в диапазоне 250-750 нм.

Показана высокая активность и селективность полученных гетероцикл-аннелированных фотосенсибилизаторов в реакциях фотокаталитического окисления органических сульфидов. Обнаружена полная конверсия субстратов при загрузке катализатора 10^{-3} моль%, что на 1-2 порядка ниже описанных примеров порфириновых фотосенсибилизаторов и позволяет достичь величины числа каталитических циклов $\sim 10^5$.

На примере имидазопорфиринов, содержащих периферийные фрагменты пирена, антрацена и дифенилантрацена показана возможность реализации внутримолекулярного переноса энергии. На примере взаимодействия пирен-замещенного имидазопорфирината цинка(II) обнаружена реализация необычного радиометрического отклика при взаимодействии с нитробензолом и тринитрофенолом, заключающегося в увеличении интенсивности люминесценции полициклического фрагмента.

Выявлено эффективное связывание β -имидазоль-замещенных порфиринов, а также β,β' -пиразин-аннелированных порфиринов, содержащих периферийные тетраалкиламмонийные группы с поверхностью модельных бислойных липидных мембран (БЛМ) на основе дифитаноилфосфатидилхолина. Для этих соединений показана эффективная деградации мишени синглетного кислорода, стирилового красителя di-4-ANEPPS, при их взаимном нахождении как с одной стороны, так и с противоположных сторон мембраны, что подтверждает их фотосенсибилизирующие свойства.

Разработан подход к иммобилизации порфиринов, содержащих якорные группы различной природы (катионные аммонийные, карбоксильные) в аннелированном гетероциклическом фрагменте на поверхности силикагеля и наноструктурированного оксигидроксида алюминия модифицированного оксидом кремния. Показана возможность получения гибридных материалов, содержащих ~ 14 масс.% порфирина, стабильных в дихлорметане и хлороформе.

Практическая значимость

Разработанные методы функционализации порфиринов за счет направленного введения гетероциклических заместителей наряду с выявленными зависимостями их свойств от типа и природы вводимых фрагментов будут в дальнейшем использованы для направленного получения новых производных ^{Het}Por с заданными физико-химическими характеристиками.

Разработанные методы синтеза гетеролептических (порфириinato)(фталоцианинатов) в дальнейшем могут быть использованы для получения новых функционализированных комплексов лантанидов(III) как с симметричными, так и несимметричными лигандами, которые, в свою очередь, могут найти применение при разработке новых электрохромных и сенсорных устройств, а также настраиваемых материалов для нелинейной оптики за счет возможности управления их оптическими характеристиками как при функционализации, так и при катион-индуцированной супрамолекулярной ассоциации.

Разработанные методологические подходы к характеристизации гетеролептических сэндвичевых комплексов будут востребованы для установления строения вновь получаемых родственных соединений, в том числе для определения их структурных характеристик в растворах на основе данных ЯМР.

На основе проведенного анализа фотокаталитической активности гетероцикл-аннелированных порфиринов будут созданы новые катализаторы селективного аэробного фотоокисления органических субстратов. Использование разработанных подходов к модификации периферийной части макрогетероцикла позволит получить новые производные с увеличенной фотостабильностью и улучшенными фотокаталитическими свойствами.

Полученные в работе гибридные материалы являются первыми представителями нового типа материалов на основе гетероцикл-аннелированных порфиринов и разработанные для их получения подходы будут использованы в дальнейшем для получения гетерогенных фотокатализаторов органических реакций окисления.

Основные положения, выносимые на защиту

Разработка общей методологии синтеза функционализированных порфиринов и их металлокомплексов, содержащих β,β' -аннелированные фрагменты имидазола и пиразина, а также мезо- и β -имидазольные заместители. Установление влияния природы металлоцентров и периферийных заместителей макрогетероцикла на протекание и селективность реакций. Изучение особенностей электронного строения полученных соединений и установление влияния природы введенных заместителей на их физико-химические характеристики, анализ селективности протекающих реакций с использованием квантово-химических расчетов уровня DFT/B3LYP.

Разработка методов синтеза сэндвичевых гетеролептических (порфириinato)(фталоцианинатов) лантанидов(III), различающихся составом и расположением симметричных и несимметричных макроциклических лигандов, установление влияния природы лигандов и металлоцентра на протекание процессов комплексообразования, физико-химическая характеристизация полученных соединений.

Разработка подходов к интерпретации данных ^1H и ^{13}C ЯМР гетеролептических (порфириinato)(фталоцианинатов) лантанидов(III) с использованием корреляционных ЯМР-экспериментов и методов квантово-химического моделирования. Разработка метода структурного анализа сэндвичевых (порфириinato)(фталоцианинатов) парамагнитных лантанидов(III) в растворах на основе данных о лантанид-индуцированных сдвигах сигналов в спектрах ЯМР серий родственных соединений и методов квантово-химического моделирования.

Дизайн и синтез молекулярных строительных блоков для самопроизвольной супрамолекулярной сборки ансамблей различного строения на примере пиридил-

замещенного имидазопорфирината цинка(II), а также для направленной катион-индуцированной супрамолекулярной ассоциации на примере сэндвичевых (порфиринато)(фталоцианинатов) лантанидов(III), различающихся числом и расположением краун-эфирных фрагментов в молекуле.

Разработка основ использования гетероцикл-аннелированных порфиринов в качестве фотосенсибилизаторов в реакциях селективного аэробного фотокаталитического окисления органических сульфидов.

Изучение адсорбции и фотодинамической активности β,β' -пиразин-аннелированных и β -имидазол-замещенных порфиринов на бислойных липидных мембранах.

Разработка подхода к использованию β,β' -имидазол-аннелированного порфирина, содержащего периферийный фрагмент пирена, в качестве радиометрического сенсора для обнаружения ароматических нитросоединений.

Разработка подходов к получению гибридных материалов на основе гетероцикл-аннелированных порфиринов и неорганических инертных подложек.

Личный вклад автора

Диссертантом выполнен основной объем экспериментальных исследований, их обработка и анализ, ЯМР-эксперименты, частично проведены масс-спектрометрические исследования методом MALDI-TOF, осуществлены квантово-химические расчеты, сформулированы положения, выносимые на защиту, и выводы.

В работу частично вошли материалы кандидатской диссертации И.А. Абдулаевой (ИФХЭ РАН), полученные при совместном руководстве с к.х.н. А.Г. Лемен-Бессмертных в рамках международной ассоциированной российско-французской лаборатории LIA LAMREM. Часть результатов была получена под руководством автора в рамках курсовых и дипломных работ, выполненных студентами Высшего химического колледжа РАН, химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Физико-химические исследования проведены с использованием ресурсов ЦКП ИФХЭ РАН. Масс-спектры MALDI TOF частично были записаны д.х.н. А.Г. Мартыновым (ИФХЭ РАН). Рентгенодифракционные эксперименты проведены к.х.н. А.А. Синельщиковой (ИФХЭ РАН). Масс-спектры высокого разрешения зарегистрированы к.х.н. А.Л. Милюшкиным (ИФХЭ РАН). Спектры фотолюминесценции зарегистрированы к.х.н. А.А. Авериним (ИФХЭ РАН) и Д.А. Поливановской (ИФХЭ РАН). ИК-спектры зарегистрированы к.х.н. Л.И. Деминой (ИФХЭ РАН). Анализ методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) выполнен к.х.н. И.Н. Сенчихиным (ИФХЭ РАН). Работы, связанные с изучением порфирин-полициклических диад, выполнены в лаборатории Физической химии супрамолекулярных систем (ИФХЭ РАН). Работы, связанные с адсорбцией гидрофильных порфиринов на БЛМ, выполнены в сотрудничестве с лабораториями Биоэлектрохимии ИФХЭ РАН.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на XXIII - XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Одесса, Украина, 2007 г.; Санкт-Петербург, 2009 г.; Суздаль, 2011 г.; Казань, 2014 г.); Международных конференциях по химии порфиринов и фталоцианинов ICPP-5 (Москва, 2008 г.), ICPP-6 (Нью-Мексико, США, 2010 г.), ICPP-11 (Буффало, США, 2021 г.); 38-й

Международной конференции по координационной химии ICCS-38 (Иерусалим, Израиль, 2008 г.); Серии конференций «Супрамолекулярные системы в химии и биологии» (Туапсе, 2008 г.; Киев, Украина, 2009 г.; Львов, Украина, 2010 г.; Регенсбург, Германия, 2011 г.; Страсбург, Франция, 2012 г.); 8 Международном симпозиуме «Дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур» (Казань, 2016 г.); V конференции по неорганической химии Европейского химического общества EICC-5 (Москва, 2019 г.); I, III-VI Всероссийских школах-конференциях «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, 2009 г., 2013 г., 2015 г., 2017 г., 2019 г.); I, III-VIII Международных конференциях по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, 2009 г., 2011 г., 2012 г., 2014 г., 2016 г., 2018 г., 2020 г.); Международных конференциях по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов ICPC-10, ICPC-12, ICPC-14 (Иваново, 2009 г., 2017 г., 2022 г.); VII и XI школах-конференциях молодых ученых по химии порфиринов и их аналогов (Одесса, Украина, 2007 г.; Иваново, 2017 г.); XIX, XX, XXI Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г.; Екатеринбург, 2016 г.; Санкт-Петербург, 2019 г.); XII Международной конференции «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (Иваново, 2016 г.); Серии конференций молодых ученых, аспирантов и студентов «Физикохимия» (Москва, 2009 г., 2011 г., 2012 г., 2017 г., 2019 г., 2020 г.); Серии международных научных конференций студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2019 г., 2020 г., 2021 г.); Ежегодной научной конференции ИОНХ РАН (Москва, 2010 г.); Международном конгрессе по органической химии (Казань, 2011 г.); Шестой конференции по азот-содержащим лигандам EuCheMS (Бонн, Франция, 2015 г.).

Публикации

Основное содержание работы опубликовано в 29 статьях и 50 тезисах докладов на Российских и Международных конференциях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2020-782 «Физико-химические основы решения проблем селективности для создания инновационных технологий»), Российского фонда фундаментальных исследований (Грант №19-33-70036_мол_а_мос «Новые гибридные функциональные материалы на основе конъюгатов гидрофильных порфиринов с наночастицами», грант № 17-53-16025_НЦНИЛ_а «Металл-органические координационные полимеры на основе фотоактивных гетероароматических азот-содержащих лигандов», грант №12-03-31366_мол_а «Димерные фталоцианиновые рецепторы, связанные краун-эфирным фрагментом»), Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-469.2018.3 «Новые функционализированные гидрофильные порфирины и их конъюгаты с наночастицами», грант МК-6536.2016.3 «Гетеролептические комплексы лантанидов с имидазол-замещенными тетрапиррольными лигандами для устройств молекулярного хранения информации», грант МК-272.2014.3 «Дизайн новых дитопных систем на основе имидазол-замещенных порфиринов», МК-212.2010.3 «Гетеролептические комплексы редкоземельных элементов с краун-замещенными тетрапиррольными лигандами»).

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 510 наименований. Работа изложена на 355 страницах печатного текста и содержит 151 рисунок, 149 схем и 37 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы, отражены научная новизна и практическая значимость.

ГЛАВА 1. Синтез и применение гетероциклических производных порфиринов

Глава содержит литературные данные, касающиеся подходов к синтезу и перспектив применения ^{Net}Por в различных актуальных областях науки.

ГЛАВА 2. Получение гетероциклических производных порфиринов

2.1. Аннелирование функционализированных гетероциклов

Аннелирование 5-членного имидазольного фрагмента в β -положениях макрокольца порфирина позволяет вводить функциональные группы с сохранением высокой симметрии получаемого производного. Стратегия синтеза таких производных заключалась в конденсации 2,3-диоксохлоринов и ароматических альдегидов. Непосредственными предшественниками 2,3-диоксохлоринов являются 2-аминопорфирины, получаемые восстановлением соответствующих 2-нитропорфиринов (Схема 1).

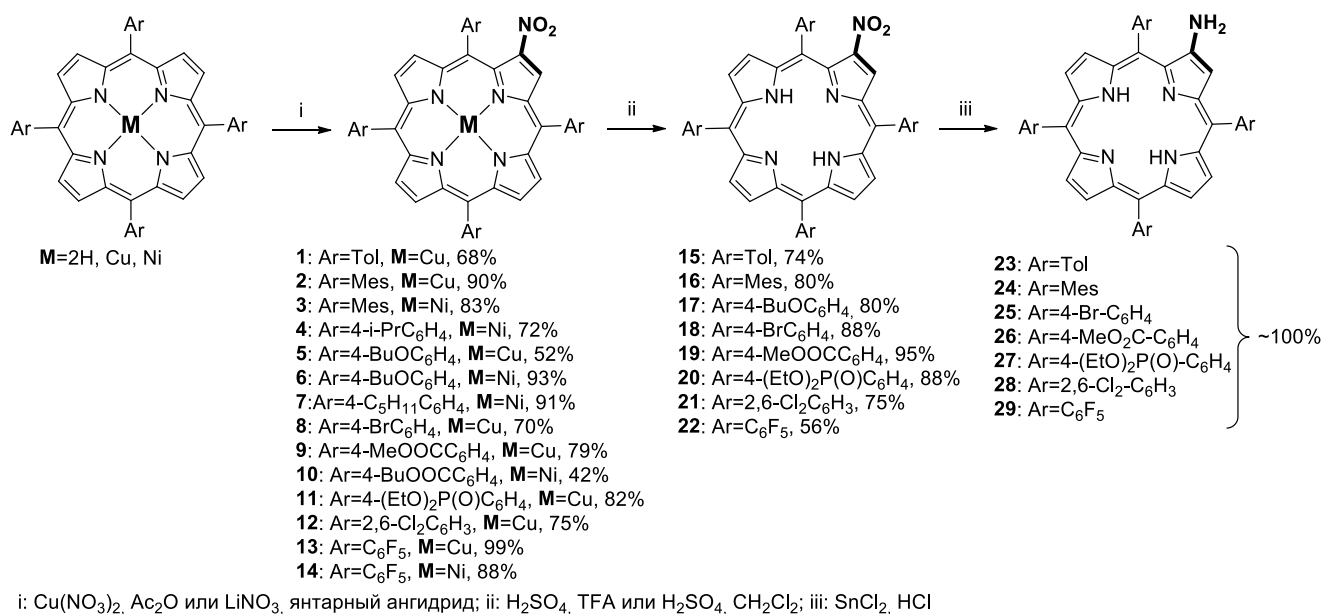


Схема 1.

Нитрование набора металлокомплексов меди(II) и никеля(II) в мягких условиях под действием нитратов металлов в присутствии уксусного или янтарного ангидрида позволило получить соответствующие 2-нитропроизводные с выходами от 40-99%. Деметаллирование в кислых условиях привело к свободным 2-нитропорфиринам с выходами до 95%, которые далее были количественно превращены в 2-аминопроизводные при восстановлении SnCl₂. Было обнаружено, что окисление 2-аминопорфиринов в большинстве случаев проходит с высокими выходами 60-99%, однако электроноакцепторные заместители в *мезо*-положениях макрогетероцикла существенно повышают их стабильность и в этих случаях требуются более жесткие условия окисления. Кроме того, было установлено, что побочным продуктом реакции окисления может являться 2-оксо-3-оксахлорин (Схема 2).

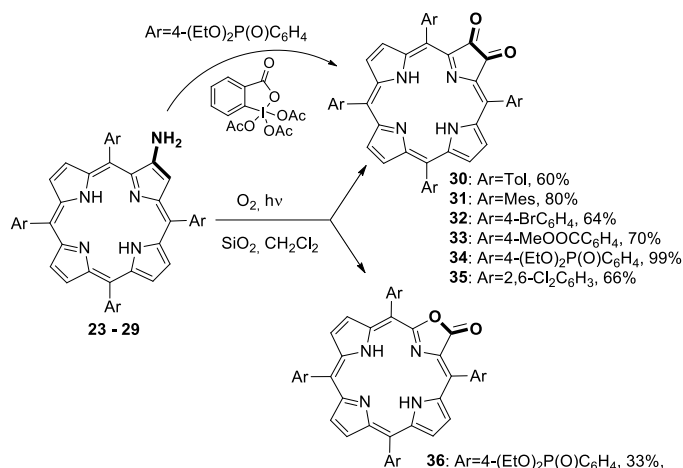


Схема 2.

функциональные группы, способные к дальнейшим трансформациям (Br, NO₂), дополнительные периферийные координационные центры. Выходы реакции конденсации при этом варьируются от умеренных ~50% до практически количественных, что позволяет рассматривать данную трансформацию как эффективный общий подход к синтезу несимметричных моно-функционализированных гетероцикл-аннелированных порфиринов.

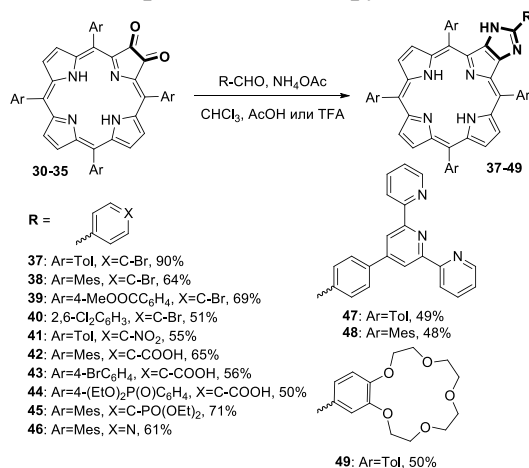


Схема 3.

на финальной стадии синтеза с выходами 63% и 32% для ангулярного и линейного изомера.

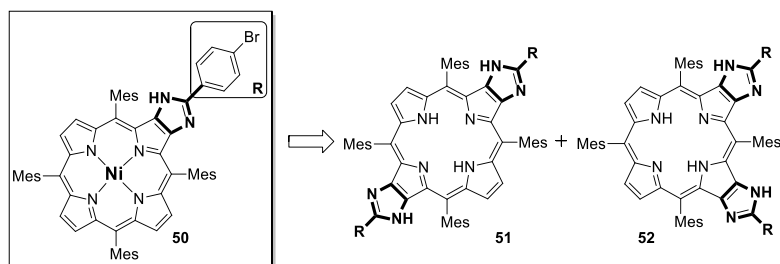


Схема 4.

симметрии. В результате наблюдаемые спектры ЯМР представляют собой комбинацию наборов сигналов каждой из возможных форм макрогетероциклов (Рисунок 1).

Конденсация полученных 2,3-диоксохлоринов и набора ароматических альдегидов различных типов позволила показать общность этой реакции. В результате был получен широкий набор имидазопорфиринов, содержащих функциональные группы в положении 2 аннелированного гетероцикла (Схема 3). Показана возможность введения в положение 2 аннелированного гетероцикла ароматических фрагментов, содержащих якорные группы (COOH, PO(OEt)₂),

Рассмотренная последовательность трансформаций может быть успешно осуществлена повторно, что позволяет получить бифункционализированные производные линейного и ангулярного строения (Схема 4). В то же время нельзя не отметить, что синтез таких соединений значительно затрудняется разделением их предшественников – изомерные имидазо-нитропорфирины и имидазо-диоксохлорины оказались неразделимы в силу близкого строения и хроматографического поведения. Тем не менее полученные диимидазопорфирины **51** и **52** были успешно выделены в индивидуальном виде

Пониженная симметрия и низкая скорость обменных процессов с участием атомов водорода NH-групп имидазольных фрагментов определяют возможность существования диимидазопорфиринов в виде набора таутомеров различной

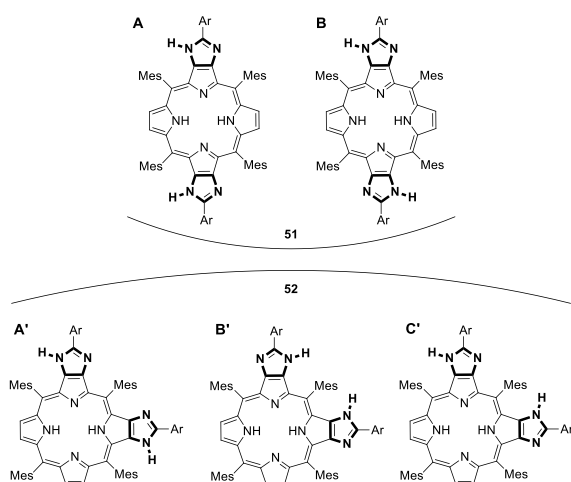


Рисунок 1. Таутомерные формы диимидазопорфиринов **51** и **52**.

в случае имидазо-диоксохлоринов при различной локализации внутрициклических протонов различие между таутомерами составляет 24 и 36 кДж/моль для ангулярного и линейного изомера, соответственно. Это приводит к стабилизации одного из возможных таутомеров в каждом случае, что согласуется и с данными ЯМР.

В данной работе была показана возможность введения функциональных групп в аннелированный фрагмент имидазопорфиринов путем модификации периферийных реакционноспособных групп (Схема 5). Так, реакции кросс-сочетания С-С и С-гетероатом показали сохранение реакционной способности атома галогена бромфенильного заместителя. Выходы продуктов реакции кросс-сочетания оказались значительно выше в случае порфирина никеля(II) по сравнению со свободным порфирином, несмотря на полную конверсию субстрата в обоих случаях.

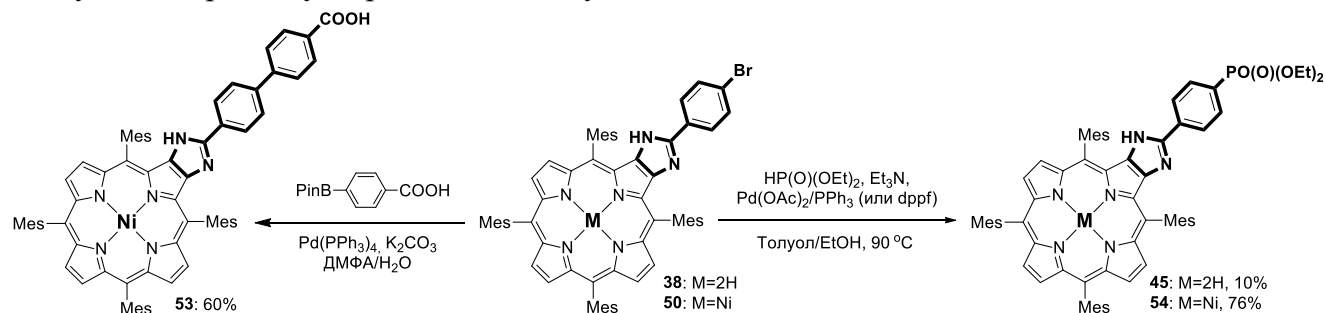


Схема 5.

Среди существующих подходов к получению замещенных имидазолов и пиразинов в контексте химии порфиринов представляет значительный интерес конденсация α -диаминов и ароматических карбонильных соединений. В зависимости от природы субстратов, такая конденсация может протекать в различных условиях, однако основной проблемой в данном случае является высокая чувствительность аминопроизводных порфиринов к окислению кислородом воздуха. Повышение их стабильности возможно за счет выбора металлоцентра, подавляющего фотоактивность порфиринов, например, Cu(II) или Ni(II). В данной работе получение диамино-производных порфиринов осуществлено при аминировании 2-нитропорфиринов с использованием реагентов Катрицкого и последующем восстановлении нитро-группы. На примере соединений **2,3** показано, что нуклеофильное аминирование протекает со значительно большим выходом в случае комплекса Ni(II) **3**, чем аналогичного

Кроме NH-протонов имидазольного фрагмента процессу таутомерии также могут быть подвержены внутрициклические NH-протоны. Для выявления возможности реализации этого типа изомерии методом DFT B3LYP/6-31G(d) были оценены относительные энергии возможных таутомеров. Было обнаружено, что различие в энергии между таутомерами диимидазопорфиринов, различающимися положением внутрициклических протонов, составляет всего ~ 4 кДж/моль, что позволяет предположить делокализацию и быстрый обмен протонов между внутрициклическими атомами азота. Напротив, в

комплекса Cu(II) **2**. В то же время присутствие в субстрате электрофильных групп, таких как сложноэфирная (**9,10**), диэтоксифосфорильная (**11**), пентафторфенильная (**13,14**), препятствует реализации этой реакции, приводя к неидентифицируемым смесям продуктов.

На примере комплексов Cu(II) и Ni(II) диаминопорфиринов **55** и **56** было показано, что изменение условий их взаимодействия с ароматическими карбонильными соединениями позволяет управлять составом продуктов реакции конденсации и получать гетероцикл-аннелированные производные различных типов (Схема 6).

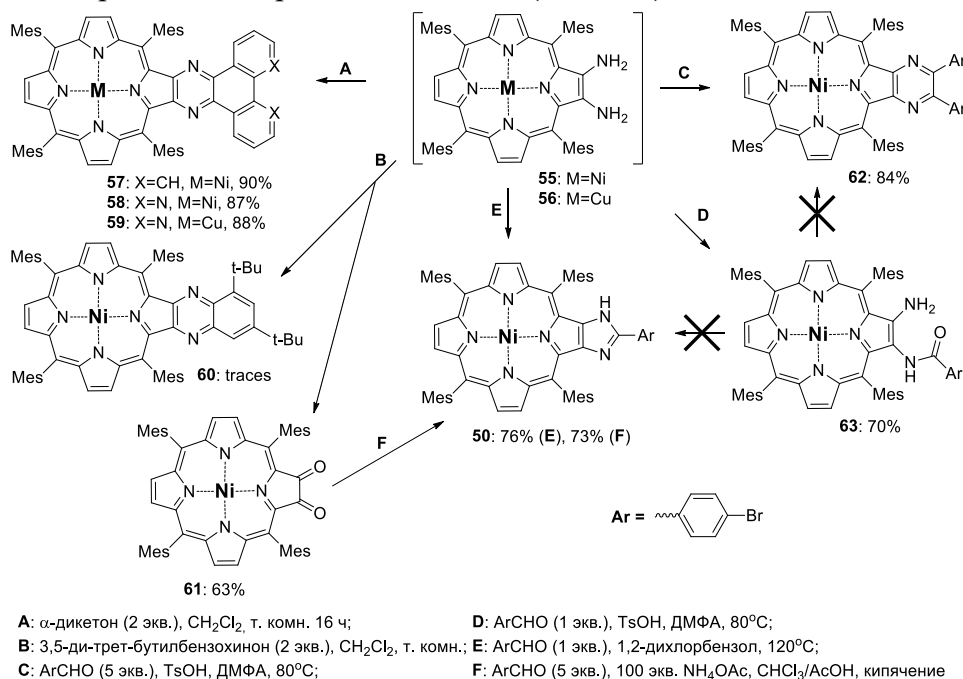
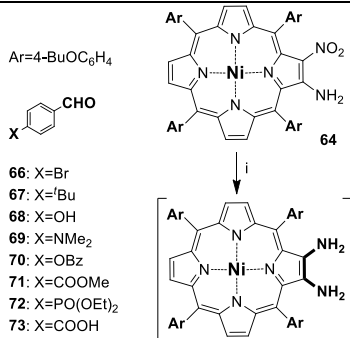


Схема 6.

Взаимодействие **55** и **56** с полиароматическими α-дикетонами при комнатной температуре практически количественно приводит к соответствующим аннелированным производным **57-59** вне зависимости от природы металлоцентра (A). Эквимолярное взаимодействие с ароматическим альдегидом при нагревании до 120°C в *o*-дихлорбензоле позволяет получить имидазол-аннелированный порфирин **50** с выходом более 70% (E), однако использование избытка карбонильного компонента и присутствие в реакции каталитических количеств TsOH направляет реакцию в сторону образования 6-членного пиразинового гетероцикла (порфирин **62**) с выходом 84% (C).

Важно отметить, что природа заместителей в ароматическом кольце используемого бензальдегида принципиально влияет на протекание процесса конденсации (Таблица 1). Так, в случае электронодонорных заместителей скорость реакции и выход имидазол-аннелированных производных значительно снижаются, а использование избытка карбонильного компонента конденсации приводит к образованию пиразин-аннелированных производных. Напротив, электроноакцепторные заместители повышают активность карбонильного компонента в конденсации и даже при использовании избытка альдегида в реакции образование имидазопорфиринов остается преимущественным процессом. Использование каталитических количеств TsOH в реакции конденсации 2,3-диаминопорфиринов с избытками ароматических альдегидов практически во всех случаях позволило направленно получить дизамещенные пиразин-аннелированные производные с выходами до 94% (Схема 7).

Таблица 1. Зависимость селективности конденсации 65 от природы ароматического альдегида.

Ar=4-BuOC ₆ H ₄		X (экв)		Продукты реакции (выходы, %)	
 66: X=Br 67: X=^tBu 68: X=OH 69: X=NMe₂ 70: X=OBz 71: X=COOMe 72: X=PO(OEt)₂ 73: X=COOH		Br (1)		74 (73)	75 (12)
		Br (5)		74 (0)	75 (82)
		Br (25)		74 (0)	75 (86)
		^t Bu (1)		76 (53)	77 (16)
		^t Bu (5)		76 (0)	77 (78)
		OH (1)		78 (28)	79 (0)
		OH (5)		78 (11)	79 (70)
		NMe ₂ (5)		80 (0)	81 (0)
		BzO (1)		82 (24)	83 (73)
		BzO (5)		82 (0)	83 (78)
ii: 1-5 экв. ArCHO, 1,2-дихлорбензол, 120°C		MeOOC (1)		84 (42)	85 (69)
		MeOOC (5)		84 (80)	85 (0)
		(EtO) ₂ PO (5)		86 (60)	87 (13)
		HOOC (1)		88 (14)	89 (80)
		HOOC (5)		88 (0)	89 (82)
74: X=Br 76: X=^tBu 78: X=OH 80: X=NMe₂ 82: X=OBz 84: X=COOMe 86: X=PO(OEt)₂ 88: X=COOH		75: X=Br 77: X= ^t Bu 79: X=OH 81: X=NMe ₂ 83: X=OBz 85: X=COOMe 87: X=PO(OEt) ₂ 89: X=COOH			

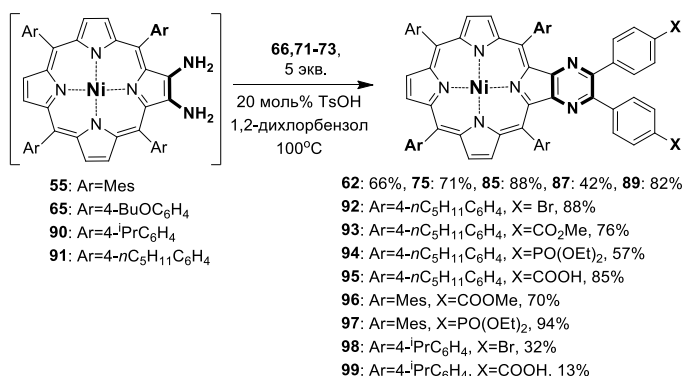


Схема 7.

пиразин-аннелированных порфиринов обнаруживалось в следовых количествах при конденсации 2,3-диоксохлоринов и ароматических альдегидов,¹ разработка препаративного подхода к таким соединениям была успешно реализована только при использовании в конденсации 2,3-диаминопорфиринов. Очевидным подходом к получению таких дифункционизированных производных также может быть конденсация 2,3-диаминопорфиринов и 4,4'-дизамещенных дибензоилов (Схема 8). В то же время низкая коммерческая доступность таких функционализированных α-дикетонных и сложность их синтеза делают подход с использованием ароматических альдегидов более предпочтительным для направленного получения производных с заданными функциональными группами.

Исключением являются примеры конденсации с диаминопорфирином, содержащим 4-изопропилфенильные группы в мезо-положениях. Тем не менее значительное снижение выхода продуктов конденсации в этих случаях является следствием низкой растворимости субстрата в условиях реакции, а не особенностей его реакционной способности. Хотя ранее образование

¹ M.J. Crossley, J.A. McDonald. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1999, 2429.

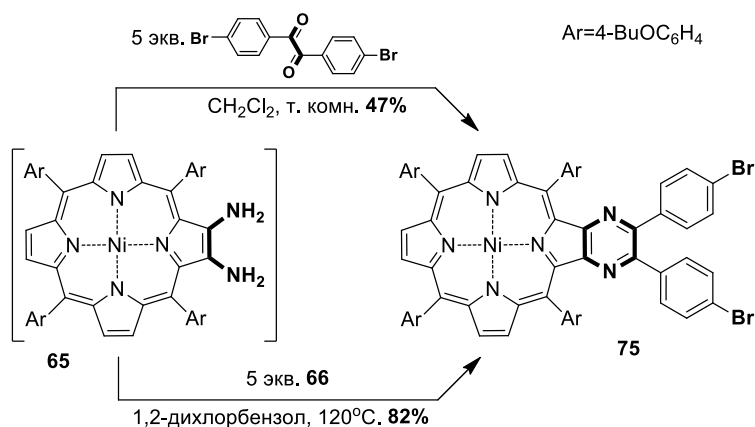


Схема 8.

удобным с preparативной точки зрения по сравнению с известными подходами в части доступности исходных соединений и эффективности синтеза.

Реакции металл-прототируемого кросс-сочетания предоставляют дополнительную степень свободы в дизайне функциональных производных (Схема 9). Так, реакции C-C и C-R-кросс-сочетания в рассмотренных случаях протекают с выходами 84-95% и позволяют вводить в молекулы якорные группы на различном удалении от гетероциклического ядра, приводя к производным, перспективным для разработки гибридных материалов. Палладий-катализируемое карбонилирование протекает с несколько меньшим выходом (54%), однако в сочетании с методами кросс-сочетания расширяет возможности направленного дизайна функциональных производных. Кроме того, возможность борилирования и получения соответствующих бис-пинаколборильных производных позволяет осуществить инверсию реакционной способности (амполонг в терминологии Е. Кори и Д. Зебаха) и использовать для дальнейшего расширения функциональности не только бор-, но и более доступные бром-замещенные компоненты реакций кросс-сочетания.

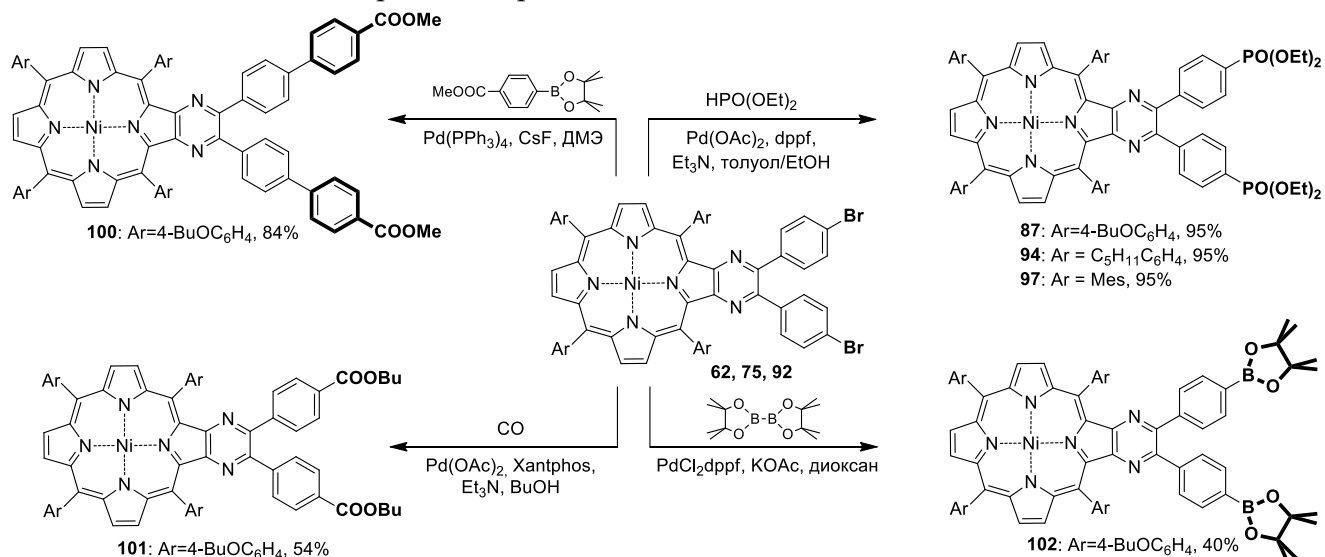


Схема 9.

2.2. Получение β- и мезо-имидазолил-замещенных порфиринов

Высокая реакционная способность мезо-положений металлокомплексов диарилпорфиринов позволяет осуществлять их формилирование в условиях реакции

Интересно отметить, что несмотря на многоступенчатый механизм реакции с участием ароматических альдегидов, выход пиразинопорфирина в этом случае (82%) неожиданно оказался выше, чем при использовании α-дикетона (47%). Таким образом, разработанный подход к получению пиразин-аннелированных порфиринов является универсальным и более

Вильсмайера-Хаака с высокими выходами, однако в литературе особо отмечается их пониженная реакционная способность по сравнению с типичными органическими субстратами. К моменту начала работы в литературе не были описаны примеры использования *мезо*-формилпорфиринов в качестве субстратов для реакций гетероциклической конденсации. В данной работе было обнаружено, что, несмотря на существенно более низкую, по сравнению с типичными ароматическими альдегидами, реакционную способность, *мезо*-формилпорфирины могут быть успешно превращены в соответствующие *мезо*-имидазолилпорфирины в типичных условиях реакции Дебуса-Радзишевского при взаимодействии с α -дикетонами в присутствии избытка NH_4OAc при кипячении в смеси $\text{AcOH}/\text{CHCl}_3$ (Схема 10).

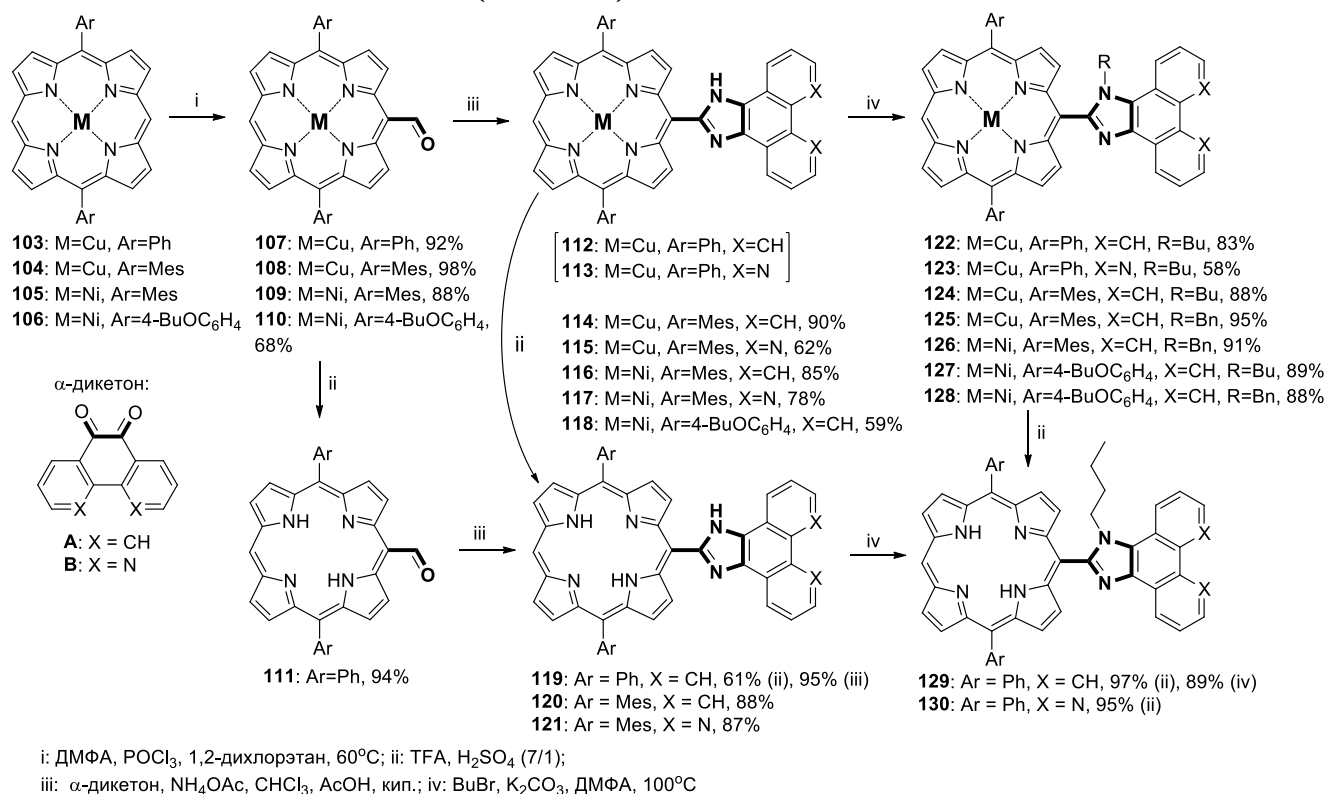


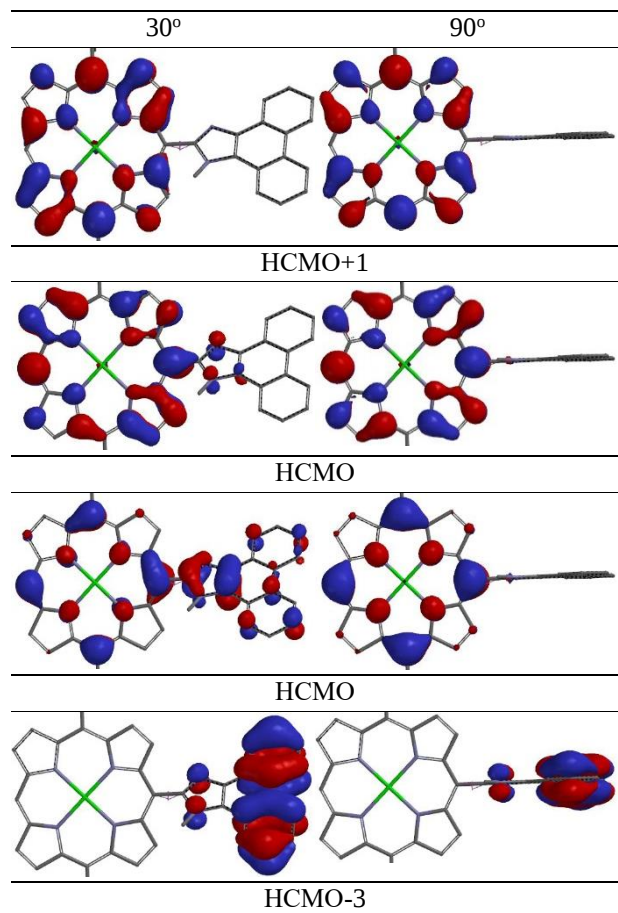
Схема 10.

При использовании в реакции конденсации полиароматических α -дикетонов растворимость полученных имидазофенантрен- и имидазофенантролин-замещенных порфиринов заметно снижается, однако их растворимостью можно успешно управлять за счет выбора липофильных *мезо*-заместителей или алкилирования NH-фрагмента имидазольного гетероцикла. Конденсация успешно протекает при использовании как металлокомплексов, так и соответствующих свободных порфиринов в качестве субстратов и выходы получаемых *мезо*-имидазолилпорфиринов составляют 60-95%.

Согласно данным квантово-химической оптимизации геометрии, угол между плоскостями аренимидазольного фрагмента в *мезо*-положении и плоскости порфирина составляет $\sim 30^\circ$. В то же время при ортогональной ориентации этого заместителя наблюдается выраженное разделение локализации орбиталей порфирина и полиароматического *мезо*-заместителя (Таблица 2). Введение стерически нагруженных заместителей к атому азота имидазольного фрагмента является потенциальным инструментом для управления степенью сопряжения и локализацией граничных орбиталей.

Это, в свою очередь, создает основу для дизайна молекул, способных к поляризации и разделению заряда при фотовозбуждении, что важно для создания эффективных сенсibilizаторов для фотовольтаических приложений.

Таблица 2. Локализация молекулярных орбиталей в зависимости от ориентации мезо-имидазолильного заместителя.



На основе разработанного метода получения мезо-имидазолилпорфиринов были найдены подходы к получению несимметричных производных A₂BC-типа для перспективного дизайна поляризованных молекул. Было обнаружено, что присутствие имидазолильного заместителя в субстрате препятствует протеканию реакции формилирования, предположительно за счет образования аддукта катионной природы с участием этого фрагмента и последующей дезактивации субстрата. В то же время после алкилирования NH-группы имидазольного кольца реакционная способность субстрата восстанавливается и успешное осуществление формилирования оказывается возможным. Полученные 5-формил-15-имидазолилпорфирины проявили достаточную реакционную способность для реализации реакции конденсации с образованием второго имидазолильного заместителя (Схема 11).

Другой путь получения мезо-имидазолилпорфиринов A₂BC-типа заключается во введении дополнительной

функциональной группы с использованием реакций кросс-сочетания. Для этого было осуществлено мезо-бromирование и дальнейшее введение функциональных фрагментов с использованием реакций металлокомплексного катализа (Схема 12).

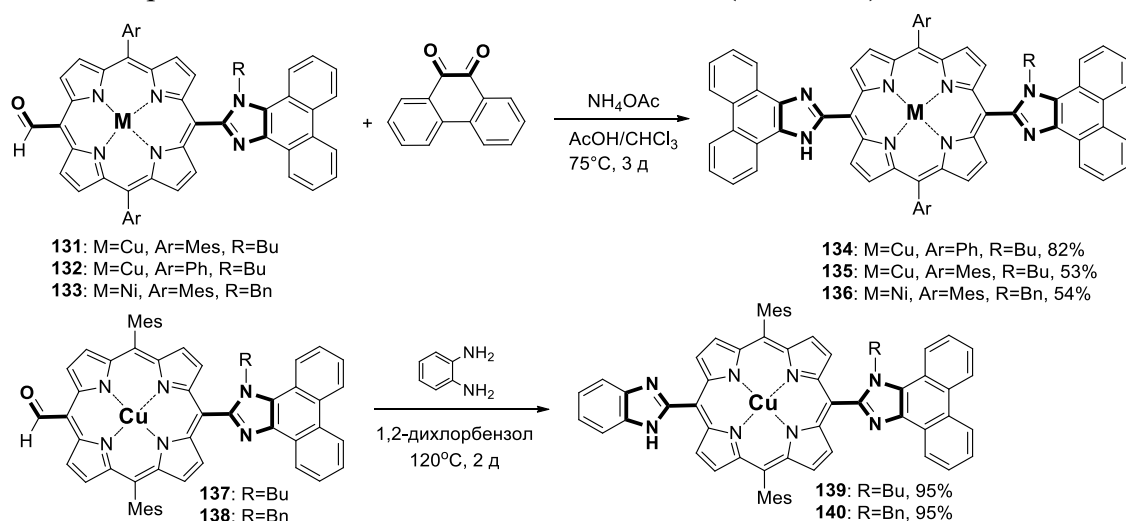


Схема 11.

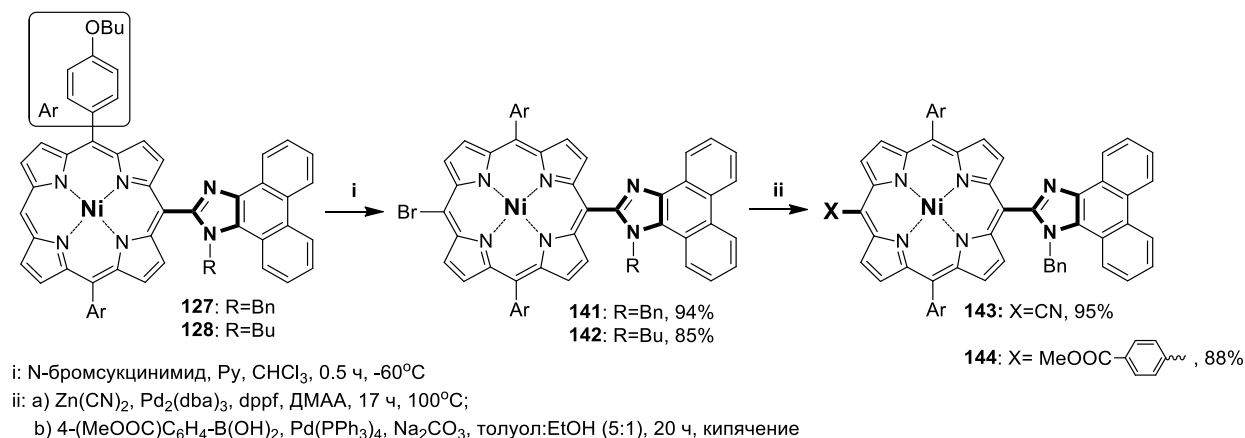


Схема 12.

Неожиданно было обнаружено, что бромирование *мезо*-имидазолил-замещенных порфиринов при взаимодействии с N-бромсукцинимидом в CHCl_3 при комнатной температуре или при 0°C – типичных условиях этой реакции, приводит к полной деградации исходного соединения. Тем не менее понижение температуры реакции до -60°C позволило получить целевые бром-производные с высокими выходами 85-94%. Дальнейшие реакции С-С-кросс-сочетания и палладий-промотируемого цианирования позволили получить соответствующие функционализированные производные **143** и **144**. Введенные электроноакцепторные функциональные группы являются предшественниками карбоксильных якорных групп. Таким образом, описанный выше тандем трансформаций открывает новые возможности для дизайна несимметричных *мезо*-гетероцикл-замещенных порфиринов и их металлокомплексов, содержащих якорные группы, для использования при разработке новых функциональных гибридных материалов.

Формилирование металлокомплексов порфиринов также может быть успешно осуществлено в β -положениях макрокольца. В литературе были описаны единичные примеры функционализации порфиринов с использованием этой функциональной группы. В рамках работы была получена серия 2-формилпорфиринов, содержащих заместители различной природы в β -положениях, и эти производные были вовлечены в конденсацию с различными типами α -дикетон (Схема 13).

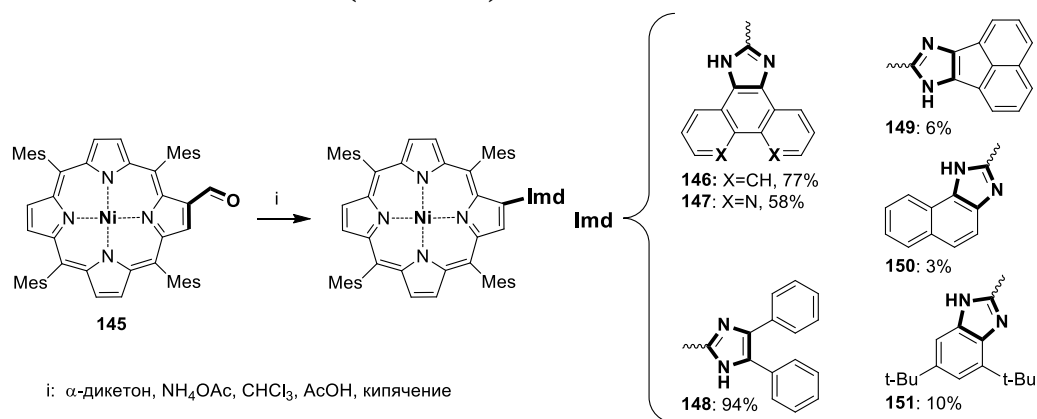


Схема 13.

Природа α -дикетона оказывает значительное влияние на протекание реакции конденсации. Так, для дибензоила, фенантрен- и фенантролиндиона обнаружены сходные высокие выходы ожидаемых продуктов конденсации. Напротив, нафтохинон, *орто*-

бензохинон и аценафтенхинон приводят к целевым производным с низкими выходами. Важно отметить, что низкий выход определяется не только пониженной реакционной способностью ряда дикетон, но также и деградацией субстратов в процессе реакции.

β -Формилирование тетраарилпорфиринов приводит к соответствующим производным с выходами 80-95% вне зависимости от природы *мезо*-заместителей. При этом для получения свободных оснований β -формилпорфиринов была разработана упрощенная методика, не требующая промежуточного выделения металлокомплексов и заключающаяся в деметаллировании образующегося аддукта Вильсмайера *in situ*. Природа металлоцентра не оказывает существенного влияния на процесс конденсации, что позволяет получить целевые β -имидазолилпорфирины с выходами 80-98% и только в отдельных случаях выход продуктов реакции снижается до уровня ~60% (Схема 14).

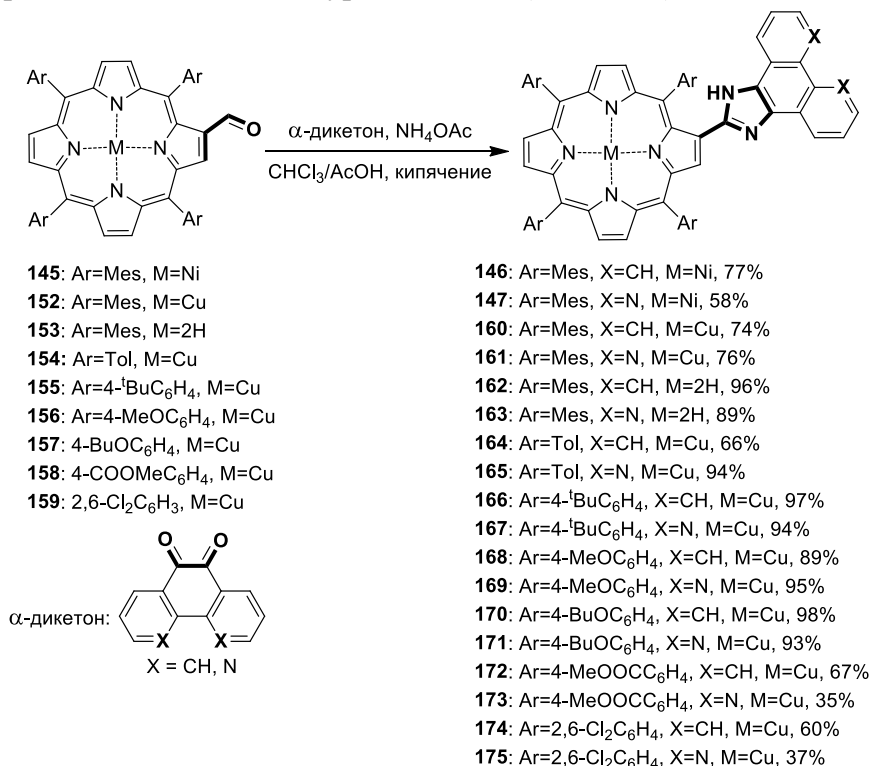


Схема 14.

электронными характеристиками.

2.3. Гидрофильные соединения на основе гетероциклических производных порфиринов

Разработанные стратегии получения порфиринов, содержащих периферийные гетероциклические фрагменты, позволили получить дифильные производные, растворимые в водных и органических средах. Растворимость фотоактивных производных порфиринов в воде и буферных растворах позволяет расширить потенциал применения этих соединений для биомедицинских приложений.

Таким образом, несмотря на описанную в литературе пониженную реакционную способность формильных групп, находящихся в различных положениях порфиринового макрогетероцикла, найдены условия ее успешного вовлечения в реакции гетероциклических конденсаций. Это открывает доступ к широкому набору новых функционализированных имидазолилпорфиринов, содержащих гетероциклические заместители фрагменты с различными координационными, стерическими и

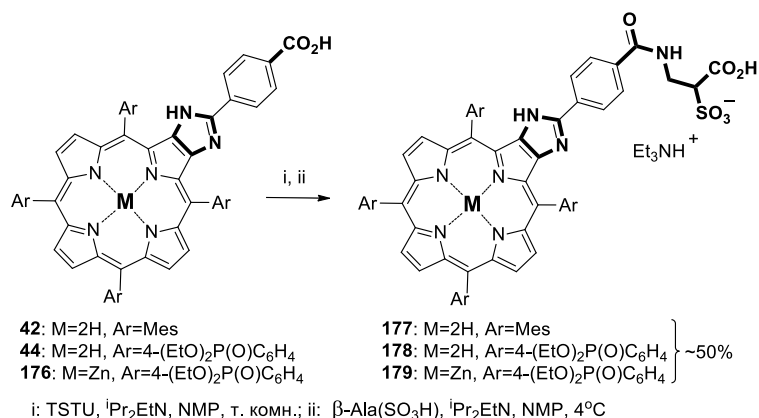


Схема 15.

однако было обнаружено, что в водных средах фотоактивность полученного производного практически полностью подавляется. Это может объясняться агрегацией соединения в растворе, в связи с чем были предприняты попытки подавления агрегации за счет увеличения стерических характеристик вводимого солубилизирующего фрагмента.

Алкилирование β-бензимидазолильного заместителя позволило получить соответствующий свободный катионный порфирин¹ и его фотоактивные комплексы цинка(II) **184** и индия(III) **185** (Схема 16).

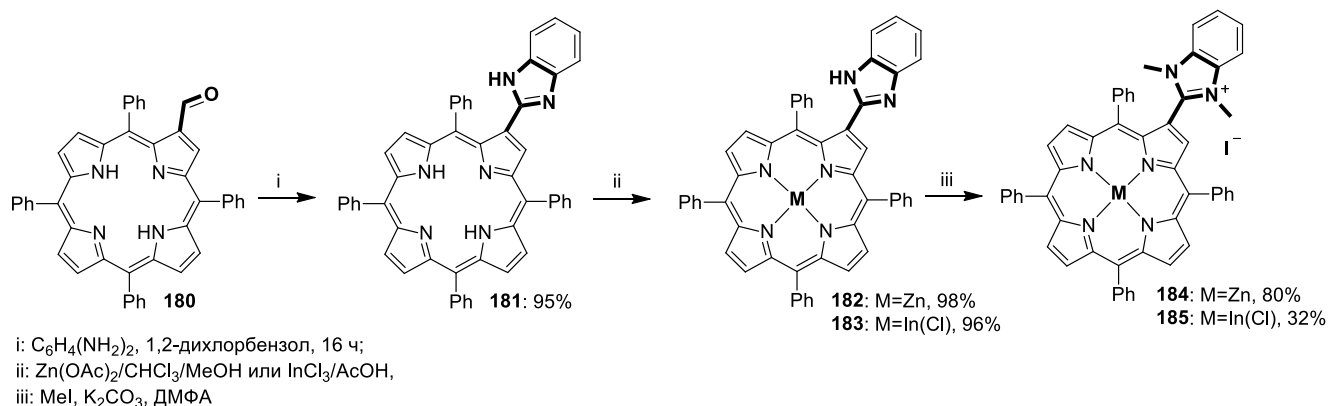


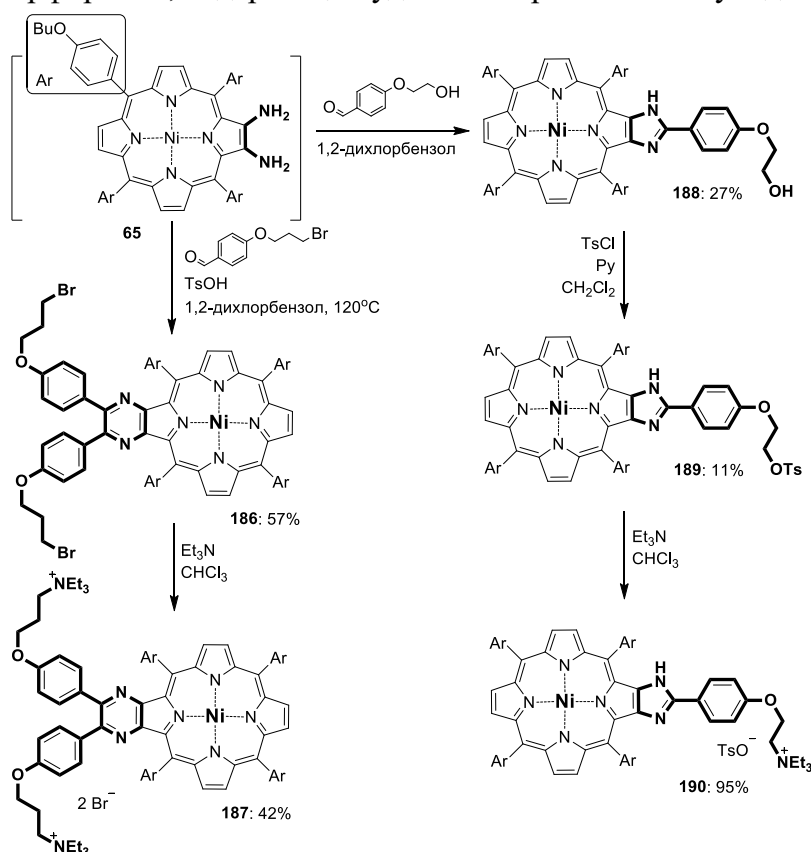
Схема 16.

Было показано, что эти соединения эффективно сорбируются на бислойных липидных мембранах (БЛМ) и способны к генерации активных форм кислорода.² Детектирование активных форм кислорода по разрушению ловушки, стирилового красителя di-4-ANEPPS, показало не только активность этих фотосенсибилизаторов, но и возможность разрушения ловушки, находящейся как одной стороны мембраны по отношению к фотосенсибилизатору, так и с противоположной. Было обнаружено, что прочность связывания порфиринов с мембраной определяется не только присутствием катионного фрагмента в молекуле, но также и способностью металлоцентра к аксиальной координации фосфатных групп мембраны. Так, в рассмотренной серии сенсibilизаторов наиболее прочным связыванием с БЛМ характеризуется комплекс индия(III) **185**. Используемые в работе БЛМ могут рассматриваться как модели клеточной стенки грамотрицательных бактерий, таким образом, эти соединения можно рассматривать как перспективные фотосенсибилизаторы для аФДТ.

¹ Moura N.M.M. et al. // Dyes Pigm., 2019. Vol. 160. P. 361–371.

² Работы, связанные с адсорбцией гидрофильных порфиринов на БЛМ, выполнены в сотрудничестве с лабораторий Биоэлектрохимии ИФХЭ РАН.

Дальнейшее развитие этого направления заключалось в синтезе производных, содержащих другой тип катионных фрагментов - периферийные аммонийные группы. Очевидным путем решения этой задачи могло быть получение гетероцикл-аннелированных порфиринов, содержащих периферийные анилиновые заместители. В связи с тем, что амино-группа в *para*-положении бензальдегида существенно снижает его реакционную способность (см. раздел 2.2, Таблица 1), был использован альтернативный подход. Для введения периферийных аммонийных групп был реализован синтез гетероцикл-аннелированных порфиринов, содержащих удобные терминальные уходящие группы (Схема 17).



Дальнейшая обработка комплексов триэтиламинном приводит к соответствующим четвертичным аммонийным производным порфиринов, характеризующихся дифильностью. В дальнейшем баланс между гидрофильностью и липофильностью для таких соединений может настраиваться за счет варьирования природы алкильных групп аммонийного катиона, а также типа заместителей в *мезо*-положениях макроцикла порфирина.

На примере бис(аммоний)замещенного пиразинопорфирина никеля(II) **187**, а также соответствующих металлокомплекса цинка(II) и свободного порфирина показана прочная сорбция производных этого типа на БЛМ в условиях, близких к физиологическим. Тем не менее, обнаружено, что присутствие двух заряженных фрагментов в молекуле не обеспечивает той же эффективности сорбции на мембране, как в случае β -имидазолий-замещенного комплекса индия(III). Увеличение общего заряда молекулы приводит также и к существенно большей склонности этих соединений к агрегации при увеличении ионной силы растворов. Сохранение фотоактивности свободного порфирина и металлокомплекса цинка(II) продемонстрировано по деградации ловушки синглетного кислорода, di-4-ANEPPS.

Увеличение числа гидрофильных групп на периферии гетероцикл-аннелированных порфиринов возможно при введении поликарбоксильных фрагментов, таких как остатки лимонной кислоты (Схема 18). Ключевыми интермедиатами для синтеза таких производных выступают соответствующие гидрокси-производные, ацилирование которых приводит к

целевым соединениям. Прямое взаимодействие диаминопорфирина и функционализированных альдегидов также приводит к образованию целевых соединений, однако выходы в этих случаях оказываются существенно ниже. Дальнейший направленный гидролиз терминальных сложноэфирных фрагментов позволит получить поликарбоксильные производные гетероцикл-аннелированных порфиринов.

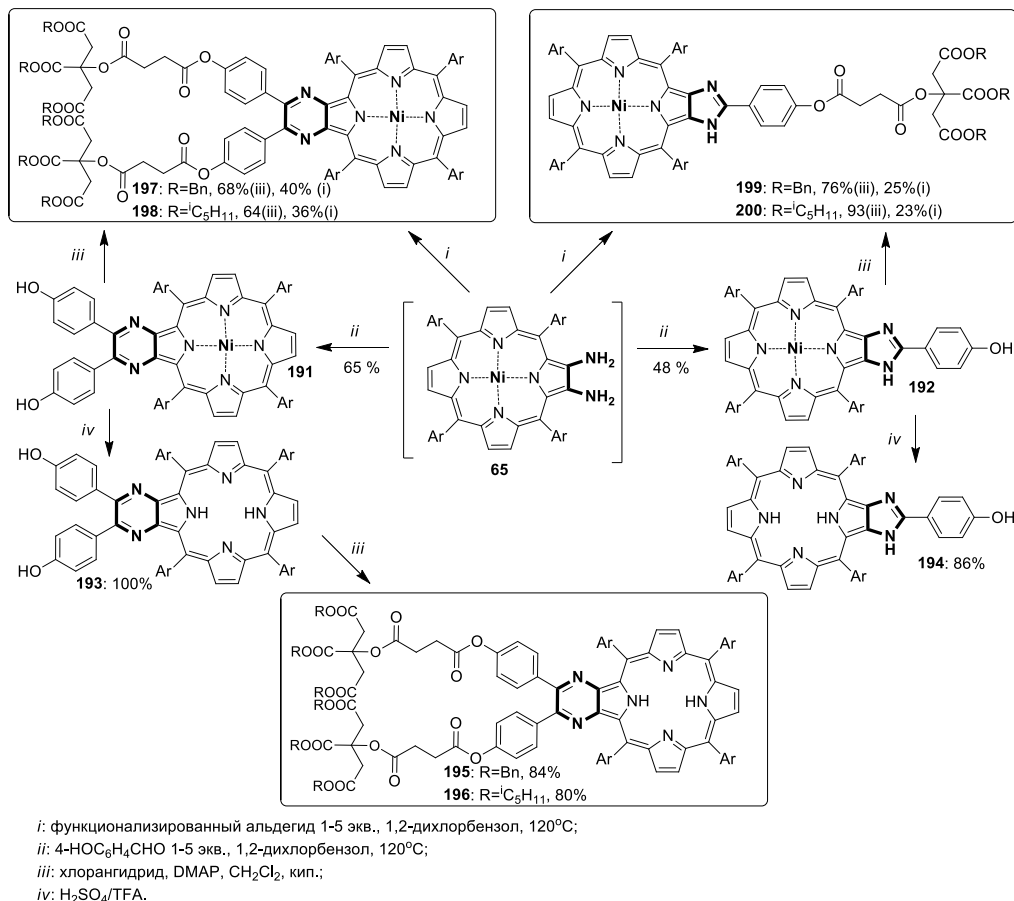


Схема 18.

2.4. Панхроматические димерные тетрапиррольные соединения

Низкая устойчивость к окислению аминопроизводных порфиринов обычно приводит к широкому набору различных производных, таких как кето-производные и циклические лактоны, а также продуктам разрыва связи C-C в β-положениях – секохлоринам. Среди продуктов такого неселективного окисления 2,3-диаминопорфиринов были детектированы также сопряженные димерные производные – пиазин-связанные порфирины. На примере 2,3-диамино-тетра-(4-бутоксифенил)-порфирина были найдены условия направленного получения димерных порфиринов этого типа (Схема 19).

Интересно отметить, что стерические характеристики *мезо*-заместителей препятствуют реализации планарной конфигурации ароматической системы молекулы. В связи с этим димерная молекула имеет винтообразное искажение, что приводит к перестройке орбиталей ароматической системы. Искажение молекулы подтверждается данными ЯМР, которые позволяют обнаружить значительное уширение сигналов ароматических протонов *мезо*-заместителей.

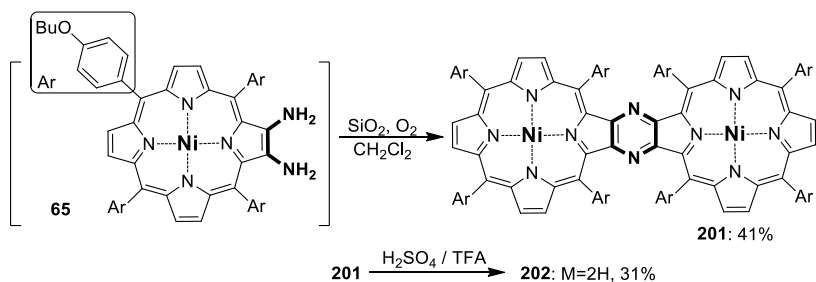


Схема 19.

необычное непрерывное, т.н. панхроматическое, поглощение в интервале 250-750 нм, что делает такие соединения привлекательными для фотовольтаических приложений.

Дизайн димерных молекул, не имеющих сопряжения между тетрапиррольными фрагментами в случае порфиринов затруднен в силу специфики синтетических подходов к их получению. В то же время получение димерного фталоцианина, связанного с помощью мостиковых конформационно-лабильных фрагментов этиленгликоля оказался существенно проще. Были успешно получены представители такого типа дифталоцианинов, связанных фрагментом 24-краун-8 (Схема 20), которые также проявили ряд необычных свойств. Действительно, при отсутствии сопряжения фрагментов и специфического искажения ароматической системы макрогетероциклов ЭСП таких свободных лигандов, а также соответствующих металлокомплексов Mg(II) принципиально не отличаются от спектров соответствующих мономеров.

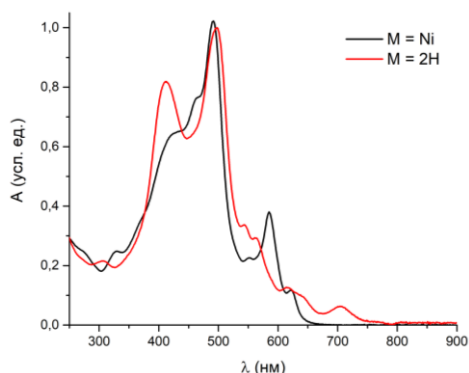
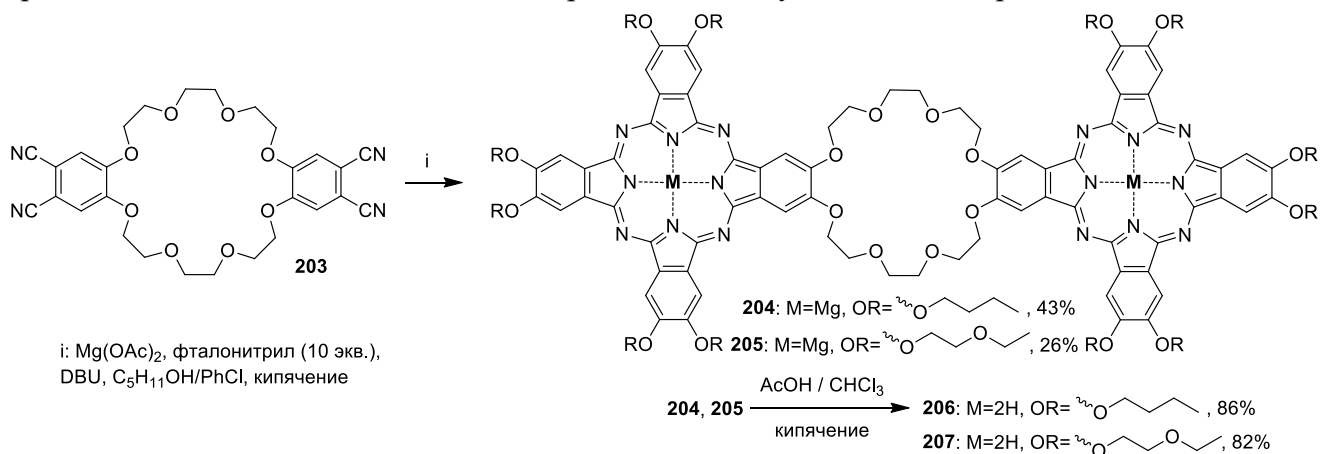
Рисунок 2. ЭСП порфирина **202** и металлокомплекса никеля(II) **201**.

Схема 20.

В то же время при образовании сэндвичевых комплексов можно ожидать отклонения от плоскости изоиндольных фрагментов, связанных с этиленгликольными мостиковыми заместителями. При взаимодействии ацетилацетонатов La(III), Ce(IV) и Eu(III) и димерного (24-краун-8)-связанного фталоцианина **206** были получены соответствующие двухпалубные комплексы **208** (La), **209** (Ce) и **210** (Eu), содержащие конформационно-лабильный межпалубный мостиковый фрагмент.

Действительно, спектры этих комплексов, содержащих дианионные фталоцианиновые лиганды, содержат нетривиальный набор полос поглощения в области 400-800 нм, не характерный для дифталоцианинатов лантанидов (Рисунок 3). Кроме того, эти комплексы проявляют ярко выраженный сольватохромизм при изменении полярности среды, причем широкое панхроматическое поглощение наблюдается в полярном растворителе - хлороформе. Родственный двухпалубный комплекс церия(IV) с тетра-(15-краун-5)-фталоцианином¹ не проявляет таких особенностей, что позволяет связать возникновение панхроматического поглощения именно с искажением ароматической системы макрогетероцикла за счет присутствия мостикового фрагмента.

Таким образом, с использованием широкого набора предшественников различных типов разработаны стратегии получения новых функционализированных тетрапиррольных соединений и показаны пути направленной модификации их физико-химических характеристик, значимых для дальнейших практических приложений.

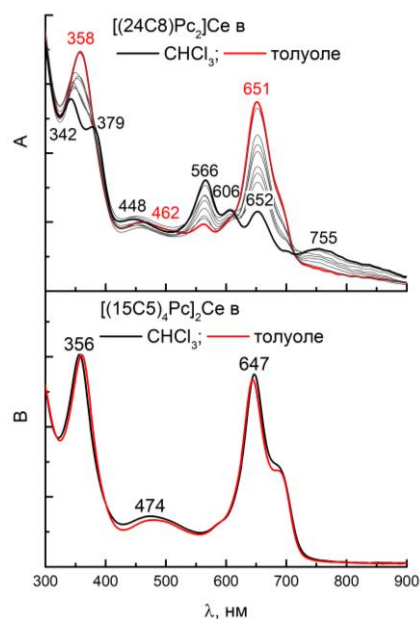


Рисунок 3. Сравнение ЭСП комплексов церия(IV) при наличии (А) и в отсутствие (В) мостикового фрагмента между палубами.

Глава 3. Получение гетеролептических комплексов лантанидов

3.1. Комплексы с симметричными тетрапиррольными лигандами

Высокая стабильность комплексов порфиринов с большинством элементов периодической системы позволяет рассматривать комплексообразование как один из инструментов управления электронным строением и физико-химическими характеристиками этих соединений. В свою очередь, высокие координационные числа ионов лантанидов позволяют получать комплексы сэндвичевого строения, обладающие уникальными физико-химическими и оптическими свойствами за счет возможности одновременной реализации π - π -взаимодействия полиароматических систем и f-f-взаимодействия металлоцентров. Сочетание в одной молекуле лигандов различного строения и электронной природы существенно расширяет возможности направленного управления их физико-химическими характеристиками.

В результате поиска новых подходов к получению гетеролептических трехпалубных комплексов лантанидов был разработан одностадийный метод синтеза, позволяющий получать целевые комплексы ряда лантанидов La(III)-Eu(III) строения $[\text{Por}]\text{Ln}[\text{Pc}]\text{Ln}[\text{Por}]$ в результате сбалансированного тандема реакций исходя из свободных порфиринов и фталонитрилов как прекурсоров фталоцианинов (Схема 21). Этот метод оказался общим для получения комплексов легких лантанидов при выполнении ряда условий. Так, используемый фталоцианиновый лиганд должен содержать электронодонорные периферийные заместители, в противном случае соответствующий гетеролептический трехпалубный

¹ Birin K.P., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2006. Vol. 10, № 07. P. 931–936.

комплекс склонен к деградации с потерей одного терминального лиганда. Кроме того, порфириновый лиганд не должен содержать стерически-нагруженных *мезо*-заместителей, которые препятствуют образованию сэндвичевых комплексов. Выходы получаемых гетеролептических комплексов закономерно снижаются в ряду $\text{La(III)} \rightarrow \text{Eu(III)}$, что может объясняться возрастающим стерическим взаимодействием между палубами комплексов с уменьшением ионного радиуса металла-комплексобразователя.

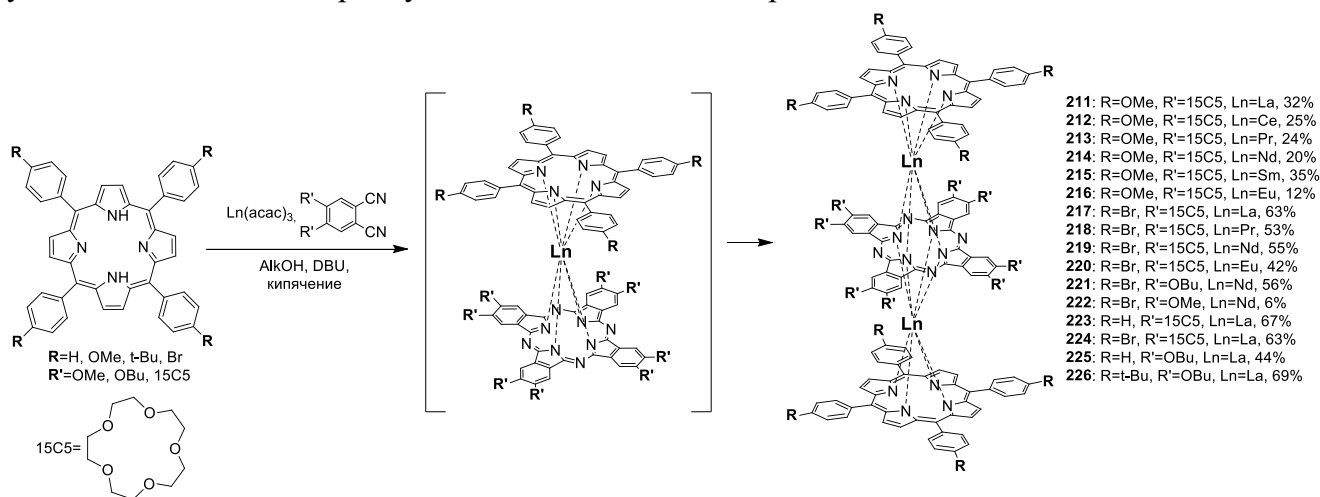


Схема 21.

Гетеролептические комплексы лантанидов, различающиеся составом лигандов, характеризуются существенно различными наборами полос в ЭСП (Рисунок 4). В спектрах присутствуют как полосы поглощения, которые формально можно отнести к переходам между орбиталями отдельных тетрапиррольных лигандов, так и полосы смешанной природы. Соотношение интенсивностей полос различной природы в спектрах находится в явной зависимости от соотношения лигандов различной природы в комплексе.¹

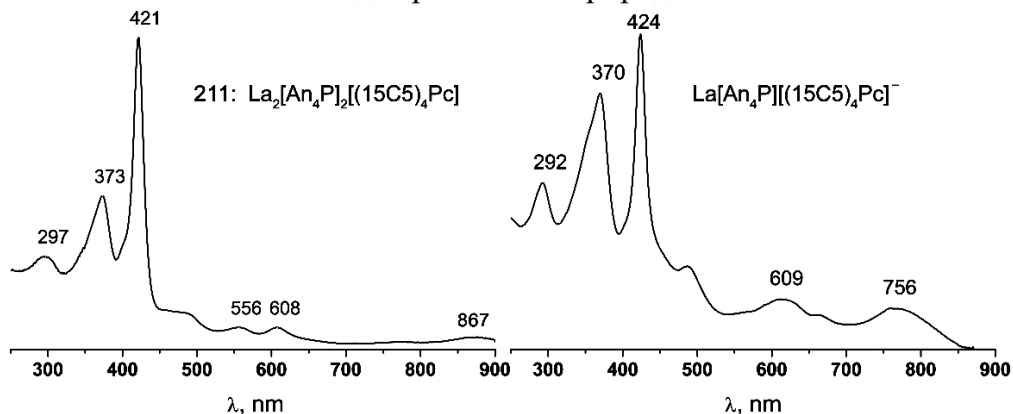


Рисунок 4. ЭСП растворов трехпалубного и родственного двухпалубного (порфириinato)(фталоцианинатов) лантана(III) (CHCl_3).

Особенностью ЭСП трехпалубных (порфириinato)(фталоцианинатов) симметричного строения $[\text{Por}]\text{Ln}[\text{Pc}]\text{Ln}[\text{Por}]$ является наличие полосы поглощения в ближней ИК-области. Положение максимума этой полосы находится в линейной зависимости от ионного радиуса металла-комплексобразователя и в серии полученных родственных комплексов легких лантанидов **211-216** ее положение изменяется в диапазоне 867-945 нм, в то время как ее значительная ширина обеспечивает наличие поглощения вплоть до 1050 нм.

¹ A. Muranaka, Y. Matsumoto, M. Uchiyama, J. Jiang, Y. Bian, A. Ceulemans, N. Kobayashi // Inorg. Chem. 2005. Vol. 44, № 11. P. 3818–3826.

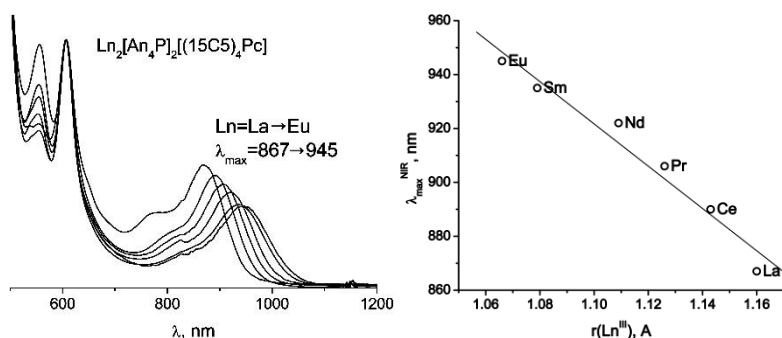


Рисунок 5. Зависимость положения полосы поглощения в ближней ИК-области растворов комплексов **211-216** в CHCl_3 от ионного радиуса лантанида.

одностадийном синтезе. Для получения гетеролептических (порфиригато) (фталоцианинатов) лантанидов тяжелой подгруппы был использован подход последовательного конструирования комплексов. Недостатком этого метода является его многостадийность, однако появляется возможность направленно получать комплексы с различным составом и расположением макроциклических лигандов (Схема 22).

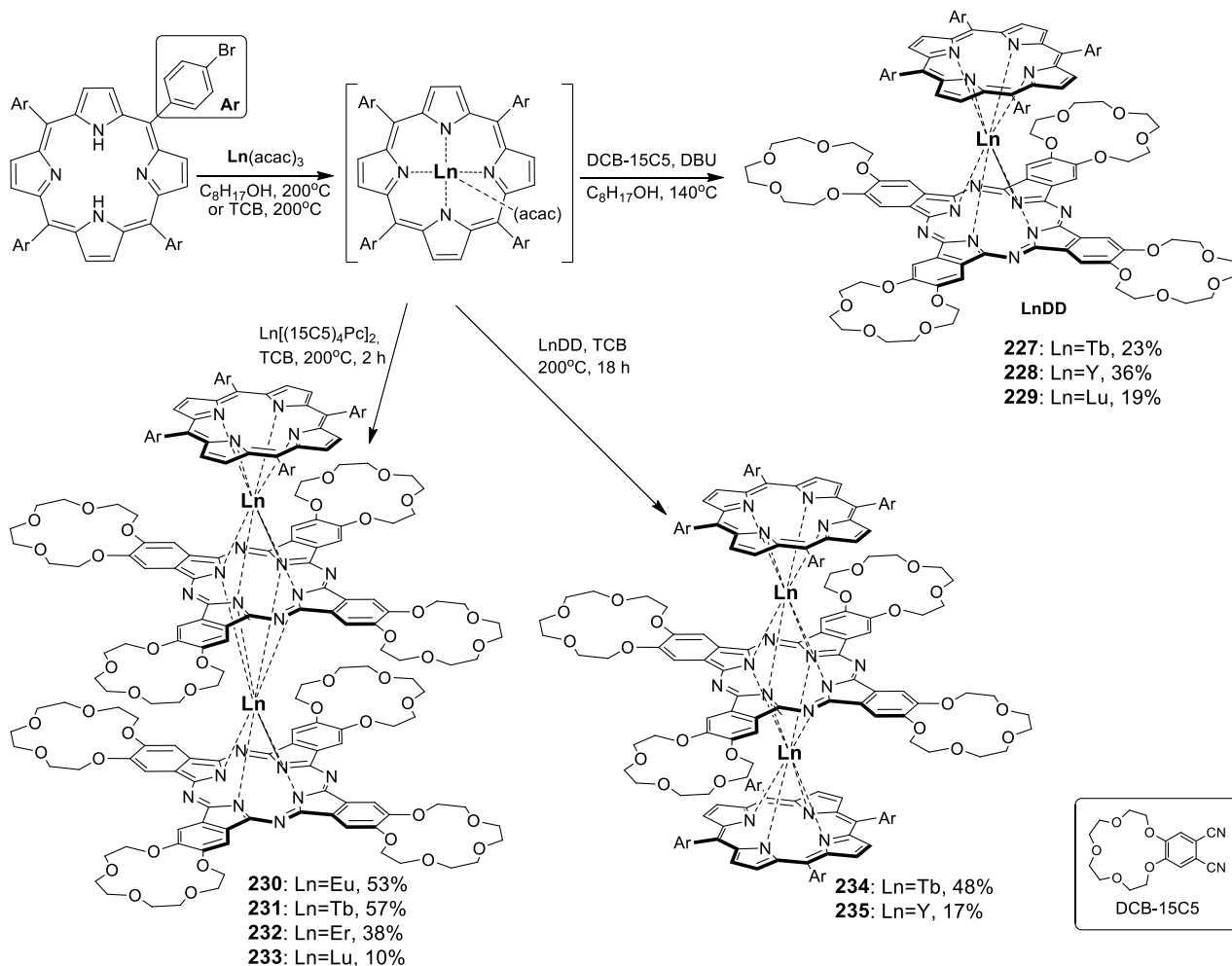


Схема 22.

Так, взаимодействие тетра-(4-бромфенил)-порфирина (Br_4TPPH_2) и избытка ацетилацетоната лантанида при нагревании при 200°C в 1-октаноле или 1,2,4-трихлорбензоле (TCB) количественно приводит к образованию *in situ* монопорфиригато. Его дальнейшее взаимодействие без очистки и выделения с фталонитрилом – 4,5-дицианобензо-15-краун-5,

предшественником тетра-(15-краун-5)-фталоцианина $((15C5)_4PcH_2)$ – приводит к темплатному построению фталоцианиновой палубы с образованием двухпалубного гетеролептического комплекса строения $[Br_4TPP]Ln[(15C5)_4Pc]$. Взаимодействие монопорфирилата лантанида с гомо- или гетеролептическими двухпалубными комплексами строения $[(15C5)_4Pc]Ln[(15C5)_4Pc]$ или $[Br_4TPP]Ln[(15C5)_4Pc]$ **227-229** приводит к образованию трехпалубных сэндвичевых комплексов строения $[Br_4TPP]Ln[(15C5)_4Pc]Ln[(15C5)_4Pc]$ **230-233** или $[Br_4TPP]Ln[Pc]Ln[Br_4TPP]$ **234-235** с выходами 10-57% и 19-36%, соответственно. Такой метод синтеза оказался общим для всей подгруппы тяжелых лантанидов, однако выход целевых соединений монотонно уменьшается в рядах родственных комплексов $Tb(III) \rightarrow Lu(III)$, что объясняется лантанидным сжатием и соответствующим возрастанием стерических взаимодействий между палубами комплексов. Интересно отметить, что в синтезе комплексов несимметричного строения $[Br_4TPP]Ln[(15C5)_4Pc]Ln[(15C5)_4Pc]$ взаимодействие проходит селективно и не наблюдается образования продуктов скремблинга лигандов. В то же время комплексы строения $[Br_4TPP]Ln[(15C5)_4Pc]Ln[Br_4TPP]$ были получены только для тербия(III) (**234**) и иттрия(III) (**235**) с выходами 48% и 17%, соответственно. Вероятно, здесь играет роль не только эффект лантанидного сжатия, приводящего к сближению макроциклических палуб комплекса, но также и одновременное возрастающее стерическое взаимодействие *мезо*-арильных заместителей порфиринового лиганда и центральной фталоцианиновой палубы.

Таким образом, с использованием разработанных подходов возможно направленное получение сэндвичевых гетеролептических комплексов лантанидов различного строения, содержащих в своем составе порфириновые и фталоцианиновые лиганды.

3.2. Комплексы с несимметричными порфириновыми лигандами

С использованием разработанных подходов был реализован синтез сэндвичевых гетеролептических (порфирилато)(фталоцианинатов) лантанидов, содержащих в качестве лигандов ^{Het}**Por**. Для этого были использованы имидазол- и пиразин-аннелированные производные тетра-(4-бутоксифенил)порфирина, а также имидазолил-замещенные порфирины, полученные деметаллированием соответствующих комплексов никеля(II). В качестве лантанида-комплексобразователя был выбран диамагнитный ион лантана(III).

Взаимодействие гетероцикл-аннелированных порфиринов **236-237** с 4,5-дибутоксифталонитрилом и $La(acac)_3$ привело к селективному образованию ожидаемых трехпалубных комплексов **239, 240** (Схема 23). Тем не менее, выход этих комплексов, содержащих гетероцикл-аннелированные лиганды (14-20%), оказался заметно ниже, чем аналогичного комплекса с симметричными порфириновыми лигандами **241** (41%). Вероятно, это объясняется лабильностью гетероциклического фрагмента в условиях реакции.

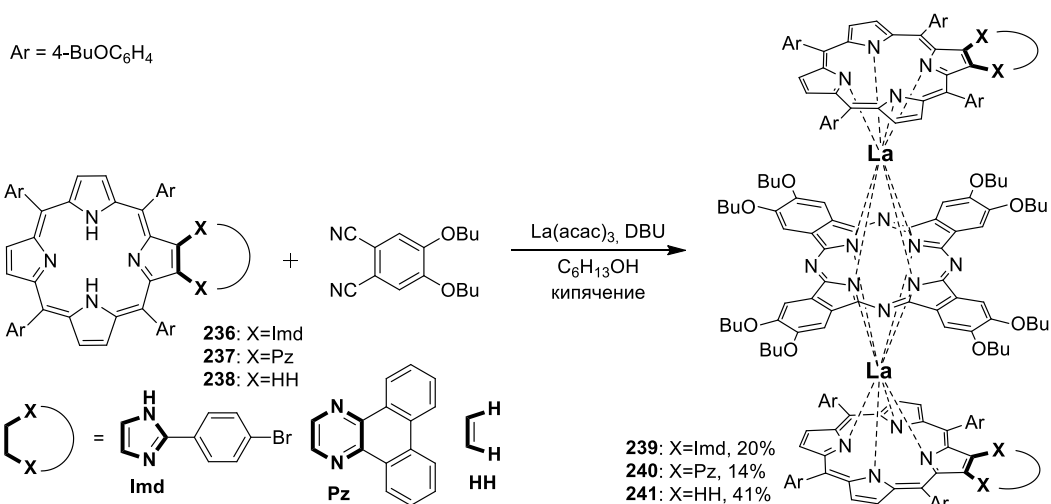


Схема 23.

Аннелирование гетероароматического фрагмента на периферии макроцикла порфирина привело к батохромному смещению полос поглощения в ЭСП растворов полученных гетеролептических комплексов по сравнению с аналогичным комплексом с симметричными лигандами. Смещение полос поглощения комплекса, содержащего пиразин-аннелированный порфириновый лиганд, существенно превышает значение для аналога с имидазопорфирином (Рисунок 6). Таким образом, показано, что периферийное гетероциклическое аннелирование порфириновых лигандов не препятствует образованию сэндвичевых комплексов с их участием. Это открывает возможности для получения сэндвичевых гетеролептических комплексов лантанидов с заданным расположением и взаимной ориентацией функциональных фрагментов, что важно как для оптических приложений, так и для разработки гибридных материалов на основе таких соединений путем введения якорных групп. Кроме того, гетероциклическое аннелирование является эффективным инструментом для управления электронным строением и, соответственно, оптическими характеристиками сэндвичевых комплексов лантанидов с тетрапиррольными лигандами.

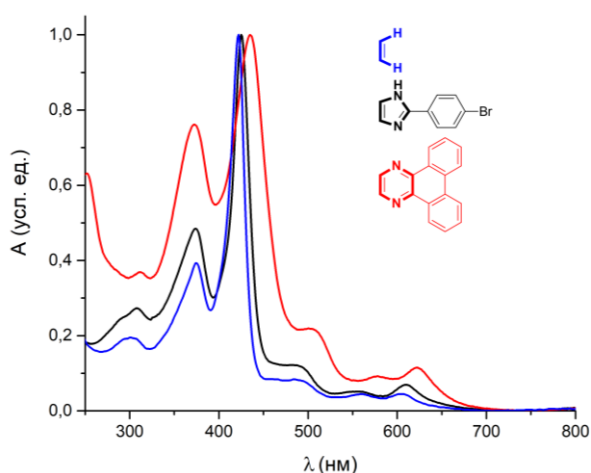


Рисунок 6. Сравнение ЭСП растворов гетеролептических трехналубных комплексов 239-241 в CHCl₃.

использованием производных содержащих бенз-, фенантрено- и фенантролино-имидазолильные группы, а также 4,5-

Существенная диссимметрия порфириновых лигандов в сочетании с несимметричным строением гетеролептических сэндвичевых комплексов значительно усложняет подтверждение их строения и интерпретацию спектров ЯМР. Тем не менее, использование современных чувствительных корреляционных методик позволило выполнить такую интерпретацию для полученных соединений.

Для порфириновых лигандов, содержащих β-аренимидазолильные заместители, также показана возможность получения гетеролептических комплексов. Примеры синтеза таких комплексов осуществлены с 5,10,15,20-тетра-(4-трет-бутилфенил)-порфирина, содержащего бенз-, фенантрено- и фенантролино-имидазолильные группы, а также 4,5-

дибутоксифталонитрила. Их взаимодействие с $\text{La}(\text{асас})_3$ при кипячении в 1-гексаноле в присутствии DBU привело к образованию ряда гетеролептических комплексов (Рисунок 7).

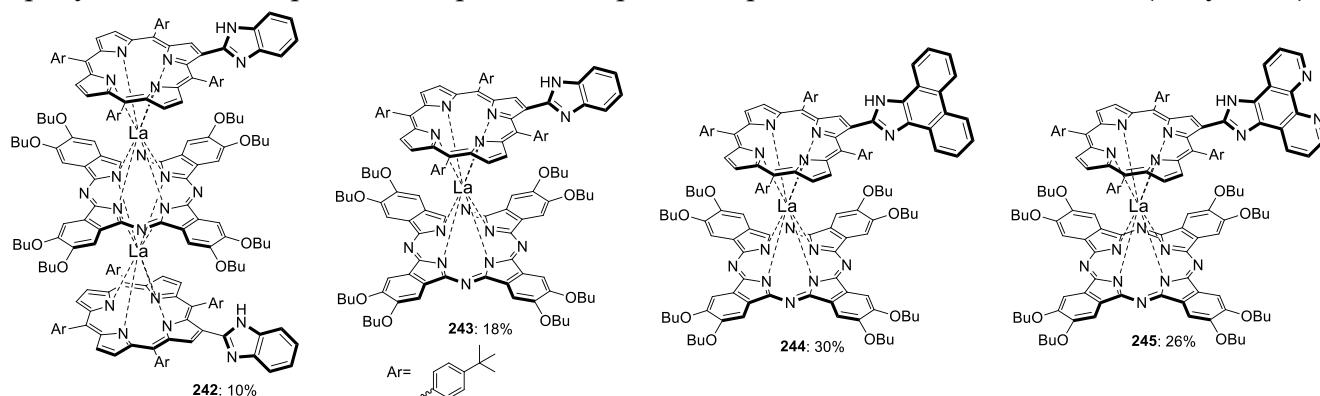


Рисунок 7. Структура полученных гетеролептических комплексов лантана(III), содержащих β -имидазол-замещенные лиганды.

При этом было обнаружено, что введение бензимидазолильного заместителя снижает выход трехпалубного комплекса **242** до 10% и приводит к образованию значительной доли двухпалубного соединения **243** (18%). Вероятно, это связано с появлением дополнительной стерической нагрузки на периферийной части порфирина. Дальнейшее увеличение размеров β -заместителя полностью подавляет образование трехпалубных комплексов и двухпалубные соединения **244**, **245** становятся единственными продуктами реакции с выходами ~30%.

3.3. Использование спектроскопии ЯМР для структурного анализа (порфириinato)(фталоцианинатов) лантанидов

В настоящее время метод спектроскопии ЯМР является одним из мощнейших инструментов для установления строения координационных соединений. В химии тетрапиррольных соединений и их металлокомплексов, в настоящее время, преимущественно используется метод ^1H ЯМР для анализа строения и определения чистоты соединений. В то же время, анализ данных спектроскопии ^{13}C может предоставить дополнительную информацию, подтверждающую строение как свободных лигандов, так и металлокомплексов. Тем не менее, регистрация и интерпретация данных ^{13}C осложняется использованием достаточно низких концентраций тетрапиррольных соединений, что необходимо для получения спектров с высоким разрешением. К началу работы для сэндвичевых комплексов тетрапиррольных лигандов был известен единственный пример полной интерпретации данных спектроскопии ^{13}C с использованием изотопно-меченного трис-фталоцианината европия(III).¹

На примере комплекса лантана(III) **217** строения $[\text{Br}_4\text{TPP}]\text{La}[(15\text{C}5)_4\text{Pc}]\text{La}[\text{Br}_4\text{TPP}]$ была показана возможность полной однозначной интерпретации спектров ^1H и ^{13}C с использованием современных корреляционных гомо- и гетероядерных методик. Анализ времен релаксации комплекса позволил оптимизировать параметры экспериментов ЯМР и получить значимую информация о гомо- и гетероядерных взаимодействиях несмотря на низкие концентрации образцов, а также значительно сократить время, необходимое для регистрации спектров.

¹ Pushkarev VE, Shulishov EV, Tomilov YuV and Tomilova LG. *Mendeleev Commun.* **2007**, 17, 218–219.

Интерпретация данных ^{13}C основана на анализе прямых и дальних корреляций ^1H - ^{13}C и для его реализации требовалось точное отнесение сигналов в спектре ^1H ЯМР изучаемого комплекса. В свою очередь, сочетание методик COSY и ROESY позволило выявить сигналы протонов, находящихся в спиновой связи, а также сближенных в пространстве. Далее применение гетероядерных градиентных экспериментов HSQC и HMBC, параметризованных с учетом измеренных величин констант спин-спинового взаимодействия $^1J_{\text{HC}}$ и $^2J_{\text{HC}}$, позволило выполнить отнесение сигналов в спектре ^{13}C (Рисунок 8). Отдельной проблемой интерпретации являлось присутствие в скелете порфиринового и фталоцианинового макроциклов большого числа четвертичных атомов углерода, причем для части сигналов наблюдалось значительное перекрывание. Выявление таких сигналов не представляет особой сложности за счет их подавления в редактированных спектрах INEPT и DEPT-135. В то же время их интерпретация затрудняется существенным удалением от протонов молекулы, что снижает эффективность переноса поляризации. Для изучаемого комплекса с использованием методики HMBC в спектрах удалось обнаружить кросс-пики, соответствующие не только $^2J_{\text{HC}}$, но также и $^3J_{\text{HC}}$ -корреляциям, что позволило интерпретировать все сигналы в спектре ^{13}C ЯМР.

Важной особенностью трехпалубных (порфирино)(фталоцианинов) лантанидов(III) является возможность реализации в молекуле различных динамических процессов, связанных как с изменением конформации периферийных алифатических заместителей, так и с взаимным вращением ароматических фрагментов.

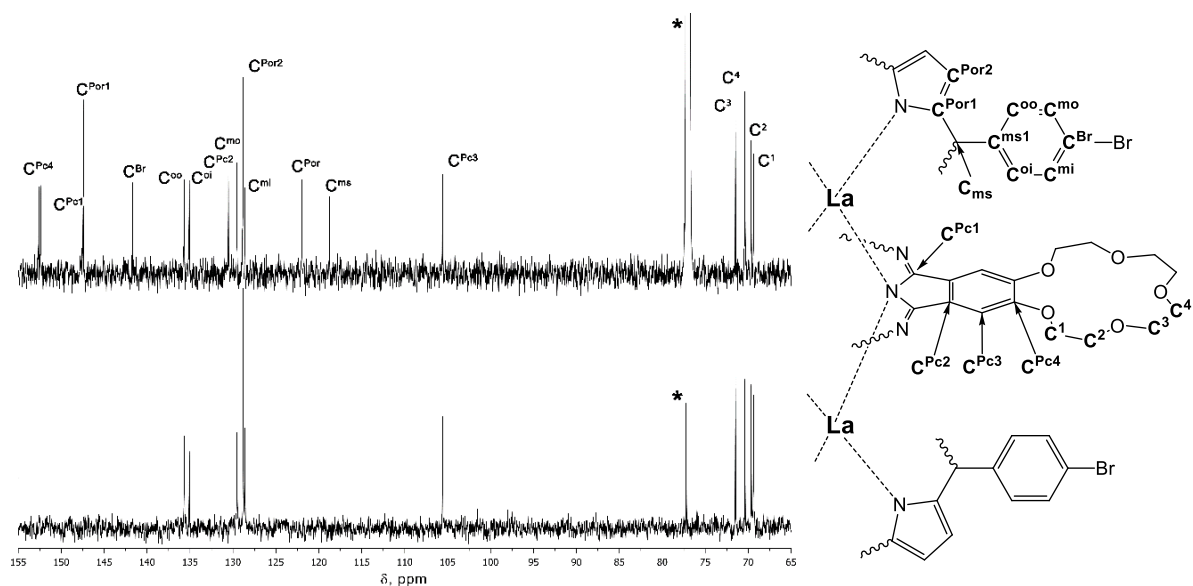


Рисунок 8. Отнесение сигналов резонанса в спектре ^{13}C ЯМР комплекса **217**.

В последнем случае следует отдельно выделить вращение макроциклических лигандов относительно оси C_4 , проходящей по линии Ln-Ln, а также вращение *мезо*-заместителей по связи $\text{C} - \text{C}$ относительно плоскости макроцикла. Вращение палуб комплекса оказывается инвариантно по причине сохранения осевой симметрии молекулы, в то же время кинетика вращения *мезо*-заместителей может быть изучена методом ЯМР. Для этих заместителей замедленное вращение определяет появление набора из 4 сигналов, соответствующих парам протонов, ориентированных в направлении металлоцентра или от него. При высокой скорости вращения число сигналов очевидно должно уменьшиться до 2-х и можно было ожидать коалесценции сигналов при некоторой температуре.

Оказалось, что изменение температуры в интервале 20→50°C не приводит к заметному смещению сигналов в спектрах (Рисунок 9). Наблюдаемое уширение сигналов протонов *мезо*-арильных групп в данном случае следует отнести к увеличению амплитуды их колебаний относительно основной конформации. В связи с недостижимостью точки коалесценции в доступном интервале температур для определения кинетических параметров процесса инверсии *мезо*-заместителей был использован метод, заключающийся в анализе отношения интегральных интенсивностей сигналов NOE обменивающихся протонов при различных температурах согласно уравнению:

$$\frac{I_{AB}}{I_{AA}} = \frac{1 - e^{-2k\tau_m}}{1 + e^{-2k\tau_m}},$$

где I_{AB}/I_{AA} – отношение интегральных интенсивностей кросс-пика и диагонального пика обменного сигнала, τ_m – время смешивания в эксперименте NOE и k – константа скорости обмена. Этот расчет показал, что скорость инверсии *мезо*-арильных заместителей составляет 6.6, 17.7 и 44.7 с⁻¹ при 298K, 308K и 318K, соответственно. Из этих данных была определена величина барьера активации процесса инверсии, которая составила 70.8 кДж/моль.

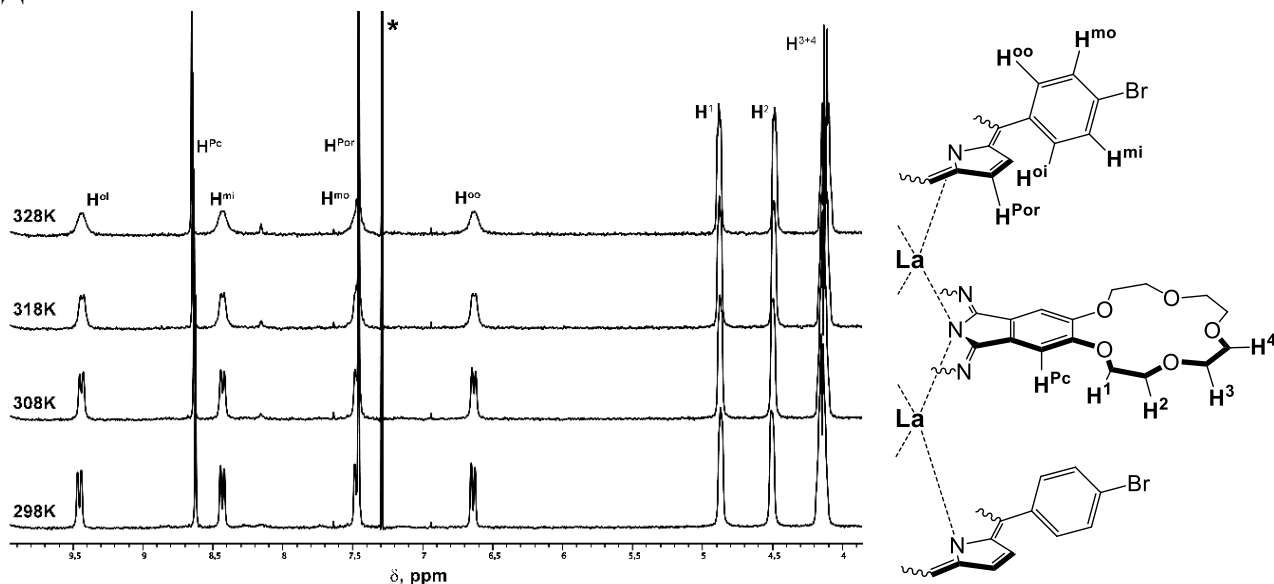


Рисунок 9. Изменения в спектре ¹H ЯМР комплекса 217 при варьировании температуры.

Лантанид-индуцированный сдвиг (ЛИС) и лантанид-индуцированная релаксация (ЛИР) сигналов резонанса протонов в присутствии ионов парамагнитных лантанидов получили широкое распространение при изучении строения и установлении пространственной конфигурации органических молекул. Традиционно этот подход предполагает использование небольших добавок солей лантанидов(III) и основывается на их равновесной координации к изучаемому фрагменту молекулы. Напротив, для (порфириinato)(фталочианинатов) лантанидов(III) характерно прочное связывание эквивалентных количеств этих катионов и высокая аксиальная симметрия полученных комплексов. Хотя прочное связывание парамагнитного иона приводит к намного более значительным сдвигам сигналов в спектрах и усложняет их интерпретацию, высокая симметрия комплексов позволяет упростить используемый для анализа ЛИС математический

аппарат и получить дополнительную информацию о структуре комплекса в растворе, которая не доступна другими методами.

При анализе спектров ^1H ЯМР (порфирино)(фталоцианинов) лантанидов наблюдаются существенные разнонаправленные сдвиги сигналов протонов комплексов (Рисунок 10), что противоречит традиционным представлениям о характерных областях спектра и соответствующих им сигналах. Примеры применения двумерных корреляционных методик ЯМР для комплексов парамагнитных лантанидов до недавнего времени были достаточно редки и не позволяли получить полный объем информации о спиновой связи протонов молекулы. Тем не менее систематический поиск оптимальных условий записи спектров позволяет получить значимую информацию о магнитных взаимодействиях атомов комплекса, что безусловно важно для интерпретации спектров. Благодаря этому было обнаружено, что в спектрах исследуемых комплексов один из сигналов протонов *мезо*-заместителей порфириновых палуб систематически проявляет смещение, противоположное по знаку направлению смещения остальных сигналов протонов молекулы.

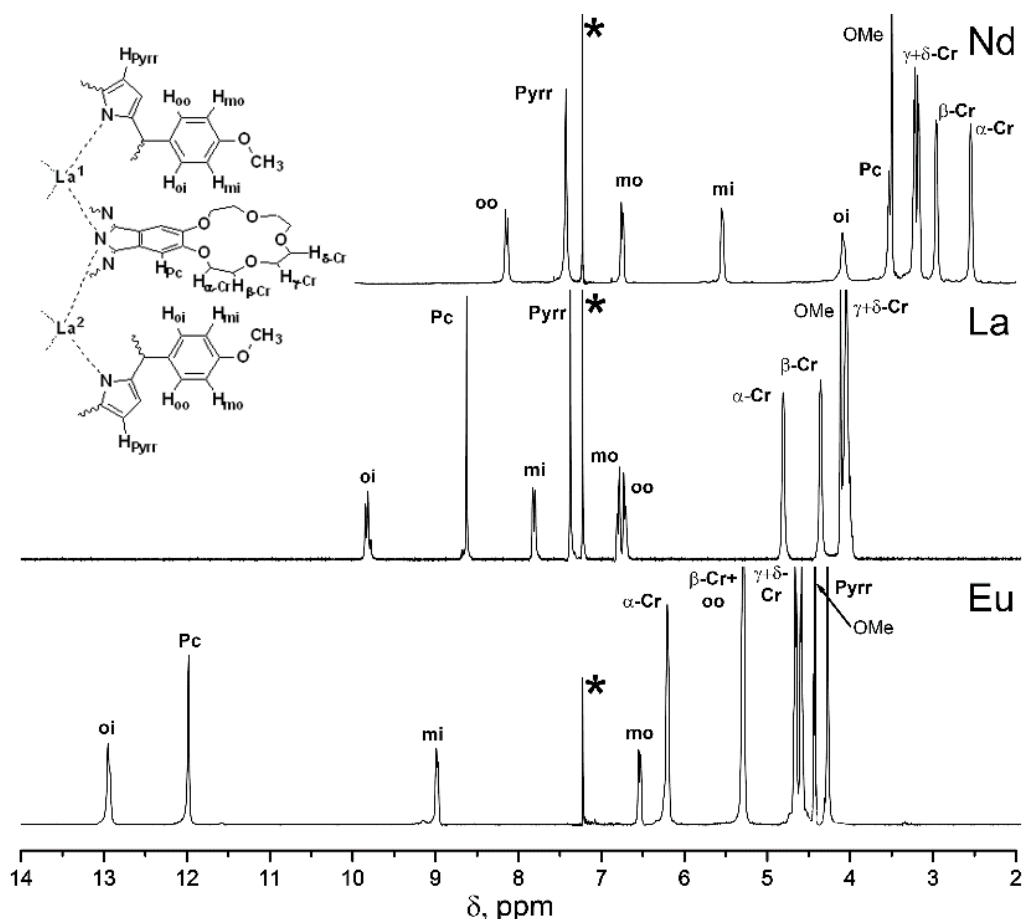


Рисунок 10. Сравнение спектров ^1H ЯМР комплексов 211, 214 и 216.

Специфические особенности спектроскопии ЯМР полученных (порфириinato)(фталоцианинатов) парамагнитных лантанидов заставили глубже рассмотреть данные о лантанид-индуцированных сдвигах сигналов в спектрах с целью получения дополнительной структурной информации.

В общем случае под ЛИС понимается разница химических сдвигов $\Delta\delta$ сигналов резонанса эквивалентных протонов в изоструктурных соединениях, содержащих

парамагнитный лантанид и диамагнитный реперный катион La(III), Lu(III), Y(III). Величина ЛИС определяется вкладами двух составляющих различной физической природы – контактного (S_z) и дипольного (D) термов. При этом первый достаточно быстро затухает при увеличении числа связей между парамагнитным центром и рассматриваемым ядром. Второй же компонент зависит от взаимного расположения ядра и парамагнитного центра в пространстве и не зависит от числа связей между ними. Таким образом в случае большинства протонов рассматриваемых молекул допустимо пренебречь контактным вкладом ЛИС. Величины парамагнитных термов S_z и D являются табулированными величинами, рассчитанными для каждого иона лантанида.

$$\Delta\delta_{Hi} = \delta_{Hi}^{Ln} - \delta_{Hi}^{La} = \Delta\delta_{Hi}^{con} + \Delta\delta_{Hi}^{dip} = F_{Hi} \langle S_z \rangle_{Ln} + A_2^0 G_{Hi} D_{Ln}$$

Для высокосимметричных комплексов лантанидов появляется возможность выделения главной оси симметрии молекулы и перехода в полярные координаты используя парамагнитный центр в качестве точки отсчета (Рисунок 11). В этом случае величина дипольного парамагнитного вклада для конкретного протона является функцией расстояния от парамагнитного ядра R и азимута относительно главной оси Θ . При этом величина геометрического фактора рассматриваемого протона G_i является периодической и изменяет знак при переходе через 0. Таким образом, информация о дипольном вкладе ЛИС ($\Delta\delta^{dip}$) и величина G_i для протона являются его прямой структурной характеристикой.

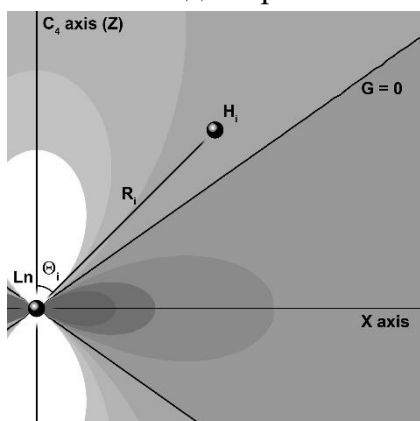


Рисунок 11. Общий вид функции G в пространстве.

$$\Delta\delta^{dip} = A_2^0 G_i D_{Ln} = A_2^0 \cdot \frac{3\cos^2\Theta - 1}{R^3} \cdot D_{Ln}$$

Исходя из того, что величина геометрического фактора G может быть рассчитана в любой точке пространства был выполнен его анализ для трехпалубных комплексов в предположении об аддитивности дипольного вклада ЛИС, определяемого отдельными лантанидами. С учетом высокой осевой симметрии комплексов возможно использовать двумерное представление этих данных на плоскости для упрощения восприятия.

С использованием имеющихся данных РСА для родственных сэндвичевых комплексов лантанидов было оценено взаимное расположение протонов молекулы относительно парамагнитных центров (Рисунок 12). При этом было обнаружено, что нулевая линия значения геометрического фактора G проходит через геометрическое место точек мезо-заместителя порфириновой палубы, что и определяет различный знак ЛИС для протонов этих заместителей, ориентированных в сторону металла-комплексобразователя или в противоположную сторону.

Для структурного анализа полученных данных необходима информация о величинах дипольных вкладов ЛИС для каждого типа протонов изучаемых комплексов. Разделение контактного и дипольного вкладов ЛИС становится возможным при использовании двухъядерного метода анализа ЛИС для пар протонов в изоструктурной серии комплексов путем линеаризации данных в координатах $\Delta\delta_{i,Ln}/\langle S_z \rangle_{Ln}$ и $\Delta\delta_{j,Ln}/\langle S_z \rangle_{Ln}$. В качестве ядра j , относительно которого производится анализ удобно выбрать протон с наибольшей величиной ЛИС, а в случае соединений с широким набором сигналов резонанса в спектре –

протон, отнесение сигнала которого наиболее однозначно. В случае рассматриваемых комплексов таким ядром является ароматический протон фталоцианиновой палубы.

Линеаризация данных в серии комплексов удовлетворяет уравнению

$$\frac{\Delta\delta_{i,Ln}}{\langle S_z \rangle_{Ln}} = (F_i - F_j R_{ij}) + R_{ij} \frac{\Delta\delta_{j,Ln}}{\langle S_z \rangle_{Ln}},$$

в котором $R_{ij} = G_i/G_j$ (отношение геометрических факторов) является постоянной величиной для заданной пары протонов в серии рассматриваемых изоструктурных комплексов. Этот подход позволяет удалить из рассмотрения фактор кристаллического поля A_2^0 и получить непосредственные данные о соотношении дипольных вкладов ЛИС.

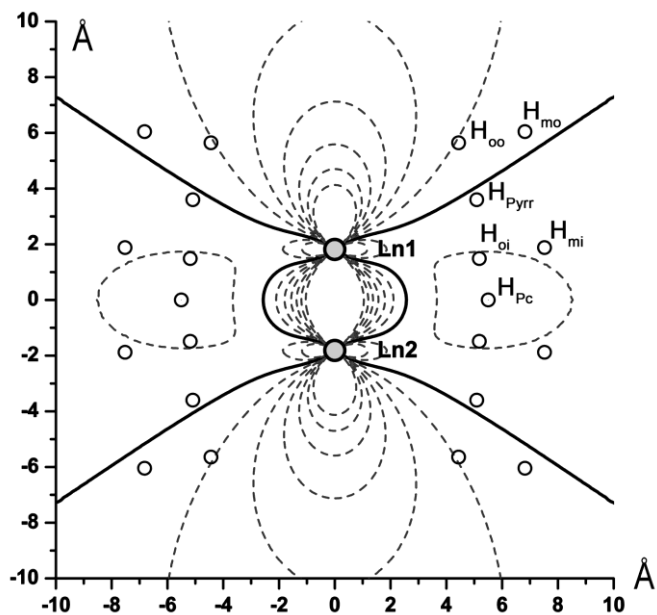


Рисунок 12. Распределение функции G в модели трехпалубного комплекса.

Таким образом, величины R_{ij} могут быть получены напрямую из данных ^1H -ЯМР и использованы в дальнейшем для построения структурной модели комплекса в растворе. Идея построения структурной модели заключается в варьировании расстояния между плоскостями лигандов комплекса по оси, определяемой положениями атомов лантанидов. Для каждой из возможных конфигураций определяется величина R_{ij} для всех протонов рассматриваемого фрагмента и сопоставляется с данными, полученными из ЯМР для определения конфигурации с минимальным расхождением. Расстояние между атомами лантанидов определяется путем анализа R_{ij} для протонов

центрального лиганда. В отсутствие данных рентгеноструктурного анализа комплексов, их пространственное строение может быть с достаточной точностью оценено относительно простыми методами геометрической оптимизации. Получаемая структурная модель является усредненной для анализируемой серии изоструктурных комплексов, однако в отсутствие данных рентгеноструктурного анализа позволяет подтвердить строение комплекса и с достаточно высокой точностью оценить его структурные параметры. Использование данного подхода оправдано при анализе структурных данных комплексов симметричного строения, т.к. в противном случае факторы кристаллического поля A_2^0 для ионов лантанидов оказываются не эквивалентны и аддитивность дипольных вкладов ЛИС не выполняется.

Глава 4. Супрамолекулярная химия представителей изученных классов соединений

Разработанные подходы к синтезу полифункциональных Het^{Por} позволили получить соединения, способные к самопроизвольной либо катион-индуцированной супрамолекулярной ассоциации. Так, введение 4-пиридинного заместителя в положение 2 аннелированного имидазольного гетероцикла позволило получить порфирин, способный к эффективной упорядоченной самосборке. Было обнаружено, что такой молекулярный

строительный блок в виде комплекса цинка(II) **246**, по данным РСА¹, образует протяженные 1D-координационные полимерные цепи в кристаллическом состоянии (Рисунок 13). При этом наблюдается достаточно редкое искажение, при котором пиридиновый заместитель при координации значительно отклоняется от аксиальной ориентации относительно плоскости макроцикла.

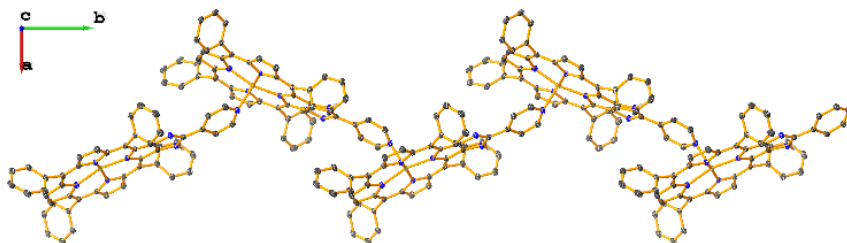


Рисунок 13. Фрагмент упорядоченной одномерной супрамолекулярной цепи в кристалле **246**.

По данным спектроскопии ЯМР и ЭСП было обнаружено что такой тип самоассоциации сохраняется в растворах комплекса в хлороформе и толуоле. В то же время увеличение температуры, сильное разбавление и введение

конкурирующего донорного лиганда приводят к мономеризации. На примере представителей гетеролептических комплексов лантанидов различных типов, содержащих тетра-(15-краун-5)-фталоцианиновые лиганды $[(15C5)Pc]La[(MeO)_4TPP]$ **247**, $[(MeO)_4TPP]La[(15C5)Pc]La[(MeO)_4TPP]$ **211** и $[(15C5)Pc]Tb[(15C5)Pc]Tb[Br_4TPP]$ **231**, были изучены процессы взаимодействия с катионами щелочных металлов. Катион-индуцированная супрамолекулярная ассоциация комплекса симметричного строения $[(MeO)_4TPP]La[(15C5)Pc]La[(MeO)_4TPP]$ **211** при взаимодействии с солями калия оказалась невозможна в силу экранирования краун-замещенной центральной палубы комплекса терминальными порфириновыми лигандами. При взаимодействии соответствующего комплекса лантана(III) с раствором KBr не наблюдалось заметных изменений в ЭСП итогового раствора, что указывает на отсутствие ассоциации комплекса. Аналогичное взаимодействие этого комплекса с раствором NaOAc или NaBr также не имеет спектрального отклика в ЭСП, хотя ожидалась инкапсуляция катионов натрия в полость 15-краун-5. В данном случае отсутствие спектрального отклика может объясняться слабым влиянием координации краун-эфирного фрагмента на орбитальное строение тетрапиррольного макроцикла, определяющее наблюдаемые полосы в ЭСП.

Принципиальным отличием двухпалубного комплекса $[(MeO)_4TPP]La[(15C5)Pc]$ **247** является доступность терминальной краун-замещенной палубы для взаимодействия. Так, при реакции этого комплекса с раствором KBr наблюдается уменьшение интенсивности, уширение и гипсохромное смещение большинства полос поглощения в ЭСП, что указывает на протекание супрамолекулярной ассоциации с образованием кофациальных димеров (Рисунок 14). Из данных спектрофотометрического титрования была определена стехиометрия взаимодействия, которая составила $2KBr \times 247$, что соответствует стехиометрии димерного ассоциата.

¹ РСА выполнен к.х.н. А.А. Синельщиковой (ИФХЭ РАН).

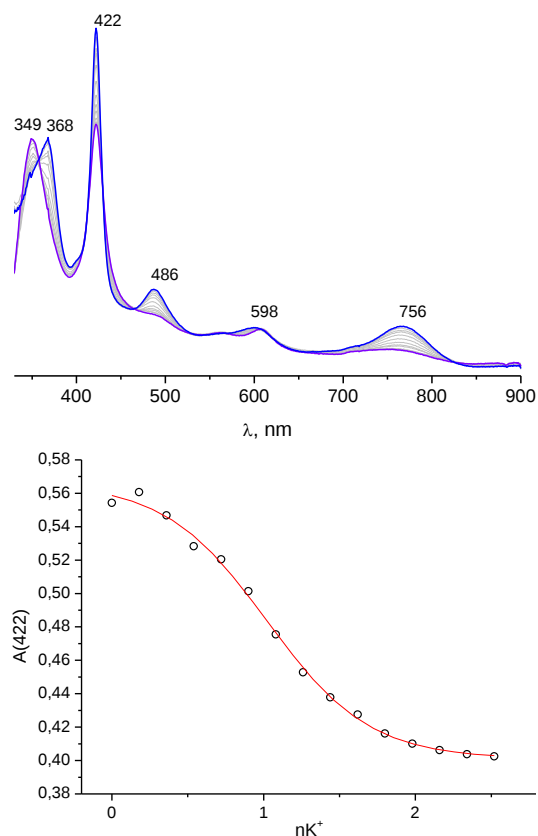


Рисунок 14. Изменения в ЭСП и кривая титрования комплекса **247** при взаимодействии с KBr.

толуола изобестические точки при титровании отсутствовали, а насыщение системы достигалось при добавлении ~8 экв. KOAc.

В случае трехпалубного комплекса $[(15C5)Pc]Tb[(15C5)Pc]Tb[Br_4TPP]$ **231**, содержащего две соседние краун-замещенные палубы, возможно как образование димерных супрамолекулярных ассоциатов, так и реализация процесса встраивания катионов между краун-замещенными макроциклическими лигандами. Различить такие процессы возможно за счет различной стехиометрии таких взаимодействий. Взаимодействие **231** с KOAc было изучено в различных растворителях, при этом спектрофотометрический отклик при титровании заметно различался при изменении полярности используемого растворителя (Рисунок 15). При титровании раствора комплекса в хлороформе не наблюдалось сохранения изобестических точек, что может быть связано как с протеканием нескольких параллельных процессов, так и с изменением полярности растворителя при добавлении соли калия в виде раствора в метаноле. Действительно, при использовании смеси хлороформ – метанол в соотношении 1:1 наблюдалось сохранение четких изобестических точек в серии спектров. В случае

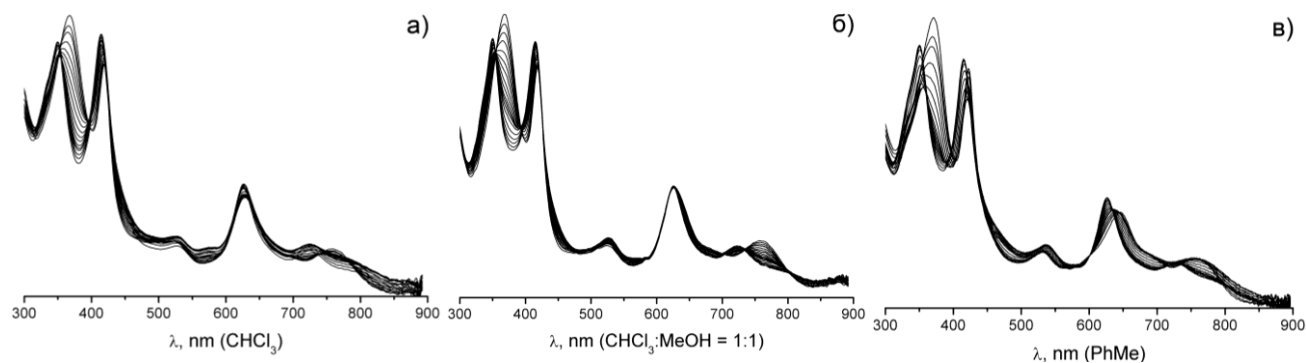


Рисунок 15. Изменения в ЭСП растворов **231** при титровании раствором KOAc в $CHCl_3$ (а), $CHCl_3/MeOH$ (б) и толуоле (в).

Анализ кривых спектрофотометрического титрования показал, что при использовании хлороформа и смеси хлороформ/метанол в качестве растворителя кривые титрования плавно изменяются, приводя к насыщению при 4 экв. титранта, что соответствует встраиванию 4-х катионов калия между краунфталоцианиновыми палубами комплекса. Напротив, при использовании в качестве растворителя толуола кривые титрования позволяют выявить дополнительный перегиб на ~2 экв. титранта, в то время как дальнейшее добавление раствора ацетата калия приводит к насыщению при 8 экв. Такое поведение в случае толуола позволяет предположить промежуточное образование димерного ассоциата, в то время как добавление избытка соли калия приводит к его разрушению и перестройке системы в комплекс

внедрения, аналогичный описанным выше. Также анализ кривых титрования с использованием программного пакета ChemEqui¹ позволил оценить стабильность образующегося супрамолекулярного ассоциата и вычисленная константа устойчивости составила $\log \beta = 18.8 (\pm 0.1)$. Такая высокая константа устойчивости супрамолекулярного аддукта может быть объяснена значительным влиянием кооперативного эффекта при связывании 4 катионов калия, а также предорганизацией координационных центров трехпалубного комплекса [(15C5)Pc]Tb[(15C5)Pc]Tb[Br₄TPP] **231**.

Глава 5. Фотофизические и фотокаталитические свойства гетероцикл-аннелированных порфиринов

Сравнение данных ЭСП серии полученных имидазопорфиринов показало, что аннелирование 5-членного гетероциклического фрагмента не приводит к значимому смещению полос в спектрах, характерному для порфиринов при расширении ароматической системы. Кроме того, при варьировании электронной природы заместителей в положении 2 гетероцикла изменения в ЭСП практически отсутствуют. Это позволило предположить отсутствие делокализации π -системы порфиринового кольца с участием аннелированного имидазольного фрагмента. С этими предпосылками по аналогии с рассмотренными выше имидазопорфиринами, замещенными в положении 2 имидазольного кольца, были получены диады **248-250**, содержащие дополнительные флуорофорные фрагменты (Рисунок 16). Выходы продуктов конденсации в серии изменяются в интервале 18-79% и закономерно уменьшаются с увеличением стерических требований вводимого полициклического фрагмента.

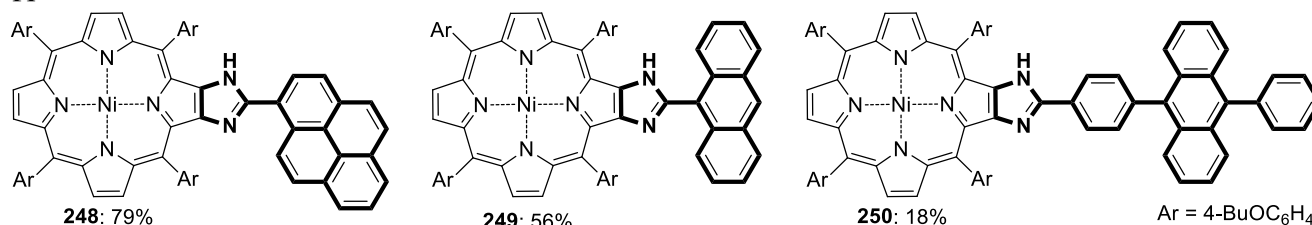


Рисунок 16. Строение полученных имидазопорфириновых диад.

Неожиданно было обнаружено, что для этой серии комплексов никеля(II) наблюдается тушение собственной люминесценции периферийных полиароматических углеводородных фрагментов. Кроме того, наблюдаемый набор полос в ЭСП не содержал полос, характерных для введенных периферийных полициклических фрагментов, хотя для диад, состоящих из невзаимодействующих фрагментов следовало ожидать в спектрах суперпозиции характерных наборов полос поглощения отдельных фрагментов. Такое поведение может свидетельствовать о наличии электронного взаимодействия фрагментов молекулы-диады и реализации безызлучательных процессов релаксации возбужденных состояний с участием металлоцентра никеля(II).

Для поиска рационального объяснения спектральных особенностей этих соединений были привлечены данные квантово-химических расчетов методом DFT CAM-B3LYP/6-31G(d).² Оптимизация геометрии диад показала, что полиароматические периферийные заместители занимают положение близкое к копланарному по отношению к макроциклу

¹ Solov'ev V.P., Baulin V.E., Strakhova N.N. et al. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1998**, 2, 1489.

² Расчеты с использованием функционала CAM-B3LYP выполнены д.х.н. А.Г. Мартыновым (ИФХЭ РАН).

порфирина. Кроме того, граничные орбитали полученных диад характеризуются значительным вкладом атомных орбиталей полиароматического заместителя. Вместе эти особенности геометрии и электронного строения диад указывают на наличие существенного сопряжения и взаимодействия между фрагментами. Исключение составляет дифенилантраценовый заместитель, мостиковый фениленовый заместитель которого не позволяет реализоваться плоской конформации диады и в этом случае порфирин и полиароматический заместитель могут рассматриваться как изолированные фрагменты.

Результаты оптимизации геометрии **248** методом DFT B3LYP/6-31G(d) также показали, что введение объемного бензильного заместителя к атому азота имидазольного фрагмента приводит к искажению геометрии молекулы и отклонению полиароматического заместителя от копланарной ориентации. Таким образом, появляется возможность направленного управления взаимной ориентацией фрагментов и, соответственно, спектральными характеристиками таких диад.

Деметаллирование **248** при обработке смесью кислот $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{TFA}$ позволило получить соответствующий свободный порфирин **251** с выходом 30%, последующее взаимодействие которого с $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ в $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ привело к соответствующему комплексу цинка(II) **252** с выходом 83%. Для этих соединений была обнаружена люминесценция как порфиринового макрогетероцикла, так и периферийного полициклического заместителя (Рисунок 17).¹ Для этих фотоактивных диад было обнаружено необычное разгорание флуоресценции пиренового фрагмента молекулы при взаимодействии с нитробензолом и пикриновой кислотой. Наиболее интенсивный отклик наблюдался в случае комплекса цинка(II) **252**. По данным квантово-химических расчетов методом CAM-B3LYP/6-31G(d) молекула нитробензола связывается с **252** за счет π -стэкинг-взаимодействий с пиреновым фрагментом и одним из *мезо*-заместителей. При этом блокируется внутримолекулярное вращение полициклического фрагмента и, соответственно, снижается вероятность его безызлучательной релаксации, что и приводит к росту интенсивности флуоресценции этого фрагмента диады. Одновременное наблюдение в спектре полос эмиссии пирена и порфирина позволяет рассматривать этот тип ^{Het}Por как перспективный радиометрический сенсор для определения ароматических нитросоединений.

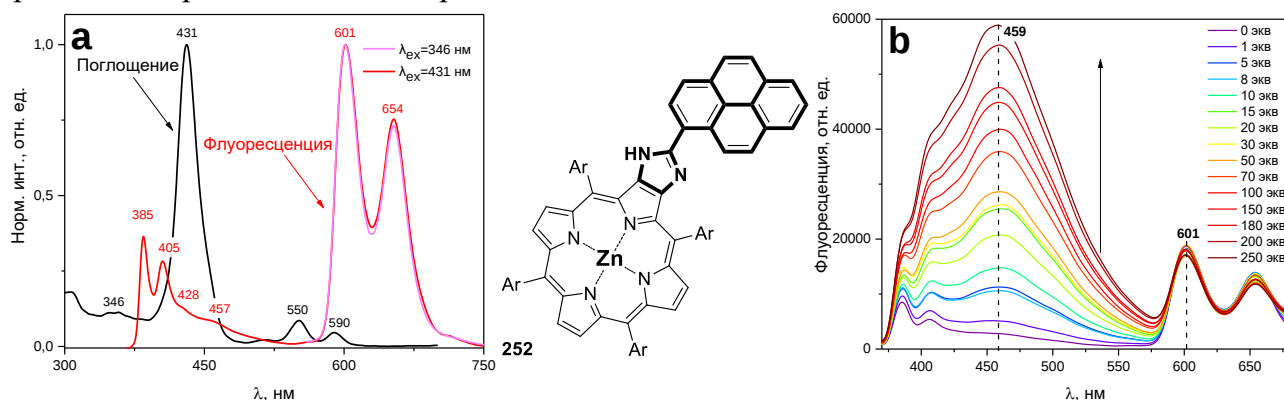


Рисунок 17. Спектры поглощения и испускания **252** в толуоле (а) и разгорание флуоресценции **252** при титровании нитробензолом в толуоле при $\lambda_{\text{ex}}=346$ нм (b).

¹ Работы, связанные с изучением фотофизики пирен-порфириновых диад и их взаимодействия с нитроароматикой выполнены в лаборатории Физической химии супрамолекулярных систем (ИФХЭ РАН).

На примере ряда функционализированных пиразин-аннелированных порфиринов была показана перспективность этого класса производных для фотокаталитических приложений. Для этого из соответствующих комплексов никеля(II) **62**, **75**, **85**, **87**, **92-97** были получены фотоактивные свободные порфирины **253-263** (Схема 24). Было обнаружено, что природа *мезо*-заместителей оказывает значительное влияние на протекание реакции деметаллирования, что приводит к низким выходам в случае стерически-затрудненных мезитильных производных **261-263**. Так в случае 4-бутоксифенил- и 4-пентилфенил-пиразинопорфиринов соответствующие свободные основания были получены с выходами 67-99%, в то время как для мезитил-замещенных аналогов выходы составили ~20%.

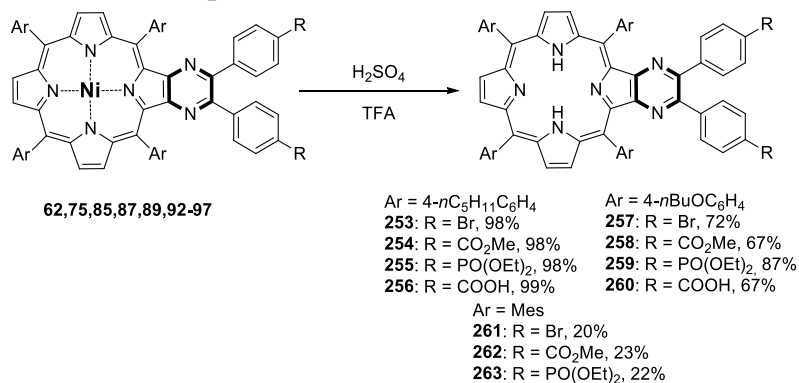


Схема 24.

Для изучения фотокаталитической активности были выбраны производные **254-255** и **258-259**, содержащие 4-метоксикарбонил- и 4-диэтоксифосфорильные заместители в аннелированном фрагменте. Эти соединения достаточно хорошо растворимы в органических растворителях для реализации гомогенного катализа, в то время как функциональные сложноэфирные группы могут быть в дальнейшем гидролизваны и использованы для иммобилизации на поверхности инертных подложек для создания гибридных материалов для гетерогенного катализа.

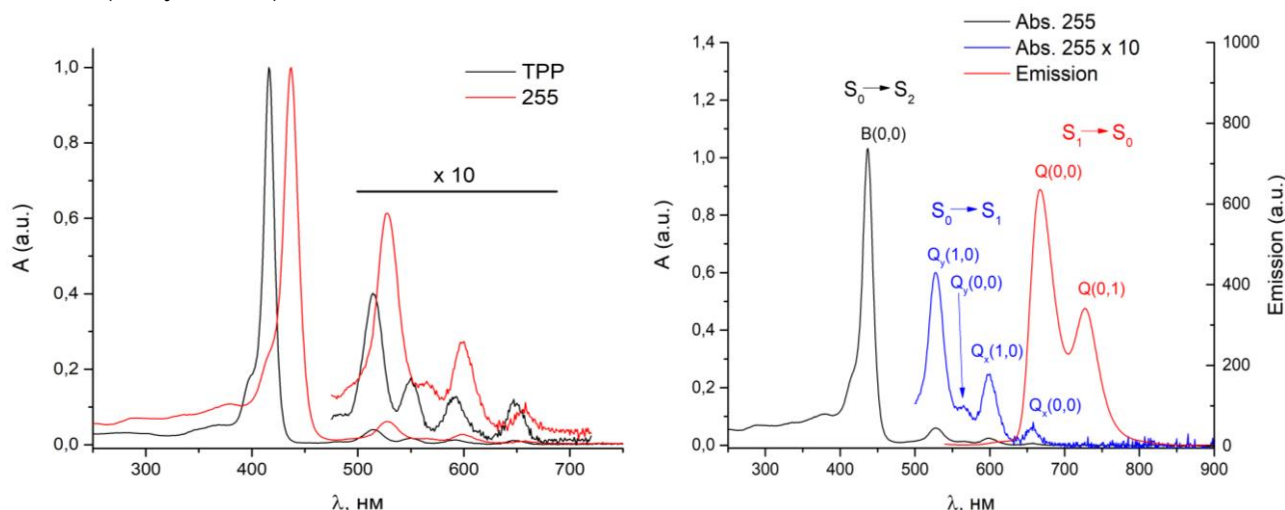
В качестве модельной реакции было выбрано окисление органических сульфидов в сульфоксиды. Эта реакция представляет интерес с точки зрения практического применения в синтезе лекарственных препаратов и, кроме того, позволяет оценить селективность изучаемых фотокатализаторов в силу возможного дальнейшего окисления образующихся сульфоксидов в сульфоны. С использованием тиоанизола в качестве модельного субстрата была оценена фотокаталитическая активность диарил-пиразинопорфиринов по сравнению с неаннелированным аналогом – тетрафенилпорфирином **TPP** (Таблица 3).

Из приведенных данных хорошо видно, что использование полученных пиразинопорфиринов в качестве фотосенсибилизаторов позволяет достичь полной конверсии субстрата при загрузке катализатора всего 0.001 мол.%, в то время как при использовании неаннелированного тетрафенилпорфирина в этих условиях конверсия субстрата не превышает 40%. Эта загрузка катализатора оказалась на 2-3 порядка ниже приведенных в литературе примеров для родственных реакций фотоокисления с использованием других порфириновых сенсибилизаторов. Дальнейшее снижение загрузки фотокатализатора приводит к снижению скорости реакции и при использовании 0.0001 мол.% сенсибилизатора конверсия тиоанизола не превышает 20%. Важно отметить, что во всех случаях реакция окисления характеризуется высокой селективностью и доля образующегося сульфоксида составляет 97-98%.

Таблица 3. Окисление тианизол при варьировании природы и загрузки фотосенсибилизатора.

1 mmol Catalyst: Ar = 4-nC₅H₁₁C₆H₄ 254: R = CO₂Me 255: R = PO(OEt)₂ Ar = 4-nBuOC₆H₄ 258: R = CO₂Me 259: R = PO(OEt)₂								
№	Фото- сенсибилизатор	Загрузка (моль.%)	Время (ч)	Конверсия (%)	Селективность (%)		TON	TOF
					A	B		
1	-	-	24	2	100	-	-	-
2	TPP	10 ⁻³	16	39	99	1	38610	2410
3	254	10 ⁻²	6	100	98	2	9800	1630
4	255			100	98	2	9800	1630
5	258	10 ⁻²	6	100	96	4	9600	1600
6	259			97	97	3	9410	1570
7	254	10 ⁻³	16	99	98	2	97020	6060
8	255			100	98	2	98000	6130
9	258	10 ⁻³	16	100	98	2	98000	6130
10	259			98	97	3	95060	5940
11	254	5·10 ⁻⁴	24	91	98	2	178360	7430
12	255			90	98	2	176400	7350
13	258	5·10 ⁻⁴	24	81	98	2	158760	6620
14	259			57	98	2	111720	4660
15	254	10 ⁻⁴	24	20	100	-	200000	8330
16	255			20	100	-	200000	8330
17	258	10 ⁻⁴	24	9	100	-	90000	3750
18	259			9	100	-	90000	3750

Для выявления факторов, приводящих к увеличению фотокаталитической активности пиазин-аннелированных порфиринов, было предпринято изучение их фотофизических характеристик. Значительное батохромное смещение полос поглощения в ЭСП при гетероциклическом аннелировании указывает на уменьшение энергетической щели ВЗМО-НСМО (Рисунок 18).

Рисунок 18. Сравнение ЭСП 255 и TPP (слева) и сопоставление спектров поглощения и испускания (справа) в CHCl₃.

Для полос люминесценции пиазинопорфиринов также наблюдается значительное смещение в красную область спектра (Таблица 4). Следует отметить и существенно большую величину Стоксова сдвига для этих соединений, что может служить указанием на снижение

уровней энергии возбужденных состояний. В целом это позволяет предположить сближение уровней энергии возбужденных состояний сенсibilизатора и молекулярного кислорода, что, в свою очередь приводит к повышению эффективности генерации его активных форм.

Таблица 4. Данные ЭСП и люминесценции пиразинопорфиринов 254-255 и 258-259 в CHCl_3 .

	λ_{max} (Core), нм	λ_{max} Q, нм	λ_{Em} , нм	Сдвиг, см^{-1}	Φ_{Em}
TPP	416	514, 550, 590, 651	652, 715	24	0.11
254	436	526, 565, 599, 657	668, 729	251	0.08
255	440	529, 569, 599, 659	672, 726	294	0.09
258	437	528, 563, 599, 657	668, 727	205	0.08
259	439	528, 568, 599, 658	672, 730	317	0.07

Одним из основных путей фотоактивации молекулярного кислорода с использованием сенсibilизаторов порфириновой природы является генерация синглетного кислорода $^1\text{O}_2$. Для полученных

фотосенсibilизаторов были определены квантовые выходы генерации $^1\text{O}_2$ в CHCl_3 с использованием химической ловушки - 2,5-дифенилизобензофурана DPBF (Рисунок 19).

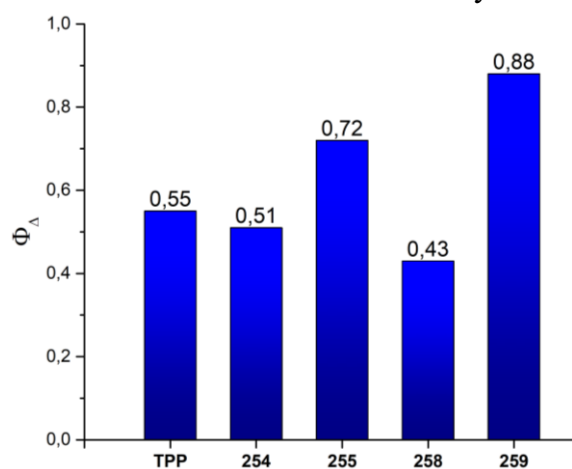


Рисунок 19. Квантовые выходы генерации $^1\text{O}_2$ для TPP и 254-255 и 258-259 в CHCl_3 .

Было обнаружено, что в случае соединений 254 и 258, содержащих терминальные метоксикарбонилфенильные заместители в периферийных положениях пиразинового гетероцикла величина Φ_{Δ} оказывается сопоставима с тетрафенилпорфирином. В то же время в случае диэтоксифосфорил-замещенных производных 255 и 259 квантовый выход синглетного кислорода значительно выше. Соотношение наблюдаемых величин в целом согласуется с результатами сравнения фотокаталитической активности серии сенсibilизаторов (Таблица 3). Сопоставление полученных данных также позволяет

предположить, что синглетный кислород является основной активной формой кислорода в механизме изучаемого фотоокисления при сенсibilизации пиразин-аннелированными порфиринами.

Отдельный интерес представляло выявление влияния аннелированного пиразинового фрагмента на строение молекулярных орбиталей получаемых производных. Для этого был выполнен квантово-химический расчет геометрии и молекулярных орбиталей модельных пиразинопорфиринов методом DFT B3LYP/6-31G(d) (Рисунок 20).

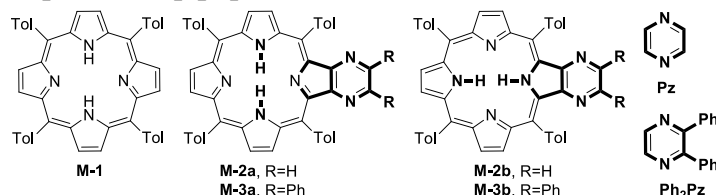


Рисунок 20. Строение модельных пиразинопорфиринов, использованных для квантово-химических расчетов.

Результаты расчетов позволили выявить ряд особенностей как геометрического, так и орбитального строения пиразинопорфиринов. Так, было обнаружено, что таутомеры **M-2a** и **M-3a**, внутрициклические протоны которых локализованы на атомах азота

противолежащих незамещенных пиррольных колец оказались на ~ 15 кДж/моль стабильнее аналогов **M-2b** и **M-3b**. Аннелированный гетероциклический фрагмент незначительно

отклонен от плоскости порфиринового макрогетероцикла (Рисунок 21), причем введение арильных заместителей слабо влияет на величину этого отклонения.

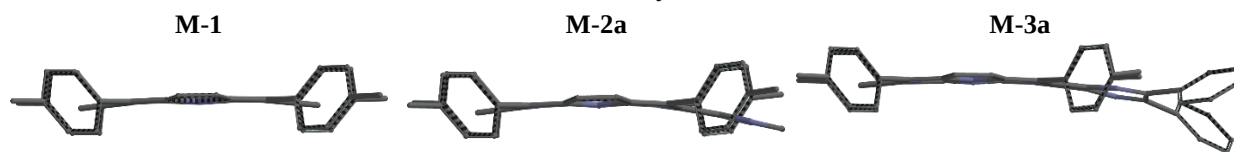


Рисунок 21. Геометрия модельных пиразинопорфиринов (вид сбоку).

По данным расчетов граничные орбитали гетероцикла пиразина находятся достаточно далеко в шкале энергии от аналогичных орбиталей ароматического порфиринового кольца (Рисунок 22). Это позволяло ожидать сохранения орбитального строения аннелированного фрагмента и порфиринового кольца, что фактически наблюдается для **M-2a** и **M-2b**. В случае этих модельных соединений ВЗМО пиразина поднимается по энергии и занимает положение ВЗМО-2, в то время как НСМО пиразина снижается по энергии и становится НСМО+2 аннелированного производного. При этом указанные орбитали сохраняют симметрию и локализацию исходного гетероцикла. Орбиталь пиразина НСМО+1 оказывается близка по энергии к НСМО+2 порфирина, что приводит к образованию общей делокализованной орбитали НСМО+3 пиразинопорфирина.

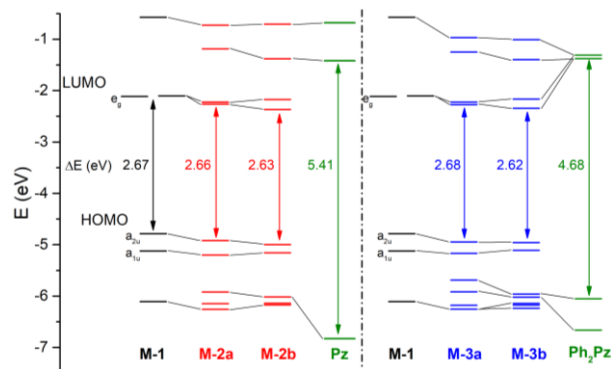


Рисунок 22. Диаграмма молекулярных орбиталей модельных пиразинопорфиринов.

В случае модельных пиразинопорфиринов **M-3a** и **M-3b** система молекулярных орбиталей значительно отличается. Так, ВЗМО и ВЗМО-1 дифенилпиразина поднимаются в шкале энергии и занимают положения ВЗМО-2 и ВЗМО-3 в системе орбиталей пиразин-аннелированного макрогетероцикла. Напротив, НСМО и НСМО+1 этого фрагмента оказываются близки по энергии и их взаимодействие с вакантными орбиталями макрогетероцикла приводит к

образованию системы вакантных орбиталей, делокализованных как на порфириновом кольце, так и на аннелированном гетероцикле. Таким образом, в случае диарилпиразин-аннелированных порфиринов можно сделать вывод, что введение аннелированного фрагмента затрагивает широкий набор граничных орбиталей порфирина. Это приводит как к их смещению в шкале энергии, так и перераспределению электронной плотности и, соответственно, модулированию физико-химических свойств получаемых производных.

Глава 6. Подходы к получению гибридных материалов на основе гетероциклических производных порфиринов

Возможность направленного введения функциональных, в частности, якорных групп в молекулы ^{Het}Por создают предпосылки для управления их ориентацией при иммобилизации на поверхности материалов. В качестве инертных подложек для создания гибридных материалов могут выступать различные оксидные материалы и металл-органические каркасные полимеры (МОКП). Наибольшее распространение к настоящему времени получили гибридные материалы на основе оксидов Ti(IV), Zr(IV), Si(IV). Введение якорных групп в мезо-положение или в аннелированный гетероциклический фрагмент позволяет

ожидать ортогональной ориентации молекулы порфирина на поверхности неорганического материала. Такая ориентация в свою очередь делает молекулу порфирина более доступной для реагентов, что имеет существенное значение при получении каталитически-активных гибридных материалов.

Было обнаружено, что в качестве якорных групп могут успешно использоваться четвертичные аммонийные группы. Такие якорные группы могут эффективно удерживаться на высокополярной поверхности оксидных материалов. На примере имидазопорфирина **190**, содержащего одну аммонийную якорную группу, впервые показана возможность такой иммобилизации на поверхности хроматографического силикагеля. Обработка силикагеля раствором **190** в дихлорметане привела к образованию интенсивно окрашенного материала, причем степень иммобилизации оказалось возможно контролировать по ЭСП остаточного раствора. Исходя из этих данных, доля порфирина в полученном материале была оценена как ~13 масс.%. Сопоставление данных ЭСП и электронной спектроскопии диффузного отражения показало, что набор и положение полос в спектрах раствора порфирина в хлороформе и гибридного материала практически совпадают (Рисунок 23). Это указывает на неизменность порфиринового гетероцикла при иммобилизации и отсутствие специфических взаимодействий, как межмолекулярных, так и порфирина с поверхностью неорганической подложки.

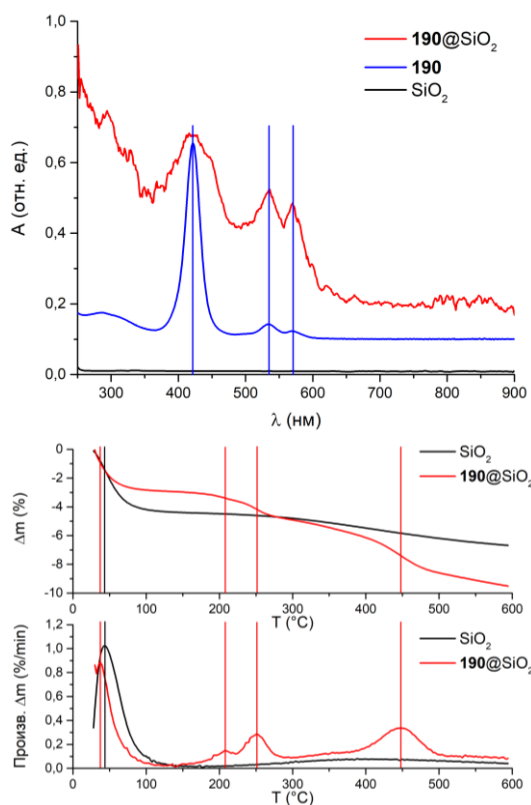


Рисунок 23. Сравнение спектров поглощения **190** и отражения **190@SiO₂** (сверху) и данные ТГА силикагеля и **190@SiO₂** (снизу).

позволяющая формировать на поверхности нанопорфирилл НОА монослой SiO₂ (НОАМ). Сочетание высокой температуры отжига материала и модификации его поверхности

Обнаружено, что присутствие даже единственной якорной группы в молекуле гетероцикл-аннелированного порфирина позволяет получить гибридный материал, устойчивый в органических растворителях – гексане, ацетоне, дихлорметане, хлороформе. Устойчивость материала в таких растворителях позволяет рассматривать его как модель перспективных гетерогенных катализаторов. Термическая стабильность материала до ~200°C (Рисунок 23) является значимым достоинством, указывающим на возможность успешной регенерации и активации каталитически-активных материалов этого типа.

Другим перспективным типом подложек является наноструктурированный окси-гидроксид алюминия (НОА) фибриллярного строения, удобная технология получения которого была ранее разработана в ИФХЭ РАН.¹ Этот метод получения НОА подразумевает медленное окисление слоя амальгамы Al-Hg на поверхности алюминиевой пластины во влажной атмосфере. Также ранее была разработана методика его модификации,

¹ Khodan AN, Nguyen THN, Esaulkov M, Kiselev MR, Amamra M et al. J Nanoparticle Res 2018;20:194.

приводит к получению механически прочного наноструктурированного монолитного материала.

Гидролиз сложноэфирной группы порфирина **144** привел количественно к соответствующему карбокси-замещенному производному **264**, карбоксильную якорную группу которого можно использовать для иммобилизации порфирина на поверхность НОАМ. Взаимодействие образца НОАМ с раствором порфирина в дихлорметане привело к получению целевого гибридного материала, содержащего ~14 масс.% порфирина по данным ЭСП остаточного раствора. При этом по данным электронной спектроскопии, как и в случае иммобилизации на силикагель, молекулы порфирина на поверхности материала находятся в неагрегированном состоянии. Важно отметить, что полученный гибридный материал сохраняет фибриллярную структуру, характерную для исходного НОАМ (Рисунок 24).

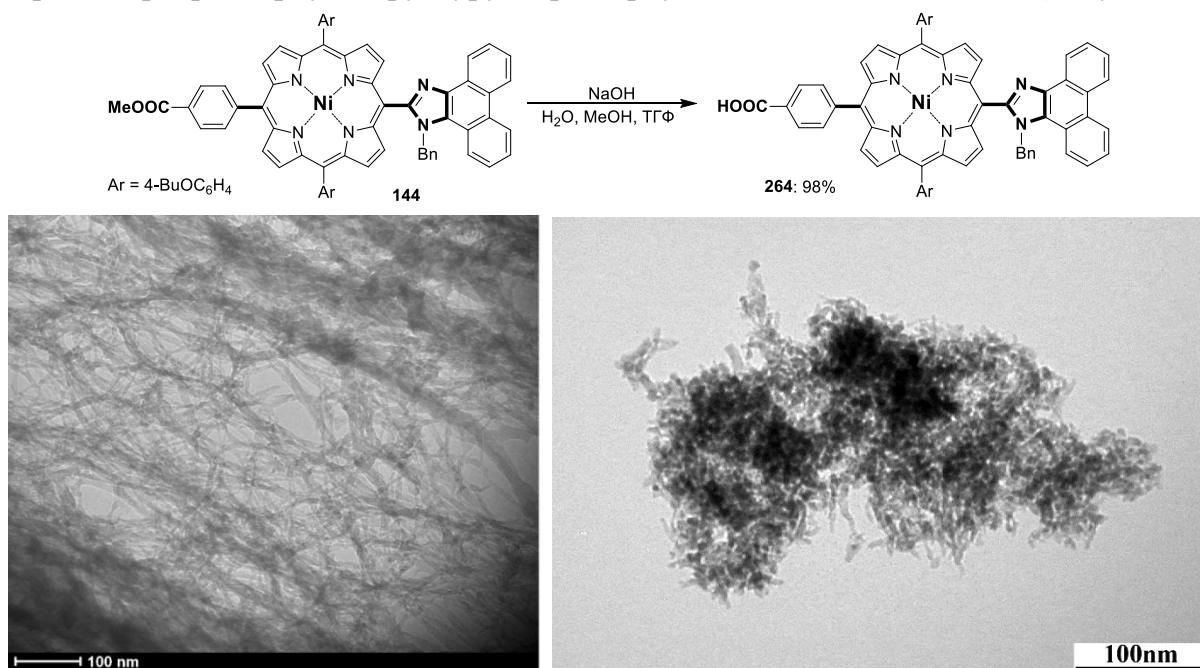


Рисунок 24. ПЭМ материала НОАМ до (слева) и после (справа) иммобилизации **264**.

Таким образом, показана возможность получения гибридных материалов на основе функциональных **NetPor**, содержащих якорные группы различной природы. Полученные материалы обладают достаточно высокой термической стабильностью, а найденные методы их синтеза могут рассматриваться как фундаментальная основа для дальнейшего направленного получения каталитически-активных материалов.

ГЛАВА 7. Экспериментальная часть описывает использованные в работе материалы и оборудование, приводятся оригинальные методики синтеза тетрапиррольных лигандов и металлокомплексов, данные по их выделению, идентификации и получению гибридных материалов на их основе.

ВЫВОДЫ

1. В работе создано научное направление, связанное с дизайном, направленным синтезом и выявлением областей применения функционализированных гетероциклических производных порфиринов и их металлокомплексов как основы новых функциональных материалов.

2. Разработаны методы пост-синтетической модификации порфиринов, приводящие к производным, содержащим функциональные заместители в различных положениях макроциклического скелета (β, β' -аннелированные гетероциклические, а также β -, *мезо*-гетероциклические). Показана взаимосвязь электронного и геометрического строения получаемых тетрапиррольных соединений и металлокомплексов на их основе с их фотофизическими характеристиками.

3. Разработаны методы направленного получения двух- и трехпалубных гетеролептических (порфириinato)(фталоцианинатов) лантанидов(III) с различным составом и расположением макроциклических лигандов, в том числе содержащих гетероциклические производные порфиринов. Для получения комплексов легких лантанидов (La-Eu) удалось разработать универсальный одностадийный метод синтеза, характеризующийся высокой региоселективностью.

4. С использованием квантово-химических методов расчётов выявлены особенности электронного строения различных типов синтезированных гетероциклических производных порфиринов.

5. Обнаружено специфическое панхроматическое поглощение металлокомплексов димерных тетрапиррольных соединений в диапазоне 250-750 нм.

6. Установлены особенности самопроизвольной и катион-индуцированной супрамолекулярной ассоциации функционализированных порфиринов в растворах на примере имидазопорфирината цинка(II), содержащего периферийный N-донорный пиридинильный заместитель, а также сэндвичевых (порфириinato)(фталоцианинатов) лантанидов(III), различающихся числом и расположением краун-эфирных фрагментов в молекуле.

7. Разработаны методологические подходы к использованию спектроскопии ЯМР для установления строения и внутримолекулярной динамики в растворах полученных трехпалубных гетеролептических комплексов парамагнитных лантанидов. Разработан подход к прямой интерпретации данных ^{13}C -ЯМР комплексов этого типа без использования изотопно-меченных соединений. На основе данных о лантанид-индуцированных сдвигах сигналов и квантово-химического моделирования разработан подход к получению структурных моделей изучаемых комплексов в растворах.

8. Показано влияние природы металлоцентра в сериях родственных сэндвичевых (порфириinato)(фталоцианинатов) лантанидов(III) на их оптические характеристики. Показана возможность управления оптическими свойствами гетеролептических сэндвичевых комплексов, содержащих краун-эфирные заместители, при их взаимодействии с катионами щелочных металлов.

9. На примере гетероциклических производных порфиринов, содержащих периферийные катионные группы, выявлено их эффективное связывание с поверхностью

модельных бислойных липидных мембран, а также показана их фотоактивность на этих мембранах.

10. Установлена фотокаталитическая активность пиразин-аннелированных порфиринов в реакции аэробного селективного окисления сульфидов. Обнаруженная высокая активность используемых фотосенсибилизаторов позволяет снизить загрузки катализаторов до 10^{-3} моль.%, что на 1-2 порядка ниже описанных аналогов.

11. На примере имидазопорфиринов, содержащих периферийные фрагменты пирена, антрацена и дифенилантрацена показана возможность реализации внутримолекулярного переноса энергии и создания необычного радиометрического сенсора ароматических нитросоединений.

12. Найдены условия получения гибридных материалов на основе гетероцикл-аннелированных порфиринов, содержащих периферийные якорные группы (карбоксилатные, аммонийные). Установлено, что иммобилизация порфиринов на поверхность силикагеля и модифицированного оксигидроксида алюминия приводит к материалам, стабильным в стандартных органических растворителях и обладающим достаточной термостабильностью для активации и регенерации перспективных гетерогенных каталитических материалов.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Обзорные статьи

1. **Birin K.P.**, Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. NMR-based analysis of structure of heteroleptic triple-decker (phthalocyaninato)(porphyrinato) lanthanides in solutions // *Magn. Reson. Chem.* 2010, **48**(7), 505–515.
2. Abdulaeva I.A., **Birin K.P.**, Bessmertnykh-Lemeune A., Tsivadze A.Yu., Gorbunova Yu.G. Heterocycle-appended porphyrins: synthesis and challenges // *Coord. Chem. Rev.* 2020, **407**, 213108.
3. Горбунова Ю.Г., Мартынов А. Г., **Бирин К. П.**, Цивадзе А. Ю. Спектроскопия ЯМР – универсальный метод исследования структуры и магнитных свойств комплексов парамагнитных лантанидов в растворах (обзор) // *Журн. Неорг. Хим.* 2021, **66**(2), 204–219.
4. Горбунова Ю.Г., Енакиева Ю.Ю., Волостных М.В., Синельщикова А.А., Абдулаева И.А., **Бирин К.П.**, Цивадзе А.Ю. Пористые металл-органические координационные полимеры на основе порфиринов: синтез, строение, сорбционные свойства и перспективы применения // *Усп. химии* 2022, **91**(4), RCR5038.

Исследовательские статьи

5. **Birin K.P.**, Gorbunova Yu.G., Tsivadze A. Yu. Novel one-pot regioselective route towards heteroleptic lanthanide (phthalocyaninato)(porphyrinato) triple-decker complexes // *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2009, **13**(2), 283–290.
6. **Birin K.P.**, Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. Early lanthanides (porphyrinato)(crownphthalocyaninates): Efficient synthesis and NIR absorption characteristics // *Macroheterocycles* 2010, **3**(4), 210–217.
7. **Birin K.P.**, Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. NMR investigation of intramolecular dynamics of heteroleptic triple-decker (porphyrinato)(phthalocyaninato) lanthanides // *Dalton Trans.* 2011, **40**(43), 11474–11479.
8. **Birin K.P.**, Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. The approach to the direct interpretation of ^{13}C NMR of heteroleptic triple-decker (porphyrinato)(phthalocyaninato) lanthanum(III) without carbon labeling // *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2011, **15**(7-8), 667–673.
9. **Birin K.P.**, Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. Supramolecular assembly of sandwich-type heteroleptic lanthanum (porphyrinato)(phthalocyaninates) // *Физикохимия поверхности и защита материалов* 2011, **47**(4), 339–345.
10. **Birin K.P.**, Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. Selective one-step synthesis of triple-decker (porphyrinato)(phthalocyaninato) early lanthanides: the balance of concurrent processes // *Dalton Trans.* 2011, **40**(43), 11539–11549.
11. **Birin K.P.**, Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. Efficient scrambling-free synthesis of heteroleptic terbium triple-decker (porphyrinato)(crown-phthalocyaninates) // *Dalton Trans.* 2012, **41**(32), 9672–9681.
12. **Бирин К.П.**, Камарова К.А., Горбунова Ю.Г., Цивадзе А.Ю. Гетеролептический трехпалубный (порфириinato)(краунфталоцианинат) тербия(III) – эффективный рецептор катионов щелочных металлов // *Физикохимия поверхности и защита материалов* 2013, **49**(2), 178–185.
13. **Birin K.P.**, Kamarova K.A., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. Regiospecific synthesis of lanthanum(III) and neodymium(III) triple-decker (tetrakis-meso-(3-bromophenyl)-porphyrinato)(crownphthalocyaninates) // *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2013, **17**(10), 1027–1034.
14. **Birin K.P.**, Chugunov V.N., Krapivenko A.A., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. (24-Crown-8)-linked dimeric phthalocyanines and their metal complexes // *Macroheterocycles* 2014, **7**(2), 153–161.

15. **Birin K.P.**, Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. New approach for post-functionalization of meso-formylporphyrins // *RSC Adv.* 2015, **5**(82), 67242–67246.
16. Abdulaeva I.A., **Birin K.P.**, Michalak J., Romieu A., Stern C., Bessmertnykh-Lemeune A., Guillard R., Gorbunova Yu.G. Tsivadze A.Yu. On the synthesis of functionalized porphyrins and porphyrin conjugates via β -aminoporphyrins // *New J. Chem.* 2016, **40**(7), 5758–5774.
17. **Birin K.P.**, Poddubnaya A.I., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. Revisiting the One-Step Synthesis of Heteroleptic Lanthanide(III) (Porphyrinato)(Phthalocyaninates): Opportunities and Limitations // *Macroheterocycles* 2017, **10**(4–5), 514–515.
18. **Birin K.P.** Poddubnaya A.I., Isanbaeva E.V., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. Crown-interlocked lanthanide diphthalocyaninates with switchable panchromatic absorption // *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2017, **21**(4–6), 406–415.
19. **Birin K.P.**, Poddubnaya A.I., Abdulaeva I.A., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. Revisiting 2,3-diaminoporphyrins: key synthons for heterocycle-appended porphyrins // *Dye. Pigment.* 2018, **156**(3), 243–249.
20. Abdulaeva I.A., **Birin K.P.**, Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu., Bessmertnykh-Lemeune, A. Post-synthetic methods for functionalization of imidazole-fused porphyrins // *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2018, **22**(8), 619–631.
21. Semenishyn N.N., Smola S.S., Rusakova N.V., Martynov A.G., **Birin K.P.**, Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. // Infrared 4f-Luminescence of Erbium(III) Complexes with Tetrapyrrole Ligands // *Macroheterocycles* 2018, **11**(3), 262–268.
22. Jiménez-Munguía I., Fedorov A.K., Abdulaeva I.A., **Birin K.P.**, Ermakov Yu.A., Batishchev O.V., Gorbunova Yu.G., Sokolov V.S. Lipid Membrane Adsorption Determines Photodynamic Efficiency of β -Imidazolyl-Substituted Porphyrins // *Biomolecules* 2019, **9**(12), 853.
23. Abdulaeva I.A., **Birin K.P.**, Sinelshchikova A.A., Grigoriev M.S., Lyssenko K.A., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu., Bessmertnykh-Lemeune A. Imidazoporphyrins as supramolecular tectons: synthesis and self-assembly of zinc 2-(4-pyridyl)-1H-imidazo[4,5-b]porphyrinate // *CrystEngComm* 2019, **21**(9), 1488–1498.
24. Abdulaeva I.A., Polivanovskaia D.A., **Birin K.P.**, Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. A panchromatic pyrazine-fused porphyrin dimer // *Mendeleev Commun.* 2020, **30**(2), 162–164.
25. **Birin K.P.**, Abdulaeva I.A., Poddubnaya A.I., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. Heterocycle-appended lanthanum(III) sandwich-type (porphyrinato)(phthalocyaninates) // *Dye. Pigment.* 2020, **181**, 108550.
26. I.A. Abdulaeva, **K.P. Birin**, Polivanovskaia D.A., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. Functionalized heterocycle-appended porphyrins: catalysis matters // *RSC Adv.*, 2020, **10**, 42388.
27. **K.P. Birin**, Abdulaeva I.A., Polivanovskaia D.A., Martynov A.G., Shokurov A.V., Gorbunova Yu.G. Tsivadze A.Yu. Imidazoporphyrins with appended polycyclic aromatic hydrocarbons: To conjugate or not to conjugate? // *Dye. Pigment.*, 2021, **186**, 109042.
28. V.O. Nikulin, **K.P. Birin**, Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. Ammonium Imidazoporphyrin – a Newborn in a Family of Porphyrins for Hybrid Materials // *Macroheterocycles*, 2021, **14**(4) 323–327.
29. I.I. Shepeleva, **K.P. Birin**, D.A. Polivanovskaia, A.G. Martynov, A.V. Shokurov, A.Yu. Tsivadze, S.L. Selektor, Yu.G. Gorbunova // Unusual ‘Turn-on’ Ratiometric Response of Fluorescent Porphyrin-Pyrene Dyads to the Nitroaromatic Compounds // *Chemosensors* 2023, **11**(1), 43.

Подписано в печать: 24.01.2023
Заказ №19290. Тираж 140 экз.
Бумага офсетная. Формат 60х90/16.
Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш., 36
(977) 518-13-77 (499) 788-78-56
www.avtoreferat.ru riso@mail.ru

