

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М. В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра Органической Химии



003454704

На правах рукописи

АЛЕЩЕНКОВ СЕРГЕЙ ЭДУАРДОВИЧ

**ЛИНЕЙНО АННЕЛИРОВАННЫЕ π -РАСШИРЕНИЕ 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. Автограф 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 тетранафто- и тетраантрапорфирины, обладающие интенсивными полосами поглощения и эмиссии, наиболее сильно смешенными в длинноволновую область спектра. Металлокомплексы линейно-аннелированных порфиринов проявляют значительное сходство с значительно лучше исследованными фталоцианиновыми хромофорами. В то же время, порфириновая система выгодно 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 практического отсутствия гибких и селективных методов синтеза, данный класс порфириноидов оставался практически неизученным и невостребованным. Низкое качество образцов этих порфириноидов, полученных ранее, даже обусловивало 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 дигидроизоиндолинового метода синтеза тетрабензопорфиринов с единым типом ключевых синтонов и унифицированным набором препартивных методов, обеспечивающих высокую воспроизводимость синтезов и чистоту конечных продуктов, а также исследование возможности применения полученных хромофоров в качестве сенсибилизаторов 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 порфирионидов. Успех реализации разработанных синтетических схем, включающих построение пиррольной системы с помощью реакции Бартона-Зарда в значительной степени обусловлен обнаруженной способностью аллильных сульфонов вступать в эту реакцию 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 порфирионогенных 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 Бартона-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 солюбилизующие н-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 сенсибилизаторов 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 антистоксовым 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 рециклизацию 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

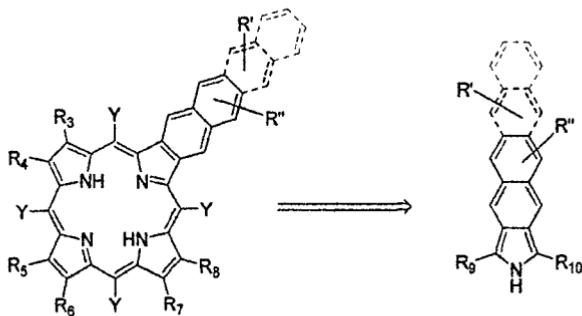
Диссертационная работа изложена на 140 страницах машинописного текста и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитированной литературы, содержит 17 схем и 6 таблиц.

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.

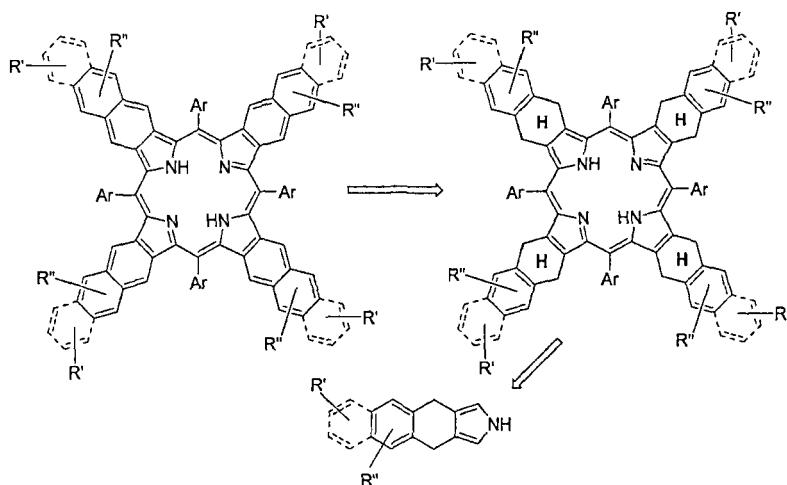


Существующие методы синтеза расширенных порфиринов или используют подход, аналогичный используемому в синтезе фталоцианинов (температная конденсация производных фталевой кислоты, в которой источником мезо-узлов макрогетероцикла является нуклеофильный агент или фрагмент), или используют стандартную сборку 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

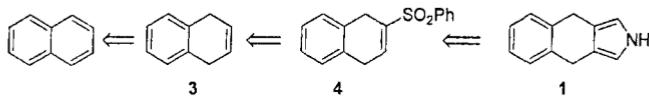
очень жестких условиях, несовместимых с большинством заместителей. Второй подход требует выполнения многостадийных синтезов, но потенциально существенно более гибок и селективен. Тем не менее в разработанных ранее вариантах такого подхода (метод Оно, тетрагидроизоиндолиновый метод) не была удовлетворительно решена задача оптимизации заключительной стадии ароматизации, требовавшей или жестких условий (пиролиз), или трехстадийного процесса металлизование-дегидрирование-деметаллизование. 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 дигидроизоиндолинового метода на линейно-аннелированные π -расширенные порфирины, а именно тетранафто- и тетраантрапорфирины, которые потенциально являются наиболее перспективными порфириноидными 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-дигидронифто[2,3-*f*]изоиндол (2), ранее в литературе не описанные.



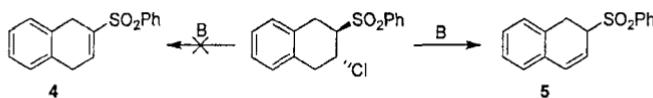
Мезо-тетраарилтетра[2,3-*b,g,l,q*]нафтопорфирины (ТНП)

Петросинтетический анализ дигидробензоизондола приводит, по стандартной схеме для β,β -диалкилпирролов, к 1,4-дигидронапталину (3), продукту восстановления нафталина по Берчу



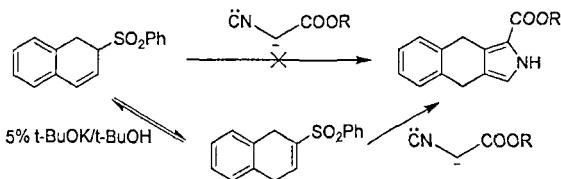
Именно эта схема была нами принята за основу разрабатываемого подхода. Так как ТНП являются продуктами многостадийного синтеза, для повышения суммарного выхода целевых порфиринов необходимо оптимизировать и максимально упростить все стадии процесса и использовать максимально простые исходные, доступные в значительных количествах. Так, для восстановления нафталина нами использована не классическая реакция Берча, требующая работы в среде жидкого амиака, а практически забытая методика восстановления натрием в этаноле, что делает 1,4-дигидронапталин (3) легко доступным интермедиатом синтеза. Превращение дигидронапталина (3) в сульфон окисления осуществляли по отработанной методике Хопкинса-Фукса через присоединение PhSCl, окисления сульфида в сульфон и элиминирования. Для окисления мы также заменили дорогой и высокотоксичный реагент м-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 PCl_3 – вместо винильного сульфона (4) количественно образуется аллильный сульфон (5), что соответствует теоретической стереохимии E2-элиминирования из транс-аддукта

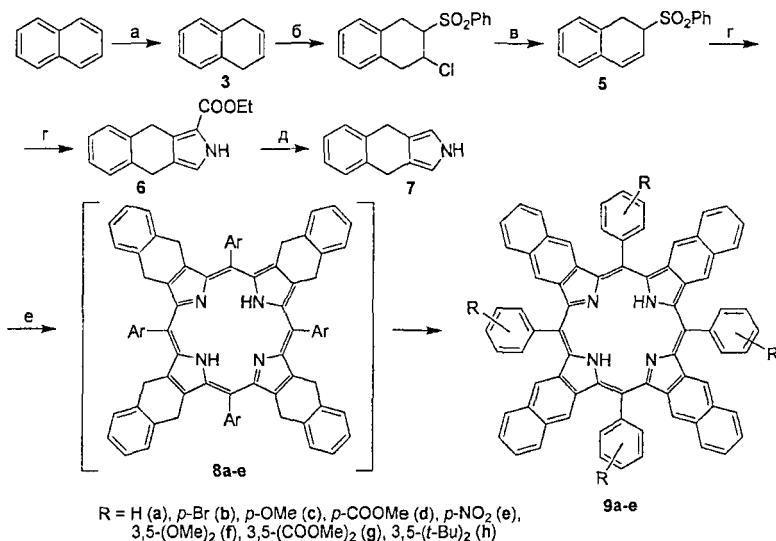


В реакцию Бартона-Зарда вводят именно винильные сульфоны, так как первой стадией этого процесса является сопряженное присоединение енолята изоцианацетатов к активированной двойной связи. Тем не менее, нами было обнаружено и подтверждено на нескольких примерах, что аллильные сульфоны также могут использоваться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



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:



$\text{R} = \text{H (a), } p\text{-Br (b), } p\text{-OMe (c), } p\text{-COOMe (d), } p\text{-NO}_2\text{ (e), } 3,5\text{-(OMe)}_2\text{ (f), } 3,5\text{-(COOMe)}_2\text{ (g), } 3,5\text{-(t-Bu)}_2\text{ (h)}$

Реагенты и условия: а: $\text{Na, EtOH, 30 мин (80%); б: 1) PhSCl, CH}_2\text{Cl}_2, 0\text{ C; 2) Оксон, }$
 $\text{MeOH/H}_2\text{O, 20 C (85% по двум стадиям); в: ДБУ, CH}_2\text{Cl}_2, 20\text{ C, 30 мин (95%); г: }$
 $\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et, t-BuOK, ТГФ, 20 C, 12 ч (80%); д: KOH, (CH}_2\text{OH)}_2, 200\text{ C, 30 мин (90%); е: }$
 $1) \text{ArCHO, BF}_3\text{ Et}_2\text{O, CH}_2\text{Cl}_2, 20\text{ C, 1,5 ч; 2) ДДХ, 20 C, 12 ч.}$

Дигидробензоизоиндол (7) получали деэтерификацией-декарбоксилированием продукта реакции Бартона-Зарда (6) обработкой KOH 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 промежуточный предшественник тетранафтопорфирина

Для синтеза порфирина использовали стандартный метод Линдсея. Следует отметить, что в методе Линдсея промежуточно образуется неароматический макроциклический порфириноген, который *in situ* ароматизуется в порфириновый макроциклический порфириноген. В исследуемой реакции при спектрофотометрическом мониторинге реакционной смеси видно, что ароматизация аннелированных колец начинает 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 металлизирования 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 тautомерия, инверсия макрогетероцикла).

Тетранафтопорфирины 9 являются перспективными длинноволновыми хромофорами, обладая интенсивными Q-полосами поглощения при 730 нм, основной максимум достигает 50% от интенсивности коротковолновой полосы Соре. Следует отметить, что высокая интенсивность длинноволновых полос отличает тетранафтопорфирины 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 Соре. При этом, на положение и интенсивность полос поглощения в тетранафтопорфиринах (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

тетраарилстранафогопорфиринов, 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-ваальсовыми поверхностями фрагментов составляет 68° (см. Рис. 1), чтобы вступить в эффективное сопряжение с ароматической системой порфиринового ядра.

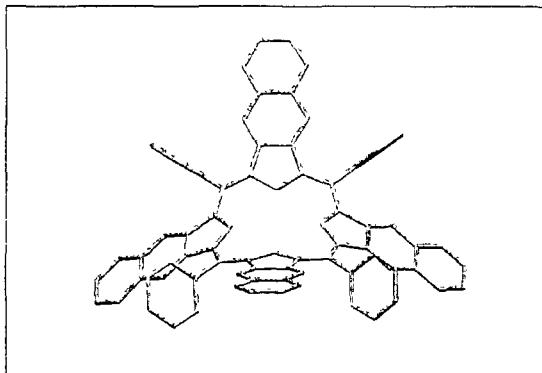


Рис. 1. Структура тетрафенилтетранафтотопорфирина, полученная квантовохимическим расчетом с полной оптимизацией геометрии по методу функционала плотности (B3LYP/6-31G(d)). Торсионный угол между Ph и прилегающим фрагментом порфиринового ядра 68° .

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 CH_2Cl_2 -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 длинноволновой Q-полосы становится больше чем интенсивность полосы Соре, 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 тетраарилтетранафтопорфиринов и их металлокомплексов.

Порфирины	M	Спектр поглощения в CH_2Cl_2^*	
		полоса Соре λ_B , нм	Q-полосы, 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)
9e	Cu	476 (1)	656 (0.15), 734 (0.61)
	Ni	464 (1)	602 (0.09), 654 (0.33)
9f	Pd ^{**}	462 (1)	647 (0.13), 713 (0.94)
	H_2	498 (1)	680 (0.10), 738 (0.33)
9g	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)
9h	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

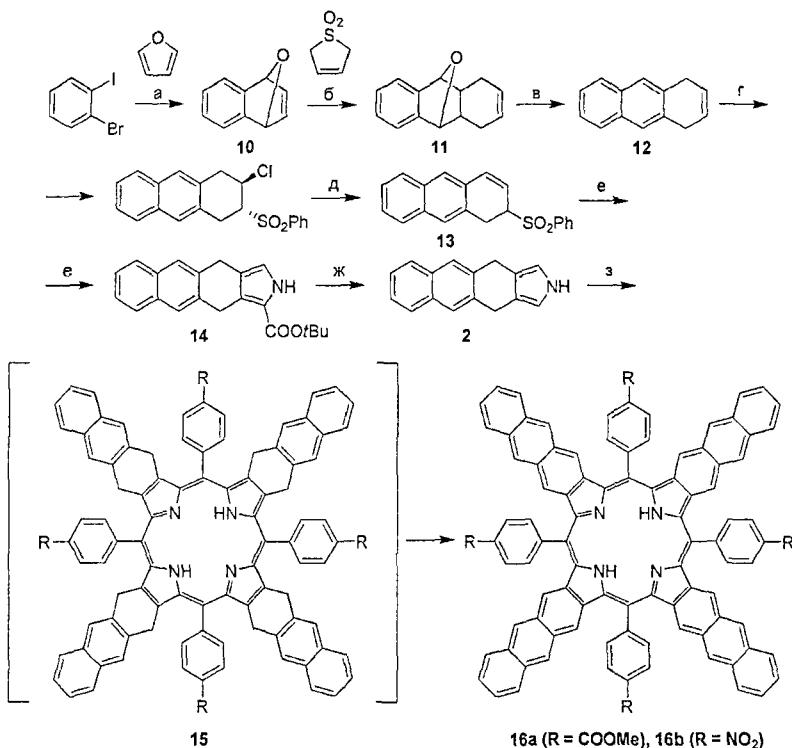
Для ряда фотофизических приложений требуются хромофоры, обладающие узкими интенсивными полосами поглощения в ближней инфракрасной области в диапазоне 800-

850 нм, с возможностью эффективной пакетки 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-кольца, 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 дигидроизоиндолыного метода приводит к неизвестному аналогу дигидроизоиндола 4,11-дигидроанто[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 Бартона-Зарда, включающего прототропную перегруппировку аллильного сульфона. Трет-бутиловый эфир (14), образующийся в реакции Бартона-Зарда, подвергали сольволизу-декарбоксилированию в растворе трифтормукусной кислоты с образованием искомого дигидроантоизоиндола (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,

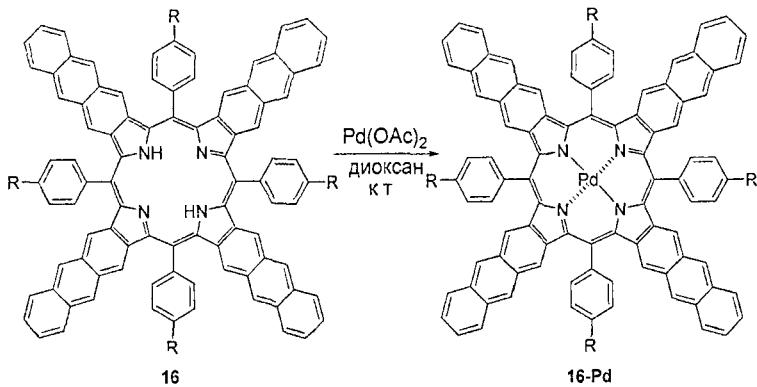
конечные тетраарилпорфирины **16** оказались вполне устойчивы в присутствии избытка ДДХ, что не подтверждает негативные прогнозы, делавшиеся ранее Кобаяси и сотр. о чрезвычайной чувствительности ТАП к окислению. Синтез представлен на схеме



Реагенты и условия: а: nBuLi, TiF₄, -78° – 0°C (96%), б. пиридин, KHSO₃, 120°C, 12 ч (65%); в: HCl, MeOH, 65°C, 2 ч (80%); г: 1) PhSCl, CH₂Cl₂; 2) оксон, MeOH/H₂O (суммарный выход по двум стадиям 85%); д: ДБУ, CH₂Cl₂, к т., 30 мин (95%); е 1) CNCH₂CO₂Bu, tBuOK, TiF₄, к т., 12 ч (75%); ж: CF₃COOH, 30 мин (95%); з: 1) ArCHO, BF₃·Et₂O, CH₂Cl₂, к т., 1,5 ч; 2) ДДХ, к.т., 1 ч (16а 35%, 16б 15%)

Полученные тетраантрапорфирины (**16**) представляют собой кристаллические вещества каштаново-коричневого цвета, вполне устойчивые 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

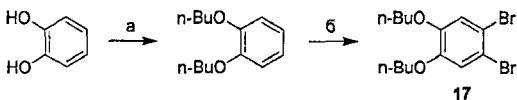
неожиданны. В частности, предполагалось, что за счет большей π -сопряженной системы ТАП будет существенно более агрегирован и хуже растворим за счет так называемого π -стекинга. Как оказалось, ТАП (16) хорошо растворимы в органических растворителях (хлороуглеводородах, толуоле, ТГФ и т.п.), что, в частности, 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 precedентов легкость внедрения палладия - для ТАП удается получать Pd-комплексы при комнатной температуре, что уникально для порфириновой химии, поскольку обычно требуется длительное кипячение в высококипящих растворителях, например, в бензонитrite. Данная особенность ТАП очень важна, так как именно палладиевые комплексы являются рабочими материалами в оптических устройствах.



Антра-замещенные тетраантрапорфины. 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 аллокси-группы с небольшими алкилами, например, *n*-бутокси-группами. Нами

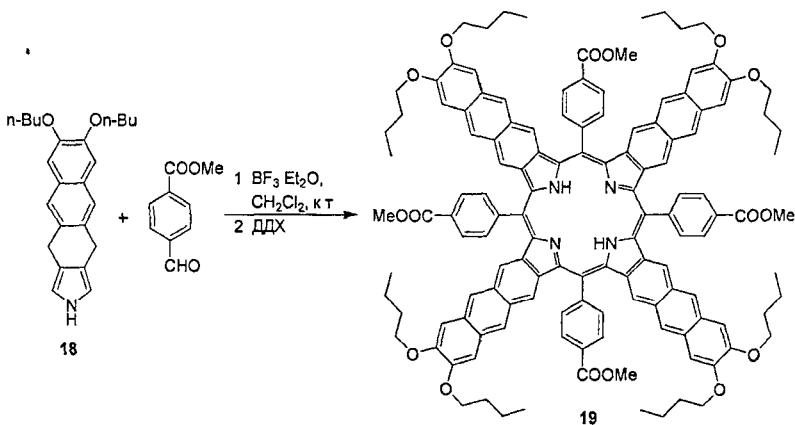
исследована возможность получения новых ТАП с бутокси-группами как в крайних кольцах (прогнозируемый наибольший противо-агрегационный эффект), так и в средних кольцах (прогнозируемое большее влияние на положение полосы поглощения).

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



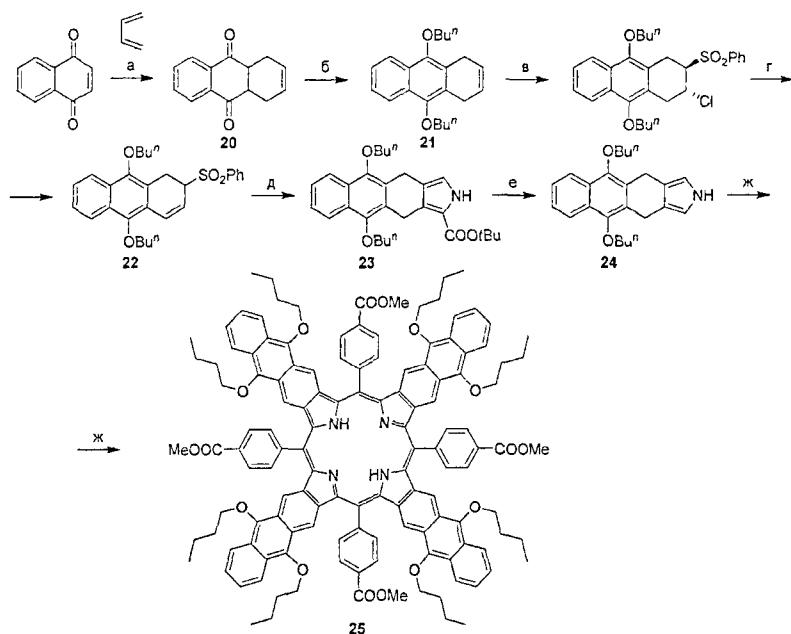
Реагенты и условия. а. n-BuLi, K₂CO₃, ДМФ, 150°, 60 ч (83%); б· Br₂ (I₂ кат.), CH₂Cl₂, 3 ч, к.т (87%)

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



Выход порфирина (19) существенно меньше выхода незамещенного аналога (16a), 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 (16b), 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 бутокси-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 – дибутокси-замещенный 1,4-антрацен (21), который по разработанной нами схеме успешно превращен в соответствующий эфир пиррола (23) через реакцию Бартона-Зарда с аллильным сульфоном (22). Полученный в результате сольволиза-декарбоксилирования дигидронафтоизондол (24) вводили в порфириновый синтез по методу Линдсея, и без выделения промежуточных порфиринов с неполностью ароматизированной 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-BuLi, K_2CO_3 , ДМФ, 150°C , 60 ч (75%); в: 1) PhSCl , 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 , BF_3 Et_2O , 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 батохромный 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.

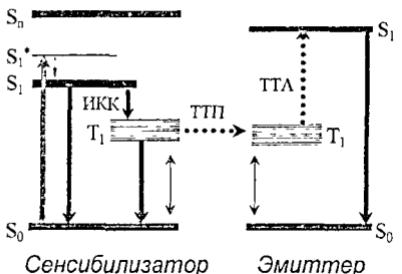
Таблица 2. Электронные спектры поглощения тетраантрапорфиринов

ТАП	M	поглощение	
		полоса Соре, 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-аниелированных π -расширенных порфиринов в качестве сенсибилизаторов 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, Штутгарт, ФРГ)

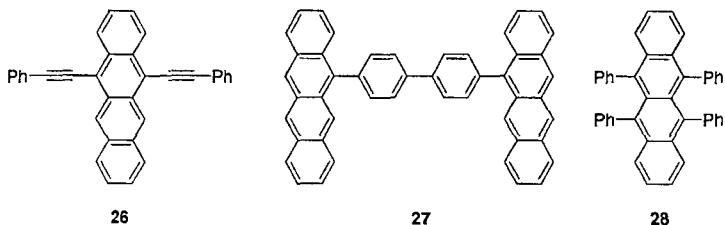


излучения из низкоэнергетической части спектра в высокозэнергетическую (photon up-conversion), основанного на явлении триплет-триплетной аннигиляции. Данный тип ап-конверсии фотонов особенно интересен тем, что не требует когерентности возбуждающего излучения и может проявляться при низких интенсивностях падающего света (порядка единиц $\text{Вт}/\text{см}^2$), 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 (T_1). Помимо тривиальных путей релаксации для возбужденных молекул, таких как излучательный и неизлучательный переход в основное состояние, в многокомпонентной системе возможен неизлучательный триплет-триплетный перенос (ТТП) с возбужденной молекулой (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 (TTA) одна молекула эмиттера переходит в основное состояние S_0 , а другая в S_1 с излучением света меньшей длины волн, чем возбуждающее излучение.

Принцип действия таких систем был продемонстрирован С. Балушевым, 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 тетраарилтетранафто- и тетраарилтетрапорфиринов позволяет использовать для возбуждения излучение невидимого глазом БИК-диапазона, сочетавшее значительную часть длинноволнового «хвоста» солнечного спектра.

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

использовали производные тетрацена: 5,12-бис-фенилэтинилтетрацен (26, BPEN) с $\lambda_{\text{макс}} 568$ нм и 4,4'-бис(5-тетраценил)-1,1'-бифинилен (27, BPBT) 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 сенсибилизатора, в анаэробных условиях светом с длиной волны, подобранный по спектру фосфоресценции сенсибилизатора.

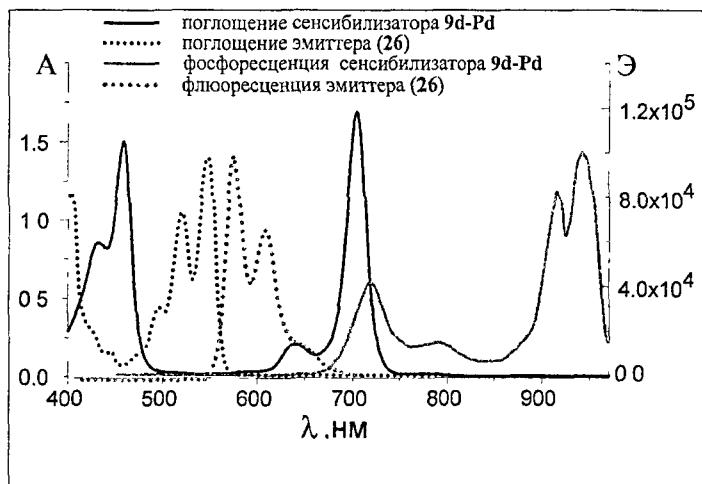


Рис. 2. Собственные спектры поглощения и испускания компонентов системы 9d-Pd/26. Поглощение: 10^{-4} М раствор 9d-Pd в толуоле, 7×10^{-4} М раствор 26 в толуоле. Испускание: 9d-Pd – $\lambda_{\text{возб}} = 695$ нм, 26 – $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм.

Спектры преобразованного света приблизительно совпадают со спектрами испускания эмиттеров. Так, в случае с парой 9d-Pd/27 наблюдалось излучение с антистоксовым сдвигом $\Delta E = 0.7$ 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/см 2 . При постоянном молярном соотношении сенсибилизатор-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 сенсибилизатора палладиевых комплексов тетраантранорфиринов, 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

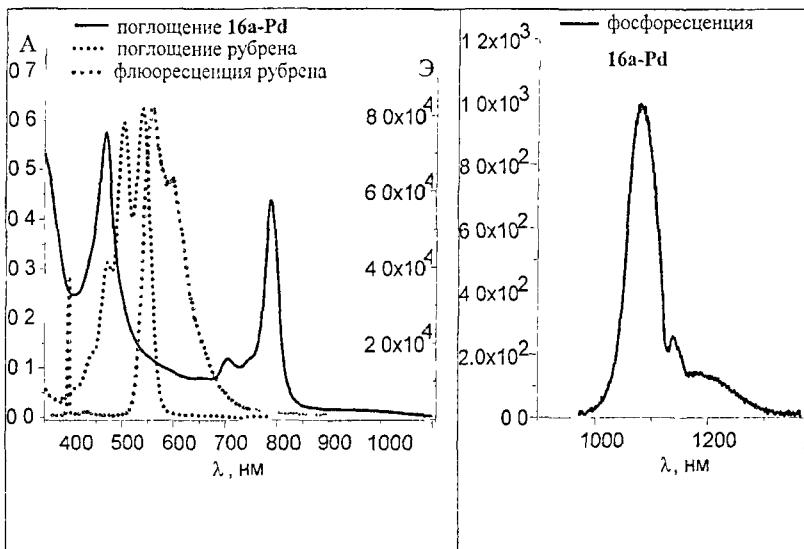


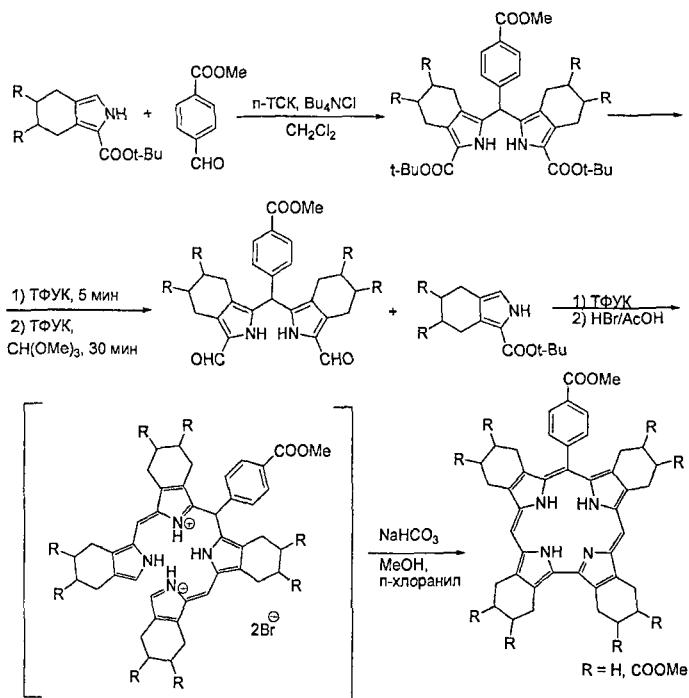
Рис. 3. Собственные спектры поглощения и испускания компонентов системы **16a-Pd/28**. Поглощение: 10^{-6} М раствор **16a-Pd** в толуоле, 10^{-4} М раствор **28** в толуоле Испускание. **16a-Pd** – $\lambda_{\text{возб}} = 785$ нм, 10 мВт; **28** – $\lambda_{\text{возб}} = 407$ нм, 1 мВт

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 рассеянию 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 сенсибилизатора $5 \cdot 10^{-5}$ М и концентрации эмиттера выше 10^{-3} М.

Подход к синтезу корролов с расширенной π -системой

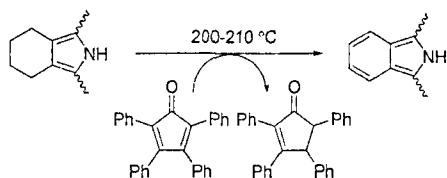
Корролы занимают особое место среди тетрапиррольных пигментов, сочетая в себе и свойства длинноволновых хромофоров, и эффективных лигандов для ионов металлов в

высоких степенях окисления. Бензоаниелированные и другие расширенные корролы до настоящего времени получены не были. Успехи в синтезе расширенных порфиринах побудили нас найти подход к синтезу расширенных корролов, начиная с тетрабензокорролов. Общим методом построения коррольной системы является окислительная внутримолекулярная циклизации биладиена-*a,c*. Биладиены с аннелированными шестичленными кольцами были нами получены из тетрагидроизоиндолов через соответствующие дипиррометановые производные. Собственно биладиен 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-бутиксикарбонил-4,5,6,7-тетрагидроизоиндола в среде трифтормускусной кислоты.

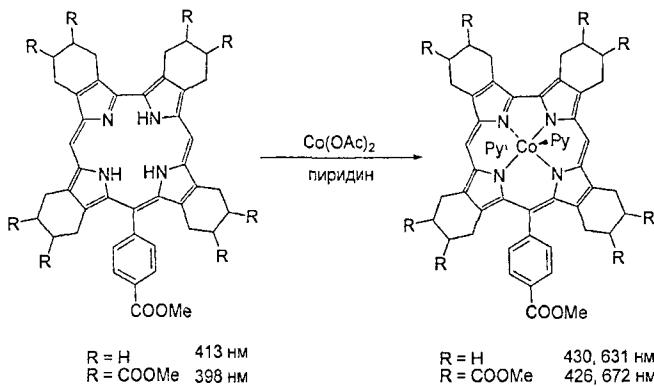


Ароматизация шестичленных колец в полученных корролах – более сложная проблема, чем аналогичное превращение в порфиринах этого типа, потому что корролы более склонны к окислительной деструкции и олигомеризации. Для решения этой

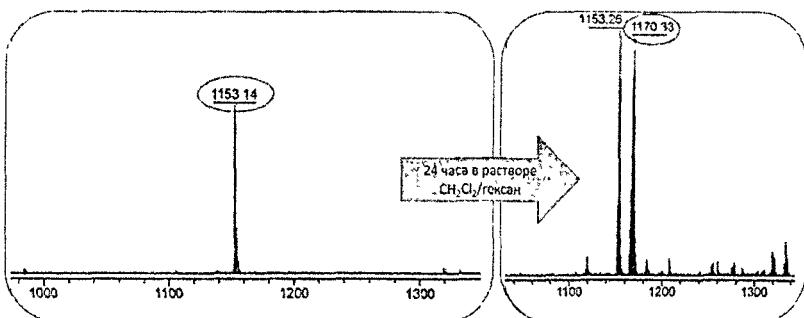
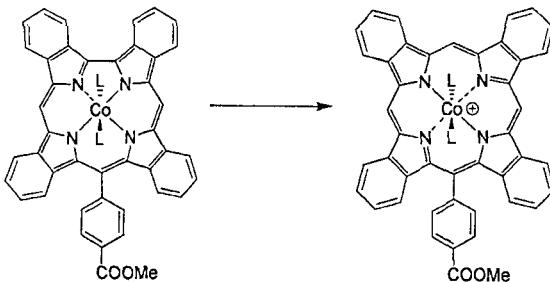
проблемы нами был использован недавно обнаруженный в нашей лаборатории реагент ароматизации – тетрациклон (2,3,4,5-тетрафенилциклоентадиенон), который, в отличие от стандартного дегидрирующего реагента дихлордицианбензохинона не обладает высоким редокс-потенциалом



Для реакции ароматизации коррол предварительно переводили в комплекс с Co(III) с помощью $\text{Co}(\text{OAc})_2$ в пиридине на воздухе



Кобальтовый комплекс коррола нагревали в расплаве тетрациклиона при 210 °C, наблюдая за ходом реакции с помощью спектрофотометрии и масс-спектрометрии MALDI-TOF. Практически полная конверсия достигалась через 0.5 час, причем полоса Соре исходного коррола при 426 нм смешалась 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 порфирины с формальным внедрением в макроцикл мезо-метиновой группы было впервые обнаружено в 2006 г. Гиларом и сотр. Гипотетический механизм реакции, подтвержденный экспериментами с меченными 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 порфириоиды малоперспективными с практической точки зрения.

Выводы

- Показано, что ранее разработанный дигидроизоиндолиновый 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 порфириогенных пирролов и новых порфиринов
3. Впервые разработан общий метод синтеза тетраарилтетранафто[2,3]порфиринов, использующий в качестве основного синтона 4,9-дигидробензоизонидол, 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 солюбилизующие и-бутоксильные замесители 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 высокоенергетическую (ап-конверсию), основанных на явлении триплет-триплетной аннигиляции. Использование полученных нами палладиевых комплексов тетранафто- 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 корролов. 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. Алещенков, А.В. Чепраков, И.П. Белецкая // Тетраантра[2,3-*b,g,l,q*]порфирины, *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 Tetraaryltetranaphtho[2,3]porphyrins, *J. Org. Chem.*, 2005, 70, 4617-4628
3. V. Yakutkin, S. Aleshchenkov, S. Chernov, T. Miteva, G. Nelles, A. Cheprakov, S. Baluschev // Towards the IR-limit of the Triplet-Triplet Annihilation Supported Upconversion: Tetraanthraporphyrin, *Chem Eur. J.*, 2008, 14, 9846-9850
4. S. Baluschev, 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. Baluschev, 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. Baluschev, 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 Phthalocyanins*, 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 Phthalocyanins*, 2006, Italy, Rome, p. 246
9. С.Э. Алещенков, 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 dihydroisoindole method, *5th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanins*, 2008, Russia, Moscow, p. 320

Подписано в печать 10.11.2008 г.

Печать трафаретная

Заказ № 1145
Тираж. 100 экз

Типография «11-й ФОРМАТ»
ИИН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш , 36
(499) 788-78-56
www.autoreferat.ru