

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М. В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра Органической Химии



На правах рукописи

АЛЕЩЕНКОВ СЕРГЕЙ ЭДУАРДОВИЧ

**ЛИНЕЙНО АННЕЛИРОВАННЫЕ π -РАСПИРЕННЫЕ ПОРФИРИНОИДЫ –
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ХРОМОФОРЫ ДЛЯ БЛИЖНЕЙ ИК ОБЛАСТИ**

02.00 08 – химия элементоорганических соединений

02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2008

Работа выполнена на кафедре органической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Научные руководители: академик РАН, доктор химических наук, профессор
Белецкая Ирина Петровна

кандидат химических наук, доцент
Чепраков Андрей Владимирович

Официальные оппоненты: член-корр. РАН, доктор химических наук, профессор
Громов Сергей Пантелеймонович

доктор химических наук, профессор
Стужин Павел Анатольевич

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова

Защита диссертации состоится « 10 » декабря 2008 года в 11⁰⁰ на заседании Диссертационного Совета Д.501.001.69 по химическим наукам при Московском Государственном Университете им. М. В. Ломоносова по адресу: Москва, В-234, Ленинские Горы, МГУ, Химический факультет, аудитория 337.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Автореферат разослан « 10 » ноября 2008 года.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета
доктор химических наук



Т.В. Магдесиева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Химия порфиринов и других полипиррольных функциональных красителей интенсивно развивается, обнаруживая множество новых областей применения в технологии, медицине, биологии, оптике и материаловедении. При этом практические потребности в новых порфириновых соединениях значительно опережают возможности известных синтетических методов, что ограничивает развитие технологии. Так называемые порфирины с расширенной π -системой (π -extended porphyrins), состоящие из порфиринового макроциклического ядра и аннелированных непредельных систем, находящихся в сопряжении с π -системой порфирина, значительно менее исследованы, хотя накопленные на настоящее время сведения об этом классе ясно показывают уникальный комплекс свойств, определяющий возможности применения этих порфириноидов в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии, сенсоров для биомедицинских исследований, рабочих материалов для оптоэлектронных устройств, светособирающих комплексов в длинноволновой видимой и ближней инфракрасной областях.

В семействе π -расширенных порфиринов наибольший интерес представляют линейно-аннелированные тетрафто- и тетраантрапорфирины, обладающие интенсивными полосами поглощения и эмиссии, наиболее сильно смещенными в длинноволновую область спектра. Металлокомплексы линейно-аннелированных порфиринов проявляют значительное сходство с значительно лучше исследованными фталоцианиновыми хромофорами. В то же время, порфириновая система выподно отличается от фталоцианиновой большей гибкостью в химической модификации и возможностях целенаправленного управления свойствами, в частности растворимостью, агрегацией в растворах, структурными параметрами, настройкой положения полос поглощения и эмиссии. Тем не менее, из-за прктического отсутствия гибких и селективных методов синтеза, данный класс порфириноидов оставался практически неизученным и невостребованным. Низкое качество образцов этих порфириноидов, полученных ранее, даже обуславивало неверную, сильно заниженную оценку их свойств, стабильности и перспектив применения.

В то же время, остро ощущается нехватка интересных длинноволновых хромофоров и люминофоров, что тормозит развитие ряда новых перспективных оптических методов, в частности недавно открытого преобразования длинноволнового излучения в коротковолновое, основанное на явлении триплет-триплетной аннигиляции.

Для этого метода необходимо наличие доступных хромофоров, поглощающих свет в области 700-850 нм, обладающих высокой эффективностью интеркомбинационной конверсии, и не поглощающих свет в области 500-650 нм («окно прозрачности»), допускающей перенос энергии и размещение полос эмиссии второго рабочего тела – синглетного эмиттера.

Цель работы

Основной целью работы являлась разработка простого, практичного и универсального метода синтеза линейно-аннелированных порфиринов с расширенной π -системой – тетранафто[2,3]- и тетраантра[2,3]порфиринов на основе расширения разработанного ранее дигидроизоиндольного метода синтеза тетрабензопорфиринов с единым типом ключевых синтонов и унифицированным набором препаративных методов, обеспечивающих высокую воспроизводимость синтезов и чистоту конечных продуктов, а также исследование возможности применения полученных хромофоров в качестве сенситизаторов для преобразования длинноволнового излучения ближней инфракрасной области спектра в излучение видимой области, основанного на явлении триплет-триплетной аннигиляции. Второй целью исследования было изучение возможности синтеза ранее неизвестных тетрабензокорролов

Научная новизна и практическая ценность работы

Впервые разработан общий подход к линейно-аннелированным порфиринам с расширенной π -системой на основе использования в качестве ключевых синтонов аннелированных аналогов дигидроизоиндола. Гибкость и универсальность метода обусловлена использованием стандартных оптимизированных методик на основе унифицированных интермедиатов, что позволяет легко варьировать тип и характер замещения в аннелированных кольцах с целью необходимой модуляции свойств синтезируемых порфириноидов. Успех реализации разработанных синтетических схем, включающих построение пиррольной системы с помощью реакции Бартона-Зарда в значительной степени обусловлен обнаруженной способностью аллильных сульфов вступать в эту реакцию в присутствии небольшого избытка сильного основания, катализирующего прототропную перегруппировку аллильных сульфов в винилсульфоны. Разработанная модификация реакции Бартона-Зарда открывает широкие возможности по использованию легкодоступных аллилсульфов в синтезе порфириногенных пирролов и новых порфиринов.

Впервые разработан общий метод синтеза тетраарилтетранафто[2,3]порфиринов, использующий в качестве основного синтона 4,9-дигидробензоизоиндол, получаемый с

высоким выходом с использованием аллилсульфоновой модификации реакции Бартон-Зарда в пятистадийном синтезе исходя из нафталина

Впервые разработан общий метод синтеза тетраарилтетраантра[2,3]порфиринов, использующий в качестве основного синтона 4,11-дигидронафтоизоиндол, получены и охарактеризованы представители этого семейства, в том числе содержащие сольбилизирующие *n*-бутоксильные заместители в аннелированных антра-системах

Показано, что полученные тетранафто- и тетраантрапорфирины а также их металлокомплексы являются перспективными хромофорами для длинноволновой части видимой области и ближней инфракрасной области, обладающими узкими и интенсивными полосами поглощения, и при этом предоставляющие широкие возможности по модификации молекул через мезо-арильные и конденсированные ароматические кольца для повышения растворимости в различных средах, подавления агрегации, настройки параметров поглощения и испускания.

Показано, что палладиевые комплексы линейно-аннелированных π -расширенных порфиринов представляют собой уникальные рабочие материалы для недавно открытых систем преобразования световой энергии из низкоэнергетической части спектра в высокоэнергетическую (ап-конверсии), основанных на явлении триплет-триплетной аннигиляции. Использование полученных нами палладиевых комплексов тетранафто- и тетраантрапорфиринов в качестве сенситизаторов в данных системах позволяет преобразовывать ближнее инфракрасное излучение, в том числе некогерентное излучение малой интенсивности из БИК-части солнечного спектра, в свет видимой области с анти-стоксовым сдвигом более 200 нм.

Предпринята попытка получения ранее неизвестного представителя π -расширенных порфириноидов, тетрабензокоррола. Образование тетрабензокоррола было зафиксировано спектральными методами, но этот порфириноид оказался неустойчив, самопроизвольно претерпевая распад и репиклизацию в более устойчивый тетрабензопорфирин

Публикации

По теме диссертации опубликовано 6 статей и 4 тезиса докладов.

Апробация работы

Материал был доложен на 3х Международных конференциях по порфиринам и фталоцианинам: ICPP-3 (2004, Новый Орлеан, США), ICPP-4 (2006, Рим, Италия), ICPP-5 (2008, Москва, Россия), и на XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2007, Москва, Россия).

Объем и структура работы

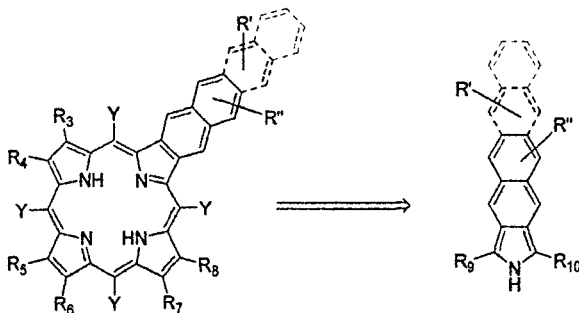
Диссертационная работа изложена на 140 страницах машинописного текста и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитированной литературы, содержит 17 схем и 6 таблиц.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 04-03-32650, 07-03-01121-А, ВЕДУЩАЯ НАУЧНАЯ ШКОЛА и гранта МИД Французской республики EIFFEL DOCTORAT 2005/2006.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Синтез линейно-аннелированных порфиринов с расширенной π -системой

Классические методы порфириновой химии в качестве исходных соединений используют либо коммерчески доступный пиррол, либо его производные – продукты реакции Фриделя-Крафтса пиррола с ароматическими или алифатическими альдегидами. Ретросинтетический анализ структуры представителей порфиринов с расширенной π -системой приводит к производным изоиндола, неустойчивых гетероциклических соединений, которые невозможно прямо использовать в синтезе порфиринов и других полипиррольных пигментов.

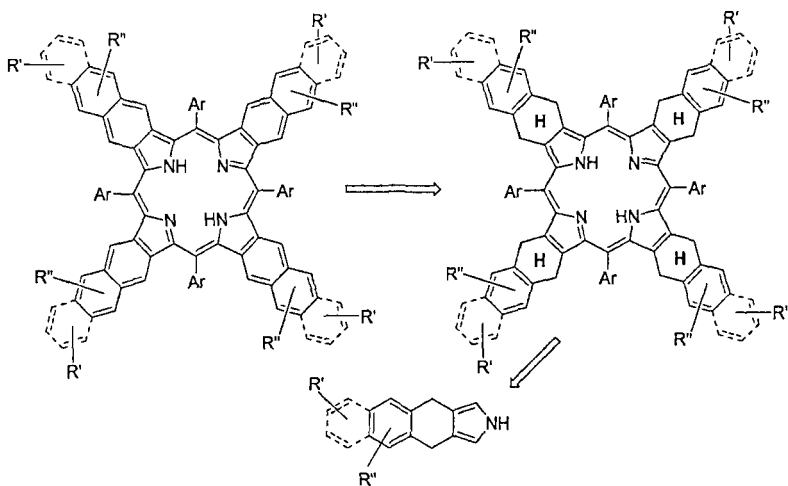


Существующие методы синтеза расширенных порфиринов или используют подход, аналогичный используемому в синтезе фталоцианинов (темплатная конденсация производных фталевой кислоты, в которой источником мезо-узлов макрогетероцикла является нуклеофильный агент или фрагмент), или используют стандартную сборку порфириновой системы с устойчивыми синтетическими эквивалентами изоиндолов, а образование аннелированной ароматической системы откладывает до последних стадий синтеза.

Первый подход исключительно прост и экономичен, но не предоставляет синтетику средств контроля за ходом процесса сборки макрогетероцикла, проходящего в

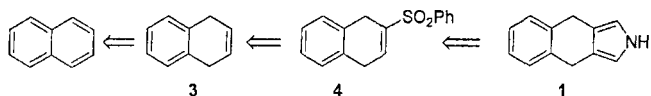
очень жестких условиях, несовместимых с большинством заместителей. Второй подход требует выполнения многостадийных синтезов, но потенциально существенно более гибок и селективен. Тем не менее в разработанных ранее вариантах такого подхода (метод Оно, тетрагидроизоиндолный метод) не была удовлетворительно решена задача оптимизации заключительной стадии ароматизации, требовавшей или жестких условий (пирилиз), или трехстадийного процесса металлирование-дегидрирование-деметаллирование. Недавно в нашей лаборатории был развит новый метод синтеза расширенных порфиринов, использующий в качестве исходного унифицированного синтона ранее неизвестный 4,7-дигидроизоиндол, наиболее близкий стабильный предшественник нестабильного изоиндола. Данный подход, сохранив все положительные стороны известных методов, радикально упростил заключительную стадию ароматизации, что дало существенное расширение синтетических возможностей метода, фактически сняв ограничения на природу заместителей и степень замещения создаваемой порфириновой системы. Метод был успешно использован для прямого синтеза рядов тетраарил и диарилтетрабензопорфиринов, а также ряда других расширенных олигопиррольных пигментов.

В настоящей работе нами исследована возможность расширения дигидроизоиндолного метода на линейно-аннелированные π -расширенные порфирины, а именно тетранафто- и тетраантрапорфирины, которые потенциально являются наиболее перспективными порфириновыми хромофорами для длинноволновой и ближней инфракрасной области. Ключевыми синтонами для таких систем должны быть бензо- и нафто-аннелированные аналоги 4,7-дигидроизоиндола: 4,9-дигидробензо[*f*]изоиндол (1) и 4,11-дигидронафто[2,3-*f*]изоиндол (2), ранее в литературе не описанные.



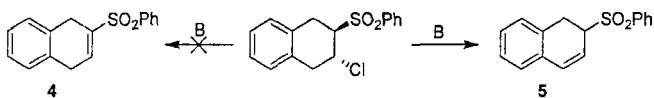
Мезо-тетраарилтетра[2,3-*b,g,l,q*]нафтопорфирины (ТНП)

Ретросинтетический анализ дигидробензоизоиндола приводит, по стандартной схеме для β,β -диалкилпирролов, к 1,4-дигидронафталину (**3**), продукту восстановления нафталина по Берчу



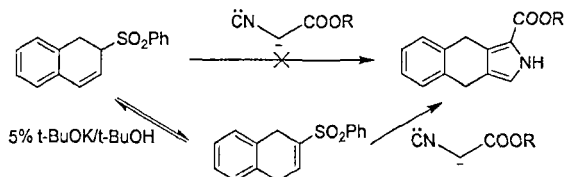
Именно эта схема была нами принята за основу разрабатываемого подхода. Так как ТНП являются продуктами многостадийного синтеза, для повышения суммарного выхода целевых порфиринов необходимо оптимизировать и максимально упростить все стадии процесса и использовать максимально простые исходные, доступные в значительных количествах. Так, для восстановления нафталина нами использована не классическая реакция Берча, требующая работы в среде жидкого аммиака, а практически забытая методика восстановления натрия в этаноле, что делает 1,4-дигидронафталин (**3**) легко доступным интермедиатом синтеза. Превращение дигидронафталина (**3**) в сульфон осуществляли по отработанной методике Хопкинса-Фукса через присоединение PhSCl , окисления сульфида в сульфон и элиминирования. Для окисления мы также заменили дорогой и высокотоксичный реагент *m*-хлорпербензойную кислоту дешевым техническим окислителем моноперсульфатом калия (техническое название Оксон), оптимизировав и упростив методику применения этого реагента.

Существенное отклонение от планируемой схемы синтеза наблюдается на стадии элиминирования HCl – вместо винильного сульфона (**4**) количественно образуется аллильный сульфон (**5**), что соответствует теоретической стереохимии E2 -элиминирования из транс-аддукта

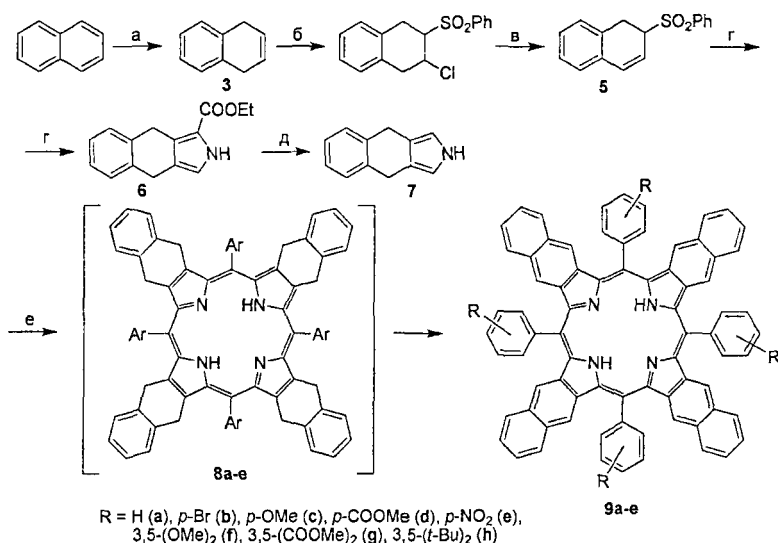


В реакцию Бартона-Зарда вводят именно винильные сульфоны, так как первой стадией этого процесса является сопряженное присоединение енолята изоцианацетатов к активированной двойной связи. Тем не менее, нами было обнаружено и подтверждено на нескольких примерах, что аллильные сульфоны также могут использоваться в реакции Бартона-Зарда вместо соответствующих винильных сульфононов, если в реакционной смеси

присутствует небольшой избыток сильного основания, катализирующего прототропное взаимопревращение сульфонов. Большой избыток основания при этом недопустим, так как вызывает конкурентное элиминирование сульфината из аллильного сульфона с образованием нафталина



Таким образом, образование аллильных сульфонов в результате ожидаемой миграции кратной связи не является препятствием в реализации синтеза ТНП. В общем, была реализована следующая схема синтеза:



Реагенты и условия: а Na, EtOH, 30 мин (80%); б: 1) PhSCl, CH₂Cl₂, 0 С; 2) Оксон, MeOH/H₂O, 20 С (85% по двум стадиям); в: ДБУ, CH₂Cl₂, 20 С, 30 мин (95%); г: CNCH₂CO₂Et, t-BuOK, ТГФ, 20 С, 12 ч (80%); д KOH, (CH₂OH)₂, 200 С, 30 мин (90%); е: 1) ArCHO, BF₃ Et₂O, CH₂Cl₂, 20 С, 1,5 ч; 2) ДДХ, 20 С, 12 ч.

Дигидробензоизоиндол (7) получали дезэтерификацией-декарбоксилированием продукта реакции Бартона-Зарда (6) обработкой КОН в кипящем этиленгликоле. Хотя это соединение является ограниченно устойчивым и не подлежит длительному хранению,

эфир (6) устойчив, может быть получен в значительных количествах и удобен как препаративный предшественник тетраафтопорфиринов

Для синтеза порфиринов использовали стандартный метод Линдсея. Следует отметить, что в методе Линдсея промежуточно образуется неароматический макроцикл порфириноген, который *in situ* ароматизуется в порфириновый макроцикл действием дихлодианбензохинона (ДДХ). В исследуемой реакции при спектрофотометрическом мониторинге реакционной смеси видно, что ароматизация аннелированных колец начинается происходить немедленно после добавления ДДХ одновременно с собственно ароматизацией порфириногена. Промежуточные порфирины (8) не фиксируются и не выделяются даже если в реакции использовать ДДХ в строго эквивалентном при расчете на ароматизацию порфириногена количестве. Для полной ароматизации всех четырех колец требуется, в зависимости от заместителей в мезо-арильных группах, от 1 до 12 часов перемешивания с эквивалентным количеством ТНП при комнатной температуре. Легкость ароматизации аннелированных колец, не требующая повышенных температур или предварительного металлирования порфирина, как в ранее известных методах, открывает путь к получению ТНП, несущих различные заместители, в том числе сильно-донорные, например метокси-группы.

Все полученные порфирины 9, представляющие собой темно-зеленые кристаллические вещества, были охарактеризованы ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопией, масс-спектрометрией MALDI-TOF, электронными спектрами поглощения. Хорошо разрешенные спектры ЯМР можно получить для растворов дипротонированных форм порфиринов в CDCl_3 , в то время как свободные основания порфиринов 9 дают сильно уширенные спектры из-за высокой склонности к агрегации и динамических эффектов (NH-N таутомерия, инверсия макрогетероцикла).

Тетраафтопорфирины 9 являются перспективными длинноволновыми хромофорами, обладая интенсивными Q-полосами поглощения при 730 нм, основной максимум достигает 50% от интенсивности коротковолновой полосы Sore. Следует отметить, что высокая интенсивность длинноволновых полос отличает тетраафтопорфирины от всех других известных порфириновых пигментов. Даже у прототипической системы класса π -расширенных порфиринов, тетрабензопорфиринов, интенсивность Q-полос существенно меньше и составляет не более 25% от интенсивности полосы Sore. При этом, на положение и интенсивность полос поглощения в тетраафтопорфиринах (см. Таблицу 1) практически не влияют заместители в мезо-арильных кольцах. Это явление легко объяснимо исходя из структурных особенностей порфиринов этого типа. Квантовохимические расчеты геометрии

тетраарилпиррола-9,20-диальдегидов, выполненные методом функционала плотности (B3LYP/6-31G(d))¹ показывают, что макрогетероциклическое ядро молекулы сильно искажено (так называемое «седлообразное искажение» типичное для стерически затрудненных тетраарилпорфиринов), и нафто-кольца не дают арильным кольцам повернуться на достаточный угол (угол, при котором происходит прямой контакт между ван-дер-ваальсовскими поверхностями фрагментов составляет 68° (см. Рис. 1), чтобы вступить в эффективное сопряжение с ароматической системой порфиринового ядра.

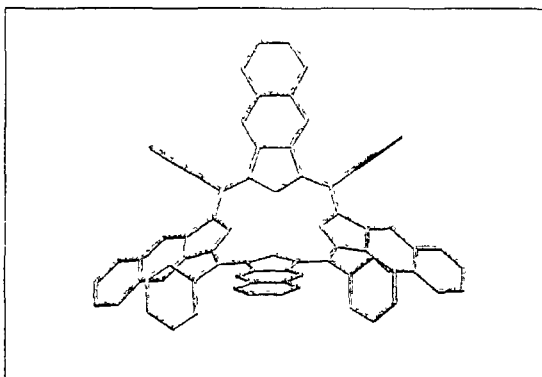


Рис. 1. Структура тетрафенилтетранафтопорфирина, полученная квантовохимическим расчетом с полной оптимизацией геометрии по методу функционала плотности (B3LYP/6-31G(d)). Торсионный угол между Ph и прилегающим фрагментом порфиринового ядра 68°.

Были также получены комплексы порфиринов **9** с рядом металлов (Zn, Cu, Ni, Pd) взаимодействием свободных оснований порфиринов с ацетатами металлов в соответствующих растворителях при кипении (ДМФ или CH₂Cl₂-MeOH для Zn, Cu, Ni; PhCN для Pd) в присутствии оснований. Интересно, что внедрение цинка, металла с заполненными d-оболочками, не взаимодействующими с орбиталями порфирина, не приводит к заметному изменению спектра поглощения, в то время как влияние других металлов очень сильно – полосы поглощения претерпевают сильный гипсохромный сдвиг – максимальный для металлов подгруппы никеля. Наиболее сильно особенности расширенной порфириновой системы проявляются для комплексов палладия – интенсивность длиноволновой Q-полосы становится больше чем интенсивность полосы Soret, таким образом спектры этих металлопорфиринов имеют характер, свойственный

¹ Автор благодарит проф С.А. Виноградова, Университет Пенсильвании, США за предоставленные данные

металлокомплексам фталоцианинов. Так как именно Q-полосы являются рабочими в различных фотофизических приложениях (возбуждение в этом диапазоне используется для накачки триплетов), данная особенность очень важна.

Таблица 1. Электронные спектры поглощения тетраарилтетраафтопорфиринов и их металлокомплексов.

Порфирин	M	Спектр поглощения в CH ₂ Cl ₂ *	
		полоса Соре	Q-полосы,
		λ_B , нм	λ_Q , нм
9a	H ₂ **	503 (1)	680 (0.11), 731 (0.47)
	Pd**	462 (1)	642 (0.15), 706 (1.07)
9b	H ₂	436 (0.42), 472 (0.59), 498 (1)	678 (0.12), 730 (0.49), 748 (0.37)
9c	H ₂	438 (0.48), 476 (0.65) пл, 502 (1)	678 (0.12), 728 (0.49), 748 (0.31)
	H ₄ ²⁺	542 (1)	706 (0.06), 778 (0.29)
9d	H ₂	494 (1)	670 (0.1), 730 (0.6)
	H ₂ **	500 (1)	672 (0.13), 732 (0.53)
	H ₄ ²⁺	502 (0.43), 532 (1)	722 (0.08), 790 (0.36)
	Zn	494 (1)	672 (0.05), 730 (0.29)
	Cu	476 (1)	656 (0.15), 734 (0.61)
	Ni	464 (1)	602 (0.09), 654 (0.33)
	Pd**	462 (1)	647 (0.13), 713 (0.94)
	H ₂	498 (1)	680 (0.10), 738 (0.33)
9f	H ₂	442 (0.51), 474 (0.66), 498 (1)	678 (0.07), 734 (0.41), 750 (0.37)
	H ₄ ²⁺	526 (1)	708 (0.06), 782 (0.40)
9g	H ₂	442 (0.44), 474 (0.63), 496 (1)	680 (0.12), 732 (0.46), 750 (0.36)
	H ₄ ²⁺	522 (1)	718 (0.08), 794 (0.44)
9h	H ₂	433 (0.38), 469 (0.54), 496 (1)	664 (0.1), 721 (0.51), 742 (0.30)
	Pd	432 (0.6), 461 (1)	637 (0.13), 701 (1.13)

Примечания: * в скобках относительные интенсивности, интенсивность основной полосы Соре принята за 1. Молярные коэффициенты экстинкции на максимуме полосы Соре составляют в среднем $(20 \pm 1) \cdot 10^4$ л моль⁻¹ см⁻¹ для всех исследованных порфиринов.

** измерено в пиридине

Мезо-тетраарилтетра[2,3-*b,g,l,q*]антрапорфирины

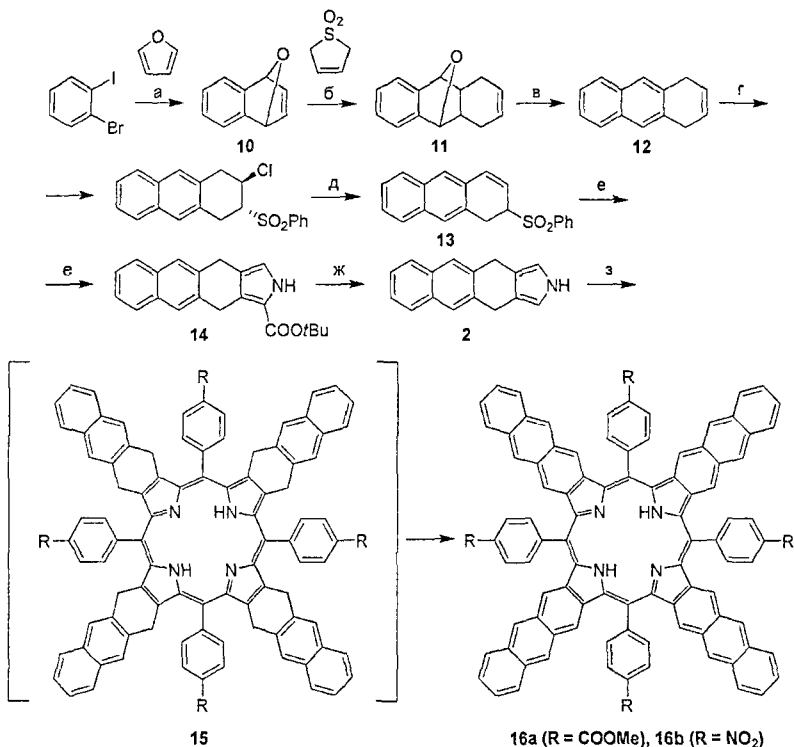
Для ряда фотофизических приложений требуются хромофоры, обладающие узкими интенсивными полосами поглощения в ближней инфракрасной области в диапазоне 800-

850 нм, с возможностью эффективной накачки триплетного состояния. Тетранафтопорфирины имеют полосы поглощения не более 740 нм. Очевидно, что для смещения полос поглощения в искомую область необходимо добавить в расширенную порфириновую систему еще один слой бензо-колец, то есть получить линейно аннелированные тетраантрапорфирины (ТАП). Этот тип расширенных порфиринов до 2008 года был практически неизвестен. Единственный представитель этого типа, трис(п-фенилфенил)ТАП был получен Кобаяси и сотр методом высокотемпературной темплатной конденсации с незначительным выходом и неадекватной степенью чистоты, что не позволило однозначно охарактеризовать это соединение.

Ретросинтетический анализ системы тетраантрапорфирина в рамках разрабатываемого нами дигидроизоиндольного метода приводит к неизвестному аналогу дигидроизоиндола 4,11-дигидронафто[2,3-*f*]изоиндолу (2) и его замещенным, которые, по схеме аналогичной разработанной нами для тетранафтопорфиринов, приводят к 1,4-дигидроантраценам

Антра-незамещенные тетраарилтетраантрапорфирины. Синтез антра-незамещенных ТАП требует удобного и простого подхода к 1,4-дигидроантрацену. Этот углеводород не может быть получен восстановлением антрацена. Наиболее простой синтез данного интермедиата исходит из легкодоступного аддукта дегидробензола и фурана (10) Двойная связь в этом соединении обладает заметной диенофильностью и может реагировать с бутадиеном, образующимся *in situ* из сульфолена при нагревании до 120°C под давлением. Нами разработана удобная и безопасная методика проведения этой реакции с использованием пиридина в качестве растворителя в присутствии KHSO₃. Данная двойная система оснований удаляет из системы выделяющийся при экструзии SO₂, предохраняя замкнутую систему от неконтролируемого роста давления. Образующийся аддукт (11) легко претерпевает кислотно-катализируемую дегидратацию и с высоким выходом дает 1,4-дигидроантрацен (12). Превращение этого олефина в пиррол (2) осуществляли по схеме, разработанной и оптимизированной выше для дигидробензоизоиндола (1) с использованием соответствующего аллилсульфона (13) и найденного нами варианта реакции Бартон-Зарда, включающего прототропную перегруппировку аллильного сульфона. Трет-бутиловый эфир (14), образующийся в реакции Бартон-Зарда, подвергали сольволизу-декарбоксилированию в растворе трифторуксусной кислоты с образованием искомого дигидронафтоизоиндола (2) с высоким выходом. Это соединение вводили в синтез тетраарилпорфиринов по Линдсею и получали целевые ТАП, причем полная ароматизация аннелированных колец происходила очень легко и промежуточные порфирины (15) не фиксировались. В то же время,

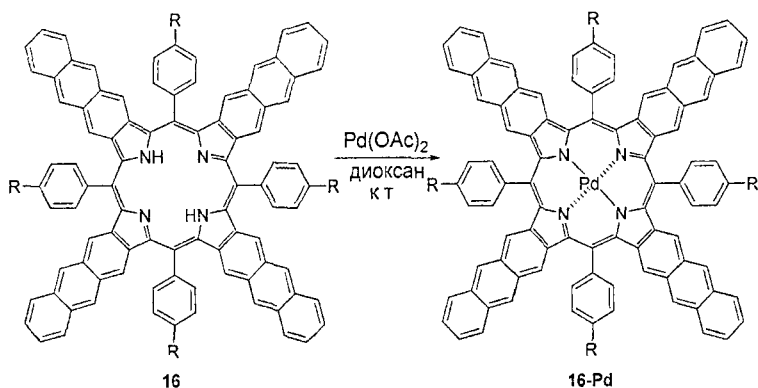
конечные тетраарилпорфирины **16** оказались вполне устойчивы в присутствии избытка ДЦХ, что не подтверждает негативные прогнозы, делавшиеся ранее Кобаяси и сотр. о чрезвычайной чувствительности ТАП к окислению. Синтез представлен на схеме



Реагенты и условия а: $n\text{BuLi}$, ТГФ, $-78^\circ - 0^\circ\text{C}$ (96%), б. пиридин, KHCO_3 , 120°C , 12 ч (65%); в: HCl , MeOH , 65°C , 2 ч (80%); г: 1) PhSCl , CH_2Cl_2 ; 2) оксон, $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (суммарный выход по двум стадиям 85%); д: ДБУ, CH_2Cl_2 , к.т., 30 мин (95%); е 1) $\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{tBu}$, $t\text{BuOK}$, ТГФ, к.т., 12 ч (75%); ж: CF_3COOH , 30 мин (95%); з: 1) ArCHO , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CH_2Cl_2 , к.т., 1,5 ч; 2) ДЦХ, к.т., 1 ч (**16a** 35%, **16b** 15%)

Полученные тетраантрапорфирины (**16**) представляют собой кристаллические вещества каштаново-коричневого цвета, вполне устойчивы в твердом состоянии и в растворах, если не подвергаются одновременно действию света и воздуха. ТАП значительно более чувствительны к фотоокислению в разбавленных растворах чем другие известные расширенные порфирины. Ряд свойств полученных порфиринов оказались

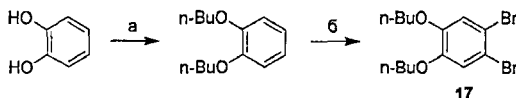
неожиданны. В частности, предполагалось, что за счет большей π -сопряженной системы ТАП будет существенно более агрегирован и хуже растворим за счет так называемого π -стекинга. Как оказалось, ТАП (16) хорошо растворимы в органических растворителях (хлороуглеводородах, толуоле, ТГФ и т.п.), что, в частности, позволяет регистрировать ЯМР спектры свободных оснований порфиринов, что невозможно для тетрабензо- и тетранафтопорфиринов из-за очень низкой растворимости и агрегации (для ТБП и ТНП ЯМР-спектры регистрируют только для протонированных форм). Другой интересной аномалией, также, вероятно, связанной с растворимостью, является не имеющая прецедентов легкость внедрения палладия - для ТАП удастся получать Pd-комплексы при комнатной температуре, что уникально для порфириновой химии, поскольку обычно требуется длительное кипячение в высококипящих растворителях, например, в бензонитриле. Данная особенность ТАП очень важна, так как именно палладиевые комплексы являются рабочими материалами в оптических устройствах.



Антра-замещенные тетраантрапорфирины. Разработанный синтетический подход может быть использован и для получения тетраантрапорфиринов, модифицированных по аннелированным системам. Введение заместителей в антра-системы может позволить как дополнительно смещать полосы поглощения в еще более длинноволновую область, так и еще более снижать способность молекул к агрегации за счет стекинга, который является одним из наиболее важных факторов, способствующих безизлучательному рассеиванию энергии из возбужденных триплетных состояний, снижая эффективность полезных процессов (фосфоресценции, переноса энергии на другие молекулы). Для такой модификации наиболее подходящими заместителями являются алкокси-группы с небольшими алкилами, например, *n*-бутокси-группами. Нами

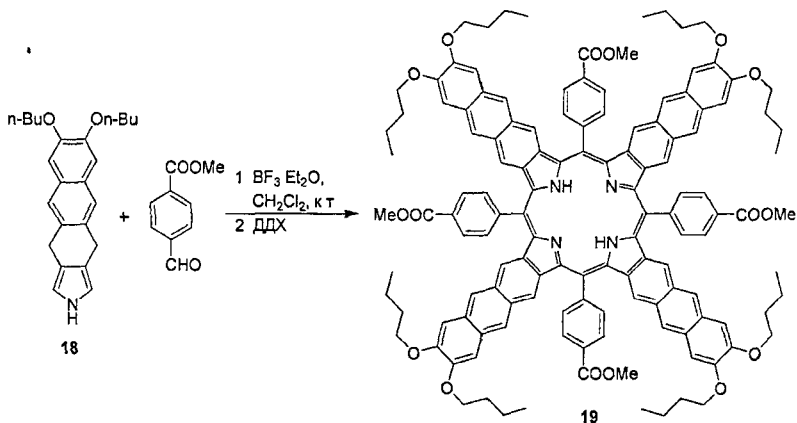
исследована возможность получения новых ТАП с бutoкси-группами как в крайних кольцах (прогнозируемый наибольший противo-агрегационный эффект), так и в средних кольцах (прогнозируемое большее влияние на положение полосы поглощения).

Синтез ТАП с бutoкси-группами в крайних кольцах проводили по схеме, аналогичной использованной для порфиринов (16). Для генерации соответствующего дегидробензола получали 1,2-дибutoкси-4,5-дибромбензол (17)



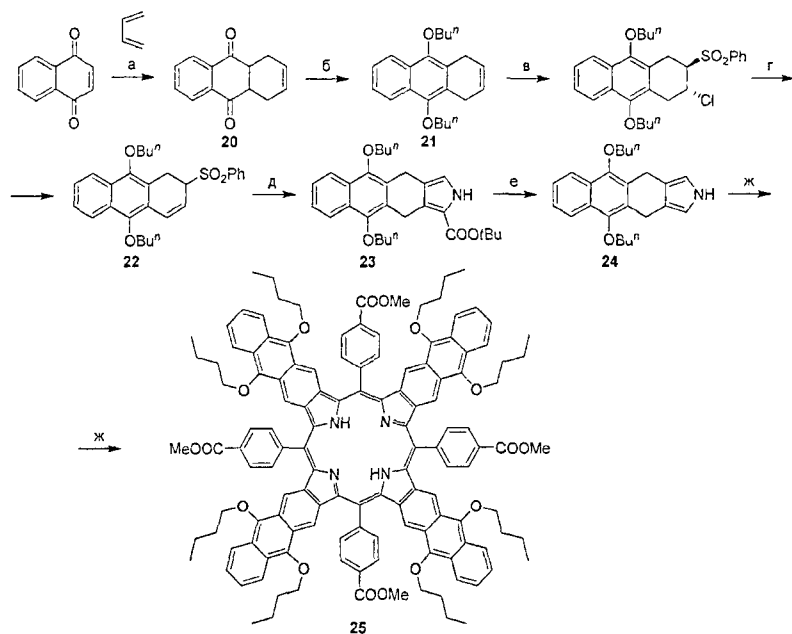
Реагенты и условия. а. $n\text{-BuI}$, K_2CO_3 , ДМФ, 150° , 60 ч (83%); б. Br_2 (I_2 кат.), CH_2Cl_2 , 3 ч, к.т (87%)

Далее, синтез осуществляли по аналогии с синтезом порфиринов (16) через соответствующий аддукт дегидробензола и фурана и далее через получение 7,8-ди- n -бutoкси-4,11-дигидронафто[2,3- f]изоиндола (18), который превратили в соответствующий тетраантрапорфирин (19) конденсацией с p -метоксикарбонилбензальдегидом по Линдсею, с ароматизацией аннелированных колец соответствующим количеством ДДХ.



Выход порфирина (19) существенно меньше выхода незамещенного аналога (16а), вероятно, по причине возросших стерических трудностей в макроциклизации. В целом, порфирин (19) не оправдал наших ожиданий, так как его растворимость существенно не отличается от растворимости незамещенного порфирина (16б), а выход существенно ниже, при этом данный тип замещения практически не влияет на положение длинноволновых полос поглощения

Далее нами исследован синтез окта-бутоксизамещенного ТАП с буюкси-группами в средних кольцах антра-системы. Исходным сырьем для этого синтеза являлся коммерчески доступный реагент 1,4-нафтохинон. Аддукт нафтохинона с бутадиеном (**20**) был получен двумя способами – или длительным выдерживанием смеси нафтохинона с избытком бутадиена при комнатной температуре, или катализируемой кислотой Льюиса (SnCl_4) реакцией циклоприсоединения при низкой температуре. Оба метода дают аддукт (**20**) с высоким выходом. Алкилирование енольной формы аддукта, образующейся *in situ* дает первый ключевой полупродукт – дибуюкси-замещенный 1,4-антрацен (**21**), который по разработанной нами схеме успешно превращен в соответствующий эфир пиррола (**23**) через реакцию Бартон-Зарда с аллильным сульфоном (**22**). Полученный в результате сольволиза-декарбоксилирования дигидронафтоизоиндол (**24**) вводили в порфириновый синтез по методу Линдсея, и без выделения промежуточных порфиринов с неполностью ароматизованной антра-системой получали целевой порфирин (**25**) с хорошим выходом.



Реагенты и условия: а: бутадиен-1,3, к.т., 45 дней или SnCl_4 кат., -78°C , 30 мин (95%), б: *n*-BuI, K_2CO_3 , ДМФ, 150°C , 60 ч (75%); в: 1) $\text{PhSO}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, CH_2Cl_2 ; 2) оксон, $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (85% по сумме двух стадий), г: ДБУ, CH_2Cl_2 , к.т., 30 мин (96%); д: $\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{t-Bu}$, *t*-BuOK, ТГФ, к.т., 12 ч (75%), е: CF_3COOH , 30 мин (95%); ж: 1) ArCHO , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CH_2Cl_2 , к.т., 1,5 ч; 2) ДДХ, к.т., 1 ч.

Интересно отметить, что в данном случае ароматизация происходит настолько быстро, что образование целевого порфирина завершается в течение 30 мин после добавления ДДХ, и промежуточный порфирин или другие неполностью ароматизованные соединения не обнаруживаются при анализе реакционных смесей даже высокочувствительным методом масс-спектрометрии MALDI-TOF. В спектре поглощения полученного порфирина наблюдается значительный bathochromный сдвиг полос поглощения. таким образом, данный тип замещения дает существенно более значительный эффект чем введение тех же заместителей в крайнее кольцо. Порфирин (25) обладает рекордно высоким значением положения максимума поглощения Q-полос по сравнению со всеми другими известными порфиринами.

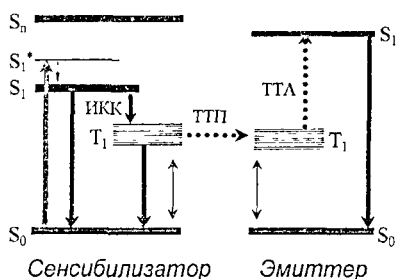
Таблица 2. Электронные спектры поглощения тетраантрапорфиринов

ТАП	М	поглощение	
		полоса Sore, λ_b , нм	Q-полосы, λ_Q , нм
16a	H ₂	500 (1)	756 (0.13), 832 (0.38)
	H ₄ ²⁺	544, 566	794, 914
	Zn	510 (1)	728 (0.14), 810 (0.6)
	Pd	466 (1)	710 (0.1), 786 (0.75)
16b	H ₂	498 (1)	760 (0.16), 840 (0.74)
	H ₄ ²⁺	550 (1)	812 (0.17), 908 (0.64)
19	H ₂	519 (1)	744 (0.14), 830 (0.54)
	H ₄ ²⁺	532 (0.99), 558 (1)	810 (0.19), 908 (0.56)
25	H ₂	518 (1)	784 (0.17), 848 (0.34), 866 (0.37)
	H ₄ ²⁺	590 (1)	834 (0.2), 916 (0.17)
	Zn	528 (1)	744 (0.2), 794 (0.24), 832 (0.28)

Использование линейно-аннелированных π -расширенных порфиринов в качестве сенсбилизаторов для преобразования энергии фотонов (photon up-conversion)²

Длинноволновые хромофоры порфиринового типа из-за особенностей фотофизических свойств (высокая эффективность интеркомбинационной конверсии, долгоживущие триплеты, малая разница между первыми синглетом и триплетом) открывают возможности для осуществления недавно открытого преобразования энергии

² Данный раздел выполнен в сотрудничестве с д-ром С.Балушевым (Институт химии полимеров, Майнц, ФРГ) и д-ром Ц. Митевой (Исследовательский центр новых материалов Сони Дойчланд, Штуттгарт, ФРГ)



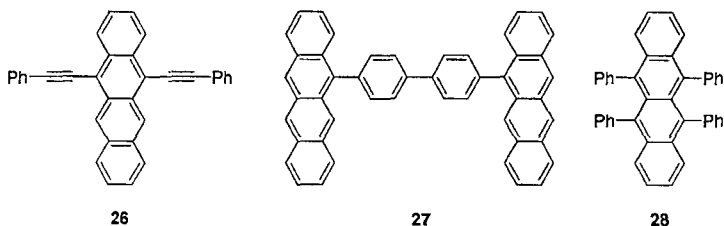
излучения из низкоэнергетической части спектра в высокоэнергетическую (photon up-conversion), основанного на явлении триплет-триплетной аннигиляции. Данный тип ап-конверсии фотонов особенно интересен тем, что не требует когерентности возбуждающего излучения и может проявляться при низких интенсивностях падающего света (порядка

единиц Вт/см²), что открывает возможности применения этого явления в технических устройствах, в частности для утилизации неиспользуемой ближней инфракрасной части солнечного спектра в фотогальванических устройствах, и др. Предполагаемый механизм явления показан на диаграмме Яблонского. Под действием возбуждающего излучения молекулы сенсибилизатора переходят в триплетное состояние (T₁). Помимо тривиальных путей релаксации для возбужденных молекул, таких как излучательный и неизлучательный переход в основное состояние, в многокомпонентной системе возможен неизлучательный триплет-триплетный перенос (ТТТ) с возбужденной молекулы (в данном случае порфирина выступает в роли сенсибилизатора) на молекулу эмиттера, имеющую более низколежащий триплетный энергетический уровень и обладающую очень малой скоростью безизлучательной релаксации. В этом случае вероятность столкновения двух молекул, находящихся в триплетном состоянии, играющих в данном случае роль эмиттера излучения, становится достаточно высока. При триплет-триплетной аннигиляции (ТТА) одна молекула эмиттера переходит в основное состояние S₀, а другая в S₁ с излучением света меньшей длины волны чем возбуждающее излучение.

Принцип действия таких систем был продемонстрирован С. Балашевым, Ц. Митевой и сотр. в 2006 г. с использованием палладиевого комплекса октаэтилпорфирина в качестве сенсибилизатора и поликонденсированных аренов в качестве эмиттеров. Переход к производным π-расширенных порфиринов позволяет сместить длину волны возбуждающего излучения в красную область видимого спектра. В настоящей работе показано, что использование новых длинноволновых хромофоров – палладиевых комплексов тетраарилтетраафто- и тетраарилтетраантрапорфиринов позволяет использовать для возбуждения излучение невидимого глазом БИК-диапазона, составляющее значительную часть длинноволнового «хвоста» солнечного спектра.

Для наблюдения процесса ап-конверсии использовали тетраафтопорфирин (**9d-Pd**) и тетраантрапорфирин (**16a-Pd**) как сенсибилизаторы, а в качестве эмиттеров

использовали производные тетрацена: 5,12-бис-фенилэтинилтетрацен (26, ВРЕН) с $\lambda_{\text{макс}}$ 568 нм и 4,4'-бис(5-тетраценил)-1,1'-бифинилен (27, ВРБТ) с $\lambda_{\text{макс}}$ 502 нм для эмиттера 9d-Pd, и рубрен (28) для эмиттера 16a-Pd.



Явление наблюдается при облучении раствора эмиттера, допированного малым количеством сенсibilизатора, в анаэробных условиях светом с длиной волны, подобранной по спектру фосфоресценции сенсibilизатора.

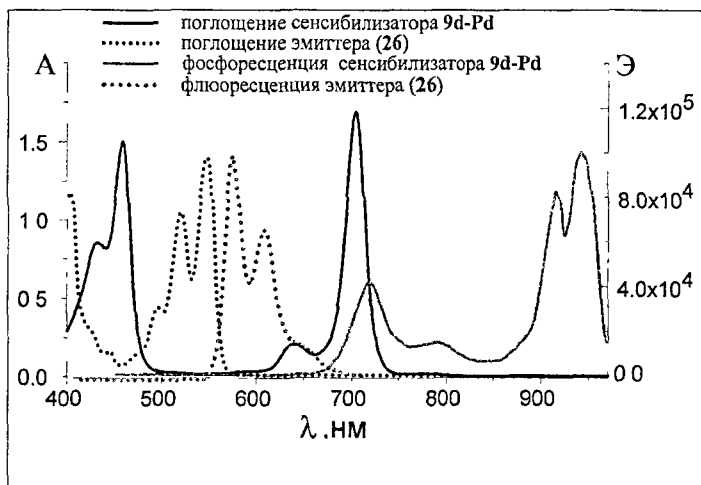


Рис. 2. Собственные спектры поглощения и испускания компонентов системы 9d-Pd/26. Поглощение: 10^{-4} М раствор 9d-Pd в толуоле, 7×10^{-4} М раствор 26 в толуоле. Испускание: 9d-Pd – $\lambda_{\text{возб}} = 695$ нм, 26 – $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм.

Спектры преобразованного света приблизительно совпадают со спектрами испускания эмиттеров. Так, в случае с парой 9d-Pd/27 наблюдалось излучение с анти-стоксовым сдвигом $\Delta E \sim 0.7$ эВ при $5 \cdot 10^{-4}$ М (9d-Pd) и $2.5 \cdot 10^{-5}$ М (27), $\lambda_{\text{возб}} = 700$ нм, $I = 10$ Вт/см². При постоянном молярном соотношении сенсibilизатор-эмиттер 1:10 максимальный зарегистрированный квантовый выход составил около 4% при 6×10^{-5} М (9d-Pd) и 6×10^{-4} М (27).

Использование в качестве сенсibilизатора палладиевых комплексов тетраантрапорфиринов, в частности **16a-Pd** позволяет добиться максимального сдвига возбуждающего излучения в БИК-область, а также максимальных анти-стоксовых сдвигов. Так, в системе **16a-Pd/28** наблюдается желтое свечение раствора ($\lambda_{\text{эмиссии}} = 570$ нм) при возбуждении невидимым БИК-излучением с $\lambda_{\text{возб}} = 785$ нм. Таким образом, достигается анти-стоксовский сдвиг -215 нм, что соответствует 0.6 эВ

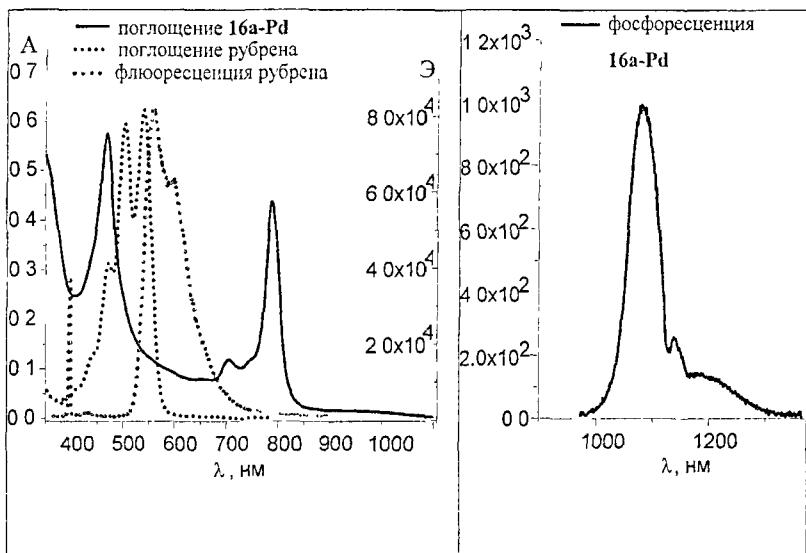


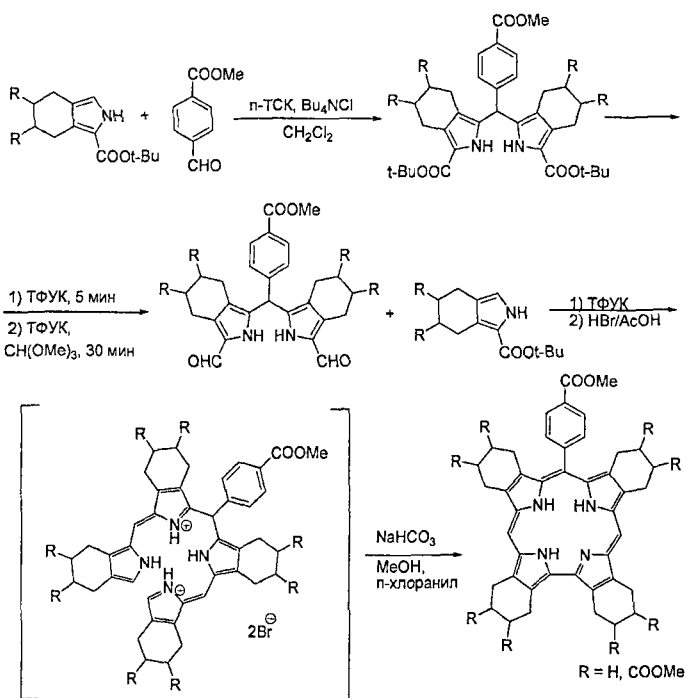
Рис. 3. Собственные спектры поглощения и испускания компонентов системы **16a-Pd/28**. Поглощение: 10^{-6} М раствор **16a-Pd** в толуоле, 10^{-4} М раствор **28** в толуоле. Испускание: **16a-Pd** – $\lambda_{\text{возб}} = 785$ нм, 10мВт; **28** – $\lambda_{\text{возб}} = 407$ нм, 1мВт

Интересно, что квантовый выход собственной фосфоресценции **16a-Pd** достаточно невысок и составляет 0.005, что объясняется искаженной формой молекулы, имеющей большое число колебательных степеней свободы, способствующих безизлучательному рассеиванию энергии, а также малой разницей триплетного и синглетного состояний. При этом, квантовый выход ап-конверсии более чем в два раза выше и составляет 0.012 при постоянной концентрации сенсibilизатора $5 \cdot 10^{-5}$ М и концентрации эмиттера выше 10^{-3} М.

Подход к синтезу корролов с расширенной π -системой

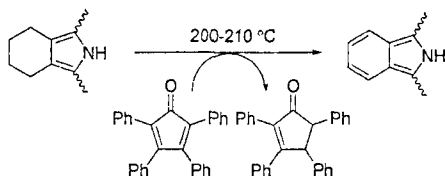
Корролы занимают особое место среди тетрапиррольных пигментов, сочетая в себе и свойства длинноволновых хромофоров, и эффективных лигандов для ионов металлов в

высоких степенях окисления. Бензоаннелированные и другие расширенные корролы до настоящего времени получены не были. Успехи в синтезе расширенных порфиринов побудили нас найти подход к синтезу расширенных корролов, начиная с тетрабензокорролов. Общим методом построения коррольной системы является окислительная внутримолекулярная циклизация биладиена-*a,c*. Биладиены с аннелированными шестичленными кольцами были нами получены из тетрагидроизоиндолов через соответствующие дипиррометановые производные. Собственно биладийен образуется при кислотно-катализируемой конденсации в классической системе HBr/AcOH бис-формильного производного дипиррометана с 4,5,6,7-тетрагидроизоиндолом, генерируемого *in situ* сольволизом-декарбоксилированием 1-трет-бутоксикарбонил-4,5,6,7-тетрагидроизоиндола в среде трифторуксусной кислоты.

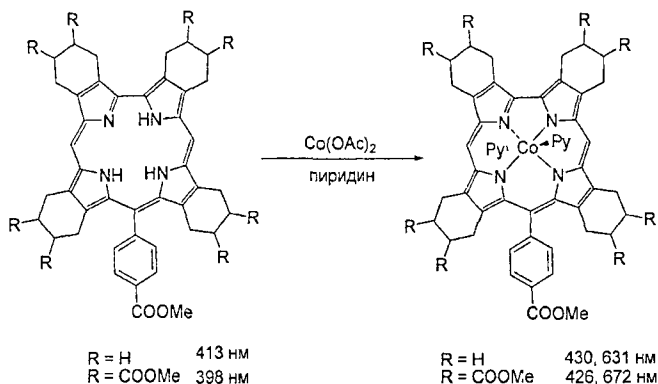


Ароматизация шестичленных колец в полученных корролах – более сложная проблема, чем аналогичное превращение в порфиринах этого типа, потому что корролы более склонны к окислительной деструкции и олигомеризации. Для решения этой

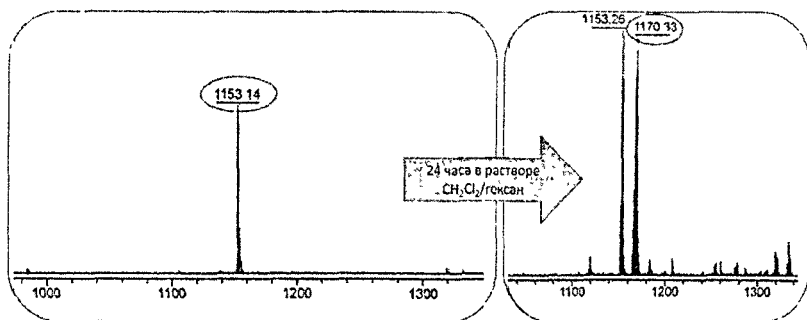
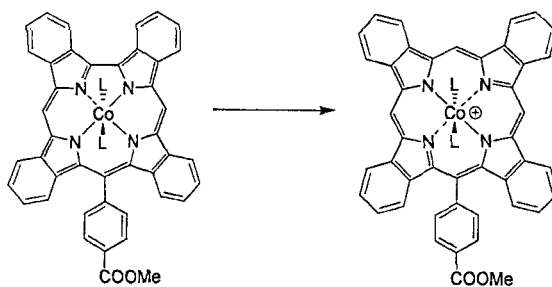
проблемы нами был использован недавно обнаруженный в нашей лаборатории реагент ароматизации – тетрациклон (2,3,4,5-тетрафенилциклопентадиенон), который, в отличие от стандартного дегидрирующего реагента дихлордцианбензохинона не обладает высоким редокс-потенциалом



Для реакции ароматизации коррот предварительно переводили в комплекс с Co(III) с помощью Co(OAc)_2 в пиридине на воздухе



Кобальтовый комплекс коррола нагревали в расплаве тетрациклона при 210 С, наблюдая за ходом реакции с помощью спектрофотометрии и масс-спектрометрии MALDI-TOF. Практически полная конверсия достигалась через 0.5 час, причем полоса Soret исходного коррола при 426 нм смещалась к 469 нм, а в масс-спектре появлялся кластер при 1153 Д, что соответствует ожидаемому тетрабензокорролу. К сожалению, нам не удалось выделить полученный коррол. Хроматография и кристаллизация неожиданно привели к образованию смеси, в которой тетрабензокоррол присутствовал наряду с соответствующим тетрабензопорфирином, имеющим кластер в MALDI-TOF спектре с массой на 13 Д большей, что соответствует CH-группе .



Неожиданное превращение коррола в порфирин с формальным внедрением в макроцикл мезо-метиновой группы было впервые обнаружено в 2006 г. Гиларом и сотр. Гипотетический механизм реакции, подтвержденный экспериментами с мечеными мезо-положениями, включает расщепление коррольного макроцикла и рециклизацию, причем из двух молекул коррола получается одна молекула порфирина и неидентифицированные продукты разложения. Для обычных корролов это превращение протекает очень медленно, и не является помехой в их выделении и исследовании. Наши данные показывают, что для тетрабензокорролов этот нежелательный процесс происходит значительно быстрее и не позволяет получить аналитически чистые образцы тетрабензокорролов, что, к сожалению, делает эти потенциально очень интересные порфириноиды малоперспективными с практической точки зрения.

Выводы

1. Показано, что ранее разработанный дигидроизоиндолный метод синтеза тетрабензопорфиринов может быть с успехом распространен на линейно-аннелированные π -расширенные порфирины с использованием в качестве ключевых полупродуктов бензо- и нафто-аннелированных аналогов 4,7-дигидроизоиндола

2. Показано, что аллилсульфоны могут вступать в реакцию Бартона-Зарда в присутствии небольшого избытка сильного основания, катализирующего прототропную перегруппировку аллильных сульфонов в винилсульфоны. Разработанная модификация реакции Бартона-Зарда открывает широкие возможности по использованию легкодоступных аллилсульфонов в синтезе порфириногенных пирролов и новых порфиринов
3. Впервые разработан общий метод синтеза тетраарилтетраафто[2,3]порфиринов, использующий в качестве основного синтона 4,9-дигидробензоиндол, получаемый с высоким выходом с использованием аллилсульфоновой модификации реакции Бартона-Зарда в пятистадийном синтезе исходя из нафталина.
4. Впервые разработан общий метод синтеза тетраарилтетраантра[2,3]порфиринов, получены и охарактеризованы представители этого семейства, в том числе содержащие сольбилизирующие *n*-бутоксильные заместители в аннелированных антра-системах. Показано, что тетраантрапорфирины обладают высокой растворимостью в органических растворителях, и стабильны в отсутствие кислорода или в темноте
5. Показано, что линейно-аннелированные π -расширенные порфирины и их металлокомплексы являются перспективными хромофорами для длинноволновой части видимой области и ближней инфракрасной области, обладающими узкими и интенсивными полосами поглощения, и при этом предоставляющие широкие возможности по модификации молекул через мезо-арильные и конденсированные ароматические кольца для повышения растворимости в различных средах, подавления агрегации, настройки параметров поглощения и испускания, сборки функциональных систем.
6. Показано, что палладиевые комплексы линейно-аннелированных π -расширенных порфиринов представляют собой уникальные рабочие материалы для недавно открытых систем преобразования световой энергии из низкоэнергетической части спектра в высокоэнергетическую (ап-конверсии), основанных на явлении триплет-триплетной аннигиляции. Использование полученных нами палладиевых комплексов тетраафто- и тетраантрапорфиринов в данных системах позволяет преобразовывать ближнее инфракрасное излучение, в том числе некогерентное излучение малой интенсивности из БИК-части солнечного спектра, в свет видимой области с анти-стоксовым сдвигом до 200 нм
7. Предпринята попытка получения тетрабензокоррола, представителя неизвестных π -расширенных королюлов. Образование такой молекулы было зафиксировано спектральными методами, и показано, что он неустойчив и легко претерпевает распад и рециклизацию в более устойчивый тетрабензопорфирин

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

- 1 С.Э. Алешенков, А.В. Чепраков, И.П. Белецкая // Тетраантра[2,3-*b,g,l,q*]порфирин, *Докл РАН*, 2008, 422 (2), 189-192
2. O.S. Finikova, S.E. Aleshchenkov, R.P. Brinas, A.V. Cheprakov, P.J. Carroll, S.A. Vinogradov // Synthesis of Symmetrical Tetraaryl-tetranaphtho[2,3]porphyrins, *J Org. Chem.*, 2005, 70, 4617-4628
3. V. Yakutkin, S. Aleshchenkov, S. Chernov, T. Miteva, G. Nelles, A. Cheprakov, S. Balushev // Towards the IR-limit of the Triplet-Triplet Annihilation Supported Upconversion: Tetraanthraporphyrin, *Chem Eur. J*, 2008, 14, 9846-9850
4. S. Balushev, V. Yakutkin, T. Miteva, Y. Avlasevich, S. Chernov, S. Aleshchenkov, G. Nelles, A. Cheprakov, A. Yasuda, K. Muellen, G. Wegner // Blue-green up-conversion. noncoherent excitation by NIR light, *Angew Chem. Int Ed*, 2007, 46, 7693-7696
5. S. Balushev, V. Yakutkin, G. Wegner, T. Miteva, G. Nelles, A. Yasuda, S. Chernov, S. Aleshchenkov, A. Cheprakov // Upconversion with ultrabroad excitation band: Simultaneous use of two sensitizers, *Appl Phys. Lett*, 2007, 90, 181103/1-181103/3
6. S. Balushev, V. Yakutkin, T. Miteva, G. Wegner, T. Roberts, G. Nelles, A. Yasuda, S. Chernov, S. Aleshchenkov, A. Cheprakov // A general approach for non-coherently excited annihilation up-conversion: transforming the solar-spectrum, *New J. Phys*, 2008, 10, 013007
7. O.S. Finikova, S.E. Aleshchenkov, A.V. Cheprakov, S.A. Vinogradov // Synthesis of extended porphyrins via oxidative aromatization, *3rd International Conference on Porphyrins and Phtalocyanins*, 2004, USA, New Orleans, p. 653
8. A.V. Cheprakov, S.A. Vinogradov, O.S. Finikova, S.Y. Chernov, M.A. Filatov, S.E. Aleshchenkov // Synthetic approaches to π -extended porphyrins, *4th International Conference on Porphyrins and Phtalocyanins*, 2006, Italy, Rome, p. 246
9. С.Э. Алешенков, А.В. Чепраков, И.П. Белецкая // Общий и гибкий метод синтеза тетраантрапорфиринов, *XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*, 2007, Россия, Москва, т. 1, с. 97
- 10 S. Aleshchenkov, A. Cheprakov // A general and versatile approach to tetraanthraporphyrins via the dihydroisindole method, *5th International Conference on Porphyrins and Phtalocyanins*, 2008, Russia, Moscow, p. 320

Подписано в печать 10.11 2008 г.

Печать трафаретная

Заказ № 1145

Тираж. 100 экз

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш , 36

(499) 788-78-56

www.autoreferat.ru