

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



АНДРИАНОВ ДМИТРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

**ДИБЕНЗОДИПИРРОМЕТЕНЫ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В
СИНТЕЗЕ ТЕТРАБЕНЗОДИАЗАПОРФИРИНОВ**

02.00.03 – органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент Чепраков А.В.

Москва – 2016

Содержание

Содержание	2
Введение	4
Обзор литературы	6
Аза-гетероаналоги порфириновых систем.	6
Общие сведения.....	6
Порфин-порфиразиновые гибриды	8
Расширенные <i>мезо</i> -азапорфирины (тетрабензопорфирин-фталоцианиновые гибриды)	18
Обсуждение результатов	30
1. Получение и свойства 5,15-диарилтетрабензодиазапорфиринов.....	30
Синтез.....	30
Структура тетрабензодиазапорфиринов и их металлокомплексов	44
Оптические свойства тетрабензодиазапорфиринов и их металлокомплексов	52
Кватеро-химические расчеты методами DFT и TD-DFT	62
Электрохимические свойства.....	68
1. Дибензодипиррометены.....	73
Общие сведения по химии и структуре дибензодипиррометенов	73
Структура <i>мезо</i> -арилдибензодипиррометенов.....	76
Сольватохромизм <i>мезо</i> -гетарилдибензодипиррометенов в водной среде	91
Использование сольватохромных дипиррометенов в качестве индикаторов и сенсоров мицеллообразования	101
Экспериментальная часть	106
Выводы	123
Список литературы.....	125
Приложение.....	133
Данные рентгеноструктурного анализа	133
Тетрабензодиазапорфирин (49a).....	133
Диарилтетрабензопорфирин (55).....	134
Фталоцианин.....	135
Цинковый металлокомплекс 49a-Zn.....	135
Медный металлокомплекс (42a-Cu)	137
Никелевый металлокомплекс (49b-Ni).....	139
Палладиевый металлокомплекс (49a-Pd).....	141

Структура мезо-фурилдибензодипиррина (56)	142
Структура трис(изоиндоила) (60)	142
Структура мезо-тиенил-N-метилдипиррина (65)	143
Структура мезо-фенил-N-метилдипиррина (66)	144
Квантово-химические расчеты	144
Расчеты TD-DFT электронных спектров поглощения и возбужденных состояний некоторых порфириноидов	144
Расчет TD-DFT для 5 нижних триплетных состояний некоторых порфириноидов....	148

Введение

Порфирины и фталоцианины представляют огромный интерес, как с точки зрения фундаментальных исследований, так и в прикладных областях. Распределение ролей между этими двумя фундаментальными типами тетрапиррольных пигментов существенно различается. Фталоцианины технологически намного более доступны - их мировое промышленное производство измеряется тысячами тонн, а области применения многочисленны и знакомы каждому человеку – светостойкие зеленые и голубые красители и пигменты, оптические материалы для лазерных дисков, и т.п. В то же время, в фундаментальных исследованиях преобладают порфирины, так как возможности целенаправленной модификации и селективного синтеза порфиринов намного превосходят таковые для фталоцианинов. Таким образом, каждая из указанных систем обладает своими особенностями, преимуществами и недостатками в зависимости от конкретной прикладной задачи. Фталоцианины, например, обладают сильной адсорбцией в длинноволновом диапазоне, что имеет критическое значение при их использовании в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии [1], при создании органических солнечных элементов [2] и др.. Однако в то же время, чрезвычайно низкая растворимость фталоцианинов и их металлокомплексов в обычных органических растворителях значительно затрудняет работу с этими соединениями. Порфириновые системы, напротив, лишены последнего недостатка, но в отличие от фталоцианинов, классические порфирины чрезвычайно слабо поглощают электромагнитное излучение длинноволновой области.

Таким образом, практическое использование порфиринов и фталоцианинов так или иначе всегда сопряжено с некоторым компромиссом в выборе той или иной системы. В таком смысле, кажется очень привлекательной идея получения неких переходных структур, которые смогли бы сочетать в себе свойства обеих из указанных систем. В самом деле, фталоцианин формально можно рассматривать как *тетра-аза*-аналог *тетрабензопорфирина*, т.е. продукт замещения всех четырех метиновых атомов углерода на азот. Таким образом, тетрабензопорфирин и фталоцианин являются двумя крайними структурами в ряду тетрабензопорфириновых *мезо*-гетероаналогов. Введение одного, двух или трех атомов азота вместо метинового атома углерода будет приводить к четырем возможным переходным системам (Схема 1).

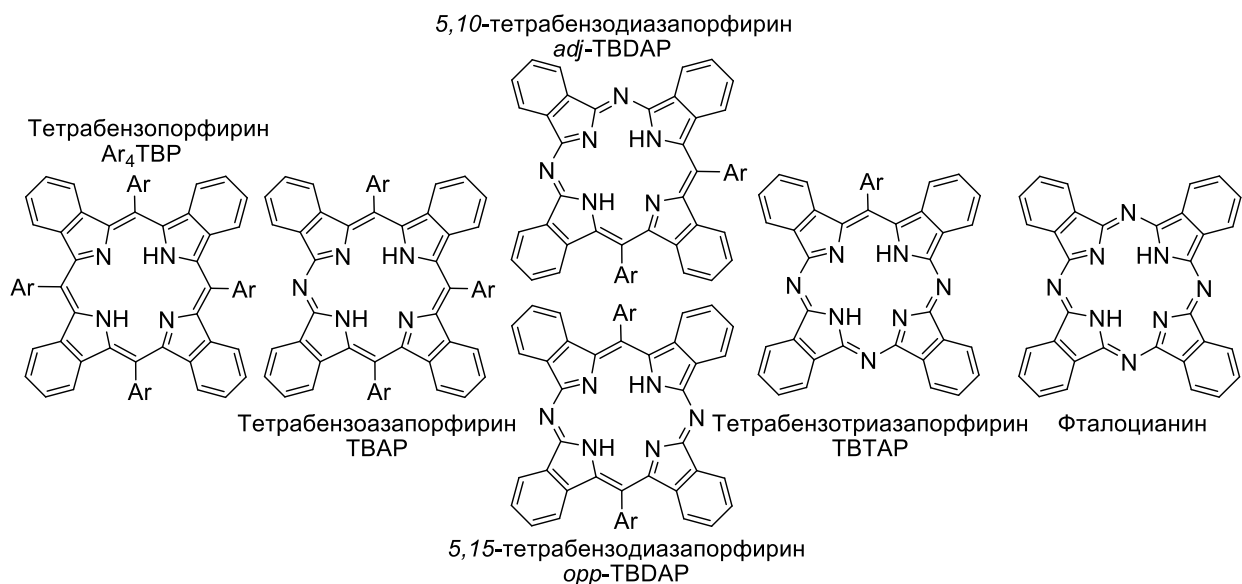


Схема 1. Тетрабензоаннелированные порфириноиды

Известные методы получения таких систем рассмотрены в Обзоре литературы. Там же показано, что эта для этой области характерен драматический дефицит качественных экспериментальных данных. Большинство данных систем до сих пор фактически не изучено. Исключением можно считать только тетрабензотриазпорфирин и его *мезо*-арильные производные.

В настоящей работе рассматриваются два основных направления. Первое направление связано с изучением влияния модификации α -заместителей на реакционную способность. Планировалось исследование возможности преобразования карбоксильных групп в amino-группы или их производные с использованием секстетных перегруппировок. Уже в первых экспериментах по применению перегруппировки ацилазидов нами было обнаружено образование необычных продуктов, спектры поглощения которых неопровержимо свидетельствовали о том что дипиррометеновая система в них отсутствует, а наличие двух типов полос поглощения соответствует тетрапиррольной (порфириноидной) природе. Продуктами реакции оказались ранее практически неизвестные *мезо*-диарилтетрабензо-5,15-дiazпорфирины – представители малоизученного класса так называемых тетрабензопорфирин-фталоцианиновых гибридов. Более подробное исследование синтеза и свойств этих соединений, а так же анализ литературы, касающийся синтеза *мезо*-азагибридов порфириновых систем, составляют основную часть данной работы.

Вторая часть работы посвящена изучению влияния *мезо*-арильной группы в дибензодипиррометенах на поведение этих хромофоров в растворах. Нами была

высказана гипотеза о возможности существования у этих молекул нескольких форм, отличающихся взаимным расположением арильного и изоиндольных фрагментов, что приводило бы к сильному изменению хромофорных и флуорофорных характеристик, что, в свою очередь, могло бы найти применение для построения сенсоров, чувствительных к факторам, вызывающим такие конформационные превращения. Очевидна аналогия между *мезо*-арилдипиррометеновой системой и триарилметеновыми красителями, одними из классических типов органических оптических материалов. Нам действительно удалось обнаружить интересный пример изменения свойств ряда *мезо*-гетероарилзамещенных дибензодипиррометенов в зависимости от эффектов среды. Обсуждению результатов этого исследования посвящена вторая часть настоящей работы.

Обзор литературы.

Аза-гетероаналоги порфириновых систем.

Общие сведения

Мезо-азааналоги порфиринов представляют собой соединения, в которых один, два или три метиновых атома углерода заменены на азот. Особый интерес к этим структурам обусловлен их тесным родством с тетрапиррольными системами, имеющими фундаментальное значение – порфином (порфирином) и порфиразином (Схема 2), а также их бензоаннелированными производными тетрабензопорфирином и фталоцианином. Отражением этого одновременного сходства с родоначальными системами является широкое распространение в литературе термина «гибриды» (соответственно, порфирин-порфиразиновые, или тетрабензопорфирин-фталоцианиновые гибриды).

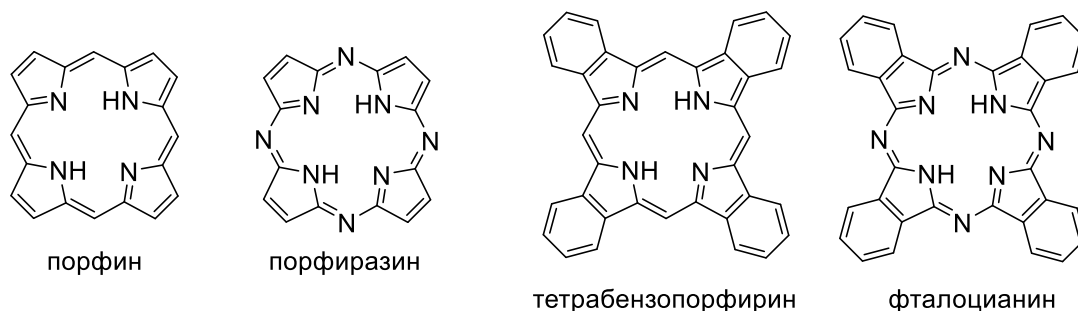


Схема 2. Порфин, порфиразин, тетрабензопорфирин, фталоцианин

Частичное замещение *мезо*-углеродных атомов на азот дает четыре возможные структуры порфирин-порфиразиновых гибридов: моно- (MAP), ди- (*adj*-DAP и *opp*-DAP), и триазапорфирин (TAP), и, соответственно, четыре структуры тетрабензопорфирин-фталоцианиновых гибридов (Схема 3). В номенклатуре таких производных часто

используют альтернативный способ наименования, показывая замещаемые *мезо*-атомы по правилам нумерации порфинового макроцикла. В этом случае, например, *adj*-DAP будет называться 5,15-дизапорфирин, а его изомер – 5,10-дизапорфирин.

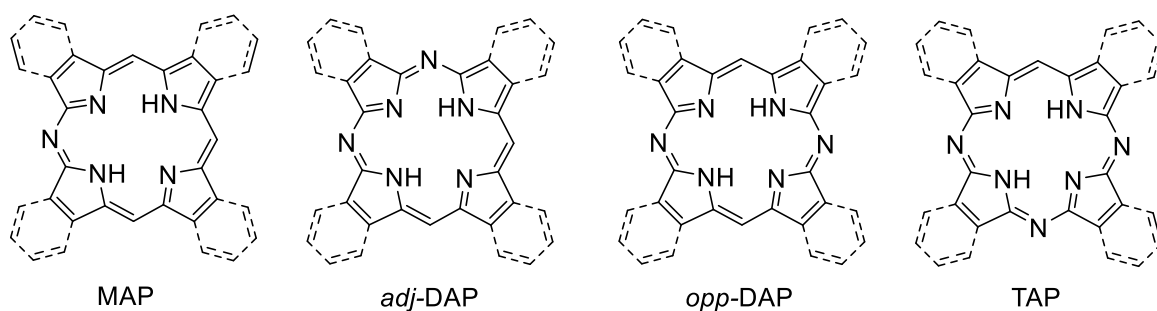


Схема 3. Возможные структуры гибридов

Несмотря на значительный интерес к гибридам и их металлокомплексам, эта область химии тетрапиррольных функциональных красителей остается одной из наименее разработанных, прежде всего из-за практического отсутствия селективных и эффективных методов синтеза. Даже основные представители гибридов описаны и охарактеризованы не полностью.

Важно отметить, что несмотря на очевидную структурную близость, методы синтеза тетрабензо-аннелированных (иначе называемых π -расширенными) систем и порфин-порфиразиновых гибридов, не имеющих аннелированных бензо-колец, существенно различаются [3], что отражает и фундаментальное различие между химией соответствующих базовых структур (исследования порфиринов и фталоцианинов фактически развиваются независимо друг от друга). Тетрабензо-системы традиционно получают методами высокотемпературной темплатной конденсации на ионах металлов, т.е. методами, характерными скорее для химии фталоцианинов и расширенных порфиринов. В качестве исходных соединений используются, как правило, производные фталевой кислоты – фталодинитрил и дииминоизоиндолен. Образующиеся в результате темплатной конденсации металлокомплексы далее превращают в свободные основания действием кислот с дальнейшим переметаллированием для получения других металлокомплексов. Более подробно методы синтеза фталоцианинов рассмотрены в работе [4]. Хотя к настоящему моменту получены и охарактеризованы все представители ряда аза-аналогов тетрабензопорфириновых систем, однако более-менее селективного образования удалось достичь лишь для триазапроизводных, которые и являются наиболее изученными представителями *мезо*-азааналогов тетрабензопорфиринов. Для всех методов синтеза характерно образование побочных макроциклических продуктов, разделение которых является, порой, наиболее сложным этапом всей синтетической работы.

Методы получения аза-аналогов порфиринов, не имеющих аннелированных бензколец, напротив, не обязательно требуют применения темплатных ионов, отличаются несколько большим разнообразием используемых исходных соединений и, в основном, включают в себя либо замыкание конечного макроцикла из тетрапиррольных исходных соединений, либо димеризацию двух молекул дипиррометена. Соответственно, синтетические подходы в этом случае скорее напоминают таковые, применяемые в химии дипиррометенов и обычных порфиринов. С химической точки зрения подходы в этих двух направлениях являются комплементарными – *мезо*-атомы макроциклов в первом подходе образуются из нуклеофильных реагентов (СН-кислот или азотных нуклеофилов), в то время как построение порфиринов активно использует реакции электрофильного замещения.

По этим причинам в настоящем обзоре методы образования расширенных и нерасширенных аза-порфириновых систем будут рассмотрены отдельно друг от друга.

Проанализирована литература с 1936 по 2015 годы включительно.

Порфин-порфиразиновые гибриды

Классический метод синтеза порфиринов заключается в конденсации пиррола и альдегида, выступающего в роли электрофила [5] (путь А, Схема 4). Понятно, что такая стратегия не может быть напрямую использована для получения *мезо*-азазамещенных порфиринов по причине *нуклеофильной*, а не *электрофильной* природы атома азота в подавляющем большинстве доступных азотсодержащих реагентов. В свою очередь, это также исключает возможность использования пиррола из-за его *нуклеофильной* природы, см. путь В. В самом деле, большинство известных методов получения *мезо*-азапорфиринов основываются на реакциях *нуклеофильного* ароматического замещения, а исходные вещества, лишь за несколькими исключениями, являются производными дипиррометенов, путь С. Последние проявляют электрофильные свойства, благодаря наличию в молекуле формального аза-фульвенового фрагмента [6]. В роли источника нуклеофильного азота выступают аммиак или азид-ион.

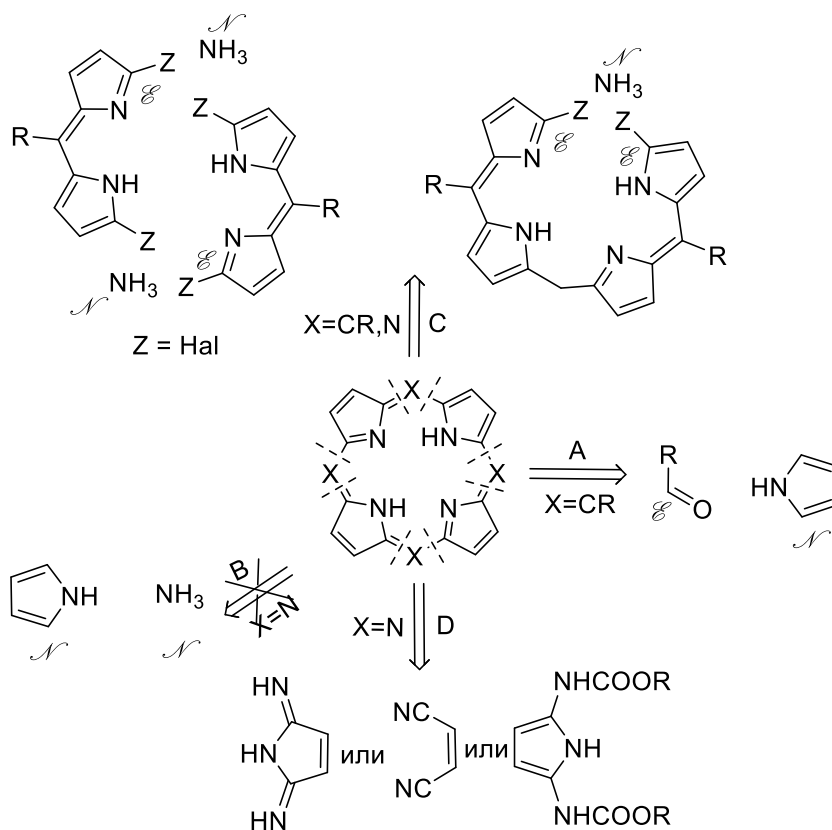


Схема 4. Возможные пути построения порфин-порфиразиновых гибридов (буквами E и N обозначены, соответственно, электрофильные и нуклеофильные центры)

Использование дипиррометенов в синтезе фактически приводит к тому, что образование конечного макроцикла представляет собой димеризацию и автоматически обеспечивает наличие двух углеродных *мезо*-атомов в противоположных положениях (путь C). Такая стратегия позволяет получать лишь диазпорфирины. Если две молекулы дипиррометенов изначально связаны углеродным мостиком, то через маршрут C также могут быть получены и моноазпорфирины. Тетраазпорфирины получают либо типичными методами «фталоцианиновой» химии - темплатной конденсацией динитрилов и их производных, либо тетрамеризацией производных 2,5-диаминопиррола, пирролдиуретанов (путь D, Схема 4). Синтез нерасширенных триазпорфиринов к настоящему моменту в литературе не описан. Помимо дипиррометенового варианта синтеза, известны методы построения моноазпорфиринового цикла через нуклеофильное замещение на азот в оксопорфинах и внедрением азота по связи углерод-углерод в металлокорролах. Ниже представлен более детальный анализ указанных методов.

Впервые азпорфирины (моно-, ди- и тетра-) были получены и охарактеризованы основоположником химии порфиринов и дипиррометенов Хансом Фишером в середине 1930-х с использованием очень жестких методов, химизм которых до конца не ясен, и, вероятно, включает участие неидентифицированных примесей или продуктов частичной

деструкции реагентов или растворителей (так как иначе в некоторых случаях не ясен источник атомов азота в *мезо*-положениях). Так, моноазапорфирин (**1**) был впервые получен при нагревании дибромдипиррина (**2**) и едкого натра в хинолине в запаянной ампуле в течение 8 сут [7] (Схема 5).

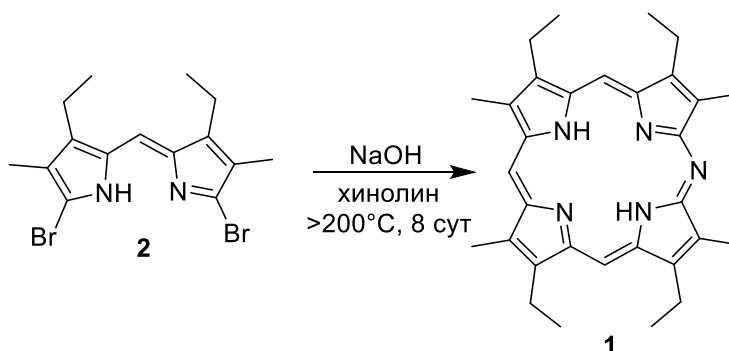


Схема 5. Первый синтез моноазапорфирина

Позднее тот же моноазапорфирин (**1**) был получен при обработке этоксикарбониламино-производного дипиррина (**3**) бромом в уксусной кислоте и последующем кипячении с едким натром [8] (Схема 6). В данном случае образование связей C-N происходит, очевидно, за счет нуклеофильного замещения. Следует отметить, что α -метил-замещенные дипиррометены являются аналогами енолизуемых карбонильных соединений, и первоначально происходит α -бromирование, создающее электрофильный центр для атаки карбамоильным азотом. Так как в реакции образуется непосредственно порфириновая система, что подразумевает окисление промежуточного продукта макроциклизации, вероятно, что в реакцию вступает не моно-, а дибромпроизводное. Очевидно, что селективность таких промежуточных реакций достаточно трудно контролировать, и поэтому воспроизводимость ранних методов синтеза аза-гибридов неудовлетворительна, что практически исключило их дальнейшее применение.

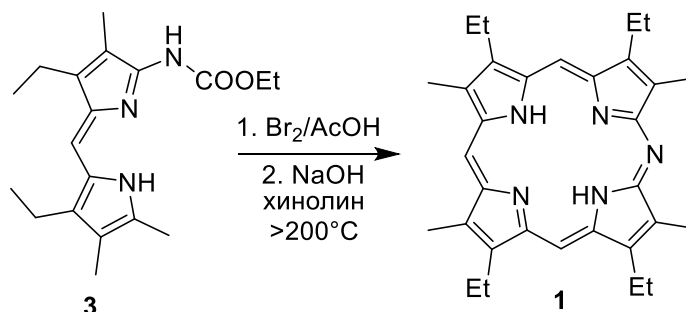


Схема 6. Альтернативный синтез моноазапорфирина

Относительная доступность α, α' -дибромпроизводных дипиррометенов делает эти полупродукты привлекательными субстратами для макроциклизации в диазапорфирины.

Возможность такой реакции связана с хорошо известной повышенной реакционной способностью таких галогенпроизводных в реакциях нуклеофильного ароматического замещения. Тем не менее, практическая реализация такого процесса наталкивается на ряд существенных препятствий. Первая попытка реализовать этот синтетический протокол также была предпринята Г.Фишером в 1936 году: 5,15-диазапорфирин (**4**) впервые был получен при взаимодействии дибромпроизводного (**2**) одного из самых легкодоступных дипиррометенов (**5**) с водным аммиаком в растворе хинолина в запаянной ампуле при температуре 140°C [9] (Схема 7). Экспозиция достигала одного месяца, а выход конечного продукта составил всего 11%.

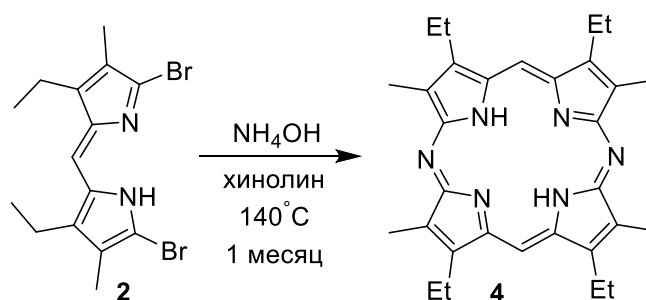


Схема 7. Первый синтез 5,15-диазапорфирина

Следует отметить, что в результате нуклеофильного замещения не может сразу образоваться полностью ароматический макроцикл, что подразумевает необходимость окисления (дегидрирования). В отсутствие каких-либо явных дегидрирующих реагентов в реакционной смеси, эту роль могут играть, например, исходный дипиррометен или промежуточные продукты замещения. Низкий выход реакции в этом случае может быть связан не только с недостаточной реакционной способностью брома в молекуле дипиррометена, но и с множественностью и низкой селективностью фактических превращений.

Всего несколькими годами позже Фишер опубликовал модифицированный и чрезвычайно интересный метод синтеза (Схема 8), основанный на самоконденсации двух молекул 5,5'-бис-уретанового производного дипиррина (**6**) в растворе фенилгидразина [10; 11]. Уретан (**6**) был получен в результате перегруппировки Курциуса из соответствующего диацилазида (**7**). Выход конечного вещества оказался очень низким – из 4 г исходного диуретана (**6**) было выделено всего 150 мг диазапорфирина (**4**).

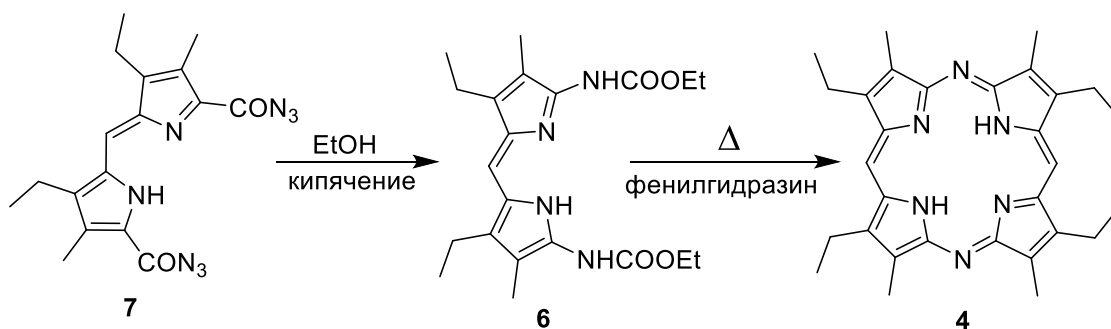


Схема 8. Образование 5,15-дизапорфина при самоконденсации продукта перегруппировки Курциуса.

В данном методе используется та же склонность α -производных дипирринов к ароматическому нуклеофильному замещению при том, что изначально одинаковые атомы азота в карбамоильных группах играют здесь принципиально разную роль – один является нуклеофилом, второй – уходящей группой. В гетероциклизациях разных типов такой способ замыкания цикла весьма распространен: стоит только вспомнить классический синтез индолов по Фишеру. Дополнительную актуальность этой аналогии придает и использование фенилгидразина, в данном случае, очевидно, играющего роль не только растворителя, но и окислителя, необходимого для конечной ароматизации интермедиата макроциклизации.

Используя ту же идею, Эндерман и Фишер в 1939 г впервые получили порфиразин (8) тетрамеризацией продукта (9) перегруппировки Курциуса бис-ацилазидного производного пиррола (10) [8] (Схема 9). Следует отметить, что, несмотря на формальное сходство с предыдущим процессом производные пиррола не являются электронодефицитными соединениями, склонными к реакциям нуклеофильного замещения, и механизм этого превращения может быть совершенно иным. Тем не менее, так как в дальнейших исследованиях данная реакция не получила признания как удобный синтез порфиразинов, действительный механизм этого процесса остается неизвестным.

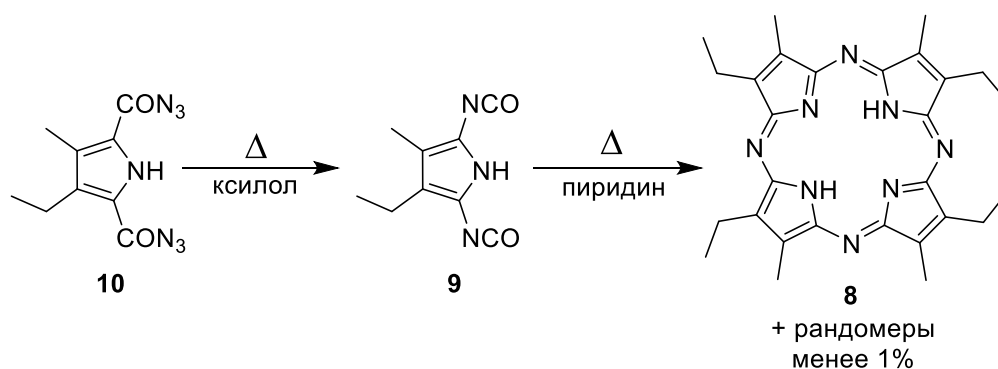


Схема 9. Синтез порфиразинов с помощью двойной перегруппировки Курциуса

Несмотря на доступность исходных реагентов, низкие и нестабильные выходы азапорфиринов являлись основным препятствием для их исследования. К тому же в это время внимание исследователей было приковано, в основном, к изучению самих порфиринов и фталоцианинов, о чем свидетельствовал и взрывообразный рост числа исследований по обоим классам, а также быстрое проникновение фталоцианинов в реальную технологию новых красителей и функциональных материалов. Следующая работа, в которой вновь упоминается образование аза-аналогов порфиринов, была опубликована лишь спустя более 20 лет [12]. В этой работе при фотолизе 1,19-дидезоксибиладиена в аммиачном растворе авторы наблюдали образование побочного продукта, который смогли идентифицировать, как моноазапорфирин. В улучшенном варианте синтеза дигидробромид дибромбиладиена (**11**) сутки кипятили в метаноле с избытком азидата натрия [13]. При этом моноазапорфирин (**12**) образовывался селективно и с выходом 45% (Схема 10).

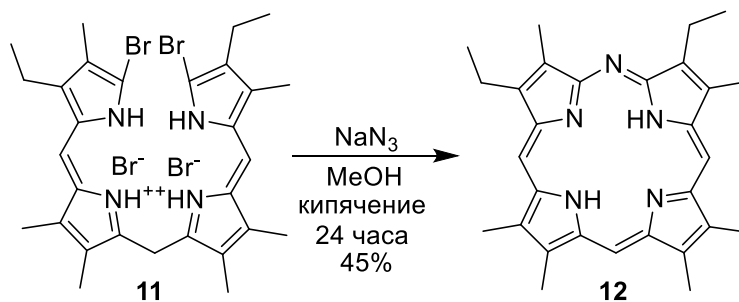


Схема 10. Образование моноазапорфирина из дибромбиладиена

Биладиены представляют собой димеры дипиррометенов, связанных метиленовым мостиком, и взаимодействие дибромпроизводного (**11**) с азотным нуклеофилом должно происходить по аналогии с описанным способом получения диазапорфиринов нуклеофильным замещением в бромдипирринах [9] (ср. Схема 7). В роли источника *мезо*-атома азота здесь выступает азид-ион, являющийся более сильным нуклеофилом, чем аммиак, причем в данном методе не используется никаких вспомогательных реагентов, способствующих превращению азидной группы в амин, что необходимо для замыкания цикла.

Исходные дибромбиладиены получали конденсацией дипирринов при действии тетрахлорида олова (Схема 11). При такой схеме синтеза оказывается возможным получать несимметричные производные биладиена, а, следовательно, и моноазапорфирина.

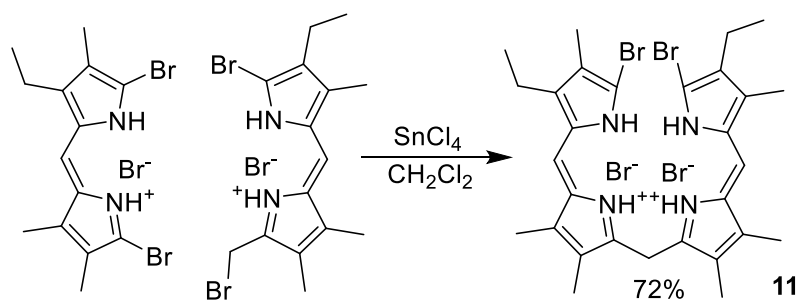


Схема 11. Получение биладиена

Исходные дибромдипиррометены сами могут быть использованы для получения диазапорфирина, если в реакцию вводить предварительно полученный комплекс металла с двумя молекулами дипиррометена. Так, модифицировав метод Фишера, удалось получить медный комплекс (**13**) диазапорфирина (**4**) из комплекса (**14**) дипиррометена (**2**) с выходом 75%.

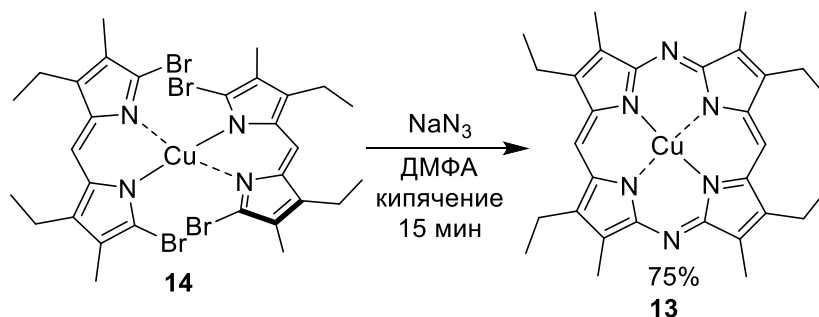


Схема 12. Синтез диазапорфирина с использованием медного комплекса дибромдипиррометенов.

Эта работа заложила основу целой серии методик получения моноазапорфиринов на основе биладиенов, вплоть до настоящего времени фактически являющейся единственным препаративным подходом к синтезу этого типа гибридов. Было опубликовано несколько модификаций оригинального метода [14; 15; 16; 17; 18; 19]. Например, при использовании дигидроиодида 1,19-дииодбиладиена выход моноазапорфирина достигает 60% [14]. При проведении реакции в системе дихлорметан/пиридин в присутствии краун-эфира выход моноазапорфирина был близок к количественному [17] (Схема 13).

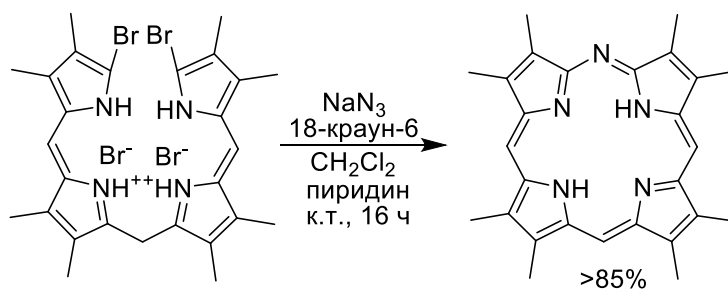


Схема 13. Эффективный метод синтеза моноазапорфирина

Более синтетически доступные 1,19-незамещенные биладиены [12; 20] также могут быть использованы для получения моноазпорфиринов [21] при действии трииодида калия и водного аммиака в ДМСО в очень мягких условиях (Схема 14). В ходе реакции *in situ* образуется 1,19-дииодбиладиен, который вступает в реакцию с аммиаком или азидом натрия. Невысокие выходы конечного вещества компенсируются простотой получения незамещенного биладиена из легкодоступного 3,4-диэтилпиррола.

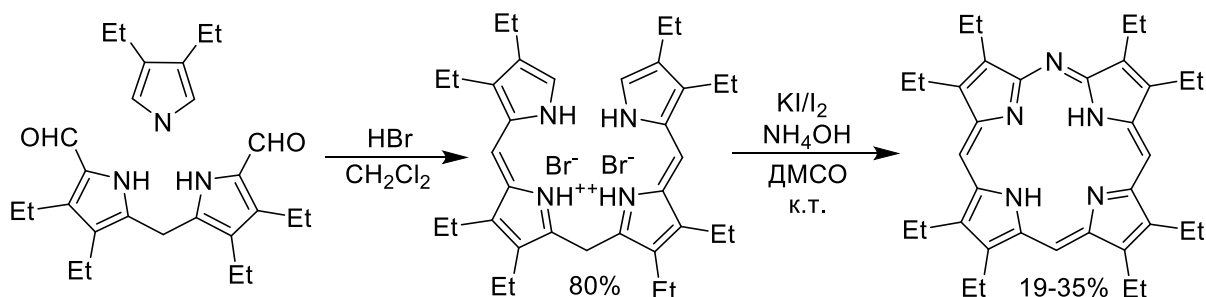


Схема 14. Синтез моноазпорфирина из 1,19-незамещенного биладиена

Альтернативный и очень интересный способ получения моноазпорфиринов заключается в замещении кислорода в оксопорфинах на азот в результате рециклизации под действием аммиака [22; 23; 24], по аналогии с хорошо известной химией пирилиевых солей. Интересно, что такие необычные гетероаналоги порфиринов как оксопорфирины (напр. **(15, 16)**), генерируются достаточно легко и не только вполне ожидаемой реакцией циклизации цинкового комплекса биливердина (**(17)**) (Схема 15) [24; 25], имеющей прямые аналогии в химии пирилиевых солей, но и окислением железных комплексов порфиринов (**(18)**) кислородом в присутствии аскорбата, в котором сам комплекс железа является катализатором собственного превращения в оксопорфирин (Схема 16) [26; 27]. С помощью последней реакции удалось получить, например, аза-аналог (**(19)**) одного из классических и наиболее исследованных порфириновых производных октаэтилпорфирина (ОЭП).

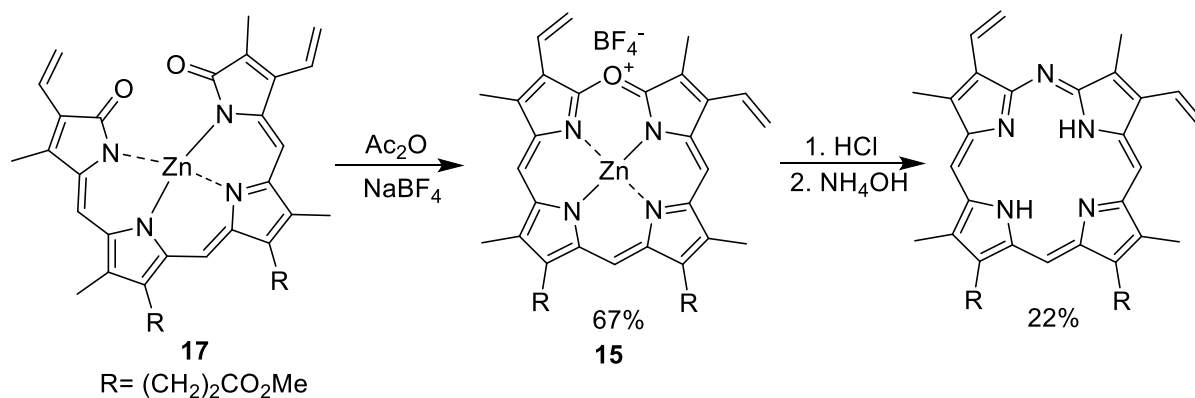


Схема 15. Синтез моноазпорфирина из цинкового комплекса биливердина

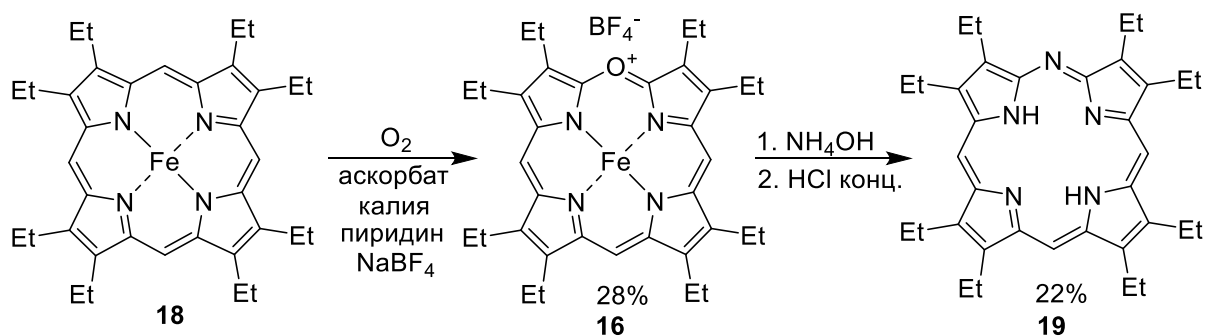


Схема 16. Синтез моноазпорфирина через оксо-гетероаналог.

С использованием аналогичной методологии было получено производное аза-хлорина (**20**) [28; 29]. Промежуточный моноазпорфирин (**21**) под действием синглетного кислорода терял одну двойную связь в пиррольном кольце (Схема 17).

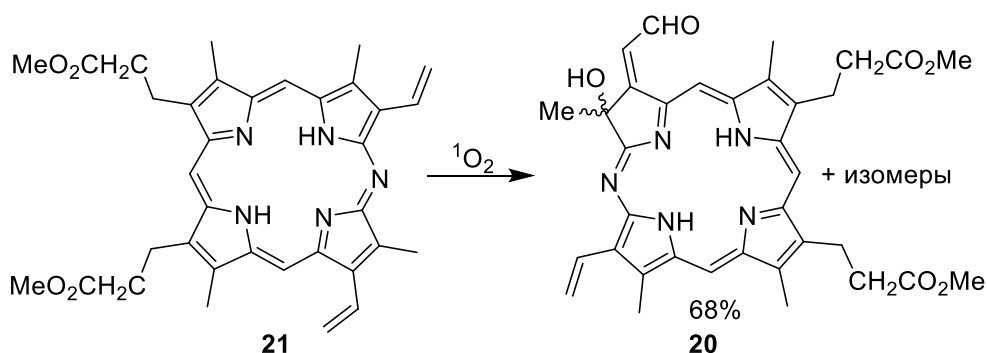


Схема 17. Окислительное превращение моноазпорфирина в моноазахлорин

Окисление азапорфиринов до азахлоринов также может быть проведено при использовании тетраоксида осмия [30].

Необычная реакция превращения металлокоррола в азапорфирин за счет формального внедрения атома азота происходит при обработке комплекса (**22**) N-бромсукцинимидом (NBS) в присутствии аммиака [31] (Схема 18).

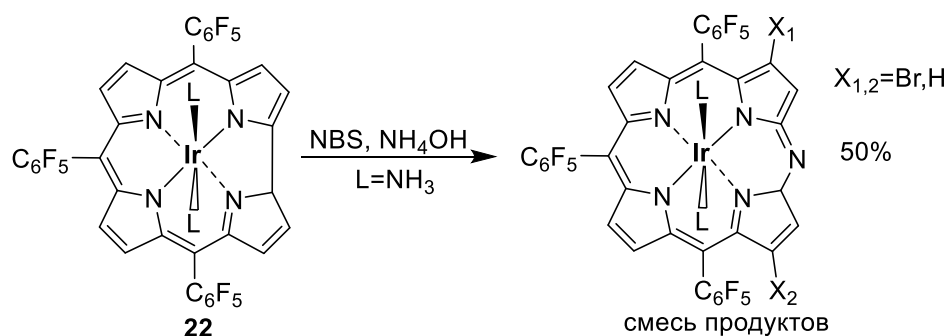


Схема 18. Окислительное внедрение азота в коррол

Возможность превращения зависит от потенциала окисления исходного металлокоррола – чем ниже потенциал окисления, тем легче образуется моноазпорфирин. Вероятно, это указывает на двухстадийную природу процесса:

окисление под действием NBS сначала приводит к раскрытию коррола, за которым следует рециклизация при взаимодействии с нуклеофильной молекулой аммиака. Насколько нам известно, к настоящему моменту это единственный пример образования азапорфина через внедрение атома азота в макроцикл коррола. С другой стороны, едва ли можно ожидать, что такой подход мог бы оказаться перспективным, так как сами исходные корролы являются труднодоступными соединениями, получаемыми в результате многостадийных синтезов с малыми выходами.

Значительным достижением в химии диазапорфиринов было распространение ранних результатов Г.Фишера на разработку селективного метода синтеза бис-10,20-диарил-5,15-диазапорфиринов. Классические работы Фишера показали возможность образования диазапорфириновой системы самоконденсацией двух молекул производных дипиррометена, содержащих азотсодержащие заместители в α -положениях пирольных колец, но прямое использование разработанных в этих работах методик наталкивалось на значительные сложности из-за плохой воспроизводимости и низких выходов. Кроме того, собственно amino-производные дипиррометенов неудобны для применения из-за низкой устойчивости и высокой реакционной способности. При разработке препаративного метода синтеза диазапорфиринов необходимо использовать синтетические предшественники диаминопроизводных, рассчитывая на генерирование этих реакционноспособных молекул непосредственно в реакционной смеси. При этом, как и в других реакциях макроциклизации, необходимо использовать методы, повышающие эффективность внутримолекулярной реакции макроциклизации на фоне существенно более выгодных процессов межмолекулярной олигомеризации. Наиболее удачной реализацией этого подхода является метод, заключающийся в нагревании металлокомплекса дибромдипиррометена с азидом натрия, причем наилучшие результаты получаются при использовании комплексов свинца (Схема 19) [32; 33; 34; 35]. В дальнейших исследованиях этот метод подвергался небольшим модификациям и за счет использования других металлов-комплексобразователей, и каталитического эффекта солей меди(I) [36; 37; 38]. Образующийся металлокомплекс диазапорфина может быть далее демеаллирован действием трифторуксусной или соляной кислоты.

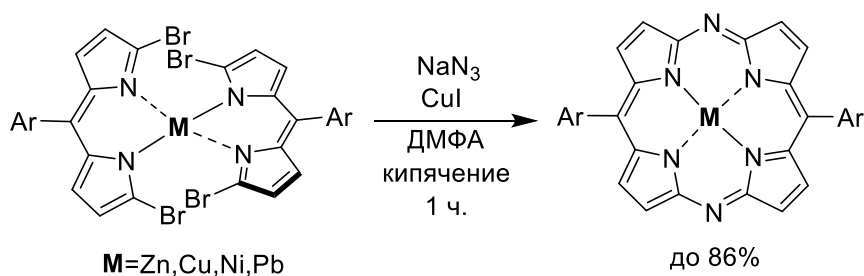


Схема 19. Синтез *мезо*-диарил производных 5,15-диазапорфиринов.

В отличие от рассмотренных порфирин-порфиразиновых гибридов, методы синтеза самих порфиразинов (тетразапорфиринов) используют подход, характерный для химии фталоцианинов, строящий систему тетрамеризацией динитрилов, в которой *мезо*-атомы азота происходят из нуклеофильных центров исходных реагентов. В роли исходных соединений выступают производные динитрила малеиновой кислоты [39] или 2,5-дииминопиррола [30]. С использованием такого метода был получен простейший порфиразин (Схема 20) [26; 27; 40; 41]. При проведении реакции в инертной атмосфере окисление макроциклического интермедиата не проходит до конца и образуется смесь частично гидрированных порфиразинов. Однако при продувании через реакционную смесь кислорода, выход порфиразина может достигать 60% [40; 42].

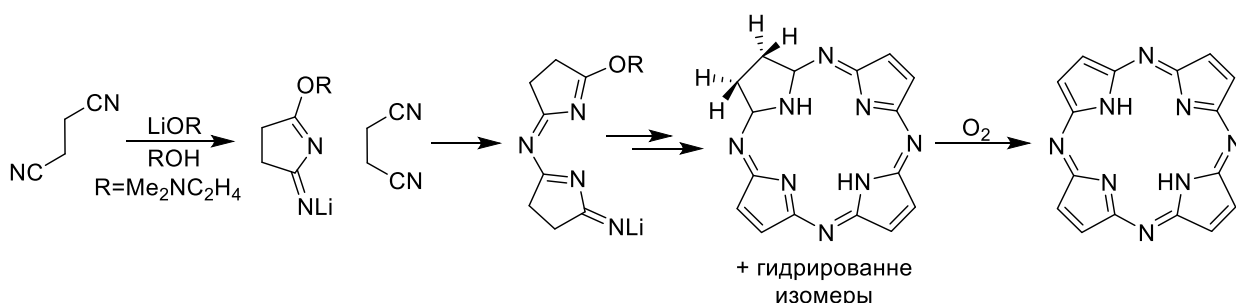


Схема 20. Общий подход к получению порфиразинов.

Расширенные *мезо*-азапорфирины (тетрабензопорфирин-фталоцианиновые гибриды).

Основную сложность на пути к получению тетрабензопорфириновых систем (в том числе и аза-аналогов) представляет невозможность прямого распространения на этот тип тетрапиррольных макроциклов методов химии обычных порфиринов. В самом деле, можно было бы ожидать, что применение методов, основанных на конденсации пирролов и альдегида, должно позволять получать и тетрабензопорфириновые системы. Однако на практике это оказывается невозможным из-за неустойчивости исходного изоиндола при температурах выше -40°C . В литературе встречается лишь несколько примеров производных изоиндола, устойчивых при обычных условиях, но такие производные всегда имеют заместители в α -положениях пиррольных колец, а следовательно малоприспособны для применения в синтезе порфиринов с помощью классических методов химии тетрапиррольных макроциклов [43] (Схема 21).

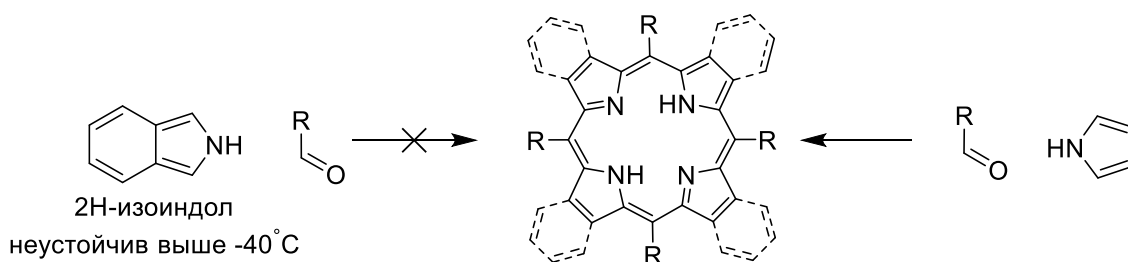


Схема 21. Невозможность распространения на тетрабензопорфирины методов химии обычных порфиринов.

По этой причине до недавнего времени для синтеза тетрабензопорфиринов и его аналогов использовали подходы, характерные для химии фталоцианина, и в качестве исходных использовали производные фталевой кислоты (нитрилы, имид, имидин, и т.п., Схема 22), которые можно рассматривать как маскированный изоиндол.

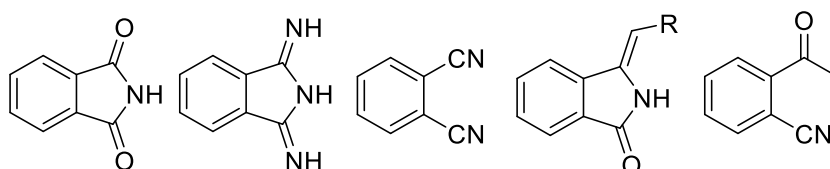


Схема 22. Некоторые исходные соединения для фталоцианино-миметического синтеза тетрабензопорфиринов.

Так как *мезо*-азагетероаналоги тетрабензопорфиринов в структурном смысле занимают промежуточное положение между тетрабензопорфиринами и фталоцианинами, неудивительно, что методы синтеза аза-производных систем одновременно сочетают в себе и «тетрабензопорфириновую» и «фталоцианиновую» методологию. В самом деле, рассмотрим сначала традиционный и до недавнего времени безальтернативный способ получения тетрабензопорфиринов так называемой темплатной конденсацией по методу Копраненкова-Лукьянца (Схема 23). В отсутствие сторонних нуклеофилов тетрабензопорфин образуется, хотя и с невысоким выходом, причем простой модификацией исходных компонентов можно получать и *мезо*-замещенные производные.

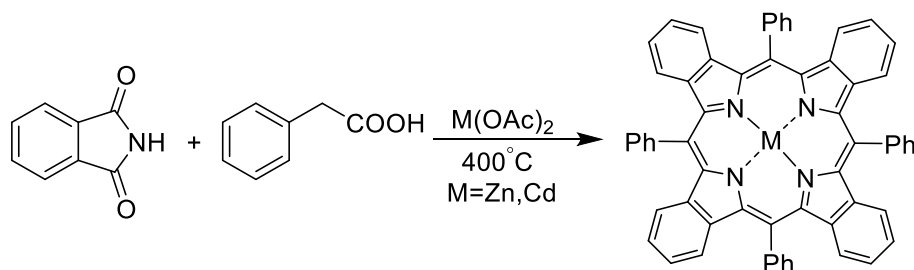


Схема 23. Синтез тетрафенилтетрабензопорфиринов высокотемпературной темплатной конденсацией.

По-видимому, образование конечного продукта происходит через серию последовательных реакций альдольной конденсации на *нуклеофильном* α -атоме углерода

из исходной замещенной уксусной кислоты, что приводит сначала к олигопиррольным соединениям и завершается замыканием конечного макроцикла.

Методы синтеза фталоцианинов используют ту же идею, однако в роли исходных реагентов выступают соединения, содержащие нуклеофильный атом азота. Например, фталодинитрил и дииминоизоиндолен являются типичными прекурсорами для получения фталоцианинов. В отсутствие сторонних нуклеофилов, фталоцианин является единственным ожидаемым макроциклическим продуктом. В ранних работах Линстеда, являющихся прототипом более современных методов, в том числе и метода Копраненкова-Лукьянца, использовались одинаково жесткие условия и для синтеза фталоцианинов, и для тетрабензопорфиринов (Схема 24).

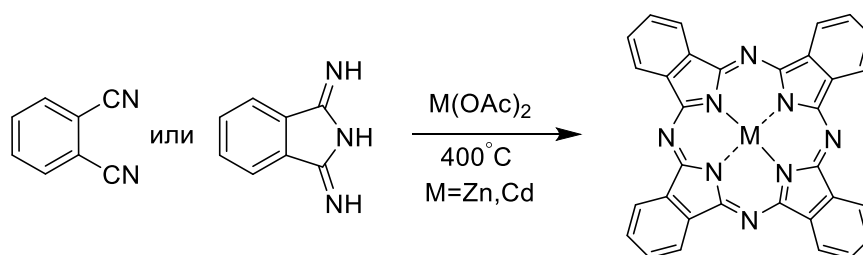


Схема 24. Синтез фталоцианинов.

При проведении реакции в условиях высокотемпературной темплатной конденсации с реагентами или смесью реагентов, которые могут быть источниками как углеродных, так и азотных нуклеофильных центров, процесс может приводить к переходным структурам между фталоцианином и тетрабензопорфирином. К сожалению, как показывает анализ опубликованных примеров таких синтезов, соотношение С- и N-конденсаций случайно и не поддается контролю, и соотношение реагентов в реакционной смеси или реакционных центров в реагенте не играет почти никакой роли. Например, использование в синтезе ацеталя полуимидина фталевой кислоты (**23**) приводит к образованию смеси продуктов с разной степенью аза-замещения [44] (Схема 25).

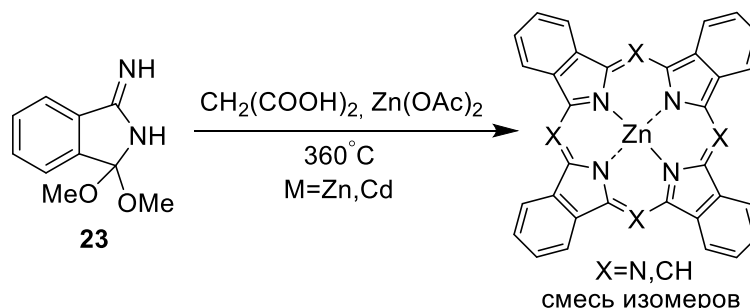


Схема 25. Образование фталоцианин-тетрабензопорфириновых гибридов

Первое упоминание тетрабензоазпорфирина встречается в 1937 году в работах Хелбергера [45; 46]. В них описывается образование серии медных комплексов моно-, ди- и триазатетрабензопорфиринов при кипячении *o*-цианацетофенона или *o*-

бромацетофенона и фталодинитрила с хлоридом или цианидом меди в хинолине. Причем при разных соотношениях ацетофенона и фталодинитрила количество *мезо*-атомов азота в конечном продукте оказывалось различным. Например, в отсутствие фталодинитрила основным продуктом оказывался тетрабензомоноазпорфиринат меди, *мезо*-атом азота в котором происходит из *о*-цианоацетофенона, образовавшегося *in situ* нуклеофильным замещением брома под действием цианида меди(I). В то же время, при эквимольном соотношении с *о*-цианоацетофеноном образуется в основном тетрабензотриазпорфирин. Позже авторы сумели получить ряд цинковых комплексов при кипячении *о*-цианоацетофенона и фталодинитрила с порошком металлического цинка [47] (Схема 26). Эта работа более известна, так как именно тогда удалось направленно получить тетрабензопорфирин, но помимо основного вещества также происходило образование побочных продуктов порфириновой природы с более высоким содержанием азота, и авторы высказали предположение, что они представляют собой аза-аналоги тетрабензопорфирина. Хотя выходы аза-продуктов были невелики, для полученных веществ были впервые описаны спектры поглощения.

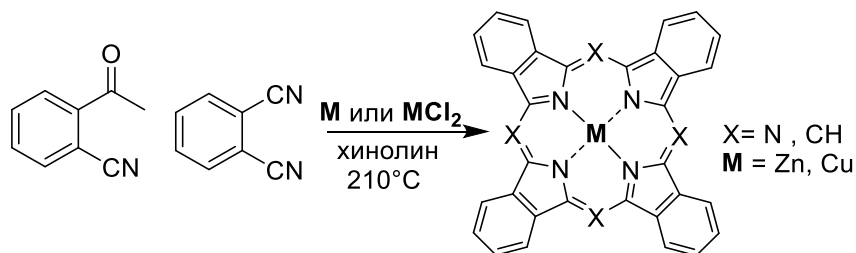


Схема 26. Образование тетрабензопорфирина и его аза-аналогов при темплатной со- конденсации фталодинитрила и *о*-цианоацетофенона

В данном методе *о*-цианоацетофенон, вероятно, способен перегруппироваться в ключевой интермедиат – метиленфталоимидин. Последний, под действием кислоты Льюиса, вступает в конденсацию с фталодинитрилом, что, в конечном счете, приводит к макроциклическому продукту. Таким образом, *мезо*-углеродные мостики в макроцикле возникают из цианоацетофенона, а азотные – из фталодинитрила. При этом, в условиях реакции в отсутствие метиленфталоимидина, фталодинитрил способен к самоконденсации, приводя, соответственно, к фталоцианину. Понятно, что варьируя соотношение ацетофенона и фталодинитрила оказывается возможным получать продукты с разным соотношением С и N *мезо*-атомов, но, к сожалению, всегда в виде смесей переменного состава. Практически в то же время, такая методология была независимо применена для получения тетрабензотриазпорфирината меди, где метиленфталимидин использовался в качестве одного из исходных реагентов [48].

Всего годом позже был предложен другой способ получения аза-замещенных тетрабензопорфиринов [49], заключающийся во взаимодействии фталодинитрила с реактивом Гриньяра или алкиллитием (Схема 27). В таком варианте синтеза, триазатетрабензопорфирин (**24**) является основным продуктом реакции и образуется в виде лабильных магниевого или литиевого комплексов, которые легко деметаллируются при действии уксусной кислоты. Выход свободного основания триазатетрабензопорфина (**24**) составлял около 40%. Реакция проходит в два этапа. Сначала фталодинитрил вступает в реакцию с металлоорганическим соединением в эфирном растворе при пониженной температуре. Затем реакционную смесь нагревают до 200°C, при этом образуется конечный триазпорфирин (**24**).

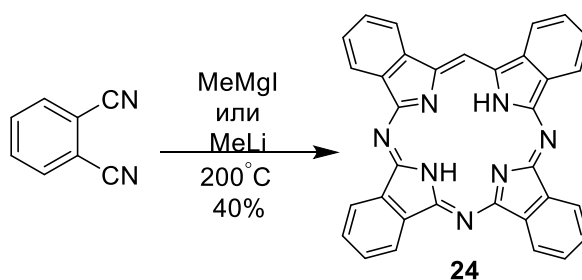


Схема 27. Тетрамеризация фталодинитрила под действием металлоорганических реагентов.

На первой стадии фталодинитрил после атаки металлоорганическим реагентом превращается в анион метилефталоимидина (**25**) через замыкание пятичленного цикла. При увеличении количества металлоорганического реагента образуется диметилированное производное (**26**).

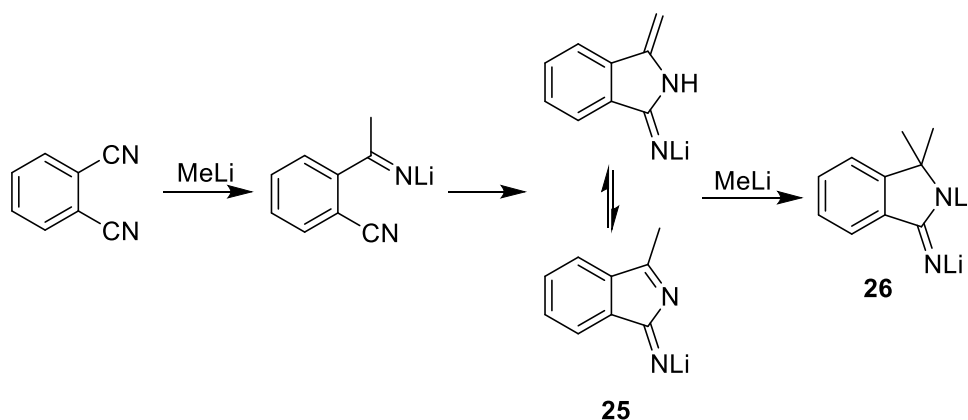


Схема 28. Образование основных интермедиатов тетрамеризации фталодинитрила.

Интермедиаты (**25**) или (**26**) далее нуклеофильно атакуют следующую молекулу фталодинитрила, что вновь приводит к замыканию пиррольного кольца и образованию аза-метинового мостика между двумя фрагментами изоиндола. При дальнейшей олигомеризации образуются олигопиррольные соединения, имеющие на одном конце

цепи активированную метильную, а на другом – амино группу (Схема 29). При нагревании на второй стадии происходит замыкание основного макроцикла через элиминирование аммиака или метиламина. К образованию триазапорфирина, вероятно, способны и олигопиррольные соединения, имеющие в составе более четырех изоиндольных фрагментов, так как олигомерная цепь должна быть способна не только к росту, но и обратной потере изоиндольных фрагментов, так как нуклеофильное присоединение обратимо.

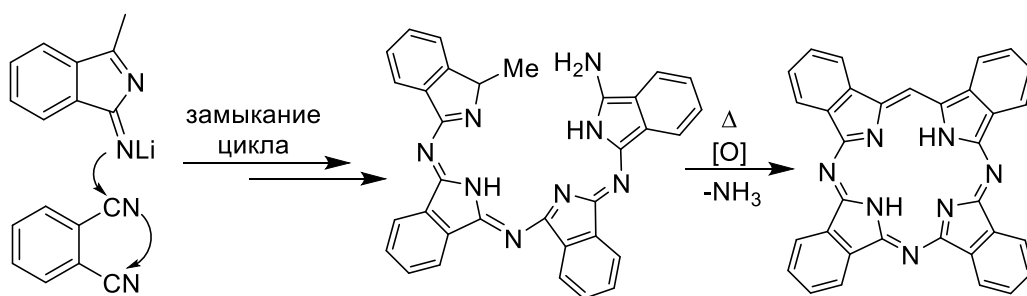


Схема 29. Основной процесс в олигомеризации фталодинитрила, инициируемого металлоорганическим реагентом

Помимо основного продукта, триазатетрабензопорфирина, также в следовых количествах образуется и 5,15-дiazатетрабензопорфирин (**27**), по-видимому, в результате димеризации промежуточного дибензоазадипиррометена (**28**) (Схема 30).

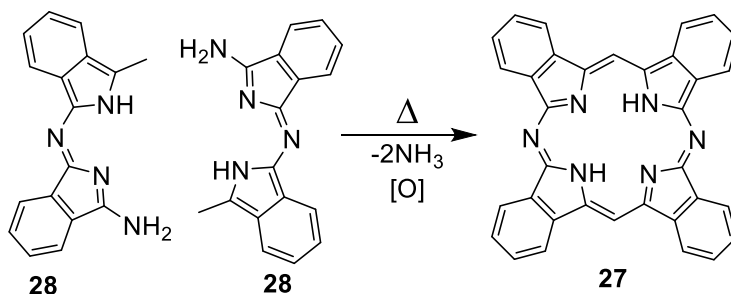


Схема 30. Возможный механизм образования тетрабензодиапорфирина (**27**)

Метиновый мостик в образующихся молекулах возникает из исходного метиллития или метилмагнийиодида. Интересно, что диазапорфирин (**27**) образуется и в случае, если вместо метиллития используется бутиллитий. Если же в реакцию вводится фенилмагниихлорид, образования диазапорфирина не происходит, а использование бензилмагниихлорида приводит к единственному продукту - фталоцианину. Ясно, что для замыкания макроцикла на финальной стадии должно пройти нуклеофильное замещение в пиррольном кольце и в роли нуклеофила должна выступить, в том или ином виде, алкильная группа на противоположном конце олигопиррольной цепи (Схема 31). С другой стороны, амино-группа, связанная с пиррольным кольцом, сама является нуклеофильной и результат реакции зависит от нескольких факторов. Нуклеофильность алкильной группы,

вероятно, связана с повышенной СН-кислотностью α -протонов за счет сопряжения с акцепторным остатком изоиндолена (это тот же тип СН-кислотности как и хрестоматийный пример 2-алкилпиридинов), и конкуренция определяется равновесными концентрациями карбаниона в реакционной смеси. Сложнее понять, каким образом можно объяснить альтернативный уход алкила при замыкании через нуклеофильный азот, так как метильная или иная алкильная группа ни при каких обстоятельствах не может стать нуклеофугом. В то же время, именно бензильная группа может рассматриваться в качестве уходящей группы, так как бензильный карбанион по сравнению с метильным или бутильным стабилизирован сопряжением. Так как наблюдаемые результаты явно противоречат этим простым рассуждениям, реальный механизм процесса, видимо, гораздо сложнее и требует отдельных исследований.

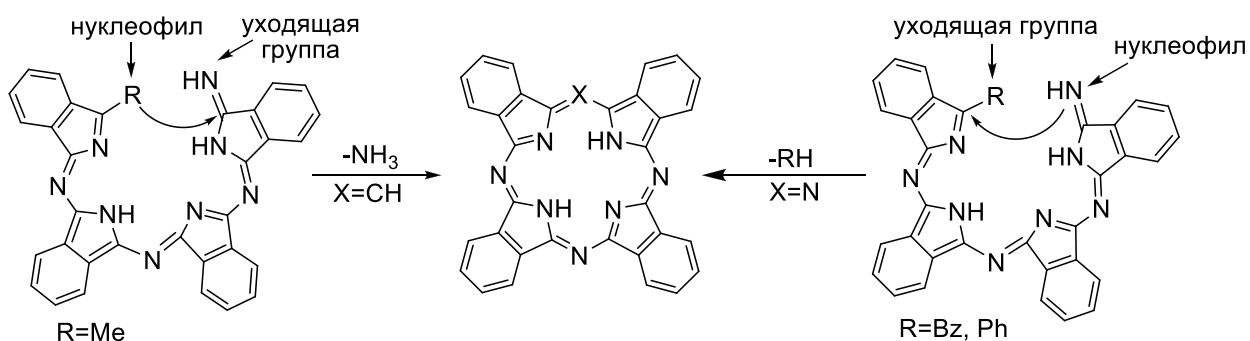


Схема 31. Альтернативное замыкание через метиновый или азотный мостик.

Если реакция проводится в условиях сильного недостатка по металлоорганическому реагенту, то единственным продуктом реакции оказывается фталоцианин. Это связывают с изменением механизма реакции на радикальный. Образующийся цианильный радикал (аналог кетильного) инициирует замыкание пятичленных циклов и олигомеризацию, но присоединения алкильной группы при этом не происходит, что делает невозможным образование триазапорфирина. Приведенная ниже схема (Схема 32) не является строго установленной, и носит гипотетический характер.

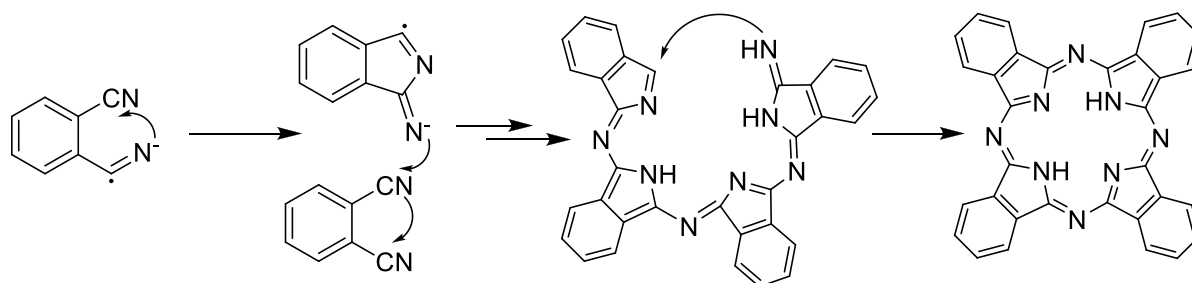


Схема 32. Возможность радикального механизма замыкания макроцикла.

Позже, используя подобную методологию [50], был получен тетраалкилзамещенный [51], октаалкилзамещенный [52; 53], и, впервые, тетранафтотриазапорфирин [54] (Схема 33). Авторы также указывали, что решающее

значение для успеха синтеза имеет температурный режим на второй стадии. Как и в оригинальном методе, помимо основного продукта наблюдалось образование соответствующих фталоцианинов и тетрабензодиапорфиринов.

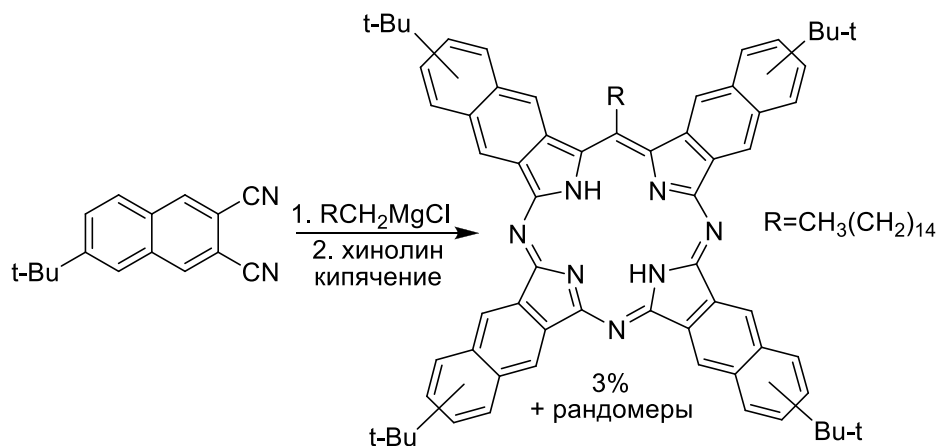


Схема 33. Синтез тетрафтотриазпорфиринов.

Образование ключевого интермедиата – производного иминоизоиндолена – из фталодинитрила может происходить и при использовании более слабых нуклеофилов, чем реактив Гриньяра или алкиллитиевых соединений. В 2005 году был получен октаалкилзамещенный тетрабензотриазпорфирин (**29**) и соответствующий фталоцианин (**30**) при обработке диалкилзамещенного фталодинитрила пентилатом лития [55] (Схема 34). Интересно, что в зависимости от концентрации и порядка прибавления реагентов соотношение фталоцианин/триазпорфирин сильно изменялось. Если исходный фталодинитрил прибавляли к раствору алкоксида лития, единственным продуктом реакции оказывался алкилзамещенный фталоцианин (путь **B**). Если же к раствору фталодинитрила в амиловом спирте прибавляли металлический литий, то помимо фталоцианина образовывался и тетрабензотриазпорфирин. Необходимый для образования триазпорфиринового цикла атом углерода, по-видимому, берется из растворителя, хотя механизм этого превращения не ясен. Экспериментальным доказательством этого процесса является то, что при проведении реакции в присутствии $^{13}\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ метиновый атом углерода в триазпорфирине оказывался меченым.

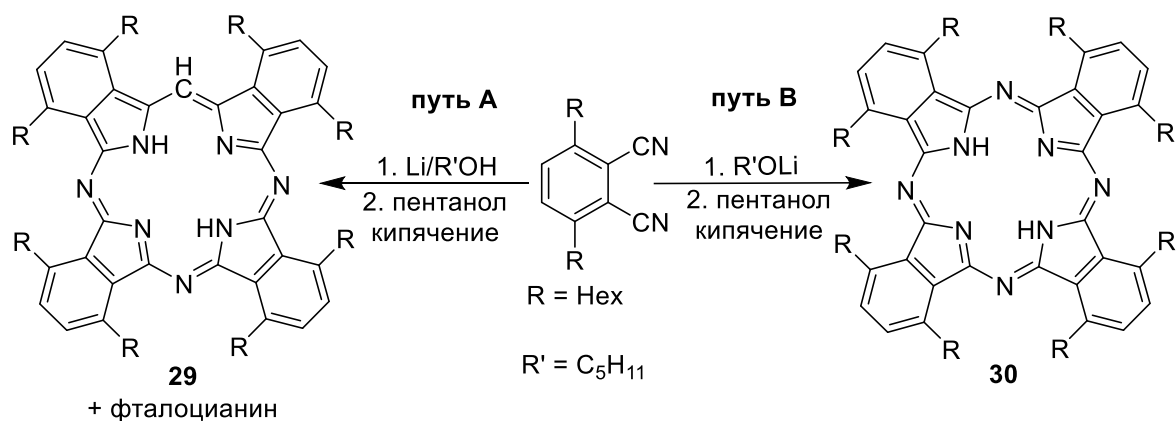


Схема 34. Образование тризапорфирина в отсутствии металлоорганического инициатора

Можно предположить, что при реакции фталодинитрила с металлическим литием в пентаноле, одноэлектронное восстановление приводит к замыканию пятичленного цикла в виде стабильного анион-радикала, который, в свою очередь, вступает в реакцию гомолитического замещения с переносом метильной группы и образованием анион-радикала тетрагидрофурана, который может восстановить вторую молекулу фталодинитрила (Схема 35). Такой механизм, безусловно, содержит стадии, вероятность осуществления которых небесспорна, но объяснить факт метилирования пентилат-анионом по-другому трудно.

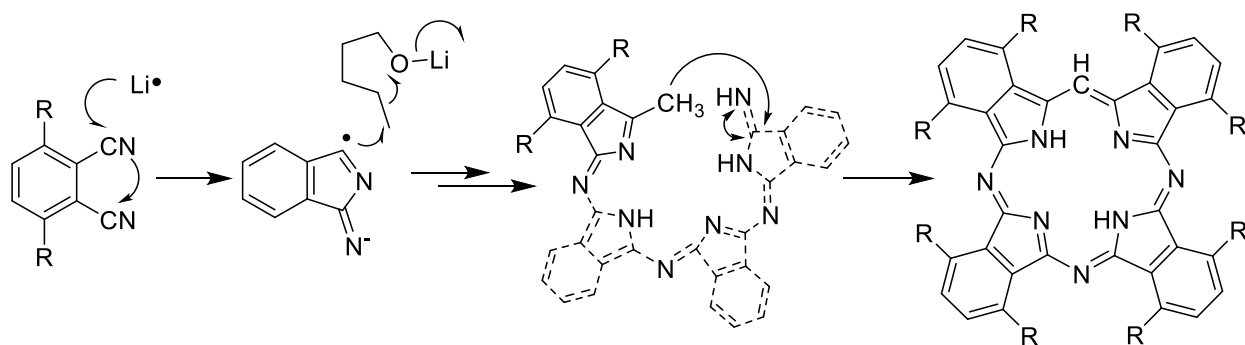


Схема 35. Гипотетический механизм, объясняющий перенос атома углерода из алкоксида на мезо-положение тризапорфирина.

Реакция фталодинитрила с предварительно полученным алкоксидом лития приводит к образованию интермедиата (**31**), имеющего алкокси-группу, способную выступить в виде нуклеофуга, что обеспечивает образование фталоцианина (Схема 36).

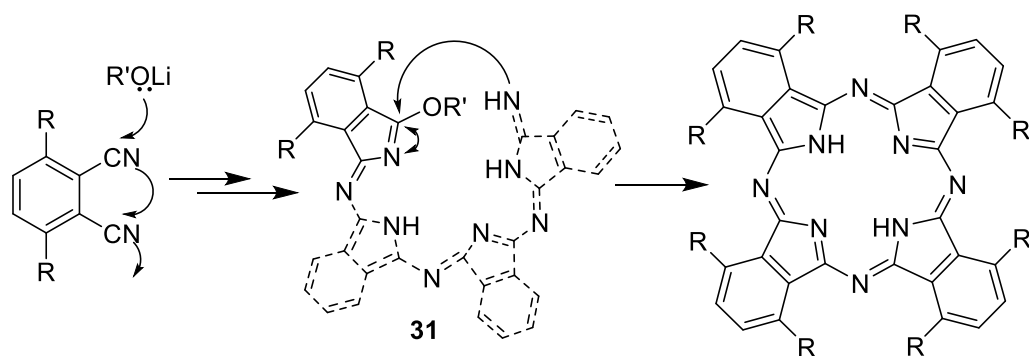


Схема 36. Конкуренное образование фталоцианина, инициируемое алкоксидом лития

Прямым совмещением тетрабензопорфириновой и фталоцианиновой методологии, была получена серия *мезо*-алкил [56; 57], -алкокси [58] и -фенил [59; 60] замещенных тетрабензо-азпорфиринов, содержащих также заместители и в бензо-кольцах [61] (Схема 37). Во всех этих методах образуются тетрабензопорфириновые продукты с разной степенью аза-замещения. Индивидуальные вещества удалось выделить только с помощью тщательной хроматографии.

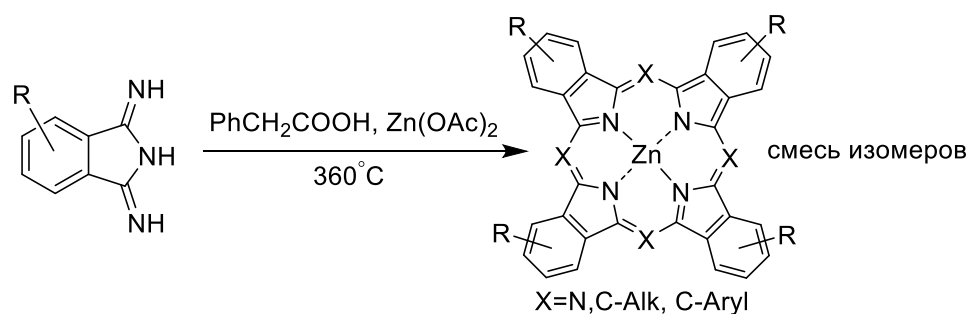


Схема 37. Образование смеси тетрабензопорфирин-фталоцианиновых гибридов смешанной методологией.

По причине низкой реакционной способности фталимида и его производных, синтез происходит в режиме высокотемпературной темплатной конденсации в отсутствие растворителя в расплаве (в англоязычной литературе часто применяется образный термин *template fusion* – «темплатное сплавление»). Критическим недостатком является невозможность эффективного перемешивания, так как в процессе реакции выделяется газ и водяной пар, что приводит к сильному вспениванию, к частичному и неравномерному затвердеванию, а, следовательно, и к локальным перегревам реакционной смеси. По этой причине в отдельных частях реакционной смеси стехиометрические соотношения реагентов произвольно изменяются, и контроль параметров процесса оказывается невозможным. В таких условиях могут образовываться только произвольные смеси, и загрузка в реактор реагентов в определенных соотношениях, соответствующих тому или иному желаемому продукту, фактически не влияет на реальные результаты. Тем не менее, предельная простота и доступность исходных реагентов делают метод исключительно

привлекательным. Вполне вероятно, что при появлении в будущем необходимости синтеза каких-либо продуктов данного типа в существенных количествах для практического применения, этот метод будет более подробно изучен и целенаправленно оптимизирован с разработкой специализированного реактора.

В этом смысле уже описанный выше метод Баррета, заключающийся в олигомеризации фталодинитрилов под действием металлоорганических соединений [49] (Схема 27), имеет некоторое преимущество перед высокотемпературной темплатной конденсацией, так как процесс происходит в растворе при контролируемой стехиометрии и эффективном перемешивании, что должно обеспечивать воспроизводимость условий и результатов процесса.

Другой стратегией, сочетающей в себе и фталоцианиновый, и тетрабензопорфириновый подходы, является непосредственное использование карбааналогов диминоизоиндолена. Таким способом в работе [62] была реализована темплатная кросс-конденсация фталодинитрила и иминобензилиден-индолена (**32**), являющегося источником единственного *мезо*-атома углерода. Основной сложностью в данном методе является конкурирующее образование продуктов самоконденсации исходных реагентов. Например, при использовании в качестве второго реагента диминоизоиндолена, образовывались все три возможных продукта реакции (Схема 38).

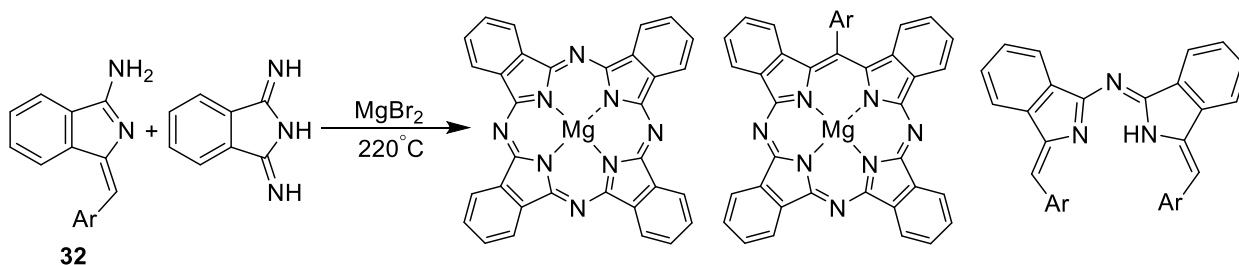


Схема 38. Подход к *мезо*-арилтетрабензопорфиру

Заменой диминоизоиндолена на менее реакционноспособный фталодинитрил и варьированием условий реакции, авторам удалось получить требуемый *мезо*-арилзамещенный триазапорфирин с высокой селективностью и выходом 40%. Это достижение чрезвычайно важно, так как представляет собой первый селективный целенаправленный синтез одного из тетрабензопорфирин-фталоцианиновых гибридов – все остальные методы, рассмотренные в настоящей главе дают только смеси разных гибридов с варьируемым соотношением продуктов, требующих трудоемкого хроматографического разделения смесей.

В работе [63] была предпринята попытка несколько изменить классическую схему синтеза триазааналогов тетрабензопорфиринов путем конденсации двух различных

исходных соединений. В качестве одного из реагентов авторы использовали оксопроизводное дибензодипиррометена (**33**), которое вводили в темплатную конденсацию с фталонитрилом (Схема 39). Фактически реализуется стандартный фталоцианиновый подход, однако конденсация фталонитрила происходит на матрице, изначально имеющей углеродный *мезо*-атом. Особенностью метода является возможность получения несимметричных аза-производных, имеющих две пары различных бензо-колец.

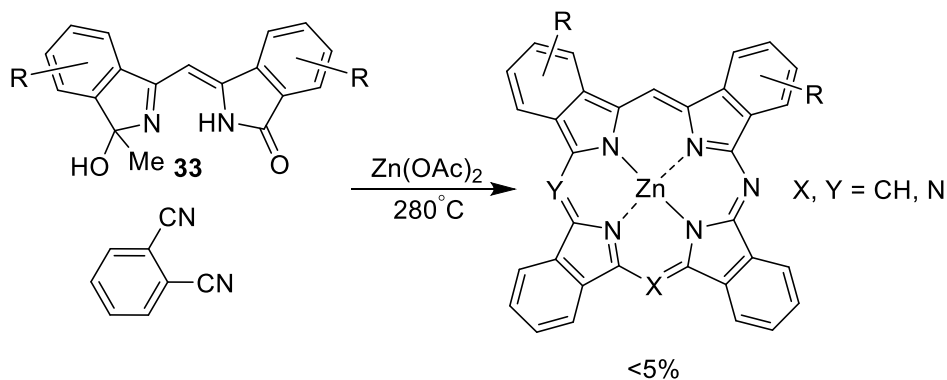


Схема 39. Альтернативный подход к тетрабензопорфирин-фталоцианиновым гибридам

Низкая селективность является основным недостатком такого метода. В результате реакции практически в равных соотношениях образуется трудноразделимая смесь продуктов с разной степенью аза-замещения, а выходы не превышают нескольких процентов.

Другой способ, также основанный на кросс-конденсации, был предложен в работе [64] (Схема 40). Несимметричный триазадибензодипиррометен (**34**) в виде свободного основания был получен при кипячении дииминоизоиндолина (**35**) и 2,2'-дибромдипиррометена (**36**) в *n*-ксилоле в выходами 13-27%.

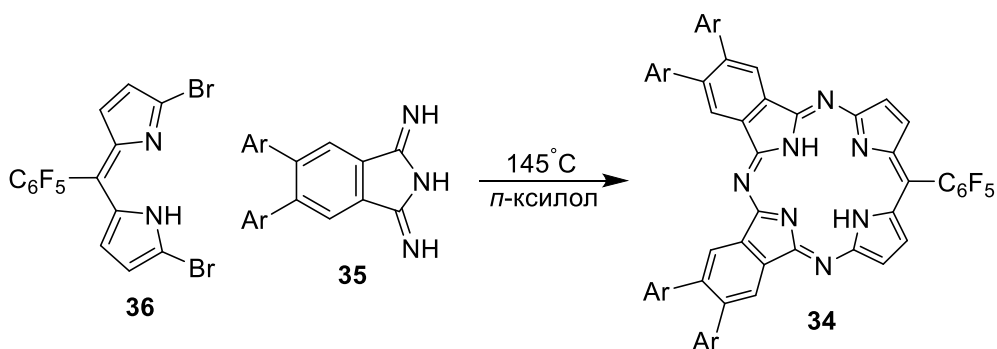


Схема 40. Селективный синтез дибензотриазапорфирина

Аналогичным методом, через конденсацию дибромпроизводного (**36**) с бензо[*f*]дииминоизоиндоленом (**37**), был получен и динафтоотриазапорфирин (**38**) с выходом около 2%.

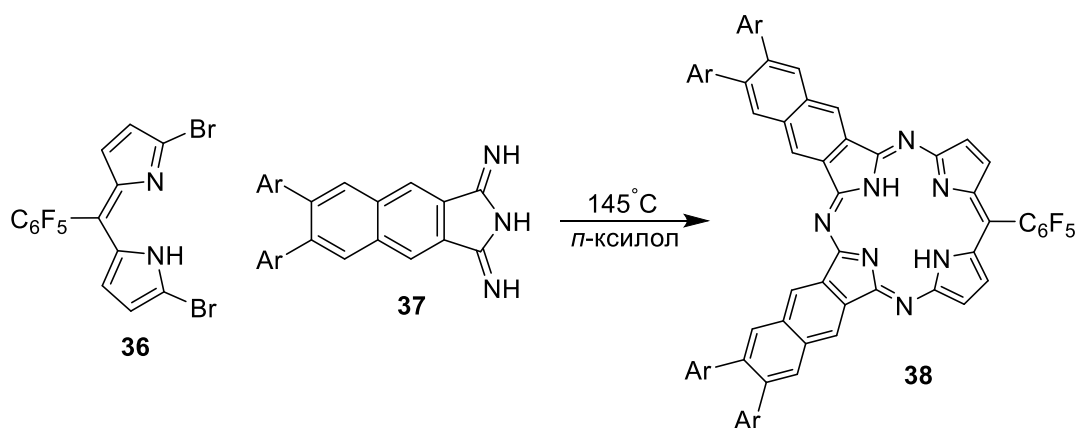


Схема 41. Синтез динафто-аннелированного тризапорфирина

Таким образом, на основании анализа опубликованных данных следует, что большинство методов синтеза *мезо*-азатетрабензопорфиринов основывается на «фталоцианиновой» методологии, а препаративные способы получения фактически разработаны только для тризапроизводных. Наибольшее распространение получил подход, основанный на методе Баррета – циклотетрамеризации фталодинитрила и его аналогов, индуцируемого металлоорганическими соединениями [49]. Общими недостатками всех рассмотренных методов являются жесткие условия реакции макроциклизации и неизбежное образование побочных продуктов порфириновой и фталоцианиновой природы. В некоторых случаях для достижения успешного синтеза требуется тщательный подбор условий реакции: растворителя, исходных реагентов и их соотношения, скорости и продолжительности нагревания реакционной смеси [62]. Низкая селективность и недостаточная воспроизводимость и этого и практически всех остальных методов синтеза тетрабензопорфирин-фталоцианиновых гибридов обуславливает их слабую изученность, очень малое количество надежно охарактеризованных молекул этого класса, и драматическое отставание данного раздела химии тетрапиррольных макроциклов от других направлений этой важнейшей области фундаментальной и прикладной химии.

Обсуждение результатов

1. Получение и свойства 5,15-диарилтетрабензодиаза-порфиринов

Синтез

Ранее в нашей лаборатории была показана возможность эффективного синтеза симметричных 5,15-диарилзамещенных тетрабензопорфиринов [65], с использованием

препаративных методологий, основанных на замене неустойчивых изоиндолов на дигидро- или тетрагидроизоиндолы [66]. Диарилтетрабензопорфирины (Ar_2TBP) образуются в результате конденсации двух молекул *мезо*-незамещенного дипиррометана (**39**) с двумя эквивалентами ароматического альдегида и последующей окислительной ароматизацией (Схема 42).

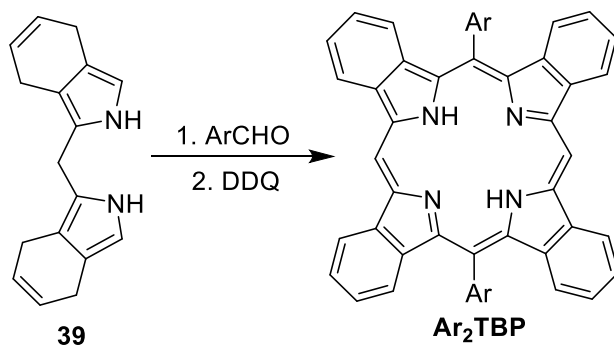


Схема 42. Синтез 5,15-диарилтетрабензопорфиринов

Учитывая структурное сходство между соответствующими производными тетрабензопорфиринов и тетрабензодиазапорфиринов, для синтеза последних кажется вероятным применение тех же синтонов. Ретросинтетический анализ приводит к двум возможным подходам (Схема 43). Отправной точкой в обоих случаях были производные дигидроизоиндола (**40**), ключевые соединения для синтеза π -расширенных порфириновых систем в рамках дигидроизоиндольной методологии.

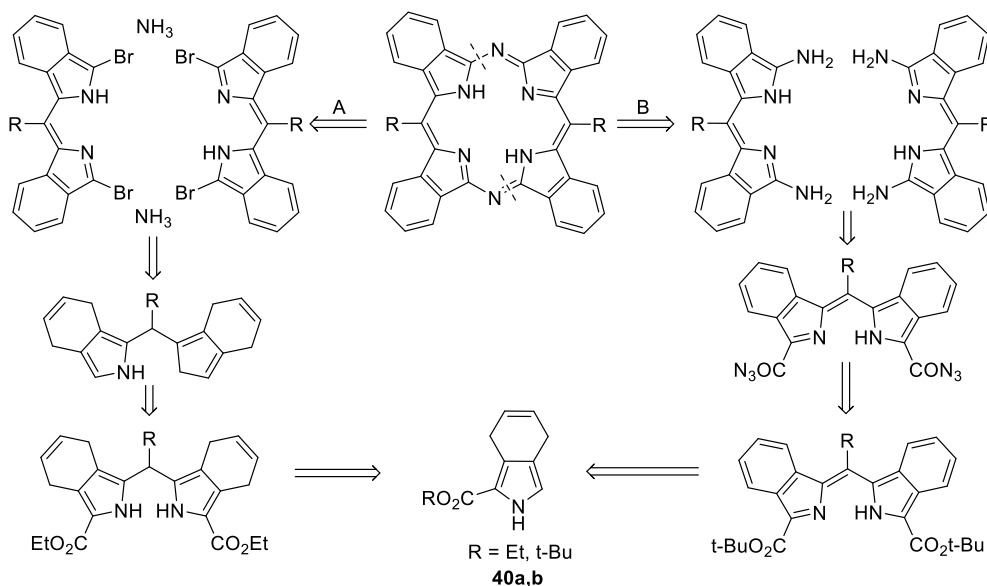


Схема 43. Ретросинтетический анализ подходов к 5,15-дизамещенным тетрабензодиазапорфиринам

Синтетический путь **A** представляет собой прямую аналогию методу Фишера, где в качестве исходного соединения для циклизации выступает дибромзамещенный дибензодипиррин. Гипотетически это соединение могло бы быть получено

бромированием α,α' -незамещенного дибензодипиррометана по открытым положениям в пиррольных кольцах с последующей ароматизацией. К сожалению, дибензодипиррометаны в отличие от дибензодипиррометенов до сих пор получены не были и существуют обоснованные сомнения в принципиальной возможности синтеза этих производных изоиндола. В соединениях с насыщенным метиленовым мостиком и отсутствием сопряжения между двумя изоиндольными фрагментами, последние были бы локализованы, а практически все производные изоиндола неустойчивы и не могут быть выделены и введены в какие-либо препаративные превращения. Подчеркнем принципиальную разницу между такими соединениями и соответствующими дипиррометенами, в которых нет локализованных фрагментов изоиндола, а есть эффективное стабилизирующее сопряжение между формально изоиндольным и формально изоиндолиновым фрагментами. Это драматическое ограничение в химии бензоаннелированных пиррольных систем не позволяет переносить в эту область методы из превосходно разработанной химии родоначальных систем.

В качестве альтернативы можно рассмотреть подход, в котором ключевым на стадии циклизации являлось бы диаминопроизводное дибензодипиррина (путь **B**, Схема 43). Такой подход основывается на генерации диаминодибензодипиррина через перегруппировку Курциуса и, в целом, представляется более благоприятным, так как исходит именно из известных дибензодипиррометенов, а не неустойчивых и неизвестных дибензодипиррометанов. В самом деле, наличие легко гидролизуемых сложноэфирных групп, дает возможность без затруднений получить соответствующую дикислоту дибензодипиррина, известное устойчивое соединение и удобный реагент для получения ацилазидов и проведения перегруппировки Курциуса.

Исходный дигидроизоиндол был получен согласно ранее разработанному методу [67] и далее превращен в соответствующий дибензодипиррометен (Схема 44):

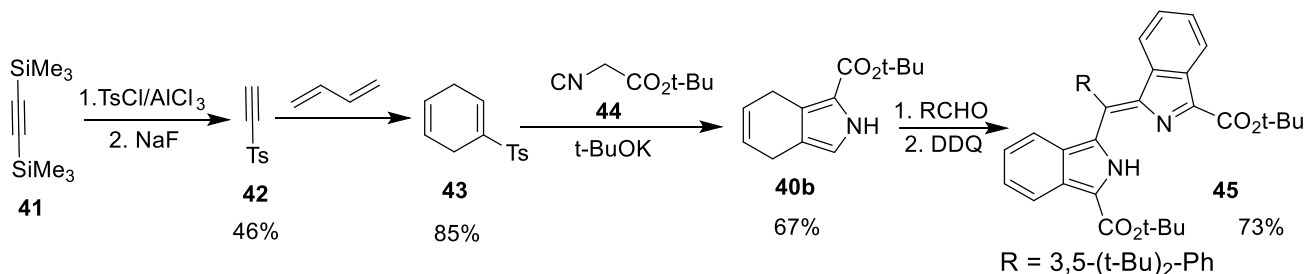


Схема 44. Синтез исходного дибензодипиррометена (**45**)

Исходный коммерчески доступный *бис*-(триметилсилил)ацетилен (**41**) сначала вводили в реакцию электрофильного тозилдесилилирования в условиях реакции Фриделя-Крафца в присутствии безводного хлорида алюминия, затем удаляли триметилсилильную

группу действием фторида натрия в метаноле, и вводили тозилацетилен (**42**) в реакцию Дильса-Альдера с бутадиеном в толстостенной стеклянной колбе с закручивающейся тефлоновой крышкой. Циклоприсоединение проводили без растворителя при комнатной температуре в течение 7 сут, что обеспечивает практически полное превращение диенофила. На следующей стадии проводили реакцию Бартона-Зарда между полученным тозилзамещенным циклогексадиеном (**43**) и *трет*-бутилизотиоцианатацетатом (**44**) [68] с образованием ключевого дигидроизоиндольного синтона (**40b**). Дибензодипиррин (**45**) далее получали конденсацией дигидроизоиндолкарбоксилата (**40b**) с ароматическим альдегидом при катализе толуолсульфокислотой и последующей ароматизацией действием (2,3-дихлор-5,6-дицианобензохинона) DDQ. Выбор ароматического альдегида, который является источником *мезо*-арильной группы в синтезируемых порфириноидах, определяется необходимостью обеспечивать растворимость полупродуктов и целевого продукта. Олигопиррольные соединения, особенно принадлежащие к π -расширенному классу, часто склонны к сильной агрегации за счет ароматического стекинга, что приводит, в частности, к низкой растворимости таких соединений в большинстве распространенных растворителей. Низкая растворимость полупродуктов часто является причиной невозможности реализовать синтезы с их участием, а низкая растворимость целевых продуктов мешает их использованию и измерению физико-химических характеристик. В химии порфиринов хорошо известно, что *мезо*-арильные остатки, содержащие *орто*- или *мета*-заместители, особенно объемистые и расположенные сразу с двух сторон, позволяют в значительной мере подавить стекинг и агрегацию и значительно улучшить растворимость. Наиболее часто для этого используют 3,5-ди-*трет*-бутилфенилзамещенные производные.

Далее была исследована возможность получения диаминодибензодипиррина (**46**) с помощью термической перегруппировки Курциуса в среде, обеспечивающей гидролиз или алкоголиз промежуточного изоцианата (Схема 45). На первой стадии исходный *трет*-бутиловый эфир дикарбоновой кислоты (**45a**) подвергали сольволизу в среде трифторуксусной кислоты, который практически количественно приводит к соответствующей дикислоте (**47a**). Далее дикислоту (**47a**) вводили в реакцию с коммерчески доступным реагентом дифенилфосфорил азидом (DPPA), используемым для прямого превращения карбоновых кислот в ацилазиды, минуя предварительную стадию активации карбоксильной группы. При проведении реакции в ацетонитриле изначально грязно-фиолетовый раствор дикислоты (**47a**) после добавления реагента приобретал синюю окраску, и наблюдалось выпадение очень темно-окрашенного кристаллического осадка диацилазида (**48a**), малорастворимого в хлористом метиле. Выпавшие кристаллы

отделялись центрифугированием. Так как в спектре ЯМР этого продукта присутствуют те же сигналы, что и в спектре исходной кислоты, структура соединения была подтверждена методом масс-спектрометрии MALDI-TOF, показавшей наличие пика молекулярного иона с массой $[M-2N_2]^+$. В спектре ^{13}C ЯМР наблюдается сигнал в области 160 м.д., соответствующий карбоксильному атому углерода в аналогичных ацилазидах (см., например, [69]). Следует отметить, что ацилазид оказался вполне устойчивым соединением, при условии защиты от яркого света.

На заключительной стадии полученный диацилазид (**48a**) вводили в термическую перегруппировку Курциуса.

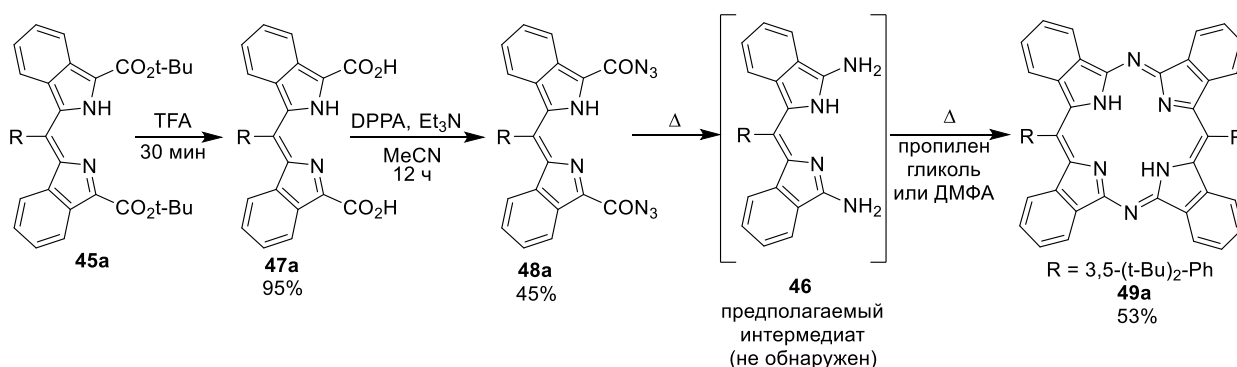


Схема 45. Получение диазатетрабензопорфирина (**49a**).

Предварительные эксперименты (кипячение азида (**48**) в толуоле в присутствии следов воды в течение нескольких часов) приводили к сложной смеси продуктов, основной компонент которой представлял собой красное вещество, чрезвычайно чувствительное к свету (пятно на ТСХ быстро изменяло цвет даже при кратковременной засветке). Методом масс-спектрологии MALDI-TOF мы установили, что красный компонент представляет собой смесь веществ, в которой основным является диизоцианат дибензодипиррина (**50**). Отметим также, что обнаружить пик молекулярного иона, соответствующего искомому диаминодипиррину (**46**), нам не удалось.

Вместо этого соединения или иных производных дипиррометеновой природы, легко идентифицируемым по характерному цвету в диапазоне от темно-красного до фиолетового, было замечено образование продукта, дающего изумрудно-зеленое пятно на ТСХ и характерный спектр поглощения (см. ниже), в котором присутствуют две группы полос поглощения в коротко- и длинноволновой частях спектра. Такой вид спектра поглощения характерен для ароматических макроциклов тетрапиррольного ряда (порфиринов, порфириноидов, фталоцианинов). При этом совершенно необычной оказалась чрезвычайно высокая интенсивность, симметричность и «узость» длинноволновой полосы (так называемой Q-полосы), в то время как для большинства порфириноидов более характерно доминирование коротковолновых компонент (так

называемых полос Соре или В-полос). Спектр поглощения однозначно свидетельствовал о том, что в реакции образовался некий порфириноид, обладающий уникальным спектром поглощения. В дальнейшей работе усилия были сосредоточены на выяснении строения и исследования свойств необычного продукта.

Уже по данным масс-спектрометрии MALDI TOF была установлена молекулярная масса иона и высказана гипотеза о том, что необычный продукт является диарилтетрабензодиазапорфирином. Было обнаружено, что образование этого вещества воспроизводимо, и происходит даже не только при нагревании растворов, но и, например, при прямом нагревании сорбированного на пластинке ТСХ диазида (**48**) с последующим проявлением (элюент – дихлорметан). Структура продукта была доказана совокупностью спектроскопических методов и подтверждена рентгеноструктурным анализом.

Далее была предпринята оптимизация условий реакции с целью разработки препаративного метода. Было установлено, что этот продукт практически всегда образуется при нагревании диазида в самых разных условиях, но выход драматически зависит от условий процесса. Критическими факторами, по-видимому, являются температура (или, скорее, интенсивность нагревания) и среда реакции. Мы обнаружили, что при использовании более высококипящего растворителя, ДМФА ($T_{\text{кип}} 153^{\circ}\text{C}$), выход диазапорфина (**49**) существенно повышается и составляет, в среднем по серии экспериментов, до 25%, что является не только приемлемой, но и достаточно большой величиной для химии порфиринов. Необходимо также учитывать, что ключевой стадией образования порфириноидной тетрапиррольной системы является макроциклизация – процесс, который в отсутствие темплатного эффекта и не может давать высоких выходов из-за чрезвычайно низкой вероятности встречи двух реакционных центров на концах нециклического интермедиата.

Также было установлено, что выходы повышаются в присутствии небольших количеств воды в растворителе. Наилучших результатов удалось добиться при термоллизе диацилазида (**48**) в среде влажного пропиленгликоля ($T_{\text{кип}} 187^{\circ}\text{C}$). При быстром нагревании раствора и кипячении в течение 5 минут целевой диазапорфин (**49**) был получен с выходом 45-53% (суммарный выход 20% относительно исходной кислоты (**47**)). Мы также установили, что большое влияние оказывает объем растворителя – при использовании более концентрированных растворов диазида, выход продукта оказывается выше, что является очень необычным результатом, так как в реакции макроциклизации обычно проводят при большом разведении, чтобы снизить конкуренцию межмолекулярной олигомеризации. Кроме того, решающее значения для успешного синтеза имеют чистота исходного диацилазида - реакцию необходимо проводить с

кристаллическим веществом, а попытки проводить процесс *in situ* без выделения диазида, или даже с сырым продуктом без очистки хроматографией, или совсем не дают искомого диазапорфирина, или дают низкие выходы. Также очень важна скорость нагревания раствора. Наибольшие выходы циклизации были достигнуты использованием возможно меньшего количества растворителя (см. Экспериментальную часть), при очень быстром нагревании раствора с помощью струи горячего воздуха из теплового фена. Раствор должен быть нагрет до кипения за 1-2 минуты и поддерживаться в состоянии бурного кипения при очень интенсивном перемешивании. Следует отметить, что, несмотря на довольно необычные условия проведения процесса, он прост в реализации и дает воспроизводимые результаты, что было подтверждено многочисленными повторениями. За ходом реакции удобно наблюдать визуально - исходный синий раствор диацилазида при нагревании до 120°C быстро меняет окраску сначала на грязно-фиолетовую, затем на ярко-красную, которая при температуре выше 150°C достаточно быстро сменяется на темно-зеленую, свидетельствующую об образовании конечного продукта. Для получения максимального выхода после образования зеленой окраски раствор интенсивно нагревают еще 5-10 минут.

Любопытным также является тот факт, что диазапорфирин (49) может быть получен вообще в отсутствие растворителя. Так, нагревание диацилазида (48) в открытой стеклянной ампуле сначала приводит к быстрому разложению содержимого и образованию мелкокристаллического фиолетового вещества, которое приобретает зеленую окраску при дальнейшем нагревании. Несмотря на жесткие условия реакции в твердофазной модификации, выход продукта достигает 15-20%.

Диазапорфирин (49) может быть легко выделен из реакционной смеси хроматографией на силикагеле с использованием дихлорметана в качестве элюента в виде ярко-зеленой быстро движущейся ($R_f > 0,9$) фракции, причем никаких других продуктов с близкими R_f нет, что облегчает выделение продукта.

Можно предположить (Схема 46), что перегруппировка Курциуса в присутствии следов воды приводит к образованию диаминодипиррометена (46) за счет гидролиза первоначально образующегося изоцианата (50). Подобные диамины, как уже отмечалось в Обзоре литературы, обладают двойственной реакционной способностью из-за наличия в молекуле комплиментарных реакционных центров: диаминодипиррометен одновременно содержит и нуклеофильную аминогруппу, и электрофильный атом углерода амидинового типа. Таким образом, образующийся диаминодипиррин может самопроизвольно вступать в реакцию олигомеризации, которая помимо линейных продуктов может приводить также и к циклическому димеру. Последний превращается в конечный диазапорфирин через

отщепление двух молекул аммиака с последующей окислительной ароматизацией на воздухе.

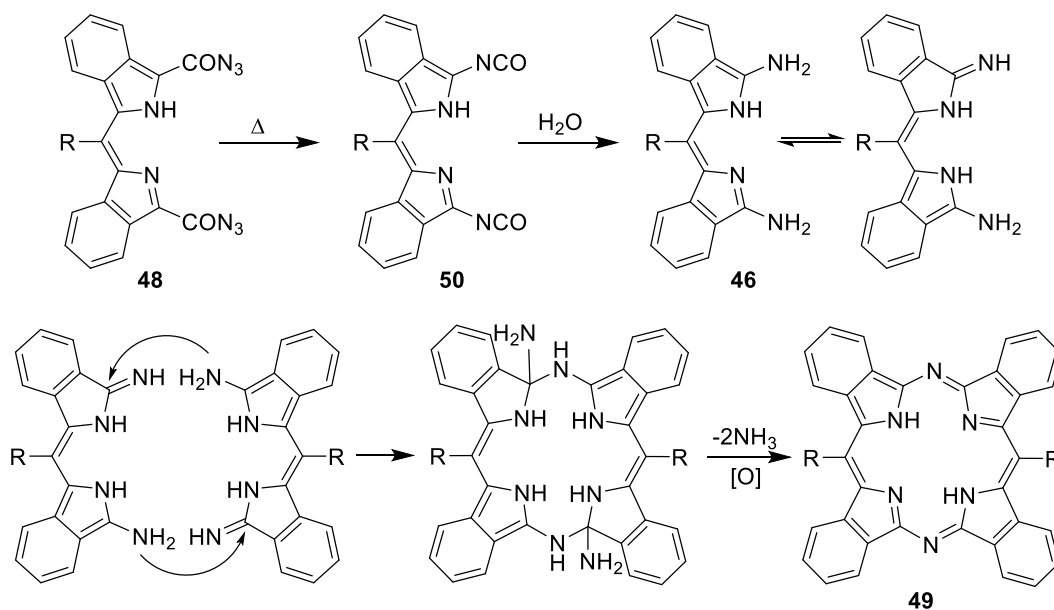


Схема 46. Гипотетический механизм образования тетрабензодиапорфирина

Для синтеза других представителей тетрабензодиапорфиринов с другими заместителями в *мезо*-арильных кольцах первоначальная методика была модифицирована. Вместо дифенилфосфорил азида был использован *азид тетрабутиламмония*, который вводили в реакцию с хлорангидридом дикислоты дибензодипиррометена. Хотя использование первого реагента очень удобно, так как не требует активации дикислоты, при выделении образующихся диацилазидов наблюдаются потери. Так как ацилазиды – вещества достаточно чувствительные и реакционноспособные, оптимальным вариантом выделения является фильтрование или центрифугирование *нерастворимого* продукта, но растворимость ацилазидов, как оказалось, сильно зависит от заместителей в *мезо*-ариле, и часто происходит неполная кристаллизация. При использовании фосфорорганического реагента, реакционные смеси содержат, кроме целевого ацилазида, и вещества, образующиеся из уходящей группы, которые затрудняют выделение дополнительных количеств продукта из маточного раствора (центрифугата) реакционной смеси. Использование азида тетрабутиламмония сильно упрощает процесс выделения, так как помимо целевого продукта смеси содержат только инертный хлорид тетрабутиламмония, что позволяет практически количественно выделять диаилазиды хроматографией на короткой колонке с силикагелем¹ – соль тетрабутиламмония полностью сорбируется в верхней части, а целевой продукт легко элюируется в виде интенсивно синей зоны. Хотя

¹ Единственным препятствием в этом случае может быть недостаточная растворимость диацилазида, что может привести к его необратимой адсорбции на колонке и, фактически, к потере вещества при «перегрузке» колонки.

эта методика и включает несколько стадий в отличие от одностадийного превращения под действием фосфорорганического реагента, в этом случае не требуется выделения промежуточных кислоты и хлорангирида, и весь процесс может быть проведен за 1-2 часа в одной колбе. Использованные реакции дают требуемые полупродукты и либо легколетучие, либо инертные компоненты, в частности, в этом случае отсутствует трудноудаляемые фосфорорганические отходы. Синтез (Схема 47) исходит из *трет*-бутоксикарбонильных производных *мезо*-арилдипирринов (**45b,c**), превращаемых сольволизом в кислоты (**47b,c**), причем трифторуксусная кислота отгоняется досуха в вакууме при комнатной температуре, и заменяется тионилхлоридом, добавляемом в избытке при перемешивании и нагревании колбы на теплой водяной бане (30-35°C), что приводит к выпадению мелкокристаллического осадка с металлическим (бронзовым) блеском. Непродолжительная реакция (не более 30 мин) завершается отгонкой избытка реагента в вакууме при комнатной температуре, а твердый остаток, представляющий собой хлорангириды (**51b,c**), обрабатываются раствором азиды тетрабутиламмония в сухом дихлорметане. Образующиеся азиды (**48b,c**) использовались для термоллиза по уже описанной методике, приводящей к тетрабензодиазапорфиринам (**49b,c**).

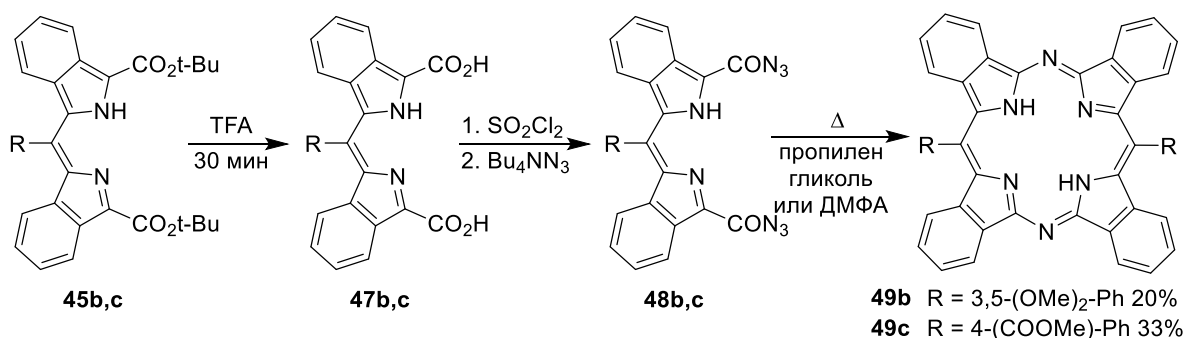


Схема 47. Синтез *мезо*-арил замещенных тетрабензодиазапорфиринов

Диазатерабензопорфирины (**49b,c**) также как и (**49a**) образуются селективно и могут быть легко выделены и очищены методом колоночной хроматографии. Выходы этих производных 20% и 33%, соответственно, несколько ниже, чем в случае продукта (**49a**) по методике с использованием дифенилфосфорилазида, но удобство и быстрота второй методики оправдывают некоторое снижение выходов.

Интересно, что при проведении реакции диацелизида (**48c**), имеющего *n*-карбоксиметильную группу в *мезо*-арильном кольце, в среде пропиленгликоля, наряду с ожидаемым диазапорфирином также наблюдается образование продуктов полной и частичной переестерификации. Методом MALDI-TOF реакционной смеси мы смогли идентифицировать продукты моно- и дипереестерификации пропиленгликолем. Для того

чтобы избежать указанной сторонней реакции синтез диазапорфирина (**49c**) в дальнейшем проводили в среде влажного ДМФА.

Разработанный метод позволяет воспроизводимо получать конечные соединения в мультимиллиграммовых количествах. При загрузке исходного диацилазида порядка 120 мг конечные диазатетрабензопорфирины могут быть выделены в количестве от 25 до 50 мг, в зависимости от конкретного диацилазида и его устойчивости. Таким образом, достигнутые на последней стадии выходы диазапорфиринов варьируют от 20 до 50%, что соответствует 10-20% относительно исходного дигидроизоиндола.

Исследуя возможности модификации заместителей в *мезо*-арильных кольцах, что необходимо для получения производных, обладающих повышенной растворимостью в различных растворителях и средах, мы попытались получить гидрофобный амид (Схема 48). На первой стадии проводили гидролиз исходного метилового эфира действием КОН в метаноле. Образующаяся после нейтрализации реакционной смеси дикислота (**52**) практически нерастворима в органических растворителях, образуя тонкую пленку на поверхности растворителя, поэтому ее выделяли центрифугированием из подкисленного водно-метанольного раствора. Взаимодействие высушенной дикислоты (**52**) с хлористым тиоилом приводит к образованию соответствующего хлорангидрида, хорошо растворимого в хлористом метиле, и реагирующего с ди-*n*-гексиламином с образованием диамида (**53**), что было подтверждено методом масс-спектрометрии MALDI-TOF. Реакции удобно проводятся с микро-количествами веществ.

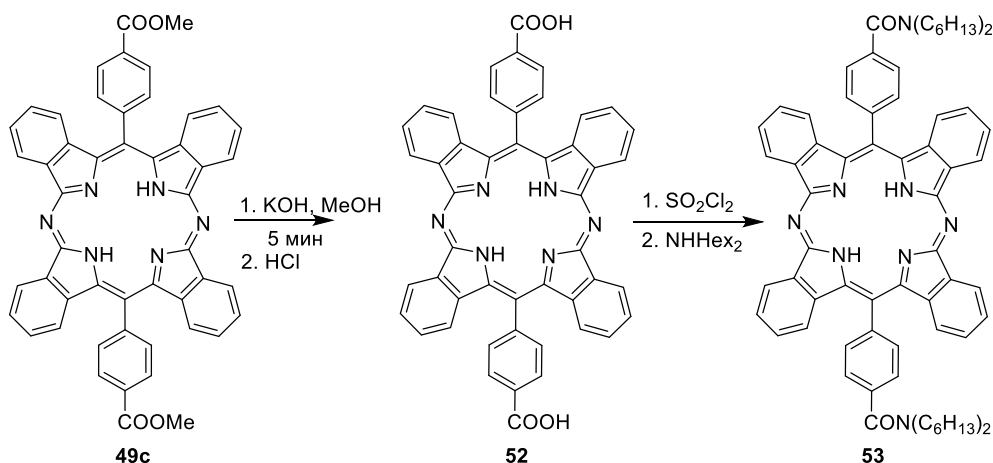


Схема 48. Синтез солюбилизованного амида тетрабензодиазапорфиринового ряда

Растворимость диметокси- и карбоксиазапорфиринов (**49b,c**) в дихлорметане существенно ниже, чем у бис-*трет*-бутильного производного (**49a**), что, вероятно, является следствием более эффективного π -стэкинга [70], приводящего к агрегации молекул и снижению растворимости. Например, растворимость диазапорфирина (**49c**) в дейтерохлороформе была столь низка, что не позволила получить спектр ^1H ЯМР. Однако

эту трудность удалось преодолеть прибавлением к раствору небольшого количества (~5 мкл) трифторуксусной кислоты, значительно повысившей растворимость карбоксизамещенного диазапорфирина, вероятно, за счет образования водородных связей кислоты с *мезо*-атомами азота или же их протонирования, что может приводить к подавлению агрегации.

В спектрах протонного магнитного резонанса соединений (**49a**) и (**49b**) сигналы аннелированных бензо-колец практически идентичны как по форме мультиплетов, так и по положению, что свидетельствует об отсутствии значимого взаимодействия порфириновой и *мезо*-арильной частей молекулы из-за их перпендикулярности. Характерный для диазатетрабензопорфиринового ядра набор сигналов состоит из пары дублетов и пары мультиплетов, соответствующих по форме ожидаемому расщеплению дублет дублетов, в диапазоне от 10 до 7,5 м.д., указывая, таким образом, на симметрию системы и неразличимость всех четырех бензо-колец. Протоны, находящиеся ближе к *мезо*-арильному заместителю, оказываются внутри конуса анизотропии кольцевого тока фенильной группы и значительно смещены в область сильного поля. Атомы водорода NH-групп, находящихся внутри макроцикла, дают характерный уширенный синглет при химическом сдвиге -0,7 м.д., характерном для многих порфиринов и других тетрапиррольных систем, обычно объясняемым эффектом кольцевого тока 18 π -электронной макроциклической ароматической системы (хотя такой же эффект может дать и сложение эффектов кольцевых токов пяти и шестичленных циклов системы, так что, скорее всего, наблюдаемый эффект определяется векторной суммой всех анизотропий и от макроциклических контуров, и от секстетов). На спектре ^1H ЯМР диазапорфирина (**49c**), полученного в присутствии трифторуксусной кислоты, также наблюдается аналогичный набор сигналов в том же диапазоне с тем лишь отличием, что резонанс в области отрицательных химических сдвигов, соответствующий внутренним NH-протонам, отсутствует из-за влияния динамического обмена с протонодонорным компонентом раствора. Отсутствие значимых эффектов на химические сдвиги протонов бензо-колец, очевидно, свидетельствует о том, что влияние протонодонорной трифторуксусной кислоты сводится именно к образованию водородных связей, а не полному протонированию, что сопровождалось бы появлением атомов азота с положительным зарядом в макроциклическом контуре, и неизбежному перераспределению электронной плотности. Следует отметить, что обычные порфирины и тетрабензопорфирины легко протонируются трифторуксусной кислотой по внутренним атомам азота, что сопровождается резким изменением спектра поглощения и цвета растворов (протонированные порфирины всегда ярко-зеленого цвета), а также положения

сигналов в спектрах ЯМР. Очевидное отсутствие таких эффектов в случае тетрабензодиазпорфирина говорит о низкой основности этих соединений, что роднит их с фталоцианинами. Очевидно, что понижение основности внутренних атомов азота связано с введением электроотрицательных атомов азота в *мезо*-положения макроциклической системы.

Далее, мы попытались расширить разработанную методологию на получение диазатетрабензопорфиринов, содержащих две разные арильные группы. Наличие двух различных *мезо*-арильных заместителей открывает возможность провести их независимую функционализацию. Несимметрично-замещенные порфирины очень интересны, например, при исследовании фотогальванического эффекта [71] и процессов переноса электрона в порфирин-фуллереновых диадах [72]. В химии обычных порфиринов эта методология хорошо развита (Схема 49), и такие несимметричные структуры получают, как правило, последовательностью реакций кросс-сочетания *мезо*-бромзамещенных порфиринов (см., например, [73]). Последние получают бромированием (действием N-бромсукцинимид) соответствующих *мезо*-незамещенных порфиринов. Другая стратегия заключается в кросс циклизации двух различных исходных дипиррометанов, см, например, [74; 75].

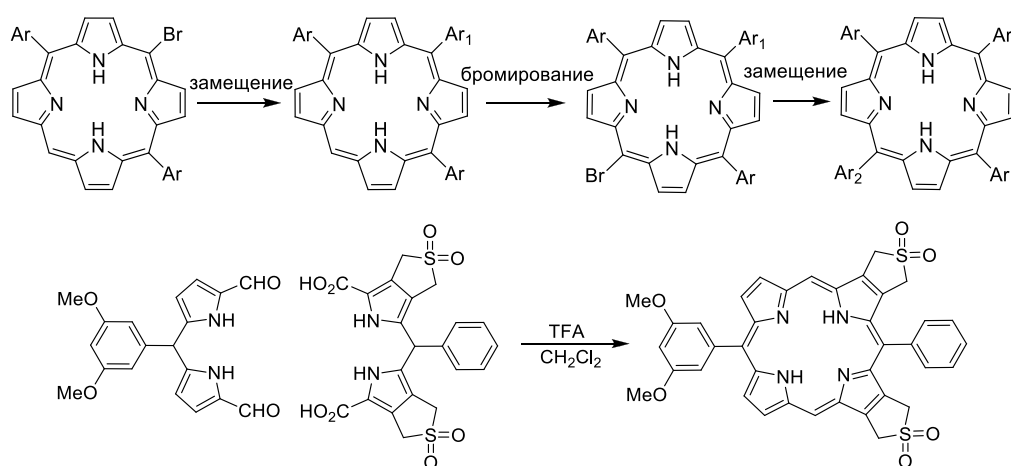


Схема 49. Синтез противоположно замещенных порфиринов с двумя разными арильными группами (основные подходы по литературным данным)

В нашем случае эти подходы бесперспективны. Во-первых, они требуют получения промежуточного диазатетрабензопорфирина со свободными *мезо*-арильными положениями. Этот тетрабензопорфирин-фталоцианиновый гибрид фактически до сих пор не описан, а упоминания его в литературе фрагментарны и не содержат необходимого описания характеристик. Ни один из известных подходов к гибридам не подходит для целенаправленного получения этого соединения, а в тех случаях, когда этот диазпорфирин все же упоминается, он образовывался в следовых количествах и

выделялся хроматографическим разделением сложных смесей, образующихся при применении литературных методов генерации тетрабензоазпорфиринов. Кроме того, по аналогии с близкими *мезо*-незамещенными аналогами (тетрабензопорфирином, фталоцианином, тетрабензотриазпорфирином) этот порфириноид должен обладать ничтожно малой растворимостью во всех практически применимых растворителях, а проведение бромирования нерастворимого порфириноида вряд ли возможно. Более того, даже в случае успеха указанной реакции, из известных аналогий можно было бы ожидать, что *мезо*-дибромпроизводное обладало бы еще меньшей растворимостью, и ввести его в гомогенную реакцию кросс-сочетания было бы совершенно невозможно. Таким образом, очевидно, что для успешного синтеза несимметричного диазпорфирина, необходимые *мезо*-заместители должны быть установлены до стадии циклизации. Это оставляет единственно возможный путь, заключающийся в кросс-циклизации *двух различных* дибензодипиррометенов (Схема 50) с последующим разделением трех возможных продуктов – двух симметричных (уже охарактеризованных) диазпорфиринов (**49а**) и (**49с**) и искомого несимметрично-замещенного соединения (**54**).

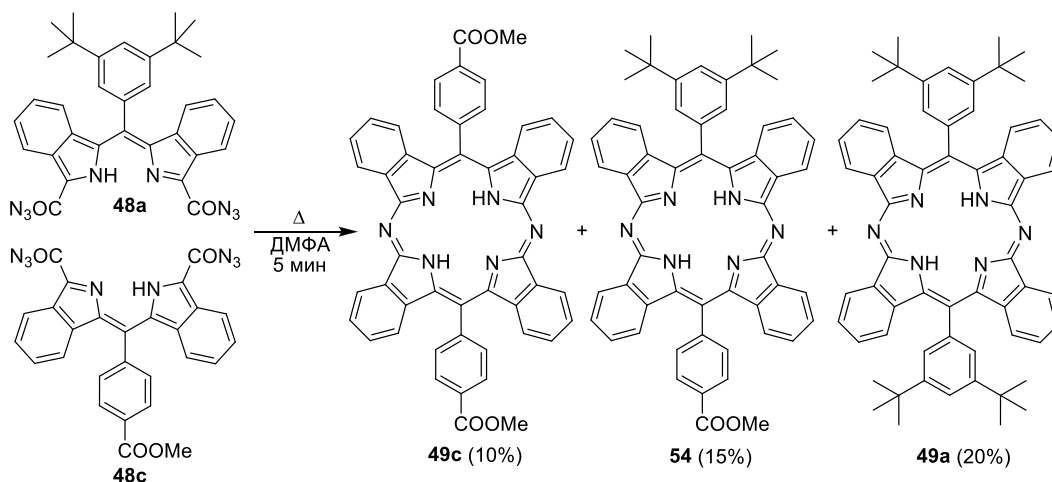


Схема 50 Синтез несимметрично-замещенного диарилтетрабензодиазпорфирина

При кросс-циклизации двух субстратов, взятых в соотношении 1:1, если принять, что скорость циклизации не зависит от *мезо*-арильной группы, то вероятность образования всех трех продуктов (Схема 50) одинакова и составляет 1/3. Таким образом, максимальный выход несимметричного продукта не сможет превысить 33%. Этот недостаток, тем не менее, компенсируется простотой синтеза. В самом деле, при таком подходе, после циклизации, не требуется проведение никаких дополнительных стадий синтеза, также снижающих выход конечного продукта. Поэтому, в данном случае, использование подхода неселективной кросс-циклизации представляется нам оправданным.

Для апробирования метода мы остановили свой выбор на получении соединения (54). Мы исходили из того, что наличие в молекуле в противоположных арилах полярной метоксикарбонильной и неполярных *трет*-бутильных групп, позволит выделить целевой продукт простым хроматографированием, так как все три продукта сильно отличаются по полярности и сродству к поверхности силикагеля. Действительно, значения R_f при элюировании чистым дихлорметаном для симметричных диазапорфиринов (49a) и (49c) сильно различаются (0.95 и 0.4, соответственно). Можно ожидать, что значение R_f для несимметричного продукта будет лежать внутри этого интервала, что упростит разделение и первичную идентификацию продуктов реакции.

Синтез несимметричного порфирина (54) проводили аналогично, описанному выше методу – эквимольную смесь диацилазидов (48a) и (48c), растворенную в небольшом количестве влажного ДМФА, подвергли быстрому нагреванию и кипятили в течение 10 минут при интенсивном перемешивании. Интересно, что при этом мы не наблюдали привычного изменения цвета раствора на зеленый. Лишь после прекращения нагревания спустя несколько секунд желтая окраска реакционной смеси быстро сменилась на зеленую. Хроматографирование реакционной смеси (см. Экспериментальную часть) показало наличие трех продуктов зеленого цвета со значениями R_f 0.95, 0.7 и 0.4. Методом MALDI-TOF, выделенные вещества были идентифицированы как пара симметричных (49a) и (49c) и искомый несимметричный диазапорфирин (54). Выход соединений (49a), (49c) и (54) оказался примерно одинаков и составил 20%, 10%, 15%, соответственно.

В химии тетрапиррольных макроциклов (фталоцианинов, порфиринов и аналогов) львиная доля внимания уделяется не даже самим этим соединениям, а их комплексам с различными металлами, что на порядки увеличивает многообразие соединений, свойств и областей применения. Так как полученные в настоящей работе диарилтетрабензодиазапорфирины фактически являются новыми неисследованными порфириноидами, естественным продолжением работы был синтез и исследование нескольких типичных представителей металлокомплексов. Выбор металлов был обусловлен, во-первых, принципиальной новизной лигандов, вследствие чего мы ограничили круг металлов двухвалентными ионами постоянной валентности, чтобы исключить сложности, связанные с возможным образованием комплексов в нескольких валентных состояниях. Вторым фактором выбора была потенциальная полезность получаемых металлокомплексов, так как комплексы Zn, Ni, Cu, Pd и Pt очень часто используются в химии и многочисленных приложениях порфиринов и фталоцианинов.

В случае Zn, Cu и Ni металлизирование может быть легко достигнуто кипячением исходного лиганда в ДМФА в присутствии соли требуемого металла. Выходы на стадии

металлирования практически количественные: до 95% после выделения и очистки. Растворимость образующихся металлодизапорфиринов существенно ниже, чем у исходных свободных оснований, и они легко кристаллизуются прямо из реакционной смеси. Таким образом, например, нами были получены кристаллы дизапорфината никеля (**49b-Ni**), непосредственно пригодные для рентгеноструктурного анализа. Несмотря на более низкую растворимость по сравнению с исходными лигандами, полученные металлодизапорфирины могут быть легко очищены методом колоночной хроматографии.

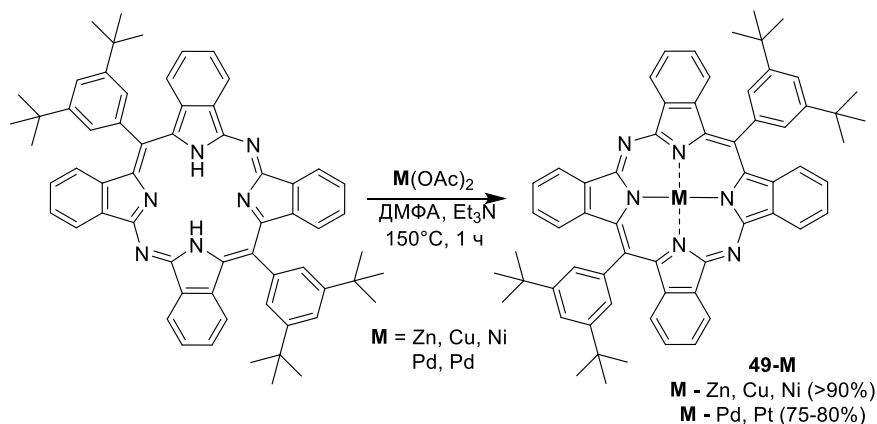


Схема 51. Получение комплексов дизапорфиринов

В случае более тяжелых металлов, Pd и Pt, металлизация протекает труднее. Наилучших результатов удалось достигнуть при кипячении исходного лиганда с избытком ацетата палладия или ацетилацетоната платины в бензонитриле в течение нескольких часов. Контроль полноты протекания реакции проводили с помощью спектрофотометрии по изменениям спектров электронного поглощения проб реакционных смесей. При платинировании, даже при использовании многократного избытка соли металла основная часть исходного дизапорфина все же остается непрореагировавшей. Помимо этого в результате реакции образуется неидентифицированное трудноудаляемое побочное соединение обнаруженное методами оптической спектроскопии (см. ниже).

Структура тетрабензодизапорфиринов и их металлокомплексов

Высокая растворимость дизапорфина (**49a**) в органических растворителях позволила получить кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Для детального анализа структуры полученных соединений интересно проследить влияния на структуру постепенного аза-замещения по *мезо*-положениям и провести сопоставление рассматриваемой системы с изоструктурным тетрабензопорфирином (5,15-диарилзамещенным тетрабензопорфирином Ar₂TBP (**55**), структура которого с такими же *мезо*-арильными заместителями была описана [65]) и фталоцианином [76]. И для

изоструктурных молекул (49a) и (55), и для фталоцианина характерно плоское ядро, включающее макроцикл и аннелированные бензо-кольца, причем последние могут незначительно выходить из средней плоскости (имеется в виду плоскость, проведенная методом наименьших квадратов по всем атомам макроцикла), а мезо-арильные заместители в двух первых структурах ориентированы перпендикулярно, оставаясь, таким образом, несопряженными с ароматическим макроциклом. Для обеих бис-мезо-арилзамещенных молекул характерной является *внутриплоскостная продольная деформация*, возникающая в результате стерического взаимодействия бензо-колец с мезо-арильными заместителями. Такая деформация сильнее проявляется в случае диазапорфирина, как следствие более короткой связи при мезо-атоме азота. Этот эффект, однако, компенсируется уменьшением величины угла C-N_{мезо}-C. Различия между системами наблюдаются при рассмотрении геометрических параметров полости макроциклов – по мере увеличения числа атомов азота в мезо-положении происходит уменьшение размера полости. Так, для 5,15-диарилтетрабензопорфирина площадь полости внутри макроцикла составляет 8,81Å², в случае диазапорфирина - 8,26Å² и 8,15Å² для фталоцианина. Такая тенденция также обусловлена меньшей длиной связи C-N и уменьшением величины угла в мезо-положении. С другой стороны, влияние тех же факторов приводят к тому, что расстояние между бензо-кольцами в случае диазапорфирина оказываются даже несколько меньше, чем для диарилпорфирина.

Тенденция уменьшения полости макроцикла в ряду диарилтетрабензопорфиринов – фталоцианин имеет серьезные последствия для координационных свойств этих лигандов. По этой причине, например, металлокомплексы фталоцианинов оказываются чрезвычайно кинетически стабильны, а в некоторых случаях малый размер полости макроцикла приводит к тому, что атом металла в металлокомплексе располагается не в «центре», а «над» и «под плоскостью» макроцикла, формально приводя к пирамидальной геометрии, даже для тех ионов металлов для которых характерно плоско-квадратное координационное окружение.

В кристалле диазапорфирина (49a) молекулы упорядочены одномерными слоями, находящимися на значительном расстоянии друг от друга ~7Å (см Приложение). Также можно обнаружить и другой мотив, в котором молекулы упакованы ступенчато, таким образом, что бензо-кольца в разных слоях оказываются друг под другом на меньшем расстоянии - 4Å, возможно, обуславливающим слабое стэкинг-взаимодействие. Это объясняет с одной стороны высокую склонность диазапорфирина к кристаллизации, но, в то же время, и отсутствие симптомов агрегации в растворе (см. ниже в обсуждении спектральных характеристик).

Кристаллическая упаковка для изоструктурного диарилтетрабензопорфирина (**55**) еще более рыхлая, а минимальное расстояние между двумя молекулами, ориентированными параллельно друг другу, составляет $9,5\text{Å}$, что указывает на отсутствие эффективного межмолекулярного взаимодействия. В то же время, для фталоцианинов как раз характерно тесное стекинг-подобное межмолекулярное взаимодействие, что часто приводит к «слипанию» молекул и образованию так называемых β -фаз, в которых плоские молекулы образуют стопки на расстоянии прямого ван-дер-ваальсового контакта с минимальным межплоскостным расстоянием ок. $3,2\text{Å}$ [76]. Это объясняет высокую склонность простых фталоцианинов к агрегации и их чрезвычайно низкую растворимость при отсутствии объемистых заместителей в бензо-кольцах.

Таким образом, в ряду диарилтетрабензопорфиринов - фталоцианинов тетрабензодиазапорфиринов, в структурном смысле, занимают промежуточное положение, как этого и следовало бы ожидать исходя из критериев изоструктурности и изоэлектронности. Наличие внутривещной продольной деформации приближает диарилтетрабензодиазапорфирин к диарилтетрабензопорфиру. С другой стороны, можно ожидать, что при переходе от свободных оснований к металлокомплексам (**49**), влияние металлоцентра должно приводить к «выравниванию» расстояний внутри полости макроцикла и уменьшению величины продольной деформации, приближая, таким образом, конечную структуру к конфигурации, характерной для фталоцианинов. Результаты рентгеноструктурного анализа металлокомплексов (см. ниже), однако, показывают, что тетрабензодиазапорфириновая система является, по-видимому, достаточно гибкой и способна к существенным искажениям структуры в зависимости от природы металла.

Для металлокомплексов (**49**) с ионами Zn, Cu, Ni и Pd нами были получены кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Кристаллизацию проводили из раствора металлокомплексов в дихлорметане при медленной диффузии метанола. Детальные рентгенографические параметры приведены в Приложении.

Все указанные металлокомплексы характеризуются продольной деформацией вдоль *мезо*-атомов углерода и «прямоугольным» расположением внутренних атомов азота. При этом величина угла при *мезо*-атомах азота уменьшается на величину от 4 до 6 градусов по сравнению с исходным свободным основанием. В случае цинка и палладия также несколько увеличивается размер полости внутри макроцикла (в среднем, на $0,1\text{Å}$ по N-N диагонали).

В цинковом комплексе (**49a-Zn**) атом металла находится в центре полости макроцикла, и не имеет аксиальных лигандов, а сама диазапорфириновая система

сохраняет практически идеально плоскую геометрию (см. Рис. 1 и см. Приложение). Таким образом, несмотря на то, что характерным для иона цинка является тетраэдрическое координационное окружение, в случае диазапорфиринового комплекса геометрия оказывается плоско-квадратной. Вероятнее всего это связано тем, что энергия связи Zn-N мала для того, что бы компенсировать искажение ароматического ядра макроцикла и отталкивание *мезо*-арильных заместителей и бензо-колец. Интересно, что большинство цинковых металлокомплексов порфиринов также имеют плоскую геометрию, схожую с геометрией изучаемого комплекса. Считается, что это связано с тем, что размер координационного центра порфиринов практически точно соответствует размеру иона Zn^{2+} [77]. Однако в случае фталоцианинов, размер иона цинка оказывается несколько больше, чем размер полости макроцикла. Это приводит к тому, что фталоцианиновые металлокомплексы имеют в основном искаженную структуру, в которой атом металла смещен относительно плоскости макроцикла, а пирамидальное координационное окружение достигается за счет связывания аксиального лиганда [78; 79; 80; 81; 82; 83; 84; 85; 86].

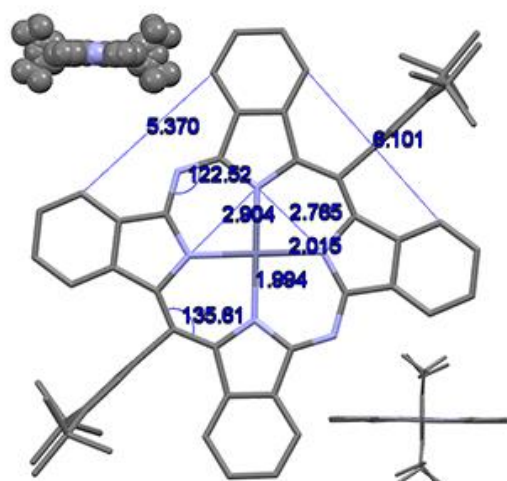


Рис. 1. Структура цинкового комплекса (**49a-Zn**). Здесь и на аналогичных структурах далее указаны характеристические расстояния и углы, позволяющие оценить степень отклонения геометрии лиганда в соответствующих металлокомплексах от свободного лиганда.

В случае медного металлокомплекса (**49a-Cu**) также достигается плоская геометрия с практически идеально плоско-квадратным координационным окружением атома меди за счет некоторого сжатия лиганда вдоль оси, проходящей через углеродные *мезо*-положения (см. Рис. 2). Это ведет к сближению и более сильному взаимодействию бензо-колец и арильных заместителей и приводит к тому, что бензо-кольца несколько отклоняются от основной плоскости макроцикла. Меньший, по сравнению с цинком,

размер иона Cu^{2+} практически идеально соответствует координационному центру и тетрабензопорфиринов, и фталоцианинов и не приводит к искажению геометрии соответствующих металлокомплексов [87; 88; 89; 90], сохраняя основные структурные параметры исходных лигандов.

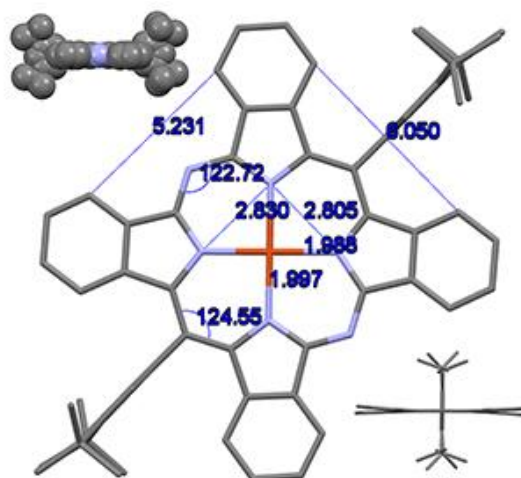


Рис. 2. Структура медного комплекса (**49a-Cu**).

Кристаллическая упаковка и цинкового, и медного металлокомплексов (см. Приложения) схожа с упаковкой исходного лиганда [91], в которой основной мотив представлен одномерными плоскими слоями, образующими вместе двумерную лестничную структуру. Пустоты между слоями заполнены молекулами растворителя, а расстояние между ними слишком велико для того, что бы допустить существование сильного стэкинг-взаимодействия ($\sim 7\text{\AA}$). Трехмерная структура образуется за счет неглубокого наложения соседних двумерных слоев, так, что бензо-кольца диазапорфиринового лиганда оказываются друг под другом.

В отличие от плоских цинкового и медного комплексов, комплекс с ионом никеля значительно искажен (Рис. 3). По сравнению с исходным лигандом размер внутренней полости в металлокомплексе уменьшается на 0.2\AA за счет образования плоско-квадратной конфигурации с укороченными, по сравнению с другими комплексами, длинами связей металл-азот. Такое «стягивание» внутренних атомов азота компенсируется изменениями углов между атомами макроцикла, а это, в свою очередь, приводит к уменьшению расстояний между крайними атомами бензо-колец, создающее стерические напряжения между *мезо*-арильными группами и СН-фрагментами бензо-колец, находящимися в состоянии ван-дер-ваальсового контакта. Эти напряжения частично разрешаются через существенное внеплоскостное искажение системы, при котором противоположные пиррольные кольца оказываются «скрученными» друг относительно друга (мерой этого искажения является двугранный угол между плоскостями наклона противоположных

пятичленных циклов, равный $\sim 27^\circ$). С другой стороны величина искажения самого диазпорфиринового ядра оказывается незначительной – наибольшее смещение претерпевают лишь *мезо*-атомы углерода, выходящие из средней плоскости на 0.4Å . Такой тип искажения, при котором периферия макроцикла испытывает максимальное искажение, в то время как внутренние атомы сохраняют практически исходную планарную конфигурацию – является типичной для *мезо*-замещенных тетрабензопорфириновых систем. Искажение такого типа позволяет значительно снизить стерическое напряжение в молекуле, но с сохранением предпочтительной плоской конфигурации ароматического ядра макроцикла.

Интересно, что для классических порфириновых систем такие деформации нехарактерны [92], в то время как, для более стерически нагруженных тетраарилтетрабензофорфиринов седлообразные искажения никелевых комплексов еще более значительны [93]. И напротив, никелевый комплекс фталоцианина оказывается совершенно плоским [94], несмотря на то, что размеры макроцикла оказываются даже меньше, чем в случае никелевого комплекса тетрабензодиазпорфирина (в среднем, на $0,1\text{Å}$ по всем расстояниям). Это в очередной раз иллюстрирует, что сильные искажения тетрабензопорфиринов обусловлены в основном взаимодействием *мезо*-арильных заместителей с бензо-кольцами.

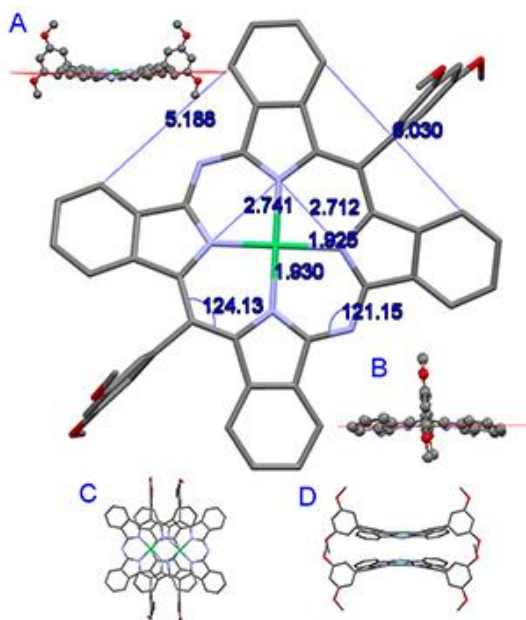


Рис. 3. Структура никелевого комплекса (**49b-Ni**).

В кристалле молекулы никелевого комплекса образуют димеры, в которых молекулы ориентированы таким образом, что атомы никеля оказываются расположены строго под *мезо*-атомами азота. Но расстояние $\text{Ni-N}_{\text{мезо}}$ составляет более 3Å , что

исключает возможность того, что такая димеризация обусловлена аксиальным координированием атомами металла. Более вероятно, что такая структура является результатом электростатического взаимодействия положительно заряженного атомом никеля и отрицательно заряженного *мезо*-атома азота. В кристалле димеры образуют столбчатые структуры, отдаленно напоминающие классическую β -фазу фталоцианиновых систем, но принципиально отличающуюся от нее тем, что единицей упаковки является не молекула, а димер, и расстояния между молекулами соседних димеров значительно превосходят расстояния ближнего ван-дер-ваальсового контакта, обеспечивающего эффективный π -стекинг (см. Приложение).

С другой стороны, результаты измерения спектров электронного поглощения для Zn, Cu и Ni комплексов (см. ниже), показывают, что форма и расположения полос для этих трех соединений практически идентичны. Это указывает на то, что в растворе никелевый комплекс, вероятнее всего, существует в виде плоской структуры, а искажения, наблюдающиеся в кристалле, вызваны, скорее всего, специфическими межмолекулярными взаимодействиями.

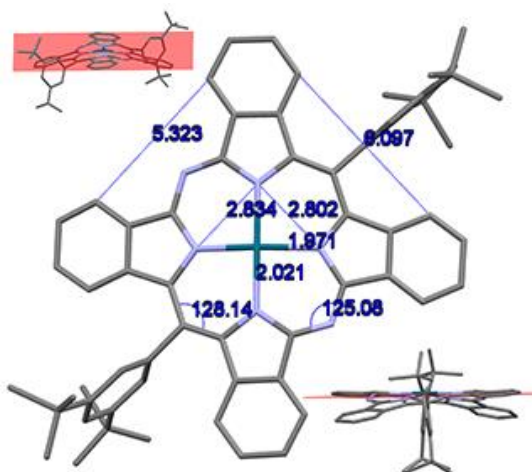


Рис. 4. Структура палладиевого комплекса (**49a-Pd**).

Для палладиевого комплекса (**49a-Pd**) также наблюдается искаженная структура, но причины искажения, по-видимому, несколько иные, так как размер иона палладия существенно больше размера иона никеля, и напряжение возникает в основном из-за «расталкивания» атомов азота, образующих координационное окружение иона металла, а также выравнивания длин связей, что выражается в изменении геометрии внутреннего N_4 -прямоугольника в исходном лиганде на почти идеальный квадрат. При этом атом палладия несколько выходит из средней плоскости, проходящей через координационный и внутренние атомы азота, на небольшую, но значимую величину 0.28\AA . Кроме того, искажение лиганда само по себе оказывается несимметричным относительно средней плоскости, проходящей через пиррольные кольца, - атом палладия вместе с двумя

противоположными фрагментами находится «выше» этой плоскости, а другие два – ниже неё (Рис. 4). Такая структура палладиевого комплекса весьма необычна для порфиринового ряда. Литературные данные, касающиеся геометрии порфиринов палладия, говорят о том, что геометрия металлокомплекса, как правило, мало отличается от геометрии исходного лиганда [95; 96; 97; 98; 99; 100; 101; 102; 103; 104], так как размер иона палладия достаточно точно соответствует внутренней полости порфиринового макроцикла и не вызывает дополнительных напряжений, отсутствующих в исходном лиганде. Тем не менее, есть одно исключение из этой тенденции – структура палладиевого комплекса изоструктурного 5,15-диарилтетрабензопорфирина (**55**) – в этом случае палладиевый комплекс также имеет внеплоскостные искажения, хотя сам лиганд является плоским [96]. Несомненно, в обоих случаях причиной искажения комплекса являются изменения в геометрии исходных лигандов, имеющих вытянутую структуру, обусловленную отталкиванием между *мезо*-арильными кольцами и СН-фрагментами бензо-колец. Это отталкивание вносит напряжение, которое в свободных лигандах разрешается вытягиванием молекулы вдоль оси, соединяющей *мезо*-углеродные атомы, несущие арильные группы, а в металлокомплексах приводит к внеплоскостному искажению системы. С другой стороны, сравнение с фталоцианинами затруднено практически полным отсутствием данных по структурам палладиевых комплексов последних, за одним исключением, демонстрирующим, что ион палладия не помещается в маленькой внутренней полости этих лигандов, что приводит и к пирамидальной конфигурации координационной сферы металла, и к искажению собственно лиганда [105].

Несмотря на значительную структурную близость никелевого и палладиевого металлокомплексов, упаковка последнего в кристалле оказывается совершенно иной. В этом случае молекулы образуют рыхлые двумерные слои, находящиеся на очень большом расстоянии друг от друга ($\sim 7\text{\AA}$). При этом, как и в самих двумерных слоях, так и между ними отсутствуют близкие контакты, что говорит об отсутствии эффективного межмолекулярного ароматического взаимодействия.

Таким образом, на основании данных рентгеноструктурного анализа полученных комплексов можно сделать следующие выводы. Во-первых, по своим координационным свойствам тетрабензодиапорфирины скорее напоминают соответствующие арилзамещенные тетрабензопорфириновые лиганды, чем фталоцианиновые. Во-вторых, полученные лиганды обладают, по-видимости, достаточно гибкой структурой, которая может претерпевать существенные искажения в зависимости от координирования с тем или иным металлом. Еще раз подчеркнем, что такие искажения, в любом случае,

затрагивают лишь периферию макроцикла, оставляя внутреннюю часть лиганда плоской и практически неискаженной.

Оптические свойства тетрабензодиазапорфиринов и их металлокомплексов²

Для всех синтезированных диарилтетрабензодиазапорфиринов (**49**) наблюдаются полностью идентичные спектры поглощения в видимой области, практически не отличимые друг от друга даже в режиме наложения спектральных кривых – полностью воспроизводятся и положения линий и их тонкая структура. Это наблюдение полностью соответствует представлениям о том, что все эти молекулы содержат идентичный хромофор – тетрабензодиазапорфириновую систему, а единственным отличием являются заместители в *мезо*-кольцах арилов. Так как эти кольца, как показывает и рентгеноструктурный анализ, и данные квантово-химических расчетов по методу функционала плотности, перпендикулярны плоскости макроцикла, сопряжение между ароматическими системами порфиринового макроцикла и *мезо*-ариллов полностью отсутствует, и никакого влияния на характер, энергии и расположение молекулярных орбиталей хромофора последние не оказывают. Следует отметить, что точно такое же явление наблюдается для изоструктурных 5,15-диарилтетрабензопорфиринов ((**55**) и аналоги).

Спектр поглощения (Рис. 5) состоит из двух областей – с коротковолновыми полосами поглощения *Soret* (также называемыми *B*-полосами) в области 400 нм и длинноволновыми *Q*-полосами в диапазоне 550-700 нм. Между этими областями остается «спектральное окно», в котором соединение не поглощает. На рисунке также приведен спектр поглощения изоструктурного диарилтетрабензопорфирина (Ag_2TBP (**55**)). Видно, что для обоих соединений спектры имеют схожую структуру – наблюдается расщепленная *B*-полоса и сложная структура *Q*-полос. Для диазапорфиринов (**49**) *Q*-полосы смещены батохромно относительно изоструктурного тетрабензопорфирина. В то же время, соотношение интенсивностей полос поглощения в *B*- и *Q*-области для двух систем кардинально отличаются. Для диазапорфиринов характерна одна гиперхромная и очень узкая *Q*-полоса в области 680 нм, превосходящая по интенсивности полосу *Soret*, а также более коротковолновая менее интенсивная полоса с очень сложной тонкой структурой, очевидно, соответствующей вибронной прогрессии. В то же время, спектр поглощения фталоцианина также характеризуется гиперхромной *Q*-полосой в еще более

² Автор выражает глубокую признательность проф. Сергею Виноградову и Тому Трокслеру, PhD из Университета Пенсильвании за помощь в проведении фотофизических измерений и плодотворное обсуждение результатов.

длинноволновой области спектра, а также второй, гипсохромной, Q-полосой практически такой же интенсивности со своей вибронной прогрессией; и фактическим отсутствием выраженных полос Sore. Сравнение всех трех спектров показывает, что в спектрах поглощения диазапорфиринов (**49**) присутствуют черты, характерные и для тетрабензопорфиринов, и для фталоцианинов, причем по гиперхромности Q-полос более очевидно сходство с фталоцианином, а по наличию расщепленной и ясно выраженной полосы Sore (или двух полос Sore) более выражено сходство с тетрабензопорфирином.

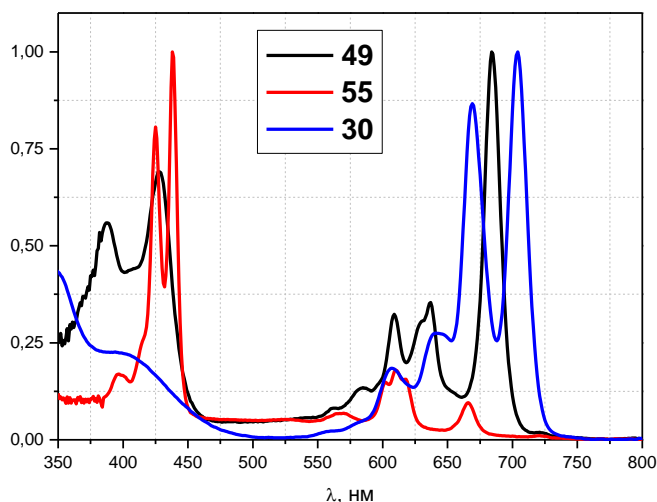


Рис. 5. Электронные спектры поглощения для свободных лигандов тетрабензодиазапорфирина (**49**), изоструктурного 5,15-диарилтетрабензопорфирина (**55**) и фталоцианина (**30**).

Растворы тетрабензодиазапорфиринов обладают ярко выраженной красной флуоресценцией, которая заметна невооруженным глазом в разбавленных растворах при интенсивном внешнем освещении. Полоса эмиссии наблюдается на длине волны 689 нм с квантовым выходом флуоресценции $\sim 0,1$ и очень малым стоксовым сдвигом (106 см^{-1}) (в дихлорметане).

Металлирование диазапорфиринов сопровождается значительными изменениями в спектрах поглощения. Особенно отчетливо это проявляется в коротковолновой части спектра – изменяется форма и относительная интенсивность полос Sore. В ряду комплексов Zn – Cu – Ni (Рис. 6) полосы Sore постепенно смещаются гипсохромно, а тонкая структура несколько упрощается и теряет интенсивность. В длинноволновой части спектра изменения более консервативны. При введении металла, наблюдается усложнение структуры менее интенсивной Q-полосы, но её положение практически не меняется в зависимости от введенного металла. Основная Q-полоса лишь незначительно ($\sim 8 \text{ нм}$, 180 см^{-1}) смещается гипсохромно.

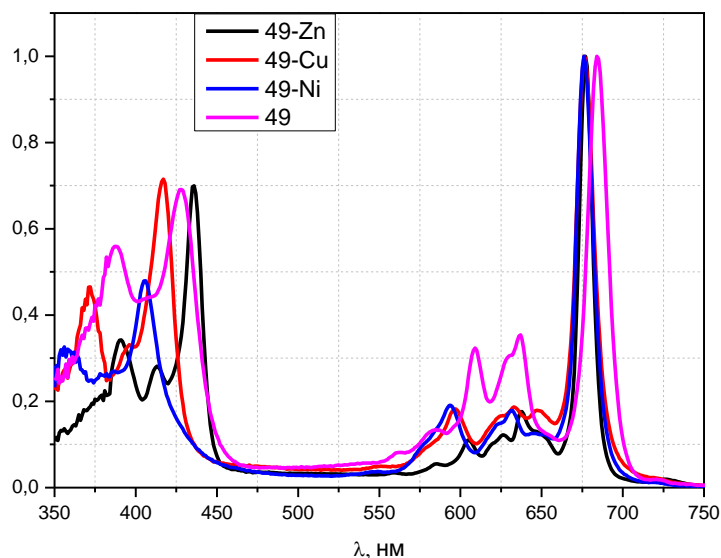


Рис. 6. Спектры поглощения комплексов диарилтетрабензо-диазапорфиринов (**49**) с ионами металлов Zn, Cu, Ni.

В случае металлов платиновой группы Pd и Pt изменения более существенны (Рис. 7). По сравнению со свободным основанием спектры поглощения смещаются гипсохромно, причем сильнее для платинового комплекса. Максимумы поглощения самой интенсивной *Q*-полосы составляют 649 нм для (**49a-Pt**) и 661 нм для (**49a-Pd**). По сравнению со свободным основанием величина сдвига равна 35 нм (789 см^{-1}) и 23 нм (509 см^{-1}) для платинового и палладиевого комплекса, соответственно. Интересно, что на спектрах электронного поглощения для платинового комплекса наблюдается слабоинтенсивная полоса при 972 нм, соответствующая прямому электронному переходу $S_0 \rightarrow T_1$, что подтверждается наблюдением фосфоресценции, то есть обратного перехода $S_0 \leftarrow T_1$.

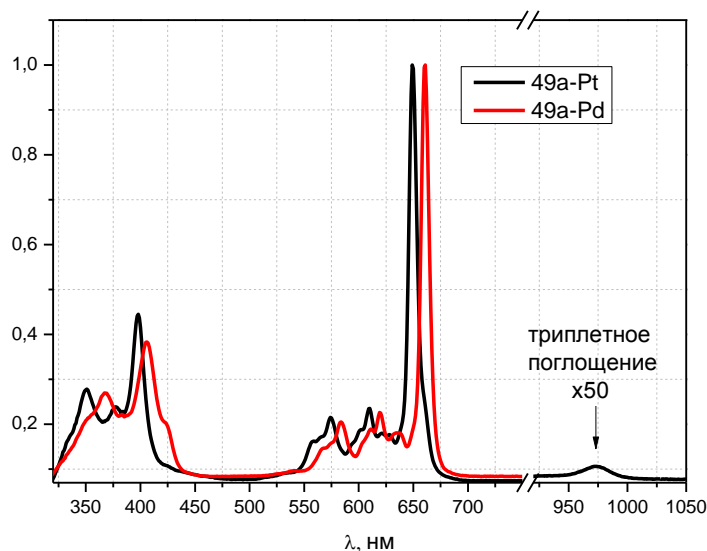


Рис. 7. Электронные спектры поглощения платинового (**49a-Pt**) и палладиевого комплексов (**49a-Pd**).

Далее мы исследовали люминесцентные свойства полученных комплексов. Медный и никелевый комплексы ожидаемо не проявляют эмиссии. В отличие от медного и никелевого комплекса цинковый комплекс тетрабензодиазапорфирина (**49a-Zn**) проявляет флуоресцентные свойства. Максимум эмиссии приходится на 675 нм, и характеризуется чрезвычайно малым Стоксовым сдвигом (2 нм). При этом квантовый выход флуоресценции значительно ниже, чем у свободного основания и составляет 0.018 в дихлорметане. Платиновый и палладиевый комплексы также обладают флуоресценцией. Максимумы поглощения приходятся на 667 и 664 нм для (**49a-Pt**) и (**49a-Pd**), соответственно. Однако наблюдающая эмиссия платинового комплекса, по всей видимости, обусловлена наличием неустановленных примесей, образовавшихся на стадии платинирования, так как интенсивность этой полосы эмиссии чрезвычайно низка, а спектр возбуждения не соответствует спектру поглощения (**49a-Pt**). Для палладиевого комплекса (**49a-Pd**) спектр возбуждения соответствует спектру поглощения, однако интенсивность эмиссии оказалась столь мала, что достоверно измерить квантовый выход флуоресценции нам не удалось.

В деоксигенированных растворах платиновый и палладиевый металлокомплексы проявляют слабую фосфорисценцию в ближнем ИК диапазоне. Максимумы эмиссии приходятся на 977 нм в случае (**49a-Pt**) и 1035 нм в для (**49a-Pd**). Квантовые выходы фосфоресценции составляют 0.01 и 0.003 для платинового и палладиевого комплексов, соответственно.

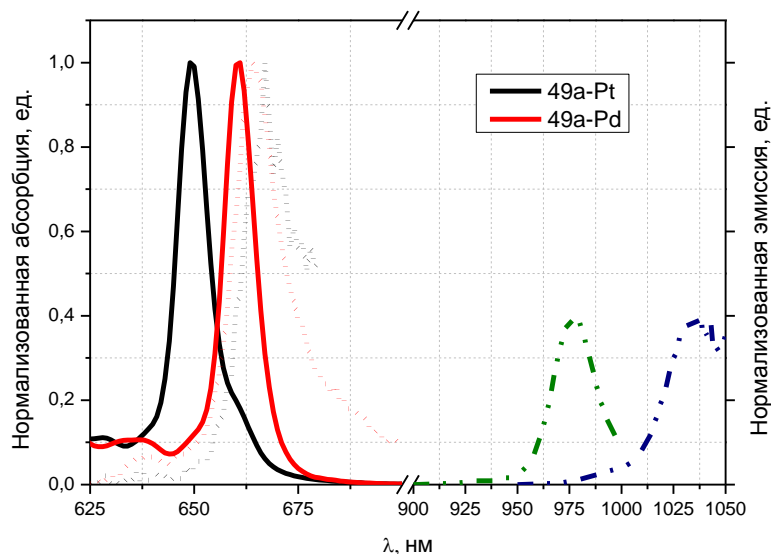


Рис. 8. Нормализованные электронные спектры поглощения (в области Q -полос), флуоресценции и фосфоресценции в деоксигенированном растворе в ДМФА соединений (**49a-Pt**) и (**49a-Pd**).

Пытаясь глубже проанализировать фотофизические свойства полученных соединений мы провели ряд экспериментов, проясняющих их динамическое поведение. Используя метод TCSFC (time-correlated single photon counting, время-коррелированный подсчет фотонов) [106], мы получили данные о временной зависимости интенсивности флуоресценции для свободного лиганда (**49a**) и цинкового комплекса (**49a-Zn**). Суть метода заключается в измерении интервала времени с момента возбуждения образца световым импульсом до момента первой регистрации испущенного фотона детектором. Затем, спустя некоторое время, за которое происходит полная релаксация возбужденного образца, цикл повторяется снова. Проводя многократные измерения, накапливается гистограмма *числа фотонов*, попавших в детектор, от интервалов времени, прошедшего с момента возбуждения. Предполагается, что вероятность зарегистрировать испущенный фотон пропорциональна интенсивности флуоресценции, что позволяет построить график *интенсивности* эмиссии от времени.

Спектр спада интенсивности флуоресценции, измеренный в ДМФА в присутствии кислорода воздуха, приведен ниже (Рис. 9). Возбуждение образцов проводили на длине волны 632 нм, соответствующей поглощению в Q -полосе, инициируя, таким образом, электронный переход S_0 - S_1 . Полученные зависимости с высокой степенью точности аппроксимируются моноэкспоненциальной функцией с временной константой, равной 3 нс для свободного лиганда (**49a**) и 1 нс для цинкового комплекса (**49a-Zn**).

Приведенные данные позволяют оценить общую скорость релаксации из возбужденного состояния S_1 , включающую и излучательные, и безызлучательные пути. Для **(49a)** константа скорости релаксации равна $3.3 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$, а для цинкового комплекса **(49a-Zn)** - 10^9 c^{-1} . Тот факт, что в значение константы скорости выше в случае цинкового комплекса, говорит о том, что комплекс имеет дополнительные пути релаксации из возбужденного состояния S_1 по сравнению со свободным основанием.

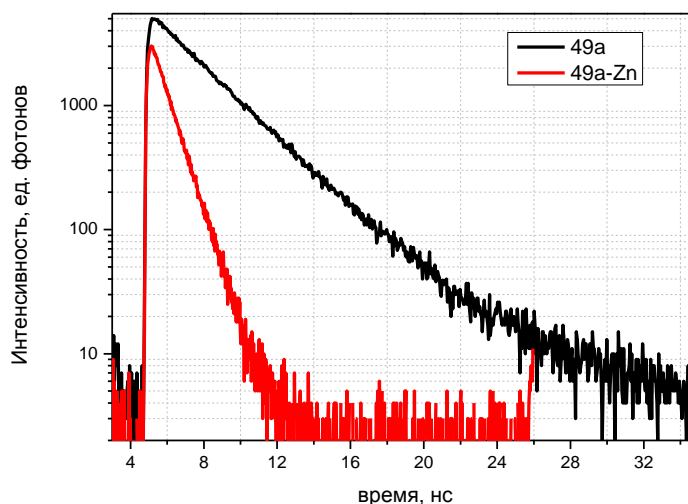


Рис. 9. Спад интенсивности флуоресценции свободного лиганда **(49a)** и цинкового комплекса **(49a-Zn)** от времени.

В случае Pt и Pd комплексов **(49a-Pt)** и **(49a-Pd)** интенсивность флуоресценции оказалась слишком низкой для достоверного детектирования сигнала. Сигнал фосфоресценции оказался достаточно интенсивным и позволил измерить время жизни триплетного состояния для **(49a-Pt)** и **(49a-Pd)** по спаду интенсивности фосфоресценции, которое составило 24 и 168 мкс, соответственно.

Далее мы провели измерение поглощения возбужденного состояния в наносекундной и миллисекундной шкале времени (т.н. *спектроскопия нестационарного поглощения*) для комплексов **(49a-Zn)**, **(49a-Pt)** и **(49a-Pd)**. Суть метода заключается в следующем. На первом этапе высокоинтенсивный возбуждающий импульс лазера (*pump beam*) направляется в кювету, поглощается образцом и переводит его в возбужденное состояние. Затем с некоторой известной задержкой по времени в кювету направляется сканирующий слабоинтенсивный световой импульс (*probe beam*), который также поглощается образцом. Изменение интенсивности сканирующего луча после прохождения кюветы измеряется детектором и таким образом измеряется спектр абсорбции вещества, находящегося в возбужденном состоянии. Из него вычитается спектр поглощения, измеренный непосредственно перед прохождением возбуждающего импульса. В

результате на получающемся спектре, в области положительных значений абсорбции будут регистрироваться переходы, соответствующие поглощению в возбужденном состоянии, а в области отрицательных – остаточный сигнал абсорбции молекул в основном состоянии (*ground state bleaching*) и сигналы эмиссии возбужденного образца. Проводя измерения при разных временах задержки между возбуждающим и сканирующим импульсами, формируется картина изменения разности спектров абсорбции от времени, которая позволяет проследить за динамикой возбужденного состояния.

Спектры нестационарного поглощения платинового и палладиевого комплексов получали в деоксигенированном растворе в ДМФА, при длине волны возбуждающего лазера 355 нм, соответствующей положению *B*-полосы на спектре поглощения исследуемых соединений. Регистрирование сигнала начинали спустя 100 нс после прохождения возбуждающего импульса. Для обоих соединений внешний вид спектров поглощения одинаков. Спустя 100 нс после возбуждения в области 425 – 575 нм наблюдается широкая положительная полоса поглощения. Следуя аналогии с платиновыми и палладиевыми комплексами порфиринов и фталоцианинов, наиболее вероятно, что она соответствует триплет-триплетным электронным переходам T_1-T_n (см, например, [107], [108]). Полоса с течением времени, не изменяя формы, теряет интенсивность до нуля, что соответствует деактивации первого триплетного состояния, образовавшегося при поглощении импульса накачки. В области 575-675 нм наблюдается интенсивная отрицательная полоса, в точности повторяющая длинноволновую часть спектра поглощения исходных соединений. С течением времени интенсивность этих полос также уменьшается (Рис. 10).

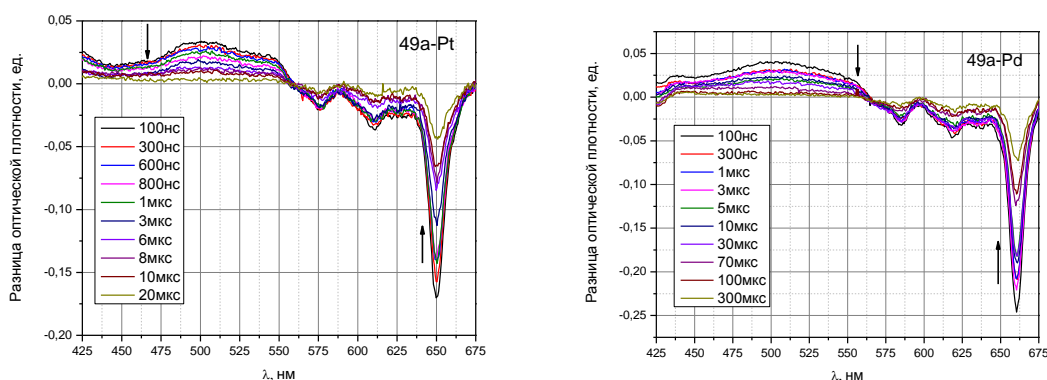


Рис. 10. Спектры нестационарного поглощения платинового и палладиевого комплексов (**49a-Pt**) и (**49a-Pd**).

Кинетический анализ полученных данных позволяет оценить время жизни возбужденного состояния, получив альтернативные оценки этих параметров, по

сравнению с прямым наблюдением спада сигнала флуоресценции (флюоресценции). Аппроксимация спада интенсивности нестационарного поглощения моноэкспоненциальной функцией приводит к согласующимся между собой значениям 21 и 24 мкс на 500 и 650 нм, соответственно, в случае платинового комплекса (**49a-Pt**). Для палладиевого комплекса (**49a-Pd**) аналогичные значения составляют 143 и 151 мкс на 500 и 660 нм, соответственно. Рассчитанные с помощью *метода стационарного поглощения* времена жизни возбужденного состояния для указанных соединений, хорошо соответствуют измеренным временам жизни флуоресценции. Это свидетельствует о том, что начиная, по крайней мере, со 100 нс после возбуждения комплексов (**49a-Pt**) и (**49a-Pd**) релаксация происходит напрямую из триплетного - в основное синглетное состояние. Константы скорости этого процесса, измеренные в нестационарном режиме, равны $2 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ и $1.3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ (для сравнения - $4.2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ и $6 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ в стационарном режиме) для платинового и палладиевого комплекса, соответственно, что свидетельствует об удовлетворительном (порядковом) согласии между этими методами измерения, и о том, что природа наблюдаемых процессов, вероятно, одинакова.

Зная константу скорости релаксации из возбужденного состояния и квантовый выход флуоресценции или флуоресценции можно рассчитать отдельно константу скорости излучательной и безызлучательной релаксации (см. Экспериментальную часть). Для платинового комплекса (**49a-Pt**) константа скорости излучательной релаксации равна $4.2 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$, для безызлучательной – $4.1 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$. Для палладиевого комплекса (**49a-Pd**) – $1.8 \cdot 10^1 \text{ с}^{-1}$ и $5.4 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ для излучательного и безызлучательного путей, соответственно. Из полученных данных следует, что релаксация в основное состояние для платинового комплекса происходит быстрее, причем и по излучательному и по безызлучательному каналам. Последнее является следствием *эффекта тяжелого атома* [109], [110], делающим спин-запрещенный процесс интеркомбинационной конверсии (ИКК) т.е. прямой переход $T_1 \rightarrow S_0$ более вероятным.

В случае цинкового комплекса спектр поглощения возбужденного состояния (Рис. 11) имеет существенно более сложный характер. Начиная с 50 нс в области положительных значений наблюдается поглощение в диапазоне 430-580 нм. В области отрицательных значений наблюдаются полосы, соответствующие поглощению из основного состояния на 430 и 600-675 нм. Особенностью является наличие достаточно узкой полосы с максимумом на 450 нм, а также менее интенсивной широкой полосы с максимумом на 510 нм. Кинетика изменения интенсивности этих полос различна: сигнал при 450 нм медленно

(характеристическое время 285 мкс) теряет интенсивность, в то время как интенсивность на 510 нм уменьшается с другой временной зависимостью и несколько быстрее (186 мкс).

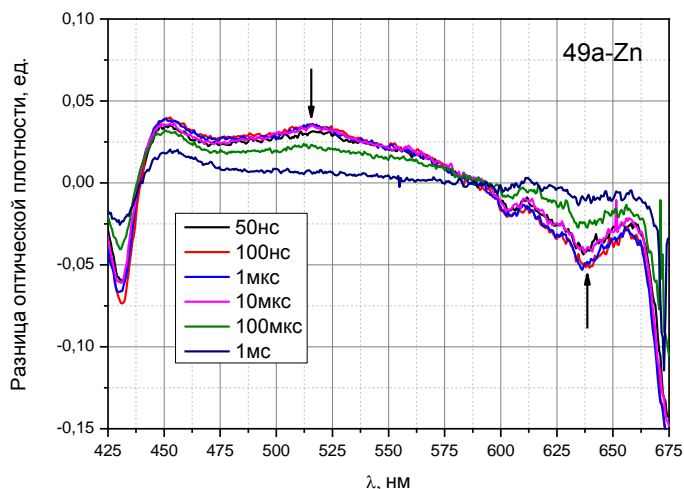


Рис. 11. Спектры нестационарного поглощения цинкового комплекса (**49a-Zn**).

Если анализировать кинетику в области отрицательных сигналов, по полосам поглощения из основного состояния, то на длинах волн 430 и 630 нм значения характеристических времен кривых спада интенсивности оказываются близкими и равны 74 и 84 мкс, соответственно.

Таким образом, в ряду металлокомплексов Pt-Pd-Zn наибольшей скоростью релаксации в основное состояние обладает платиновый комплекс (~5 мкс), затем - палладиевый (75 мкс) и цинковый (285 мкс). Это неудивительно, если принять во внимание, что платина является наиболее тяжелым металлом в данной серии и, таким образом, наиболее эффективно способствует процессу интеркомбинационной конверсии. Этот же процесс, в свою очередь способствует релаксации из возбужденного триплетного в основное синглетное состояние. Палладий в этом смысле занимает промежуточное положение - оказавшись в триплетном состоянии, молекула может достаточно долго оставаться в нем, прежде чем произойдет релаксация в основное состояние через ИКК. В случае цинкового комплекса ион металла все еще достаточно массивен для осуществления ИКК, но с наименьшей скоростью в представленном ряду. Таким образом, оказавшись в триплетном состоянии, молекула продолжает существовать в нем значительно дольше, прежде чем переходит в основное состояние.

Ниже представлена сводная таблица фотофизических свойств полученных соединений.

Таблица 1. Фотофизические свойства диарилтетрабензодиазапорфиринов и их металлокомплексов с ионами Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} и Pt^{2+} .

Соединение	λ_m , нм. ($\log(\epsilon)$)	λ_{em} , нм. (КВАНТОВЫЙ ВЫХОД)	СТОКСОВ СДВИГ нм/см ⁻¹	λ_{phos} , нм (КВАНТОВЫЙ ВЫХОД)	СТОКСОВ СДВИГ нм/см ⁻¹	Время жизни флуоресценции/ фосфоресценции
(49a)	<i>B</i> 386 (4.7)	689 (0.1)	5/106			
	<i>B</i> 426 (4.8)	694 ^a	10/215 ^a	–	–	3 нс ^a
	<i>Q</i> 684 (5.0)	(0.1047) ^a				
(49b)	<i>B</i> 385 (4.92)	689 (0.084)	6/110			
	<i>B</i> 424 (4.97)	697 ^a	13/277 ^a	–	–	– ^c
	<i>Q</i> 683 (5.21)	(0.0755) ^a				
(49c)	<i>B</i> 386 (4.75)	697	13/272			
	<i>B</i> 423 (4.76)	(0.1573)		–	–	– ^c
	<i>Q</i> 684 (4.97)					
(54)	<i>B</i> 387 (4.72)	689 (0.112)	4/100			
	<i>B</i> 425 (4.80)	694 ^a	10/210 ^a	–	–	– ^c
	<i>Q</i> 685 (4.97)	(0.1071)				
(49a-Zn)	<i>B</i> 390 (4.90)	680 (0.018)	2/43			
	<i>B</i> 435 (5.22)	686 ^a	13/280 ^a	–	–	1 нс
	<i>Q</i> 678 (5.34)	(0.0314) ^a				

	<i>B</i> 371 (4.91)						
(49a-Cu)	<i>B</i> 417 (5.11)	–	–	–	–	–	–
	<i>Q</i> 676 (5.26)						
	<i>B</i> 359 (4.70)						
(49b-Ni)	<i>B</i> 405 (4.89)	–	–	–	–	–	–
	<i>Q</i> 676 (5.21)						
<hr/>							
	<i>B</i> 367 (4.63)						
(49a-Pd) ^a	<i>B</i> 406 (4.85)	664 ^d	3/68	1 035 (0.003)	374/5 45 0	168 мкс	
	<i>Q</i> 661 (5.32)						
	<i>B</i> 351						
(49a-Pt) ^a	<i>B</i> 398 <i>Q</i> 649	667 ^d	18/415	977 (0.01)	328/5 17 3	24 мкс	
	972 ^B						

^a в деоксигенированном ДМФА; ^B – абсорбция S₀-T₁; ^c – нет данных; ^d – величина квантового выхода не превосходит 10⁻⁴ и не может быть достоверно измерена.

Кватово-химические расчеты методами DFT и TD-DFT

Для более детального прояснения особенностей электронного строения 5,15-диазатетрабензопорфириновой системы мы провели серию квантово-химических расчетов методами функционала плотности для оптимизации геометрии основного состояния и время-зависимого функционала плотности (TD-DFT) для получения параметров возбужденных состояний и эмуляции спектров поглощения. Расчеты были выполнены в программной среде FireFly и Orca в основном с использованием базисов 6-31G** 6-311G** и стандартного гибридного функционала B3LYP. Для того что бы прояснить, каким образом постепенное аза-замещение по мезо-положениям влияет на электронную структуру, мы также провели расчеты для всего ряда тетрабензоаннелированных

тетрапиррольных систем от тетрабензопорфирина до фталоцианина через все четыре возможных гибрида. Расчеты также были проведены для комплексов данных систем с ионом цинка (с использованием полноэлектронного базиса STO 6-31G** для всех атомов, включая металл) и палладия (с использованием того же базиса для всех атомов кроме палладия, который аппроксимировался эффективным псевдопотенциалом LANL2DZ)

Качественная модель, объясняющая ключевые особенности спектров электронного поглощения порфиринов, была предложена в конце 60-х гг. М. Гутерманом [111; 112]. Эта модель, которую часто называют четырехорбитальной моделью Гутермана, основывается на аналогии между ароматическими системами тетрапиррольных макроциклов и гипотетическим дианионом [16]-аннулена, предполагая, что природа полос поглощения в видимой области (В- и Q-полос) определяется переходами между двумя парами граничных орбиталей ВЗМО-1/ВЗМО и НСМО/НСМО+1, часто называемыми *гутермановскими орбиталями*.

Несмотря на то, что модель Гутермана является по-существу качественной и идеализировано рассматривает порфириновый макроцикл в виде дианиона [16]-аннулена, она на удивление хорошо описывает ключевые особенности спектров поглощения целого класса порфириновых и фталоцианиновых систем, а также их производных. Такая «универсальность» обусловлена тем, что ключевое требование теории – изолированность двух пар граничных орбиталей от остальных – для реальных систем, как правило, оказывается справедливым, что позволяет пренебрегать конфигурационным взаимодействием между всеми орбиталями за исключением ВЗМО-1/ВЗМО и НСМО/НСМО+1. Таким образом, это позволяет анализировать влияние модифицирования структуры (за счет, например, бензо-аннелирования или *мезо*-аза замещения) в рамках стабилизации или дестабилизации гутермановских орбиталей.

Ниже (Рис. 12) представлена диаграмма молекулярных орбиталей, рассчитанных для серии цинковых комплексов порфиринов, гибридных структур и фталоцианина. На диаграмме также представлен внешний вид гутермановских орбиталей. Наблюдающаяся тенденция позволяет сделать следующие выводы о факторах, влияющих на относительное расположение орбиталей. Уровни НСМО и НСМО+1 оказываются более чувствительны к понижению симметрии макроцикла, в то время как на расположение ВЗМО-1/ВЗМО решающее влияние оказывает *мезо*-замещение и введение заместителей в β -положения. В самом деле, в порфирилате цинка, играющем роль молекулы сравнения, НСМО и НСМО+1 из соображений симметрии оказываются вырожденными. Электронная плотность при этом локализована на пиррольных кольцах и двух *мезо*-положениях. Ясно, что аза-замещение по *мезо*-положениям должно приводить к снятию вырождения. При

этом, такой эффект «рассиметризации» будет наибольшим именно для комплекса тетрабензодиазапорфирина (Zn-TBDAP) т.к. HCMO и HCMO+1 будут локализованы либо на C-C, либо на N-N *мезо*-положениях. В то же время, уровни ВЗМО-1 (a_{2u}) и ВЗМО (a_{1u}) в исходном ZnP с симметрией D_{4h} малочувствительны к факторам симметрии, однако сами по себе имеют различное распределение электронной плотности. Так, наибольшее влияние на ВЗМО оказывают эффекты бензо-аннелирования, приводящие к значительной дестабилизации уровня. При этом введение атомов азота в *мезо*-положения в дальнейшем практически не сказывается на энергии ВЗМО, но существенно понижают энергию ВЗМО-1 для которой электронная плотность сосредоточена в основном на *мезо*-положениях.

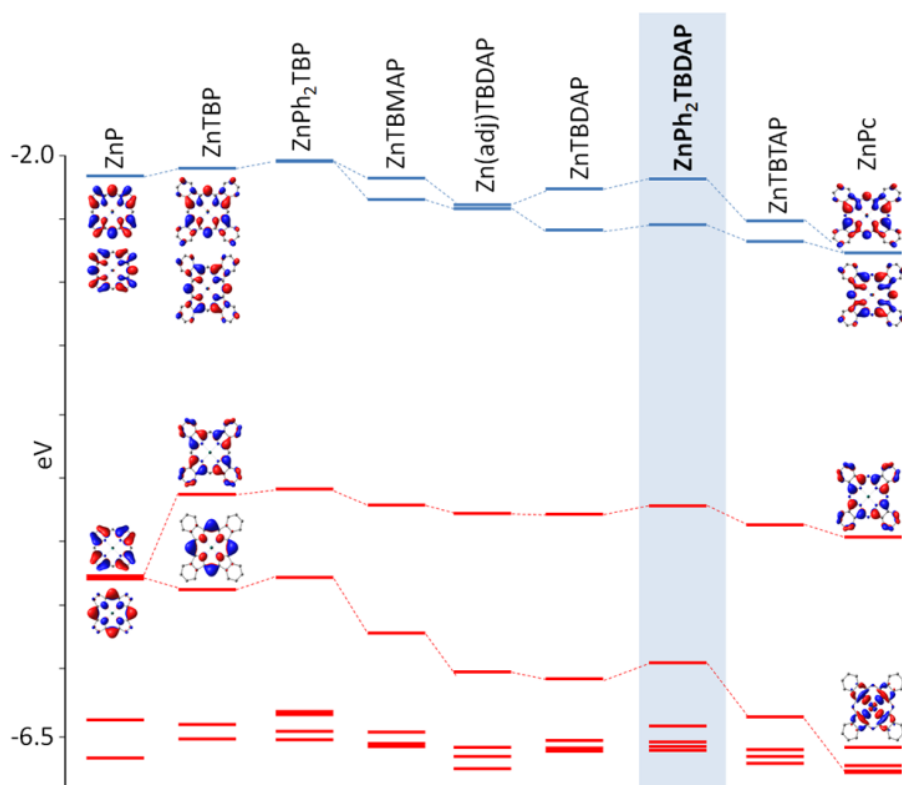


Рис. 12. Диаграмма энергетических уровней серии цинковых комплексов (слева направо): порфина (ZnP), тетрабензопорфирина (ZnTBP), 5,15-диарилтетрабензопорфирина (ZnPh₂TBP), 5-азатетрабензопорфирина (ZnTBMAP), 5,10-дiazатетрабензопорфирина (Zn(*adj*)TBDAP), 5,15-дiazатетрабензопорфирина (ZnTBDAP), 5,15-дiazа-10,20-диарилтетрабензопорфирина (ZnPh₂TBDAP), 5,10,15-триазатетрабензопорфирина (ZnTBVAP) и фталоцианина (ZnPc), рассчитанных методом функционала плотности с использованием функционала B3LYP и базиса 6-31G**.

Таким образом, для рассматриваемой 5,15-дiazатетрабензопорфириновой системы характерны следующие особенности электронного строения: относительно небольшая разница в энергиях между ВЗМО и HCMO, как результат бензо-аннелирования

(дестабилизация ВЗМО) и аза-замещения (стабилизация НСМО). Кроме того, наблюдается полное снятие вырождения для пар ВЗМО-1/ ВЗМО и НСМО/ НСМО+1 и, наконец, близость ВЗМО-1 к нижележащим уровням, как результат введения атомов азота в мезо-положения. Еще одним важным результатом является малое влияние мезо-замещения на вид и положение граничных МО, что полностью согласуется с ортогональностью этих фрагментов. Мезо-арильные группы приводят к небольшой и практически одинаковой дестабилизации всех граничных орбиталей, что легко объяснить небольшим искажением систем за счет баланса между оптимально геометрией координационной сферы металла и стерическим напряжением, вызываемым отталкиванием π -систем арильных колец и бензо-колец, которое было подробно проанализировано выше в разделе о структурах комплексов. Таким образом, с точки зрения электронной структуры и природы электронных переходов и возбужденных состояний диарилтетрабензодиазапорфирины практически эквивалентны мезо-незамещенным тетрабензодиазапорфинам (то же можно сказать и о других парах мезо-арил-замещенных и незамещенных тетрабензоаннелированных тетрапиррольных систем).

Указанные особенности позволяют качественно проанализировать спектры электронного поглощения свободного основания и металлокомплексов тетрабензодиазапорфиринов. Во-первых, значительное смещение Q -полос в длинноволновую область – является следствием сближения ВЗМО и НСМО. Во-вторых, гиперхромность Q -полосы – обусловлена полным снятием вырождения занятых и свободных орбиталей, что приводит к тому, что конфигурационное взаимодействие реализуется, по существу, между парами уровней. Например, электронные переходы, соответствующие Q -полосам, представляют собой практически индивидуальные переходы ВЗМО→НСМО и ВЗМО→НСМО+1 (см. ниже). По этой же причине Q - и B -полосы оказываются расщепленными и для свободного основания, и для металлокомплексов тетрабензодиазапорфиринов. В-третьих, уширение полосы $Sore$ – как результат подмешивания нижележащих орбиталей в соответствующие электронные переходы (см. ниже). В предельном случае это должно приводить к значительному уменьшению интенсивности B -полосы³.

На теоретическом уровне такие выводы согласуются с результатами расчета спектров электронного поглощения методом TD-DFT (Рис. 13). Так, при движении от тетрабензопорфириновой ко фталоцианиновой системе, отчетливо прослеживается постепенное bathochromное смещение Q -полосы, рост ее интенсивности, последовательное уменьшение интенсивности полосы $Sore$ и её «обогащение» спектральными линиями,

³ Что и реализуется в случае фталоцианина.

включающими вклады не только от гутермановских орбиталей, но и от нижележащих занятых и вышележащих свободных МО. Более детальный анализ может быть проведен на основании таблицы вертикальных электронных переходов для синглетных возбужденных состояний (см. Приложение, Таблица П1).

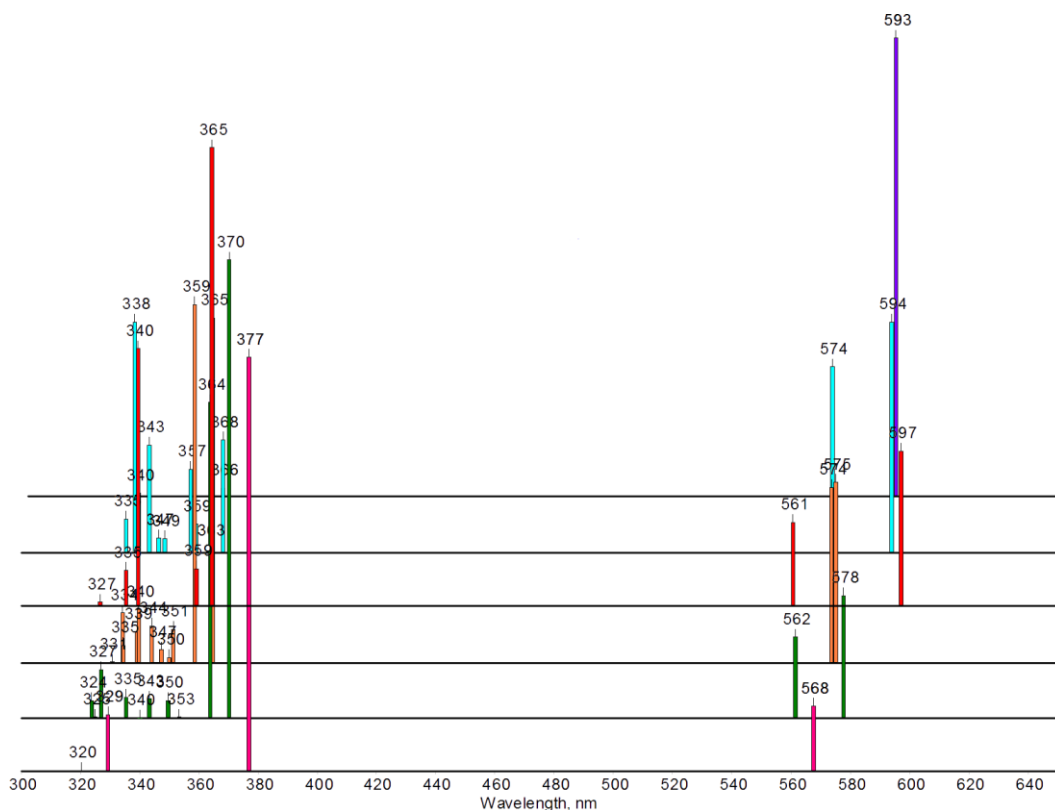


Рис. 13. Рассчитанные методом TD-DFT спектры электронного поглощения цинковых комплексов серии порфиринов и гибридных структур (B3LYP/6-31G**, оптимизация геометрии B3LYP/6-31G**, без учета сольватации). Снизу вверх: ZnTBP (розовый), ZnTVMAP (зеленый), Zn(*adj*)TBDAP (оранжевый), ZnTBDAP (красный), ZnTDTAP (голубой), ZnPc (фиолетовый).

Для Zn и Pd комплексов тетрабензодиапорфирина и изоструктурного тетрабензопорфирина мы также провели расчеты триплетных возбужденных состояний методом TD-DFT (Таблица 2). Во всех случаях первые четыре триплета представляют собой практически чистые состояния, включающие попарно все четыре гутермановские орбитали. Отметим, что для комплексов тетрабензопорфирина с цинком и палладием верхние триплетные состояния (T_3 и T_4) располагаются относительно близко к синглетному состоянию S_1 (ср. с данными из Таблицы П2 в Приложении). Несмотря на некоторую условность выводов, формируемых на основе квантово-химических расчетов возбужденных состояний, для которых нельзя установить степень достоверности из-за отсутствия независимых экспериментальных данных, можно предположить, что

тенденции воспроизводятся верно, особенно тогда, когда разница между сравниваемыми объектами велика и носит качественный, а не количественный характер. В данном случае мы наблюдаем именно такую ситуацию. Близость триплетов к первому синглету необходима для осуществления эффективной интеркомбинационной конверсии и это, вероятно, может объяснять высокую скорость этого процесса и, как следствие, высокого квантового выхода триплетного состояния для комплекса PdPh₂TBP, который ранее был идентифицирован как один из наиболее ярких известных порфириновых фосфоров [65; 96]. В то же время для изоструктурного палладиевого комплекса диазапорфирина ситуация оказывается совершенно иной. Во-первых, основное триплетное состояние оказывается очень низколежащим, что может объяснять относительно высокую скорость безызлучательной релаксации в основное синглетное состояние и, как следствие, малое время жизни триплетного состояния, измеренное нами для комплекса (**49a-Pd**) (~170 мкс). Во-вторых, все триплетные состояния оказываются либо существенно ниже, либо выше по энергии, чем S₁ состояние, что снижает эффективность ИКК и, в конечном счете, также сказывается на квантовом выходе фосфоресценции, что и может объяснять слабую фосфоресцентную эмиссию палладиевого комплекса. Аналогичная и даже еще более неблагоприятная ситуация характерна и для цинкового комплекса диазапорфирина. Таким образом, расчеты возбужденных состояний комплексов тетрабензодиазапорфиринов и их сравнение с изоструктурными системами действительно помогают понять значительные различия фотофизических свойств этих близкородственных систем.

Таблица 2. Расчеты четырех первых триплетных состояний методом TD-DFT 6-31G**/B3LYP для комплексов TBP и TBDAP с цинком и палладием.

Энергия перехода, нм (см ⁻¹)	Состав перехода (H – ВЗМО, L – НСМО)	Энергия перехода, нм (см ⁻¹)	Состав перехода (H – ВЗМО, L – НСМО)
ZnPh ₂ TBDAP (6-31G**)		ZnPh ₂ TBP (6-31G**)	
1123 (8904)	H→L (100%)	835 (11977)	H→L (96%)
812 (12306)	H→L+1 (98%)	813 (12305)	H→L+1 (95%)
535 (18684)	H-1→L (95%)	592 (16903)	H-1→L (94%)
480 (20830)	H-1→L+1 (92%)	584 (17117)	H-1→L+1 (94%)

PdPh ₂ TBDAP (6-31G* + ECP)		PdPh ₂ TBP (6-31G* + ECP)	
1022 (9782)	H→L (100%)	790 (12663)	H→L (96%)
762 (13118)	H→L+1 (98%)	766 (13056)	H→L+1 (95%)
514 (19451)	H-1→L (94%)	572 (17478)	H-1→L (94%)
478 (20913)	H→L+2 (100%)	564 (17744)	H-1→L+1 (94%)

Таким образом, результаты квантово-химических расчетов, качественно согласуются с экспериментальными данными и позволяют сделать вывод, что рассматриваемая тетрарабензодиазопорфириновая система *может быть* адекватно описана в рамках модели четырехорбительного взаимодействия. Ключевую роль при этом играет тот факт, что указанные орбитали, несмотря на полную ассиметризацию, по-прежнему находятся достаточно далеко от других более высоких или низких по энергии орбиталей. В этом смысле, рассматриваемая 5,15-дiazатетрабензопорфириновая система находится скорее ближе, к тетрабензопорфиру, чем к фталоцианину.

Электрохимические свойства⁴

Измерение электрохимических характеристик дополняет информацию по электронной структуре, полученную расчетным путем. Были выполнены измерения редокс-потенциалов методом циклической вольтамперографии (ЦВА) лиганда (**49a**) и его цинкового (**49a-Zn**), и палладиевого (**49a-Pd**) комплексов. Сложность измерения электрохимических характеристик состоит в том, что для этого необходимо использовать растворы с достаточно большой концентрацией, существенно превышающей таковую для фотофизических измерений. Хотя растворимость диарилтетрабензодиазопорфиринов и их комплексов в обычных органических растворителях действительно существенно выше, чем растворимость большинства других расширенных порфириноидов и фталоцианинов, тем не менее, подобрать растворитель, подходящий для электрохимических измерений, оказывается непросто. Наиболее подходящим растворителем оказался *орто*-дихлорбензол (ДХБ), обладающий также и очень хорошим «окном» потенциалов, позволяющим наблюдать в одном эксперименте и восстановительные, и окислительные полуволны.

⁴ Автор выражает глубокую признательность проф. Татьяне Магдесиевой и асп. Олегу Левицкому за помощь в электрохимических измерениях и ценные обсуждения.

Измерения ЦВА проводили в диапазоне потенциалов от -1.9 до +1.7 В (относительно хлорсеребряного электрода сравнения). Все указанные соединения характеризуются двумя парами волн окисления и восстановления (Рис. 14). Все наблюдавшиеся редокс-процессы – одноэлектронные и квазиобратимые. Соотношения пиков прямого и обратного токов с учетом поправки на внутреннее сопротивление близки к единице. Разница потенциалов при прямом и обратном восстановлении лежит в диапазоне 350-500 мВ, в то время как для процессов окисления разница несколько больше – 500-750 мВ. Электрохимические данные приведены ниже (**Таблица 3**).

Величина первого потенциала окисления для свободного основания ТВДАР $E_{1/2} = 969$ мВ оказалась очень близка к величинам соответствующих потенциалов, опубликованным для фталоцианина и порфирина [113], что не совсем укладывается в тенденции изменения энергии ВЗМО, полученные квантово-химическими расчетами. Следует, однако, принимать во внимание, что проведенные расчеты относятся к так-называемым вертикальным состояниям, к тому же полученным без учета сольватации. Этот подход достаточно адекватен для анализа спектров поглощения и возбужденных состояний, так как симметрично-замещенные сильно делокализованные макроциклические порфириновые системы не имеют возбужденных состояний со значительным разделением зарядов. Вследствие этого, сольватационные вклады в энергии вертикальных состояний у них невелики и достаточно постоянны, то есть при сравнении свойств в рядах аналогов можно считать, что сольватация не влияет на тенденции изменения свойств. В то же время, при электрохимическом окислении или восстановлении образуется полностью релаксированные ионы с равновесной сольватной оболочкой, и вклады сольватации в стабилизацию таких ионов могут сильно различаться даже для изоструктурных молекул. В самом деле, результаты рентгеноструктурного анализа (см. выше) говорят, что *мезо*-диарилзамещенные 5,15-дiazатетрабензопорфирины являются, по-видимому, достаточно стерически напряженными макроциклами, в которых взаимодействие *мезо*-заместителей с бензо-кольцами стремится привести к искажению плоской структуры, однако компенсируется влиянием 18-электронного ароматического ядра, стремящегося к сохранению плоской конфигурации. Как окисление, так и восстановление должны снижать стабилизацию плоской структуры за счет «уменьшения ароматичности» внутреннего ядра и приводить к значительной структурной перестройке, существенно изменяя энергии орбиталей. Весьма вероятно, что отмечавшаяся достаточно большая разница потенциалов прямого и обратного окисления/восстановления, может быть связана именно с такой особенностью рассматриваемой системы.

Второй потенциал окисления (**49a**) – необратимый, приближается к рабочей границе растворителя и находится при 1.49 В.

В области отрицательных потенциалов наблюдаются две обратимые волны восстановления при потенциалах -0.783 и -1.198 В, что гораздо ближе к таковым для фталоцианина, чем для порфирина [114], и связано, очевидно, со стабилизирующим влиянием электроотрицательных атомов азота на стабилизацию анион-радикала. Для сравнения, в случае изоструктурного диарилтетрабензопорфирина величины потенциалов восстановления оказываются смещены дальше в отрицательную область (-1.074 и -1.369 В) в полном соответствии с ожиданиями.

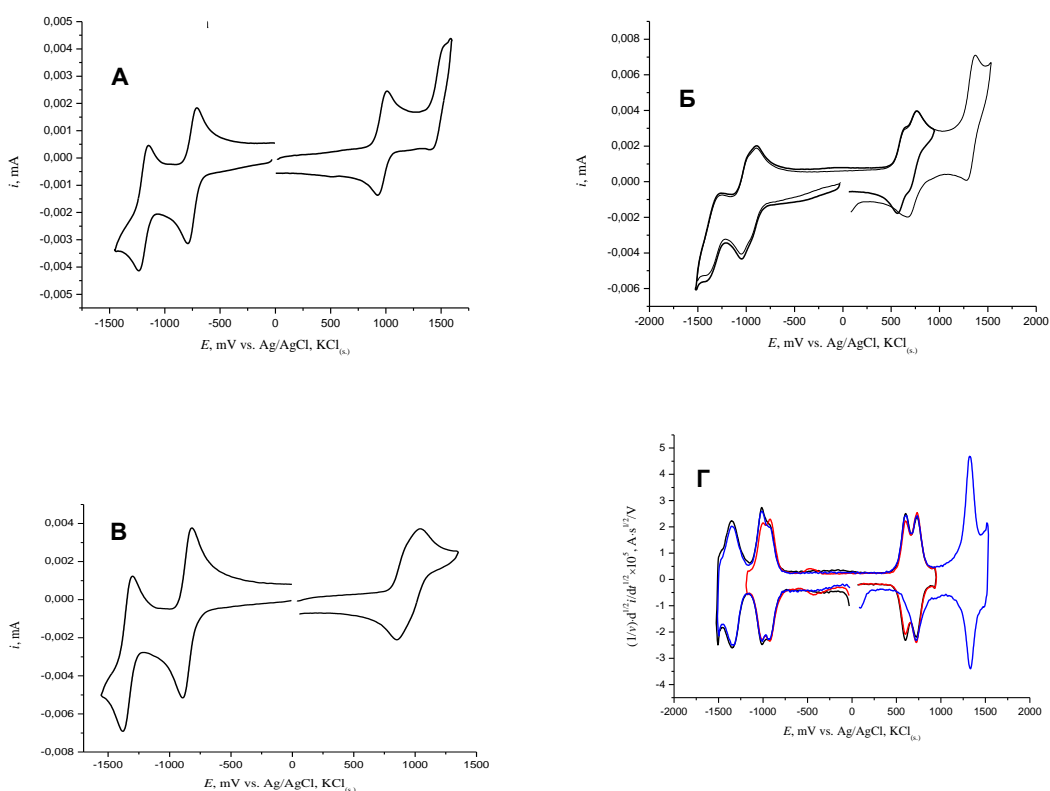


Рис. 14. Внешний вид кривых ЦВА для свободного лиганда (**49a**) (А), его цинкового (**49a-Zn**) (Б) и палладиевого (**49a-Pd**) (В) комплексов. (Г) кривая, полученная методом полудиференциальной деконволюции для (**49a-Zn**).

Разница между первыми потенциалами окисления и восстановления часто используется как электрохимическая оценка энергетического «зазора» между ВЗМО и НСМО, хотя такое приближение и страдает от сильной зависимости от невозможности адекватного учета влияния адиабатичности и сольватации. Рассчитанная из электрохимических данных разница в энергии между НСМО и ВЗМО для свободного лиганда (**49**) - 14130 см^{-1} в рассмотренном ряду оказывается наименьшей, что согласуется с теоретическими результатами о сближении граничных орбиталей за счет стабилизации

НСМО и дестабилизации ВЗМО. Невозможно не отметить, что электрохимическая оценка разницы энергии ВЗМО-НСМО оказывается очень близко к энергии перехода из основного S_0 в Q-состояние, полученного спектрофотометрически (Q-полоса на 684 нм, то есть 14619 см^{-1}). Такой результат, безусловно, может быть вызван случайной компенсацией факторов, определяющих структуры и энергии вертикальных состояний, наблюдаемых в спектрах, и полностью релаксировавших ион-радикалов в электрохимическом процессе. Необходимо, впрочем, заметить, что одним из факторов, определяющих высокую вероятность такой компенсации, является то, что для изучаемой системы, по данным квантово-химических расчетов, Q-состояния не являются смешанными, как у других порфириновых систем, а образованы практически чистыми индивидуальными переходами ВЗМО→НСМО, что и роднит их с ион-радикалами, образующимися в результате переноса электрона.

Введение иона металла в макроцикл сдвигает потенциалы и окисления, и восстановления в сторону отрицательных значений. Такое же направление изменения потенциалов при металлизации характерно и для большинства известных порфириновых и фталоцианиновых систем, изученных электрохимическим путем [115; 116], в тех случаях, когда перенос электрона на молекулу комплекса или от нее приводит к ион-радикалам, делокализованным в лиганде без существенного участия орбиталей металла (так называемые лиганд-центрированные ион-радикалы). В самом деле, в молекуле комплекса с электроположительными металлами с высокой ионностью связей азот-металл, состояние лиганда ближе к своему сопряженному основанию (дианиону в случае тетрапиррольных лигандов), чем к исходной NH-кислотной форме свободного лиганда. Очевидно, что в форме сопряженного основания лиганд менее склонен принимать электроны, но более склонен отдавать их, и эта тенденция ясно прослеживается еще и в известной зависимости электрохимических потенциалов от параметров иона металла, связанных как раз со степенью ионности координационных связей.

Также на кривых ЦВА для цинкового и палладиевого комплексов наблюдается еще одна любопытная особенность – для первых волн восстановления (в случае **(49a-Zn)**) и окисления (для обоих комплексов) наблюдается расщепление пиков полувольт (см. Рис. 14). Указанное расщепление может быть лучше охарактеризовано с использованием метода полудифференциальной деконволюции исходных полярограмм, преобразующей форму полувольт к хорошо разрешенным «пикам». Величина расщепления в области положительных значений потенциалов выше (до 130 мВ), а значения интенсивности расщепленных пиков практически не различаются между собой.

Таблица 3. Значения редокс-потенциалов для соединений **(49)**, **(49a-Zn)**, **(49a-Pd)** и изоструктурного 5,15-диарилтетрабензопорфирина **(55)**. (Pt, ДХБ, Bu₄NBF₄, 100 мВ/с, относительно Ag/AgCl/KCl)

Соединение	Восстановление, мВ		Окисление, мВ		Оценка разницы энергии ВЗМО-НСМО, мВ (см ⁻¹)
	I	II	I	II	
(49)	-783	-1198	969	1485	1752 (14 130)
(49a-Zn)P	-924, -1009	-1346	602, 731	1334	1655 ^a (13 348)
(49a-Pd)	-857	-1343	900, 992	1673	1757 ^a (14 171)
(55)	-1074	-1369	851	1358	1925 (15 526)

^a – между волнами наибольшей интенсивности

Наблюдающееся расщепление может быть результатом совместного присутствия в растворе агрегированных и неагрегированных частиц. Интересно, что расщепление наблюдается только для металлокомплексов, что позволяет сделать вывод об участии металла. Одним из возможных объяснений является димеризация через координирование между металлоцентром и атомом азота в *мезо*-положении. С другой стороны, данные рентгеноструктурного анализа не указывают на возможность такой координации даже в кристалле, где межмолекулярные расстояния не были менее 3 Å. Это позволяет сделать вывод о том, что указанная димеризация может происходить не между двумя нейтральными молекулами, а уже после переноса электрона, между анион- или катион-радикалами с нейтральной молекулой металлокомплекса. Таким образом, первая из наблюдающихся расщепленных волн, вероятно, соответствует окислению или восстановлению *индивидуальной молекулы* металлокомплекса. Затем следует быстрая стадия димеризации, и следующая волна соответствует уже окислению или восстановлению димера, редокс потенциал которого смещен в сторону больших (по модулю) значений. Такой механизм хорошо согласуется с фактом, что отношение величин предельного тока в расщепленных волнах близки к единице. После процесса переноса электрона с участием димера, последний диссоциирует из-за значительно возросшего кулоновского отталкивания, что объясняет отсутствие расщепления более «далеких» волн. Для установления истинных процессов, происходящих при одноэлектронном окислении или восстановлении металлокомплексов 5,15-дiazатетрабензопорфиринов требуются дополнительные исследования, выходящие за рамки настоящей работы.

Таким образом, полученные электрохимические данные находятся в хорошем качественном соответствии как с результатами квантово-химических расчетов, так и с результатами, полученными при исследовании оптических свойств тетрабензодиазапорфириновой системы. Можно сделать вывод, что новые лиганды и их металлокомплексы и в этом отношении являются промежуточной формой между порфириновым и фталоцианиновым рядами, но с точки зрения переноса электрона влияние *мезо*-атомов азота является наиболее сильным фактором, что и приводит к более сильному сближению с фталоцианинами, в то время как со спектроскопической точки зрения систему можно считать равноудаленной от обоих концов ряда.

1. Дибензодипиррометены

Общие сведения по химии и структуре дибензодипиррометенов

Для упрощения дальнейшего изложения, во введении к данной части мы кратко коснемся вопросов структуры и основных свойств класса дибензодипиррометенов (дибензодипирринов). Более подробно о методах получения и свойствах можно ознакомиться в следующих работах [117], [118], [67].

Дибензодипиррины относятся к так называемым π -расширенным дипирринам, т.е. дипирринам с расширенной π -электронной системой. Они представляют собой дипиррометены с аннелированными бензо-кольцами, и являются, таким образом, производные *изоиндола*. В структурной формуле один из азотных гетероциклов находится в *изоиндольной* форме, а другой – в *изоиндоленовой*, как это отмечено на рисунке (Схема 52). Благодаря π -орбитали метинового мостика электронные π -системы пиррольного и пирроленового кольца сопряжены. Атом водорода, связанный с метиновым атомом углерода, может быть замещен на алкильную или арильную группы. Основными функциональными положениями в молекуле дипиррина являются метиновый атом углерода, также называемый *мезо-атомом* и ближайшие свободные положения к атомам азота в пиррольных кольцах, называемые *α -положениями*. Структура дипиррина включает внутримолекулярную водородную связь. Быстрая миграция протона сопровождается таутомеризацией и взаимопревращением пиррольной и пирроленовой частей. В металлокомплексах дипирриновый (дибензодипирриновый) лиганд симметричен, и части становятся неразличимы даже формально. Эта особенность структуры дипирринов отражается во многих свойствах этой системы.

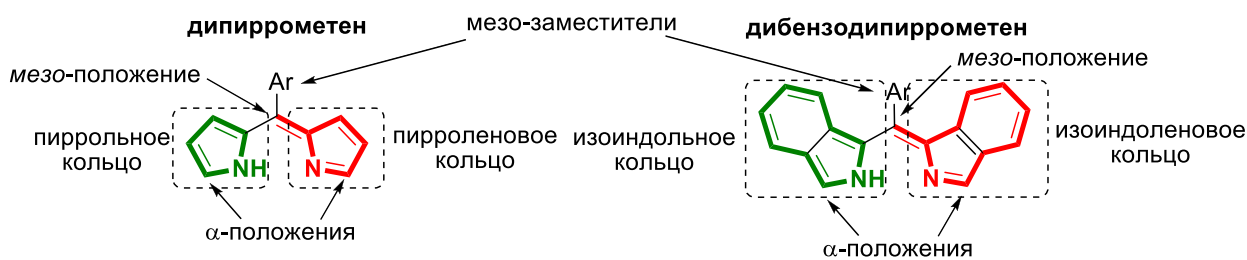


Схема 52. Структура дипиррометена и дибензодипиррометена

Дипиррометены и дибензодипиррометены являются ярко окрашенными соединениями⁵ с широкой полосой поглощения и максимумами при 480 и 580 нм, соответственно. Типичный спектр *мезо*-арилдибензодипиррометена приведен ниже (Рис. 15). Как правило, максимум полосы поглощения слабо зависит от заместителей в *мезо*-арильном фрагменте. Следует отметить, что основная полоса поглощения дибензодипирринов в видимой области обладает значительной шириной и отсутствием тонкой структуры. Природа этой полосы связана с π - π^* (ВЗМО-НСМО) переходом, а ее значительная ширина обусловлена конформационной подвижностью системы, что подтверждается квантово-химическими расчетами.

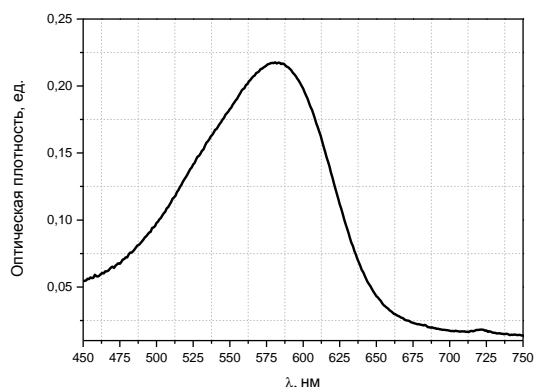


Рис. 15. Типичный электронный спектр поглощения дибензодипиррометена.

Дибензодипиррины (как и их предшественники без бензо-колец) являются амфотерными соединениями, способными как к депротонированию под действием оснований, так и к протонированию сильными кислотами. Интересно, что оба процесса приводят к батохромному сдвигу полосы поглощения с максимумом в области 650 нм, причем вид полосы и ее положение практически одинаковы для катионной и анионной форм.

Следует отметить, что в настоящей работе исследуются дипиррометены с акцепторными заместителями (обычно карбоксильными или алкоксикарбонильными группами) в α -положениях пятичленных колец. Такие дипиррометены обладают особыми

⁵ Коэффициенты экстинкции дибензодипирринов достигают значений до $10^4 \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

свойствами, в первую очередь, по отношению к комплексообразованию. Добавление солей металлов к растворам таких дипирринов приводит к образованию соответствующих металлокомплексов. При этом максимум полосы поглощения смещается батохромно, относительно исходного дипирринового лиганда, а форма полосы поглощения становится достаточно узкой, что, вероятно, связано с повышением жесткости лиганда-хромофора. Например, комплексы дибензодипирринов с ионом цинка имеют максимум поглощения в области 620 нм. Металлокомплексы дибензодипирринов рассматриваемого типа часто сильно флуоресцируют. Максимум эмиссии в случае металлокомплексов дибензодипирринов находится, как правило, в области 650 нм.

В спектрах ^1H ЯМР *мезо*-арилдибензодипиррина (на примере *мезо*-(3,5-диметоксифенил)-дибензодипиррометена (**45b**), Рис. 16) наблюдается характерная и очень устойчивая система резонансных сигналов, воспроизводящаяся с небольшими изменениями по химическим сдвигам в спектрах других представителей этого семейства.

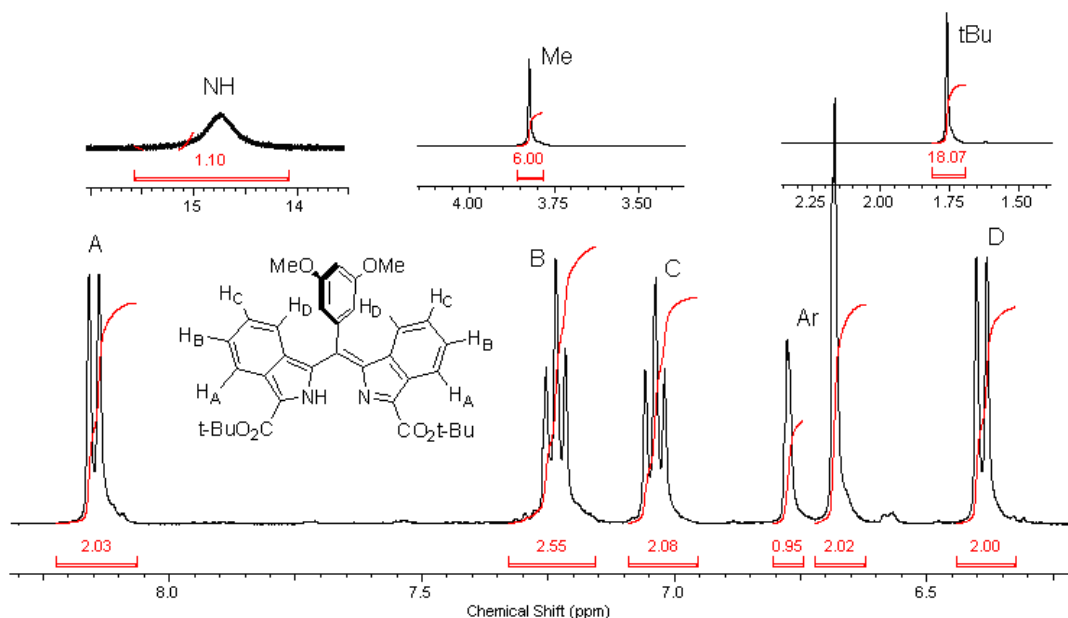


Рис. 16. Спектр ^1H ЯМР типичного дибензодипиррина

Характерным набором сигналов самого дибензодипирринового ядра является система двух пар дублетов и триплетов в области 6-8 м.д. интенсивностью 2 и уширенного сигнала NH протона в области 14-15 м.д. Аномально сильнополюный дублет в области 6,4 м.д. соответствует протонам *D* бензо-кольца, испытывающим влияние кольцевого тока *мезо*-арильного заместителя. По этой же причине дублет дублетов протонов *C* несколько сильнее смещен в область сильного поля по сравнению с сигналом от протонов *B*. Сигналы в области 6,5-7,0 м.д. соответствуют протонам *мезо*-арильного заместителя, и варьируют в зависимости от природы *мезо*-арильной группы.

Уширение сигнала NH протона даже в апротонных малополярных растворителях (например, CDCl_3) и наличие всего лишь двух пар сигналов протонов от бензо-системы говорит о существовании таутомерного равновесия в молекуле дибензодипиррометена, быстрого в шкале времени ЯМР. Положение протона далеко в слабом поле также характерно для сильной внутримолекулярной хелатной водородной связи (Рис. 17).

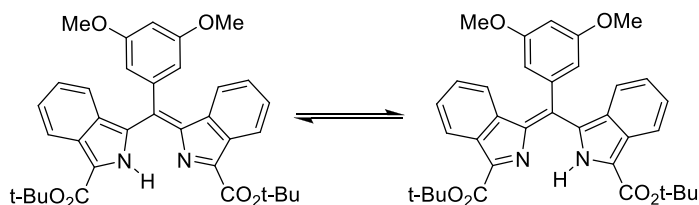


Рис. 17. Иллюстрация таутомерии в молекуле дибензодипиррометена (**49b**)

Исследуя оптические свойства *мезо*-замещенных дибензодипирринов, имеющих различные арильные заместители, мы обнаружили, что спектры поглощения некоторых соединений являются чувствительными к присутствию воды в органическом растворителе. Например, спектры поглощения *мезо*-фурил (**56**) и *мезо*-тиенилзамещенных (**57**) дибензодипиррометенов в водном растворе ацетонитрила смещены гипсохромно на величину порядка 100 нм по сравнению с безводным ацетонитрильным раствором. В то же время, другие арилдибензодипиррины демонстрировали отсутствие сольватохромизма в широком спектре растворителей - сдвиг при переходе от водного раствора к раствору в гексане составлял только 1 нм, в пределах ошибки определения максимума полосы. Для интерпретации наблюдающийся эффект аномально большого сольватохромного сдвига в водной среде у дипирринов (**56**) и (**57**) мы рассматривали несколько гипотез. В числе основных – (а) агрегация молекул арилдибензодипиррина в водном растворе и (б) структурная перестройка самого дипирринового хромофора. Последняя гипотеза, в свою очередь, тесно связана с вопросом о реальной структуре дипиррометенов. Традиционно считается, что структура арилдипирринов включает *плоское* дипиррометеновое ядро, и наклоненный к этой плоскости под почти прямым углом арильный заместитель, причем пиррольные кольца при этом ориентированы таким образом, что атомы азота расположены “напротив” друг друга. Ниже мы более детально коснемся вопросов структуры дипиррометенов.

Структура *мезо*-арилдибензодипиррометенов

Сравнивая между собой триарилметановые красители и *мезо*-арилдипиррометены можно обнаружить их достаточно близкое структурное родство. Необходимо подчеркнуть, что под несколько некорректным термином *триарилметановые* красители принято понимать не сами триарилзамещенные метаны, в которых ароматические кольца

изолированы друг от друга насыщенным атомом углерода; а делокализованные триарилметильные катионы, как правило содержащие в *орто*- или *пара*-положениях арильных колец сильные мезомерные доноры. Делокализация по всем трем арильным кольцам и создает единый триарилметановый хромофор, хорошо известный по классическим красителям типа фуксина, бриллиантового или малахитового зеленого, метилвиолета и т.п. Как и триарилметаны, дипиррометены состоят из метинового мостика и, связанных с ним трех сопряженных ароматических фрагментов, но не арильных, а гетероарильных. Часто структуру триарилметанов представляют в виде, где один из арильных заместителей имеет хиноидную форму, а мостиковый атом углерода связан с ним двойной связью. Аналогично представляют и структуру дипиррометенов, где один из пиррольных фрагментов находится в виде *изоиндоленила* («хиноидная» форма для пятичленного ароматического цикла), связанного двойной связью с атомом углерода *мезо*-положения (Рис. 18).

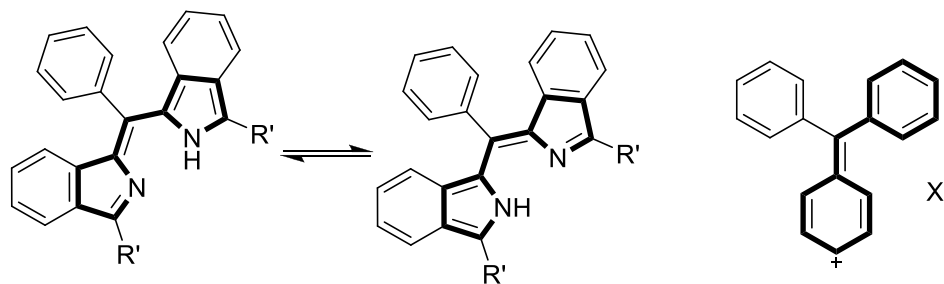


Рис. 18. Аналогия между триарилметановыми красителями и дипиррометенами

Несмотря на очевидную аналогию между триарилметановыми и дипиррометеновыми красителями есть существенное различие – у первых все три арильных кольца условно равноправны, а у вторых - в структуре явно выделяется собственно дипиррометеновая система, а *мезо*-заместитель, или арил или гетарил, играет подчиненную роль (Рис. 19). Как следует из спектров ^1H ЯМР, в случае симметричных триарилметанов, все три арильных заместителя являются эквивалентными (см, например, [119]). В том случае, если арильные кольца несут различные заместители и не могут быть строго эквивалентными, в структуре таких молекул сохраняется сопряжение центрального метинового фрагмента со всеми тремя кольцами. Представленные в литературе данные рентгеноструктурного анализа триарилметанов свидетельствуют, что в кристалле молекулы неплоские и имеют форму, напоминающую пропеллер с эффективной C_3 -симметрией.

Для *мезо*-арилдипирринов ситуация оказывается совершенно иной. Как следует из данных рентгеноструктурного анализа, например, для дипиррометена (56), осуществленного в рамках настоящей работы, а также для всех известных аналогов, не

имеющих аннелированных бензо-колец, два пиррольных фрагмента находятся в одной плоскости. Причиной образования плоской дипиррометеновой системы, по-видимому, является внутримолекулярная водородная связь между пиррольным и пирроленовым атомами азота. Другое возможное объяснение – выгодность образования резонансовывровненной системы между электронодонорным пиррольным и электроноакцепторным пирроленовым фрагментами. *Мезо*-заместитель, при этом, фактически выведен из сопряжения, что особенно ярко проявляется именно для исследуемой дибензоаннелированной системы, в которой между *мезо*-кольцом и бензо-кольцами возникает значительное стерическое отталкивание, выводящее *мезо*-кольцо в практически перпендикулярное положение, аналогично тому, как это происходит в рассмотренной в первой части диарилтетрабензодиапорфириновой системе. В известных из литературы структурах дипиррометенов, не имеющих аннелированных бензо-колец и других β -заместителей, угол наклона *мезо*-колец относительно эффективной плоскости дипиррометена может быть меньше 90° , но во всех случаях достаточно велик, для того, чтобы можно было практически пренебречь сопряжением.

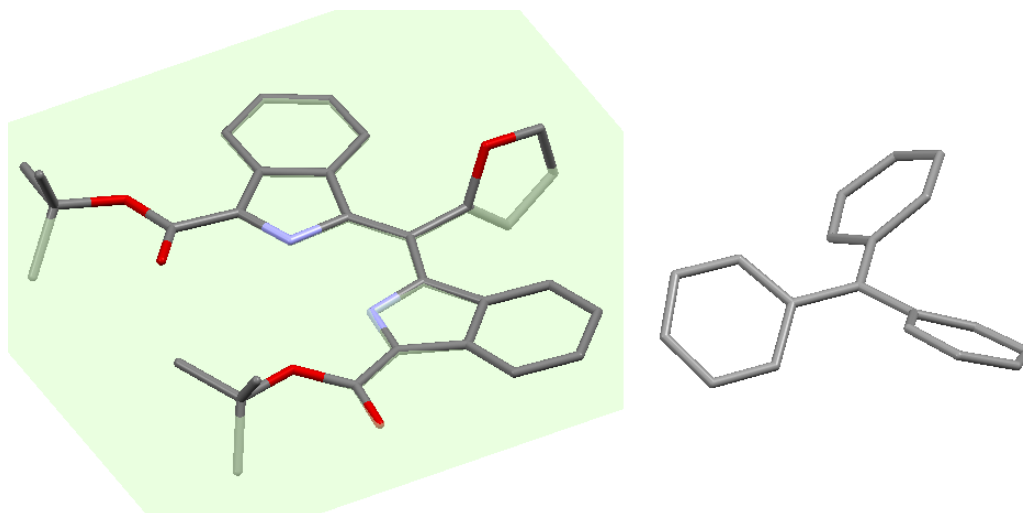


Рис. 19. Структуры *мезо*-(2-фурил)дибензодипиррина (**56**) и трифенилметил перхлората, полученные методом рентгеноструктурного анализа. Атомы водорода и противоион для второй структуры (перхлорат-анион) не показаны. Зеленым цветом отмечена плоскость, в которой лежат изоиндольные заместители.

С другой стороны из спектров ЯМР дипиррометенов и дибензодипиррометенов в растворе следует эквивалентность пиррольных (изоиндольных) фрагментов, но при этом привлекает внимание существенная разница в химических сдвигах (порядка 3 м.д.) протонов бензо-колец, а также аномально сильнополный резонанс одного из них. Такое различие может быть объяснено тем, что одна пара протонов находится в конусе анизотропии арильного заместителя, что и приводит смещению их сигнала в сильное

поле. Спектры ЯМР такого типа обнаружены для всех типов *мезо*-арилдипиррометенов, вне зависимости от степени замещения дипирринового ядра и природы арильного заместителя. Из этих данных, тем не менее, не следует, что в растворе обязательно сохраняется планарная ориентация изоиндольных заместителей, строго доказанная только для молекул в кристалле, структура которых показана рентгеноструктурным анализом. В растворе могло бы существовать быстрое равновесие между несколькими «пропеллерными» формами триарилметанового типа, и такой процесс также мог бы объяснять эквивалентность фрагментов, наблюдающийся в спектрах ЯМР.

Таким образом, говоря про структуру молекул *в кристалле*, мы отметим, что, несмотря на формальную структурную близость триарилметанов и дипиррометенов – реальные формы молекул, как это следует из данных рентгеноструктурного анализа, для этих двух классов соединений - принципиально различны. Триарилметаны стремятся к симметризации структуры, в то время как арилдипиррины сохраняют явную структурную неэквивалентность арильных заместителей.

С другой стороны, делать выводы об эквивалентности или неэквивалентности арильных заместителей в молекуле арилдипиррометена *в растворе* на основании лишь спектров ПМР все же некорректно. В самом деле, арилдипиррин содержит заместители *в принципе* различной природы (изоиндол, изоиндолил и *мезо*-арил), которые дают несопоставимые сигналы на спектре ПМР. Таким образом, для того чтобы выяснить являются ли заместители эквивалентными или нет, необходимо анализировать структуру, в которой вся три гетероарильных заместителя были бы одинаковыми. В применении к рассматриваемой проблеме, необходимо получить производное дипиррина с тремя пирролилными остатками, соединенными через метиновый мостик, обеспечивающий возможность сопряжения фрагментов. К сожалению, в отличие от дипиррометенов, триспирролилметены до настоящего времени практически не исследованы, и литературные данные не дают информации ни по структурам, ни по самой возможности получения таких соединений. В нашем случае, проблема усложняется еще и тем, что необходимо получить соединение с изоиндолильными фрагментами, причем, в том случае, если структура искомого соединения будет ближе не к триарилметановому типу с сопряжением всех трех фрагментов, а к дипиррометеновому типу, в котором один из фрагментов выведен из сопряжения, должно получиться производное с локализованным изоиндольным остатком (при хорошо известной нестабильности изоиндолов и их производных). Тем не менее, синтез такой молекулы был нами предпринят (Схема 53).

Исходный дигидроизоиндол (**40b**) подвергли формилированию и затем вводили в конденсацию с продуктом формилирования (**58**) в обычных условиях. Попытка

ароматизовать полученный трис-пирролилметан действием избытка DDQ при комнатной температуре привела к смеси двух продуктов – дипиррометену с одним ароматизованным бензо-кольцом и дибензодипиррину (**59**), в качестве основного вещества. Интересно, что в реакционной смеси нам не удалось обнаружить ожидаемый продукт полного дегидрогенирования (**60**). Симметричный трис-изоиндолилметен (**60**) удалось получить только при действии эквивалента DDQ на выделенный продукт (**59**) в толуоле при более жестких условиях - нагревании до 60°C.

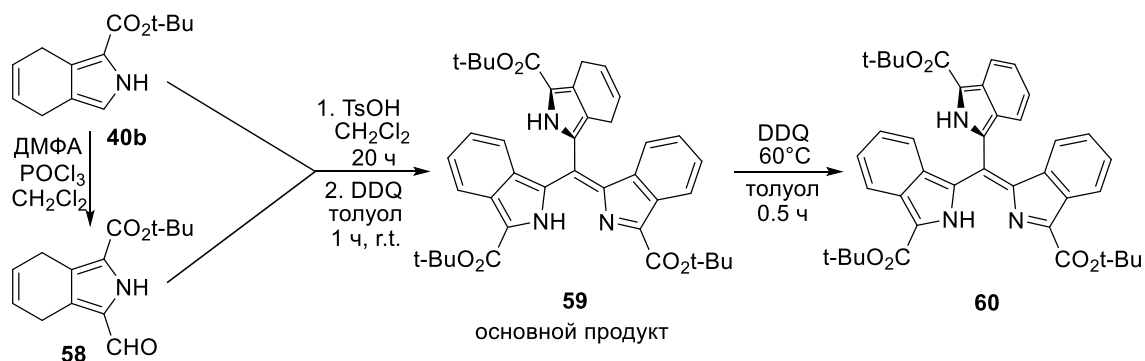


Схема 53. Схема синтеза трис-изоиндолилметена

Полученное вещество синего цвета оказалось вполне устойчивым. Как следует из спектра ^1H ЯМР в растворе (Рис. 20), в этом веществе сигналы четко разделяются на две группы, что легко можно объяснить только приняв, что в структуре молекулы изоиндолные фрагменты *неравноценны*, образуя дибензодипиррометеновую систему с третьим остатком, играющим роль обычного *мезо*-арильного (гетарильного) заместителя. В спектре отчетливо наблюдаются два различных сигнала NH протонов: один уширенный слабополюсный (14 м.д.), типичный для внутримолекулярной хелатной водородной связи, и второй – локализованный протон пиррольного типа (при 10,9 м.д.). Также различны сигналы трет-бутильных групп (на 1,75 и 1,6 м.д.) с соотношением интегральных интенсивностей 2:1. Две пары дублетов и триплетов в области 5,5-9 м.д. соответствуют протонам бензо-колец. Такой вид спектра однозначно свидетельствует о том, что реальная структура трис-изоиндолилметена (**60**) в растворе не соответствует ожидаемой симметричной структуре «пропеллерного» (триарилметанового) типа, в которой все три остатка изоиндолов сопряжены с единым центром. Более того, не происходит и динамической симметризации за счет быстрого равновесия между эквивалентными дипиррометеновыми формами. По данным ЯМР структура в растворе «заморожена» в *мезо*-изоиндолилдибензодипиррометеновой форме. Тот же вывод следует и из результатов рентгеноструктурного анализа кристалла (**60**) – и в твердом состоянии проявляется «классическая» арилдипириновая структура, в которой изоиндолильный

заместитель в *мезо*-положении ориентирован перпендикулярно плоскости дипиррометена (Рис. 21). Таким образом, результаты ЯМР и РСА позволяют сделать вывод, что дипиррины, в отличие от триарилметанов, стремятся не к симметризации структуры, а к *планаризации дипиррометенового фрагмента*, даже в таком экстремальном случае, когда природа *мезо*-заместителя идентична фрагментам дипиррометеновой системы, и локализация *мезо*-фрагмента (выведение из сопряжения с остальной частью молекулы должно было бы быть весьма невыгодно, и из-за энтропийного фактора, и из-за невыгодности локализации изоиндольной системы. Последнее особенно интересно, так как, по нашим данным, примеров структур, в которых присутствовал бы несопряженный изоиндольный заместитель (например, среди *мезо*-замещенных порфиринов, и т.п. систем), в литературе до настоящего времени описано не было.

Важно отметить, что именно в системе дибензодипиррометенового типа *мезо*-арильный заместитель вследствие стерического влияния двух бензо-аннелированных колец полностью выходит из плоскости сопряжения с дипиррометеновым хромофором. Эти результаты хорошо согласуются с тем фактом, что максимум полосы в электронных спектрах поглощения арилдипирринов и их металлокомплексов изменяется лишь незначительно при переходе к разным арильным заместителям в *мезо*-положении (см., например, [6]).

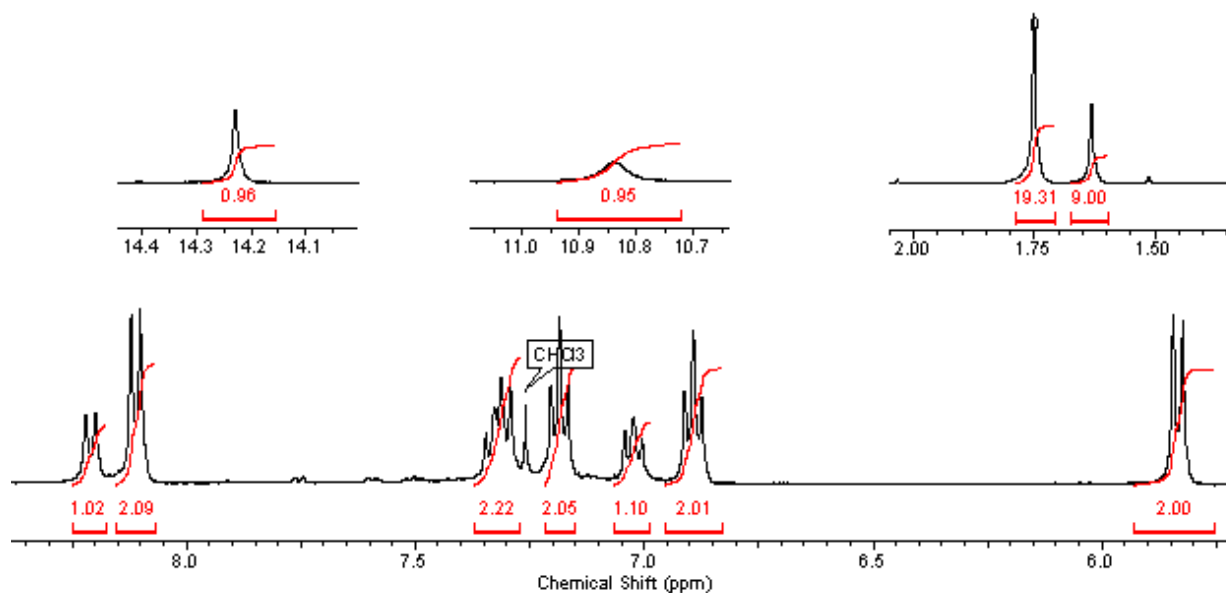


Рис. 20. Спектр ¹H ЯМР трис-изоиндолилметена (**60**) в дейтерохлороформе

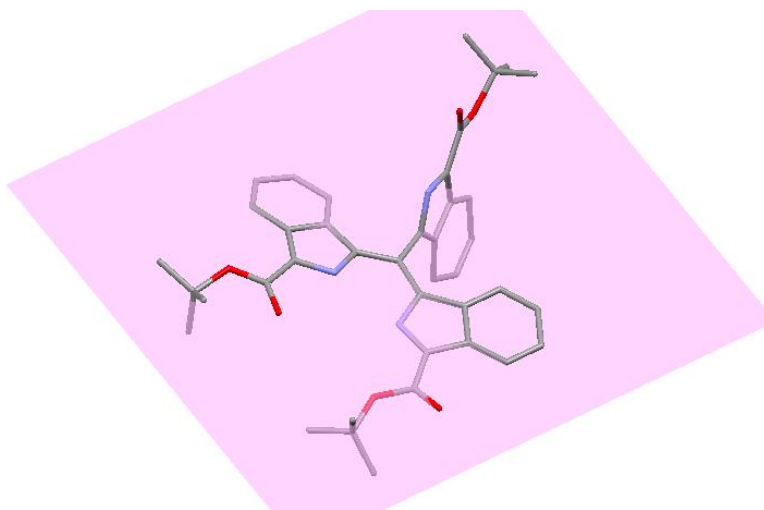


Рис. 21. Структура трис-изоиндолилметена (**60**), полученная методом РСА. Розовым цветом отмечена плоскость, в которой лежат два изоиндольных заместителя

Таким образом, мы можем заключить, что как в растворе, так и в кристалле геометрия молекулы дипиррометена зафиксирована. Результатом такой структурной фиксации является *обособление* хромофорной группы, состоящей из двух сопряженных изоиндольных фрагментов, причем движущая сила, способствующая такой геометрии должна быть достаточно велика, чтобы перевешивать влияние других факторов. Тем не менее, можно поставить вопрос о том, возможно ли какой-либо модификацией структуры (дибензо)дипиррометена получить систему, предпочитающую сопряжение не *пиррольно-пирроленовое* (изоиндольно-изоиндоленовое), а кросс-сопряжение с *мезо*-заместителем. Возможность получения таких структур могла бы иметь значительный интерес, так как при таком изменении приоритетности сопряжения фрагментов происходило бы изменение структуры хромофорной части молекулы, сопровождающееся существенными изменениями спектров поглощения и других фотофизических характеристик. Такая система могла бы иметь приложения в дизайне оптических материалов и сенсоров, особенно если бы структура хромофора и цепь сопряжения изменялись при действии взаимодействия с другими частицами или средой.

Можно выделить две основные причины предпочтения плоской структуры у дипиррометенов и их дибензоаннелированных аналогов: внутримолекулярная водородная связь и выгодность резонансного выравнивания. Интересно отметить, что с геометрической точки зрения эти факторы действуют в противоположных направлениях и взаимно дополняют друг друга. Резонансное выравнивание можно представить как взаимодействие донорного (пиррольного, изоиндольного) и акцепторного (пирроленового, изоиндоленового) фрагментов. Смещение электронной плотности, соответствующее резонансному выравниванию, и изображенное с помощью граничных структур можно

дополнить переносом протона внутри хелатной водородной связи. Подчеркнем, что в данном случае мы не смешиваем понятия, принятые в теории резонансного (мезомерного) электронного эффекта, в которой смещения электронной плотности никогда не синхронизируются с движениями атомов или ядер, даже таких легких как протон. С канонической точки зрения правильнее было бы нарисовать для каждой формы с локализованным протоном по две резонансные структуры, одна из которых будет включать разделение зарядов; и далее объединить их попарно через внутримолекулярный перенос протона. Схема ниже (Рис. 22) представляет собой скорее сокращенную форму написания, в которой резонансное смещение электронной плотности «синхронизировано» с переносом протона в водородной связи.

Говоря о факторах стабилизации дипиррометенового хромофора, нельзя не отметить и еще одну аналогию – с ксантеновой системой, которую можно считать разновидностью триарилметанового хромофора, но с фиксированной геометрией плоского фрагмента, включающего две из трех арильных групп. Принудительная планаризация ксантеновой системы достигается за счет образования дополнительного цикла пирилиевого типа. В случае дипиррометенов планаризация поддерживается существенно более слабой водородной связью, и, следовательно, может быть разрушена за счет достаточно слабых воздействий.

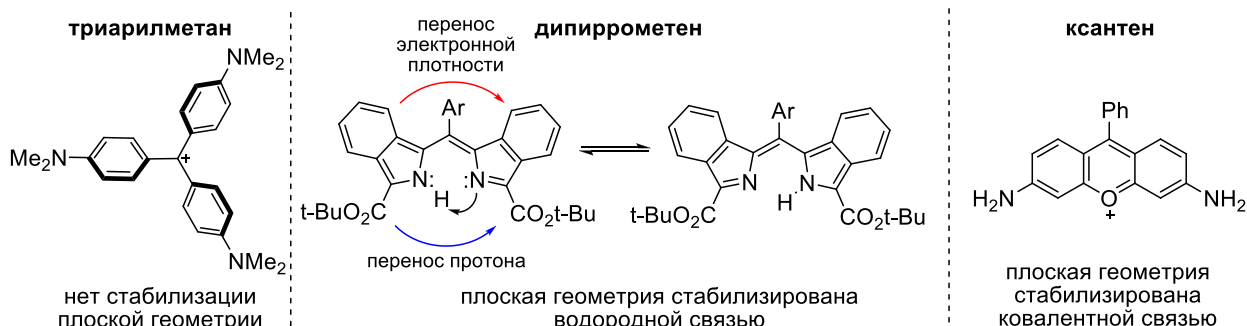


Рис. 22. Сопоставление геометрии и факторов стабилизации дибензодипиринов с триарилметанами и ксантенами

Результаты численных расчетов геометрии нескольких арилдипириновых лигандов и их анионов, проведенных методом теории функционала плотности (DFT) не противоречат нашим предположениям. Для первичной оценки роли *электронного сопряжения* мы рассмотрели два дипиррометена (**49b**) и (**56**), различающиеся донорной способностью *мезо*-заместителей и их стерическим объемом.

Полная оптимизация геометрии с использованием базиса 6-31G(d) и функционала B3LYP для обеих систем (Рис. 23) дала плоские дипиррометеновые фрагменты, связанные водородной связью и почти перпендикулярный *мезо*-заместитель. Тем не менее, уже на этом этапе хорошо видна разница между двумя системами – в фенил-замещенном

дипиррине угол практически не отличается от ортогонального, но в фурил-замещенном дипиррине угол существенно меньше и составляет 78° . Очевидно, что более донорный и стерически менее объемистый гетарил выраженнее стремится к сопряжению с дипирриновой системой.

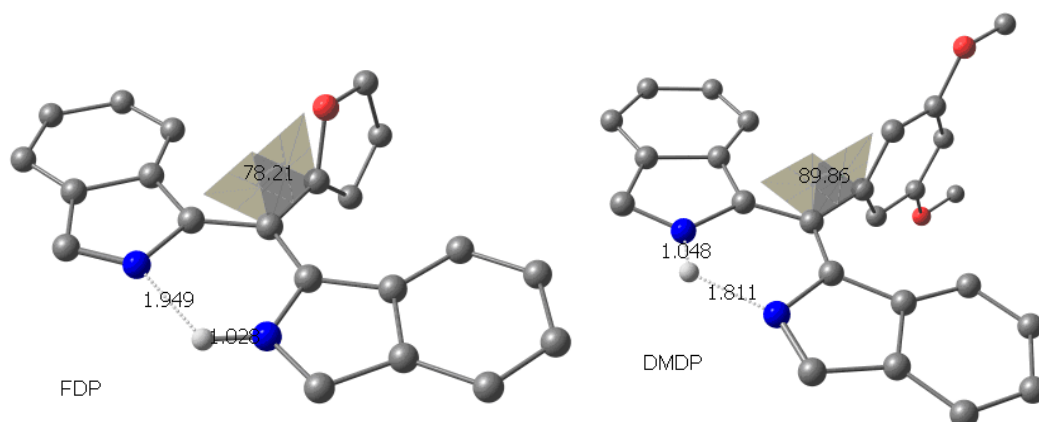


Рис. 23. Оптимизированная геометрия *мезо*-замещенных бибензодипирринов (**49b**) (справа) и (**56**) (слева), полученная методом DFT (B3LYP/6-31G(d)).

Для оценки роли *внутримолекулярной водородной связи* в стабилизации плоской структуры мы провели расчеты геометрии для анионов тех же дипиррометенов (Рис. 24). Оптимизированные геометрии в этом случае имеют совершенно другой вид, так как при отрыве N-H протона оба изоиндольных фрагмента становятся одинаковыми и усредненными, но при этом структуры теряют планарность и приобретают форму, близкую к пропеллерной. Значения двугранных углов между изоиндольными и арильным заместителями составляют 55° в случае аниона (**49b**) и 41° в случае фурил-замещенного аниона (**56**). Последнее вновь иллюстрирует роль сопряжения в стабилизации структуры с электронодонорным фурильным заместителем. Безусловно, в случае анионов значительную роль уже в дестабилизации планарной формы должно играть отталкивание электронных пар на атомах азота. Отметим, что близкие искаженные формы пропеллерного типа были получены и при расчетах *протонированных* дипирринов.

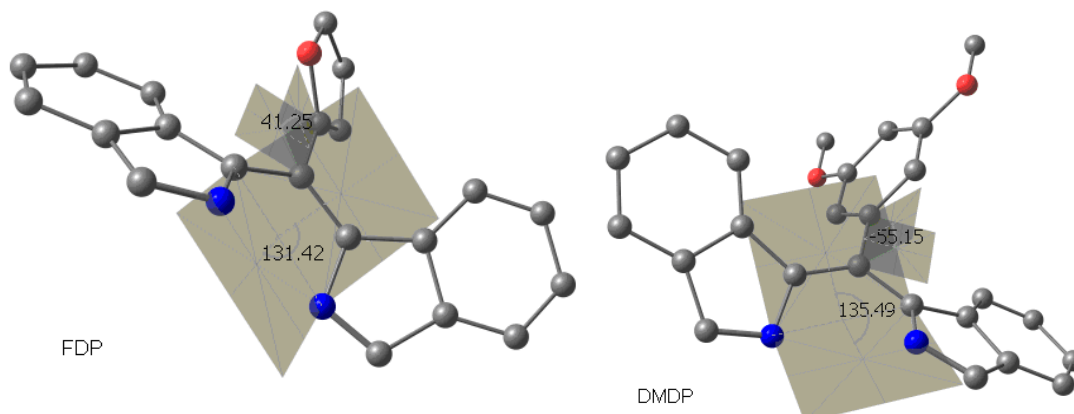


Рис. 24. Оптимизированная геометрии для анионов дибензодипиррометенов (**56**) (слева) и (**49b**) (справа), рассчитанная методом DFT (B3LYP/6-31G(d)). Атомы водорода и карбоксильные группы не показаны.

Чтобы точнее понимать возможные конформационные изменения в молекулах *мезо*-замещенных дибензодипиррометенов, мы провели ряд расчетов энергий конфигураций, возникающих при вращении каждого из трех фрагментов молекулы – *мезо*-кольца, изоиндола и изоиндолена, используя для этого режим сканирования потенциальной поверхности с фиксацией двугранных углов, определяющих положения каждого из этих фрагментов при полной оптимизации геометрии по всем остальным параметрам. Расчеты проводили методом DFT с использованием функционала B3LYP. Подбор базисного набора показал, что удовлетворительные результаты получаются при использовании стандартного базиса 6-31G(d,p), также известного под обозначением 6-31G**. Использование более обширных базисов, включающих диффузные функции на всех атомах, например aug-cc-pvdz, дает практически не отличающиеся результаты для ключевых конфигураций, и такие же величины барьеров с отклонениями не более 1 ккал/моль, но более плавные профили энергии (отсутствуют выбросы для геометрий, сильно отличающихся от равновесных), однако, при резко возросших затратах машинного времени.

Для моделирования конформационных превращений мы выбрали две структуры, с фенильным (**61**) и фурильным (**62**) заместителями в *мезо*-положениях (Схема 54). Были построены профили потенциальной энергии для конфигураций, полученных вращением каждого из фрагментов с шагом в 10°. Следует отметить, что вращение изоиндолинового фрагмента во всех исследованных случаях приводит к резкому увеличению энергии уже при малых отклонениях от равновесного угла, что не удивительно, так как изоиндолиновый фрагмент в структуре с «замороженным» положением протона на фрагменте изоиндола связан с мостиком кратной связью, и вращение в таком фрагменте эквивалентно «скручиванию» двойной связи от равновесной плоской геометрии. Такой процесс действительно не может происходить без больших затрат энергии. Безусловно, в реальной системе при осуществлении такого вращения оно будет сопровождаться переносом протона и перераспределением электронной плотности в таутомер, но в этом случае оно полностью сведется к вращению изоиндольного фрагмента.

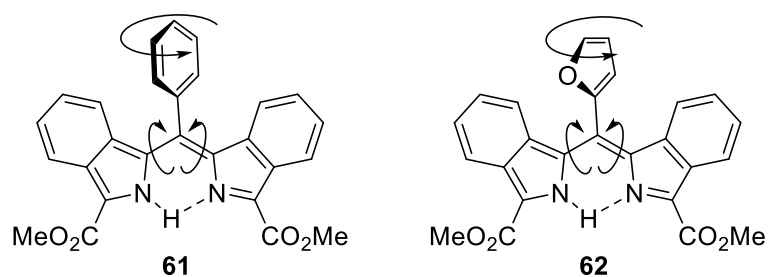


Схема 54. Модельные структуры для расчетов конформационных превращений.

Вращение *мезо*-кольца или изоиндольного фрагмента происходит с существенно меньшими затратами энергии и в каждом случае может рассматриваться как конформационный процесс. Задачей расчетного эксперимента была идентификация возможных конформаций в *мезо*-замещенных дипиррометенах. В каждом из случаев были идентифицированы только две конформации, причем ввиду больших барьеров взаимопревращения в диапазоне 8-24 ккал/моль конформации можно считать полноценными геометрическими изомерами. «Пропеллерных» конформаций, напоминающих триарилметановые, ни в одном случае зафиксировано не было – все конфигурации такого типа наблюдаются не в минимумах профилей энергии, а на склонах. Минимумы потенциальной энергии соответствуют только конфигурациям с плоским дипиррометеновым фрагментом и перпендикулярным *мезо*-кольцом, причем более устойчивой всегда является обычная конфигурация с внутримолекулярной водородной связью, а менее устойчивой – конфигурация с перевернутым на 180° изоиндольным фрагментом. Так как обеим идентифицированным конфигурациям соответствуют явно выраженные и достаточно глубокие минимумы энергии, их можно с полным основанием назвать геометрическими изомерами: обычный, водородно-связанный син-изомер, и гипотетический анти-изомер. Вопрос о реальном существовании анти-изомеров дипиррометенов, насколько нам известно, никогда ранее не обсуждался, и выходит за рамки настоящей работы. Здесь нас интересует именно возможность существования «пропеллерных» форм триарилметанового типа. Хотя расчет конформационных превращений не дает непосредственно таких форм, полученные данные очень важны для понимания влияния *мезо*-фрагмента на возможность их реализации. Ниже представлены два профиля потенциальной энергии при вращении фенильного кольца в молекуле (**61**) (Рис. 25) и фурильного кольца в молекуле (**62**) (Рис. 26). Между этими случаями есть принципиальная разница. Вращение фенила в син-форме ограничено небольшими углами и дает очень резкое возрастание энергии при существенном отклонении угла от ортогональности, что связано, несомненно, со стерическим взаимодействием фенила и бензо-колец – фенил фактически «зажат» между двумя бензо-кольцами, и ван-дер-

ваальсова поверхность *мезо*-заместителя фактически находится в состоянии близкого контакта с СН-фрагментами бензо-колец. Такая ситуация имеет непосредственным следствием то, что при принудительном повороте фенильной группы происходит одновременный поворот изоиндольного фрагмента с переходом в анти-форму, что требует больших затрат энергии и сопровождается преодолением высоких барьеров. Из этого легко сделать вывод, что в фенил-замещенных дипиррометенах какие-либо существенные изменения геометрии относительно нормальной водородно-связанной син-формы маловероятны.

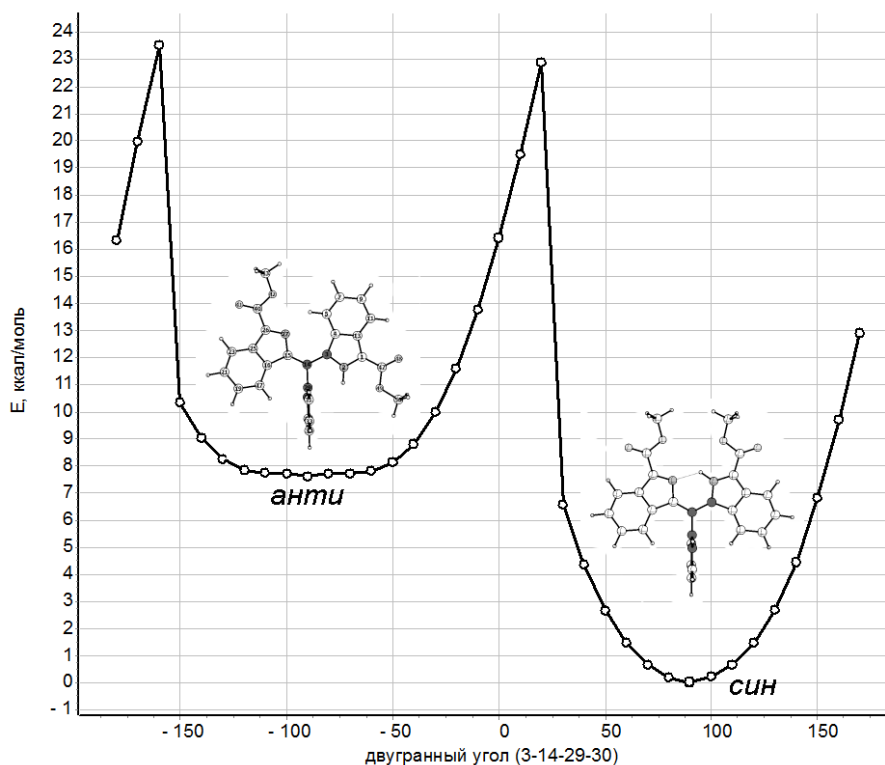


Рис. 25. Профиль потенциальной энергии конформаций *мезо*-фенилдибензодипиррина (**61**), полученный моделированием вращения фенильной группы с полной оптимизацией геометрии в каждой точке методом функционала плотности с функционалом B3LYP и базисным набором aug-cc-pvdz.

С другой стороны, из-за существенно меньшего размера пятичленного гетероциклического фрагмента в молекуле (**62**) характер профиля потенциальной энергии при вращении фурильного фрагмента принципиально иной, и вплоть до довольно больших углов (отклонений до 40° от ортогональности) вращение не сопровождается существенным увеличением энергии. Профиль остается пологим и изменяется в пределах 2 ккал/моль, что можно считать практически свободным вращением. Более того, даже полный поворот фурильной группы сопровождается небольшим искажением дипиррометенового фрагмента как раз в сторону «пропеллерной» формы. Расчет

использованным методом показывает, что данной форме соответствует седловая точка, т.е. она является не устойчивой частицей, а *переходным состоянием* между двумя идентичными син-формами, при довольно небольшой энергии этого превращения в пределах 10 ккал/моль.

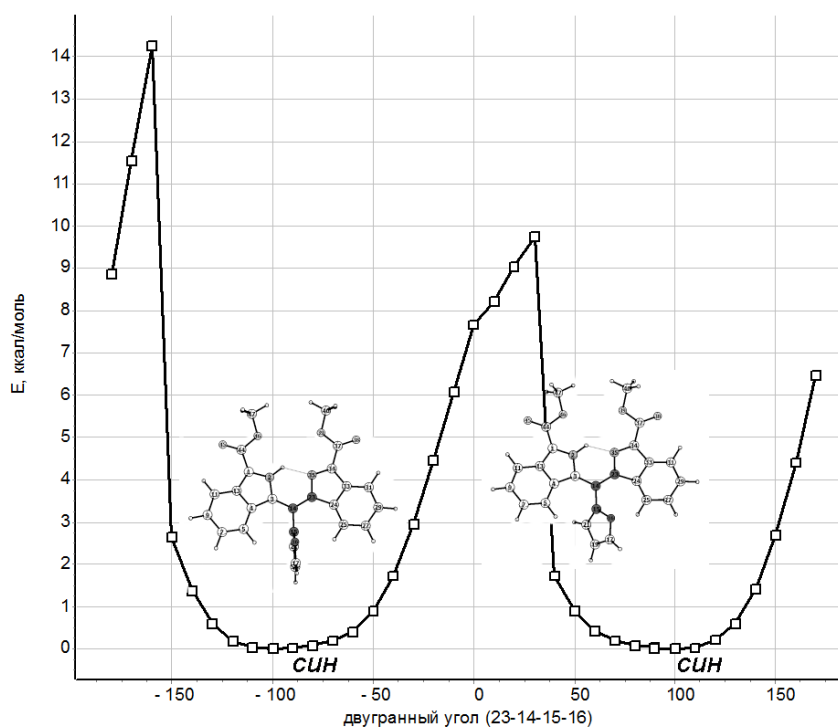


Рис. 26. Профиль потенциальной энергии конформаций *мезо*-(2-фурил)дипиррина (**62**), полученный моделированием вращения фурильной группы с полной оптимизацией геометрии в каждой точке методом функционала плотности с функционалом B3LYP и базисным набором aug-cc-pvdz.

Таким образом, проведенные расчеты ясно показывают важность внутримолекулярной водородной связи в стабилизации обычной формы дипиррометеновых лигандов, а также то, что эффективное сопряжение изоиндольного и изоиндоленовых фрагментов перевешивает возможные выгоды от частично сопряжения всех трех ароматических фрагментов системы в «пропеллерной» форме. Тем не менее, обуславливающие стабилизацию относительные энергии невелики, и могли бы быть компенсированы при принудительном разрыве хелатной водородной связи, что можно сделать различными способами.

Для проверки этой гипотезы мы вновь обратились к синтезированному трис(изоиндолил)метену (**59**). Протонирование исходной формы должно приводить к образованию полносимметричной формы трис(изоиндолил)метильного катиона, в котором аналогия с триарилметановыми красителями, также являющимися соответствующими резонансно-стабилизированными карбокатионами, становится полной.

Протонирование молекулы *симметричного* дипиррина (**59**) по основному изоиндоленовому заместителю должно и повышать его электронодефицитность, и разрушать водородную связь, т.е. нивелировать сразу оба стабилизирующих фактора, приводя, таким образом, к искажению плоской системы дипиррометена. Следствием выхода из плоскости двух изоиндольных групп должна быть симметризация структуры, которую удобно контролировать методом ЯМР, т.к. для симметричной протонированной формы должен быть характерен лишь один набор сигналов. Тем не менее, в спектре ^1H ЯМР соединения (**59**) в дейтерохлороформе в присутствии небольшого количества трифторуксусной кислоты полного вырождения сигналов не наблюдалось. Вместо этого, сохраняется два набора сигналов, соответствующих изоиндольным системам, с соотношением интенсивностей 2:1. В то же время, на спектрах электронного поглощения наблюдаются значительные изменения – максимум поглощения раствора (**59**) в присутствии трифторуксусной кислоты смещается батохромно на 80 нм (Рис. 27).

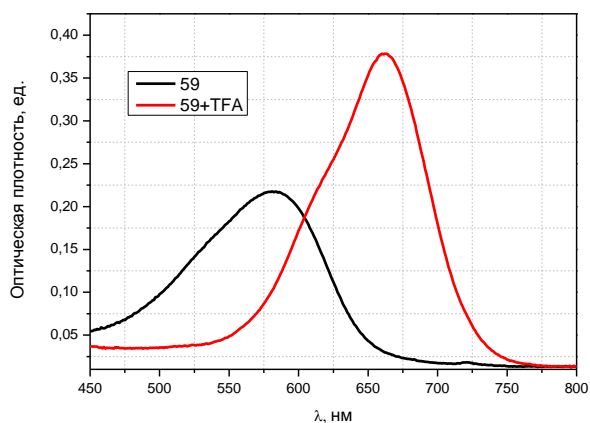


Рис. 27. Спектр поглощения *трис*(изоиндолил)-метена (**59**) в дихлорметане (черный) и в присутствии трифторуксусной кислоты (ТФА) (красный).

Такой результат, в принципе, может быть интерпретирован двояко. С одной стороны, существенные изменения на спектре электронного поглощения явно свидетельствуют о том, что протонирование дипиррина (**59**) произошло. В то же время, сохраняющаяся в спектре ЯМР неэквивалентность изоиндольных заместителей, обусловлена тем, что после разрушения внутримолекулярной водородной связи, структура в самом деле искажается, однако *полной* симметризации все же не происходит. Действительно, в истинно C_3 -симметричной структуре протонированного (**59**) изоиндольные фрагменты должны быть «ориентированы» в одну сторону (Рис. 28). Для этого необходимо, чтобы один из изоиндольных заместителей развернулся бы вокруг связи с *мезо*-атомом углерода на угол, равный почти 180° , что, вероятно, невозможно по

стерическим причинам, обсуждавшимся выше. Структура протонированной формы, поэтому, вероятно, пропеллерная (триарилметановая), но сохраняющая пространственные направления фрагментов, свойственные исходной форме.

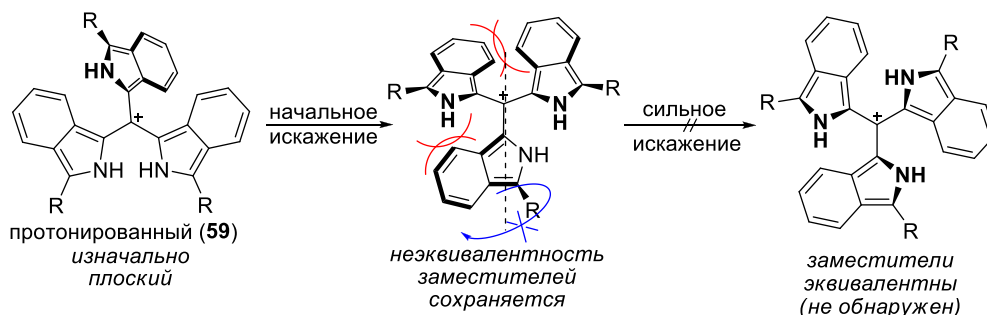


Рис. 28. Схема иллюстрирующая процесс искажения геометрии *трис*(изоиндолил)метена (**59**) при протонировании

Чтобы прояснить эту проблему, мы решили повторить проведённый эксперимент с менее стерически нагруженным трис-пирролилметеном, не содержащим аннелированных бензо-колец (Схема 55). Был получен трис-пирролилметен (**63**), причем в качестве α -заместителя использовали не карбоксильную группу, а арил (**64**), так как пирролы, не имеющие β -заместителей (в частности, в виде аннелированных колец как в интермедиатах (**40**)), обладают намного меньшей реакционной способностью в реакциях конденсации, и присутствие карбоксильных групп приводит к дезактивации пиррольного кольца и резкому снижению выходов в конденсациях с формилирующими агентами и альдегидами.

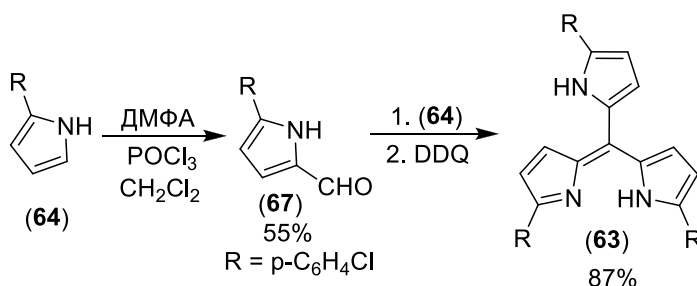


Схема 55. Схема синтеза триспирролилметена (**63**).

Как и в случае трис-изоиндолилметена (**59**), спектр ^1H ЯМР соединения (**63**) в растворе в CDCl_3 характеризуется двумя наборами сигналов замещенных пиррольных фрагментов с относительной интенсивностью 2:1. Таким образом, структура (**63**) дипирриновое ядро плоское и *мезо*-заместитель ортогонален или почти ортогонален к нему. Однако при протонировании триспирролилметена (**63**) действием трифторуксусной кислоты, два набора сигналов полностью вырождаются, что говорит о том, что протонированный (**63**) переходит в полносимметричную форму, вероятно, C_3 -симметричного «пропеллерного» типа (ср. Рис. 28).

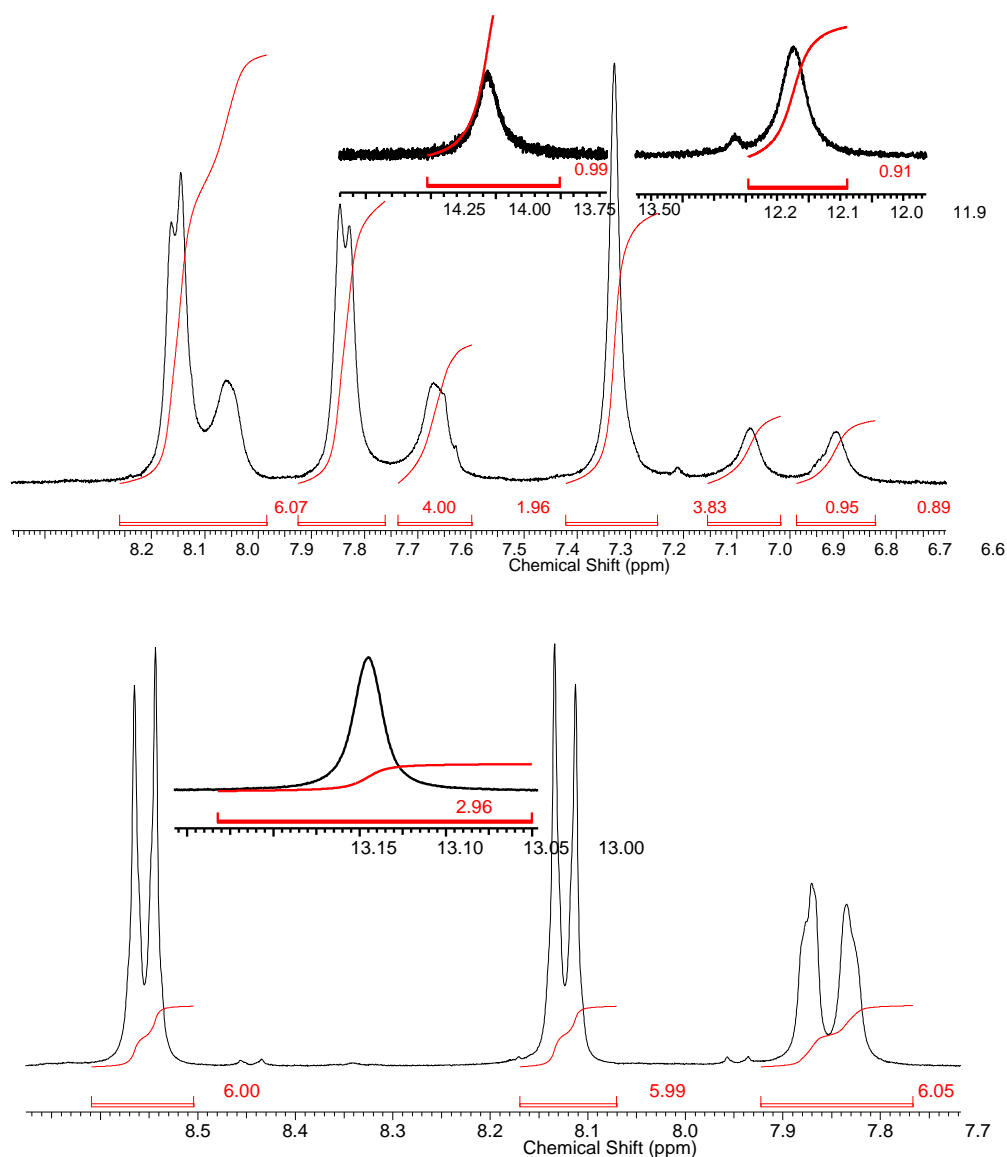


Рис. 29. Спектр ¹H ЯМР соединения (63) в ДМСО (вверху) и в присутствии небольшого количества трифторуксусной кислоты (внизу).

Сольватохромизм мезо-гетарилдипиррометенов в водной среде

Рассмотренные результаты расчетов внутримолекулярного вращения в дипиррометенах и экспериментальные свидетельства того, что устойчивость плоской син-формы дипиррометенов в основном определяется вкладом в стабилизацию этой структуры внутримолекулярной водородной связи, показывают, что действительно существует возможность влиять на структуру мезо-замещенного дипиррометенового хромофора, во-первых, используя гетероциклический и высоко-донорный фрагмент в изо-положении; и во-вторых, воздействуя на водородную связь с помощью эффектов

среды. Нами синтезированы дипиррометены (**56**) и (**57**), содержащие 2-фурильный и 2-тиенильный остатки, соответственно, с помощью дигидроизоиндольного метода синтеза *мезо*-замещенных дибензодипиррометенов. Синтез был проведен согласно общей схеме – дигидроизоиндол (**40b**) вводили в конденсацию с фурфуролом или тиофен-2-карбальдегидом и затем, без выделения промежуточных дипиррометанов, окисляли реакционные смеси действием DDQ с образованием фиолетовых дибензодипиррометенов. Оба соединения в растворе в $CDCl_3$ проявляют идентичные спектры ЯМР с характерными для плоских дипирринов сигналами, и типичные для этого класса спектры поглощения. Из этого следует, что в дейтерохлороформе и других органических растворителях дипиррины (**56**) и (**57**) существуют "классической" плоской син-форме с сопряженными изоиндольными и изоиндоленовыми фрагментами, и *мезо*-заместителем, выведенным из сопряжения.

На спектрах электронного поглощения обоих веществ наблюдаются характерные для такой геометрии полосы поглощения в области 570 нм. Прибавление небольшого количества соли цинка к раствору лигандов в ацетонитриле мгновенно приводит к образованию соответствующих металлокомплексов, при этом максимум поглощения смещается в батохромно на величину порядка 30 нм, в полном соответствии с описанными превращениями других *мезо*-замещенных дибензодипирринов этого типа.

В водной среде спектры поглощения свободных лигандов претерпевают драматические изменения. Вместо длинноволновой полосы поглощения в спектре появляется максимум около 480 нм (Рис. 30), при существенном изменении формы полосы. Многочисленные эксперименты по варьированию с изменением порядка смешения растворов, использования других органических растворителей, смешивающихся с водой, варьирования концентрации и т.п. показали, что эффект устойчив и воспроизводим, в том числе и на количественном уровне. Параллельные пробы с другими *мезо*-замещенными дипиррометенами из имеющейся в лаборатории коллекции этих лигандов (включающие в качестве *мезо*-заместителей разнообразные замещенные фенилы, в том числе сильно-донорные; а также пиридил и другие акцепторные гетарилы) показали, что ни в одном из других случаев эффект сильного сольватохромизма в водной среде не наблюдается – полоса поглощения весьма слабо зависит от состава растворителя.

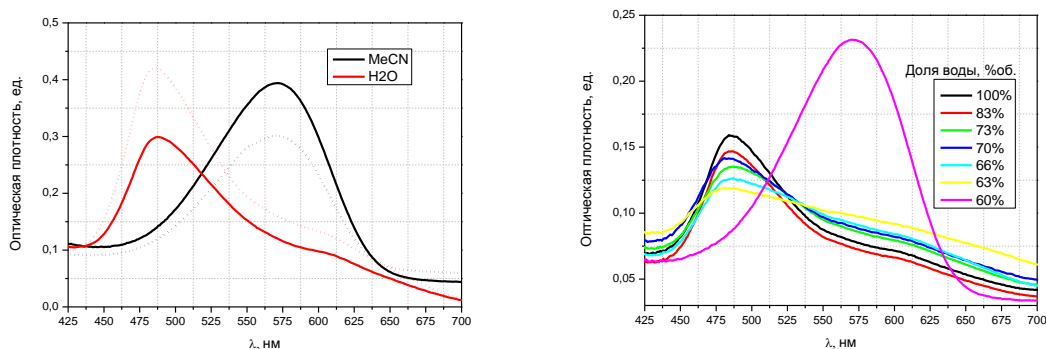


Рис. 30. Спектры поглощения дипиррометенов (**56**) (сплошная линия) и (**57**) (прерывистая линия) в ацетонитриле и воде (слева). Спектр поглощения дипиррина (**57**) при различной концентрации воды в ацетонитриле (справа).

Такое изменение в спектре поглощения легко наблюдается визуально - цвет раствора меняется с сине-фиолетового в органическом растворителе на красный в водной среде. Столь существенное изменение характера поглощения дипирринов (**TDP**) и (**FDP**) (сдвиг на величину порядка 3000 см^{-1}) едва ли могут быть объяснены дифференциальной сольватацией основного и вертикального возбужденного состояний, обычно привлекаемой для описания причин сольватохромизма. В таких случаях требуется существенная степень изменения распределения электронной плотности при возбуждении молекулы, создающая сильное отклонение от равновесной конфигурации сольватной оболочки. У дибензодипиррометенов в основном $\pi\text{-}\pi^*$ переходе задействованы ВЗМО и НСМО, сильно делокализованные по дибензопиррометеновой системе, что исключает концентрацию заряда на отдельных атомах или небольших фрагментах, а также образование состояний с разделением зарядов. К тому же, сольватохромизм, вызываемый неравновесностью сольватной оболочки при вертикальном возбуждении, должен проявляться в различных растворителях с различной полярностью и гладко зависеть от показателей полярности растворителей. В нашем случае наблюдается резко отличное поведение: собственно сольватохромизм при изменении органических растворителей невелик, а эффект воды проявляется «скачком» при достижении ее содержания в растворителе высоких значений (см. Рис. 30, скачок около 64% об) и осуществляется в очень узком диапазоне концентраций – длинноволновая полоса полностью исчезает при изменении концентрации воды в ацетонитриле 60 до 64% об. Наблюдаемые изменения на спектрах поглощения обратимы – прибавление ацетонитрила к водному раствору (**56**) и (**57**) вновь приводит к появлению длинноволновых максимумов поглощения.

Аналогичные измерения, проведенные с комплексами дипирринов (**56**) и (**57**) с цинком, не показали существенных изменений спектров поглощения при переходе к

водным растворам. Например, при прибавлении раствора цинкового комплекса (**56-Zn**) в ацетонитриле в воду – спектр поглощения меняется, однако положение максимума полосы поглощения сдвигается гипсохромно лишь незначительно (Рис. 31). Действительно, прибавление соли цинка к *водному* раствору лиганда (**56**) приводит к постепенному появлению полосы поглощения в области 614 нм, характерной для водного раствора металлокомплекса и снижению интенсивности полосы, соответствующей исходному лиганду. Результаты серии экспериментов собраны ниже (Таблица 4).

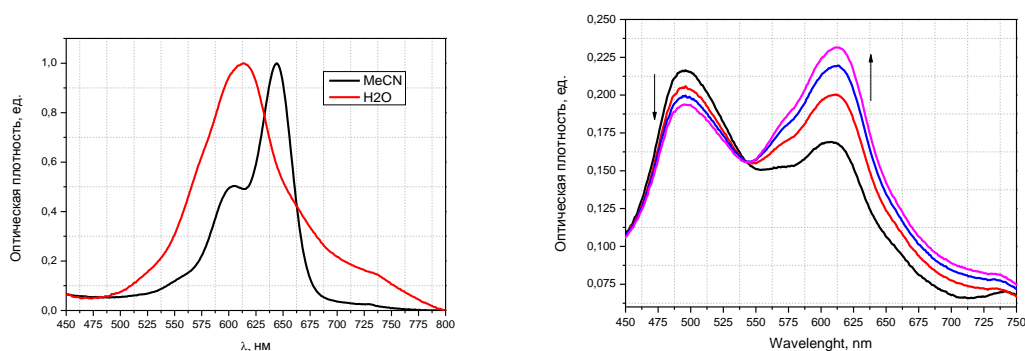


Рис. 31. Нормализованный спектр поглощения цинкового комплекса (**56-Zn**) в ацетонитриле и воде (слева). Изменение спектра поглощения (**56**) в воде с течением времени при прибавлении ацетата цинка (справа).

Таблица 4. Спектральные свойства дипиририновых лигандов и металлокомплексов

Соединение	Максимум полосы поглощения, нм				Максимум эмиссии, нм и Φ	
	MeCN	гексан	MeOH	вода	MeCN	Вода
(56)	571	580	573	490	–	–
(56-Zn)	605/644	600/651	607	614 ^a	–	–
(57)	571	579 уш.	571	486	–	–
(57-Zn)	595/643	593/644	603	595 ^a	664, $\Phi = 0,033$	–
(45b)	558	561 уш.	562	587/560	–	–
(45b-Zn)	583/626	632/584	640/592пл	594/631 ^a	н/д	н/д
TDP-Met	432	н/д	н/д	456/547пл	–	–

^a – раствор комплекса, приготовленный в ацетонитриле, прибавлялся в воду при перемешивании.

Необходимо отметить, что оба лиганда (**56**) и (**57**) имеют малую растворимость в воде, которая в основном обусловлена наличием гетероатомов, являющихся акцепторами водородных связей. Так как молярная экстинкция этих соединений велика, цвет воспринимается даже в очень разбавленных растворах, и измерение поглощения на максимумах производится с достаточной точностью. Нами не предпринималось попыток специально гидрофилизовать эти дипиррометены, так как это потребовало бы существенного изменения структуры, что, в свою очередь, не может не отразиться на внутренней динамике молекул, которую мы считаем первопричиной наблюдаемых явлений. Измерения производились для высокоразбавленных растворов, получавшихся добавлением раствора лиганда или комплекса в водорастворимом органическом растворителе к воде. Возможной проблемой при этом могла бы быть агрегация, которая может приводить и к вкладу рассеяния в наблюдаемую величину поглощения, и даже к появлению новых полос и сдвигов в результате образования молекулярных агрегатов (например, так называемых *J*- и *H*- агрегатов [120]). Чтобы выяснить возможные проявления агрегации, нами проверено соблюдение линейности согласно закону Бугера-Ламберта-Бера в диапазоне концентраций, использовавшихся для измерений. Была обнаружена строгая линейная зависимость ($R^2 > 0.99$) величины нормализованной абсорбции от концентрации дипирринов (Рис. 32). Положения максимумов полос поглощения при увеличении концентрации также не меняется, строго соблюдается подобие спектральных кривых. Таким образом, водные растворы дипирринов удовлетворяют закону светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера и, следовательно, изменения характера поглощения не могут быть объяснены агрегированием.

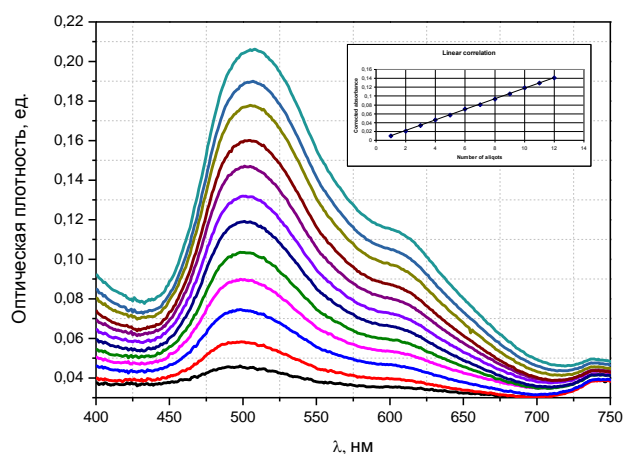


Рис. 32. Спектр поглощения лиганда (**56**) в воде при разных концентрациях. Вставка: зависимость величины максимума поглощения от концентрации лиганда.

Дополнительное подтверждение невозможности объяснять агрегацией превращения *мезо*-фурил и *мезо*-тиенил-замещенных дипирринов в водных растворах, было получено сопоставлением *силы осциллятора* этих хромофоров в водной и органической фазе. Физический смысл *силы осциллятора* – мера вероятности поглощения или испускания фотона при переходе между энергетическими уровнями атома или молекулы. Экспериментально значение *силы осциллятора* может быть получено интегрированием спектра поглощения, построенного в координатах “оптическая плотность/волновое число” при стандартизованной концентрации. Так как агрегирование само по себе не способно приводить к изменению *силы осциллятора*, не меняя (в идеальном случае) электронной природы хромофоров (наблюдается только изменение формы полос поглощения), образующих агрегат, значения этих параметров до и после агрегации должны быть близки. Полученные нами значения *осцилляторной силы* (56) в воде и в диметилформамиде отличаются практически в полтора раза (1080 для воды и 696 для диметилформамида), что говорит, с достаточно большой вероятностью, об изменении природы хромофора, выходящем за рамки представлений об образовании межмолекулярных агрегатов.

Мы считаем, что наиболее вероятным объяснением является разрушение внутримолекулярной водородной связи за счет переключения имеющихся в молекулах дипирринов доноров и акцепторов водородных связей на образование межмолекулярных связей с молекулами воды. При этом теряется основная причина планаризации дипиррометена, и можно ожидать изменения геометрии системы, либо с образованием анти-формы, либо «пропеллерной» формы триарилметенового типа. Второй вариант представляется более вероятным, так как в анти-форме дипиррометеновый фрагмент сохраняет планарность и полное сопряжение, что вряд ли соответствует наблюдаемому сильному гипсохромному сдвигу. Более вероятной может быть структура именно «пропеллерного» типа, в которой сопряжение внутри дипиррометеновой подсистемы ослаблено, что и должно приводить к сдвигу полосы поглощения в сторону меньших длин волн. Прямое подтверждение этой гипотезы, к сожалению, невозможно, так как не существует методов надежного определения геометрии молекул в растворе, а кристаллизация неизбежно привела бы к возвращению обычной структуры. Косвенные доказательства можно было бы получить, если бы удалось найти такое простое производное дипиррометена, в котором при гарантированном разрушении хелатной водородной связи, не сильно изменялись бы стерические требования фрагментов. Очевидным кандидатом в таком случае можно считать продукт моно-алкилирования с алкильной группой минимального объема – N- метилпроизводное. Изучение литературы

показало, что N-алкилирование дипиррометенов известно, но очень плохо изучено, а предлагаемые методы неудобны и ненадежны, в частности, потому что для субстратов, содержащих сложноэфирные группировки, вызывают их конкурентное омыление. В результате оптимизации методики нам удалось найти удобные и простые условия алкилирования, использованные для получения N-метилпроизводного (**65**) лиганда (**57**). Мягкость метода обуславливает его совместимость с алкоксикарбонильными группами.

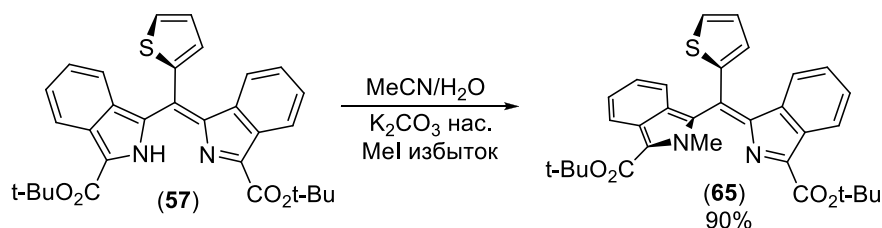


Схема 56. Метилирование дибензодипиррометена (**57**) в двухфазной системе

Реакцию проводили в двухфазной системе, состоящей из водного слоя, насыщенного K₂CO₃, и ацетонитрила, содержащего дипиррометен (**57**) и избыток метилиодида. Ацетонитрил легко смешивается с водой, но не смешивается с водными растворами солей. В этих условиях реакция метилирования проходит легко и селективно за 2 часа при комнатной температуре.

Формы полос поглощения метилпроизводного (**65**) в водном растворе и в ацетонитриле имеют одинаковый вид. Максимумы поглощения производного в ацетонитриле и воде смещены гипсохромно относительно исходного дипиррометена и равны 432 и 456 нм, соответственно. Форма спектров поглощения и положение максимума очень близко напоминают именно спектры поглощения исходного дипиррометена (**57**) в водном растворе (Рис. 37Рис. 33. Поглощение метилпроизводного (**65**) в воде и в ацетонитриле, а также исходного дипиррометена (**57**) в воде для сравнения.). При этом, спектр поглощения метилпроизводного, хотя и испытывает сольватохромизм при переходе от органического растворителя к воде, но величина смещения максимума поглощения невелика, при полном сохранении формы полосы поглощения.

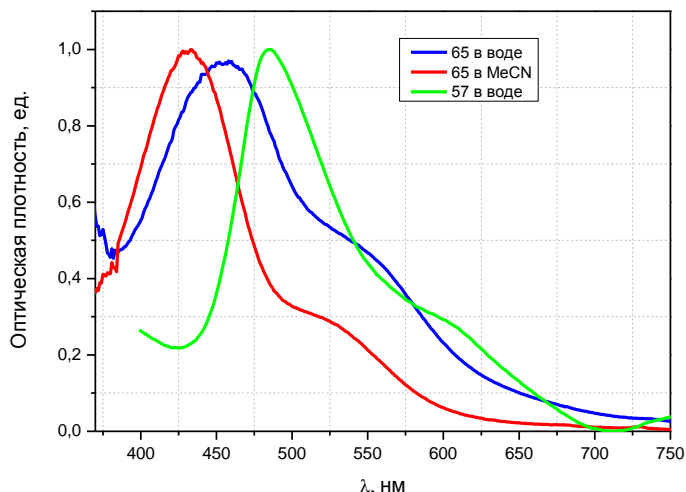


Рис. 33. Поглощение метилпроизводного (**65**) в воде и в ацетонитриле, а также исходного дипиррометена (**57**) в воде для сравнения.

Сходство формы и положения полос поглощения метилированного и исходного дипиррометенов в водной среде можно трактовать как довод в пользу близости структуры хромофоров. Для окончательного установления структуры (**65**), нами были получены кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа.

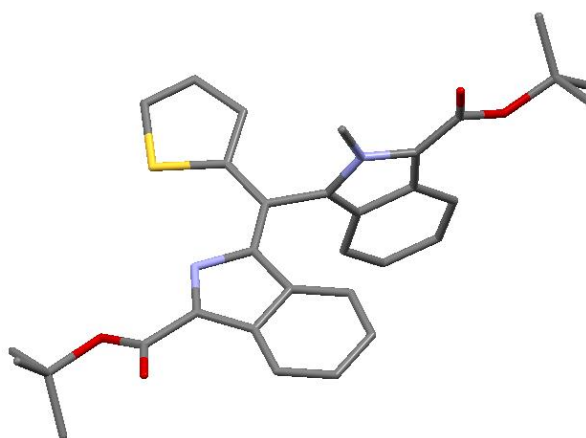


Рис. 34. Структура N-метилпроизводного (**65**), установленная методом РСА. Атомы водорода не показаны. См. Приложение.

Результаты РСА показывают, что разрыв водородной связи при переходе от исходного дипиррометена к N-метильному производному, действительно сопровождается драматическим изменением геометрии молекулы. Плоская система дипиррометена разрушается, и в сопряжение с акцепторным фрагментом изоиндолена входит донорный тиенильный остаток, а изоиндольный фрагмент практически выходит из сопряжения, аналогично тому, что наблюдается в трис-изоиндолилметене (**60**) (см. Рис. 21).

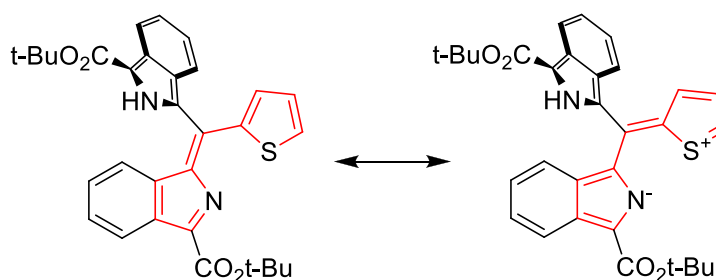


Рис. 35. Резонасные структуры, определяющие предпочтительность сопряжения в молекуле (**65**).

Расстояния углерод-углерод от *мезо*-атома до заместителей уменьшаются в ряду фрагментов молекулы (**65**): N-метилированный изоиндол (1.503Å), тиофеновый заместитель (1.414Å), изоиндоленовый заместитель (1.368Å). В то время как длина 1.503Å соответствует типичной одинарной связи углерод-углерод, последняя из указанных – значительно меньше и соответствует двойной связи. Значение 1.414Å занимает промежуточное положение между одинарной и двойной связью. Кроме того, интересно чередование длин связей во фрагменте “изоиндолен-тиофен” (выделен красным контуром, Рис. 35). Так, в пиррольном фрагменте длина связи азот-углерод составляет всего 1.302Å, в то время как остальные длины связей лежат диапазоне 1.4Å. В тиенильном заместителе несколько заниженным оказывается значение длины связи сера-углерод 1.675Å по сравнению с другой связью S-C 1.728Å.

Следует отметить, что установленная PCA структура показывает именно тенденцию искажения плоской структуры исходного дипиррометена при разрушении водородной связи с достижением нового минимума энергии за счет вовлечение в сопряжение *мезо*-фрагмента. При этом структуры в растворе и твердой фазе могут различаться, так как в кристалле играют значительную роль межмолекулярные взаимодействия, определяемые регулярным расположением молекул в упаковке, а в растворе определяющую роль играют скорее процессы сольватации. Огромный гипсохромный сдвиг, наблюдаемый в водных растворах дипиррометенов (**56**) и (**57**) относительно растворов тех же красителей в органических растворителях, и аналогия в положениях полос поглощения между метилированной формой в разных растворителях неметилированной формой в воде, скорее показывает, что в растворах происходит не полная смена сопряженной системы с изоиндолен-изоиндол на изоиндолен-тиофен(фуран), а, скорее, снижение степени сопряжения в структуре триарилметанового («пропеллерного») типа.

Дополнительным подтверждением этой гипотезы может служить структура N-метилированного производного (**66**) *мезо*-арильного производного дипиррометена (**45a**),

также полученного по разработанной методике. Это соединение дает в водных и неводных растворах спектры поглощения, аналогичные спектрам производного (65), и в структуре, определенной методом РСА (Рис. 36), проявляет типичную триарилметановую («пропеллерную») конфигурацию. В данном случае образование плоской формы с сопряжением изоиндолин-арил невозможно по пространственным причинам.

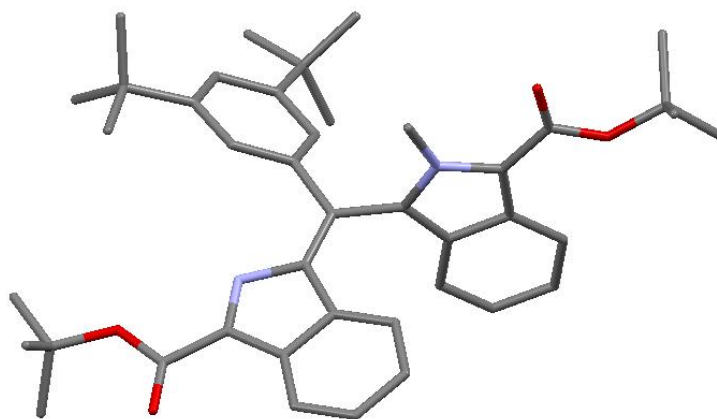


Рис. 36 . РСА структура метилированного производного (66) дипиррометена (45a). См. Приложение.

Хотя структура и остается достаточно сильно искаженной, тем не менее, на основании значений двухгранных углов можно сделать выводы о *предпочтительности* сопряжения заместителей между собой. Так, двугранный угол между фенильным и изоиндолильным заместителями составляет 41° , между метилированным изоиндолилом и изоиндолилом - 84° , а между фенильным и метилированным изоиндолилом - 80° . Таким образом, очевидно, что наибольшее электронное сопряжение реализуется именно между фенильным и изоиндолильным заместителями (Схема 57).

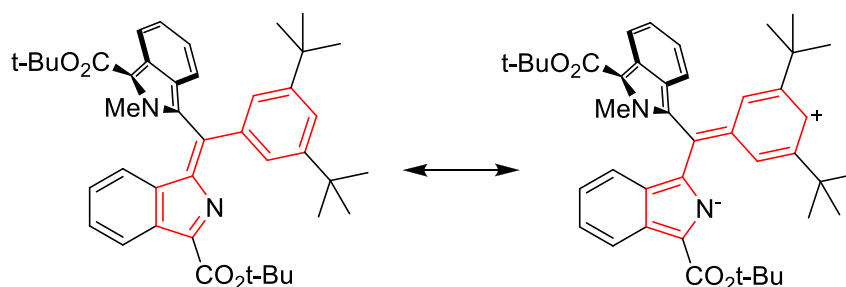


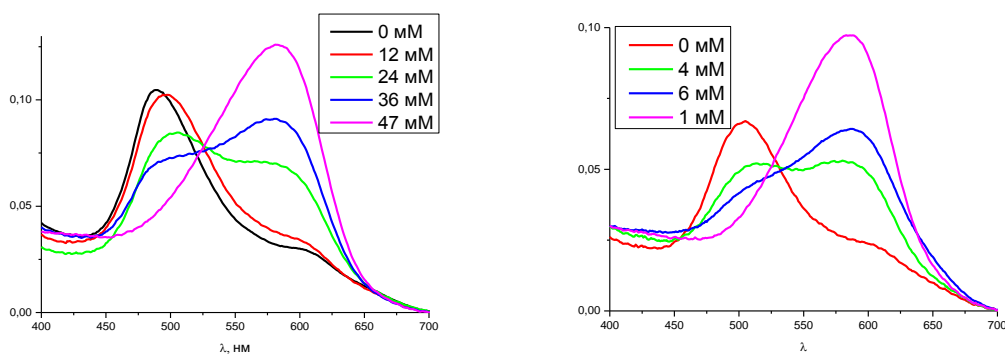
Схема 57. Резонансные структуры, показывающие основной контур сопряжения в N-метилпроизводном мезо-арилдипиррометена.

Таким образом, совокупность расчетных и экспериментальных данных показывает, что разрыв внутримолекулярной водородной связи в молекулах дибензодипиррометенов, имеющих мезо-арильный или гетарильный заместители, действительно может приводить к изменению структуры хромофора с плоского изоиндолен-изоиндольного

дипиррометенового на неплоский («пропеллерный» или аналогичный) триарилметанового типа, причем этот процесс легче происходит в случае меньших по размеру *мезо*-фурильных (тиенильных) заместителей, близких по донорности к изоиндольному фрагменту, выводимому из сопряжения. Этот процесс, по-видимому, может вызываться в водных растворах за счет переключения водородных связей с внутримолекулярного хелатного типа на межмолекулярный с молекулами воды. Необходимость наличия значительного количества воды в среде для проявления эффекта объяснить сложнее, но вероятной причиной может являться необходимость сохранения структуры жидкой воды, и включения дипиррометена в решетку водородных связей воды. Прояснение этого механизма потребует расчетов методами молекулярной динамики, и выходит за рамки настоящей работы. Тем не менее, само явление сильного сольватохромизма в водных средах может служить основой для разработки индикаторов или сенсоров, например, на солюбилизирующие микрогетерогенные системы.

Использование сольватохромных дипиррометенов в качестве индикаторов и сенсоров мицеллообразования

Дальнейшие исследования касались процессов солюбилизации дибензодипирринов, протекающих в мицеллярных средах. Мы провели серию измерений спектров электронного поглощения в видимой области соединений (56) и (57) и (45b) в водных растворах ПАВ различной концентрации. В качестве ПАВ мы использовали катионный цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) и анионный додецилсульфат натрия (SDS). Измерения проводились следующим образом: к заранее приготовленному водному раствору ПАВ известной концентрации прибавляли небольшое количество (30 мкл) раствора исследуемого дипиррина в ацетонитриле и получали спектр поглощения в видимой области. Результаты измерений приведены ниже (Рис. 37).



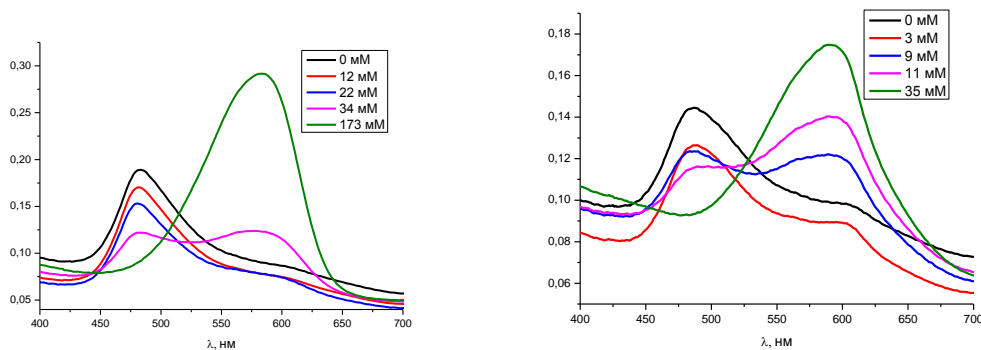


Рис. 37. Спектры поглощения дипиррометенов **(56)** (сверху) и **(57)** (снизу) в водных растворах поверхностно-активных веществ – SDS – слева, СТАВ - справа.

Видно, что при относительно низких концентрациях обоих ПАВ, поглощение характеризуется единственно коротковолновой полосой, характерной для водных растворов исходных лигандов. По мере увеличения концентрации, начиная с некоторого момента, начинает проявляться длинноволновый максимум поглощения в области 590 нм, характерный уже для растворов в органических растворителях. Значения концентраций ПАВ, начиная с которых происходит появление длинноволновой полосы поглощения, находятся в областях, соответствующих известным из литературы величинам критических концентраций мицеллообразования. Эти величины могут быть измерены по перегибу зависимостей поглощения на длинах волн, соответствующих максимумам коротковолновой и длинноволновой форм.

Чтобы прояснить влияние концентрации ПАВ на фотометрический отклик дипирринов **(56)** и **(57)** мы провели измерения ККМ для SDS независимым методом *максимального давления пузырька* (Рис. 38). Результаты измерений водных растворов, содержащих только ПАВ, показали хорошее соответствие литературным данным: 7,8 мМ для SDS (литературное значение 8,2 мМ). Измерения, проведенные с аналогичными растворами, но в которые была прибавлена аликвота раствора **(56)** в ацетонитриле (50 мкл), показали несколько завышенные значения ККМ – 12 мМ, что, вероятно, связано с наличием в растворе небольшого количества органического растворителя, влияющего на агрегацию ПАВ. Следует отметить, что для измерения ККМ существует множество методов, основанных на различных физических принципах, и величины ККМ, измеренные разными методами всегда различаются, что, в частности, является причиной значительных расхождений для величин ККМ даже для самых распространенных ПАВ в различных литературных и справочных источниках. Эти различия связаны не только с экспериментальными ошибками определения, но и в принципиальной разнице между природой отклика различных физических величин на агрегацию ПАВ и образование

мицелл. Достоверным поэтому обычно считают не конкретную величину, а диапазон величин.

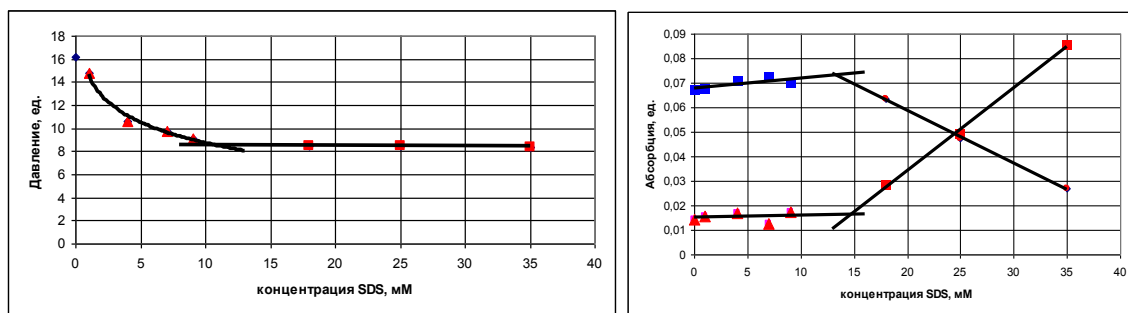


Рис. 38. Сопоставление методов измерения ККМ стандартной методикой и с помощью дипиррометеновых индикаторов.

Описанных выше изменений в электронных спектрах поглощения в случае других дипиррометенов, например, **(45b)** не происходит (нами проведены пробы с более чем 10 дибензодипиррометенами, содержащих *мезо*-арильные фрагменты с различными донорными и акцепторными заместителями, из коллекции лаборатории, все с отрицательным результатом на наличие сольватохромизма в воде). Полосы поглощения дипиррина **(45b)** в ацетонитриле, воде и водном растворе СТАВ концентрации, выше ККМ, имеют идентичное положение в области 560 нм. Коротковолновая полоса, наблюдающаяся у **(56)** и **(57)** лигандов, отсутствует.

Процессы, происходящие в водных средах в присутствии мицелл ПАВ можно представить упрощенной схемой (Схема 58). В водной среде, эти дипиррометены гипотетически претерпевают разрыв внутримолекулярной водородной связи с изменением хромофора с плоского дипиррометенового на неплоский триарилметановый, с гипсохромным сдвигом полосы поглощения. При солюбилизации в малополярный интерьер мицелл дипиррометен восстанавливает плоскую форму.

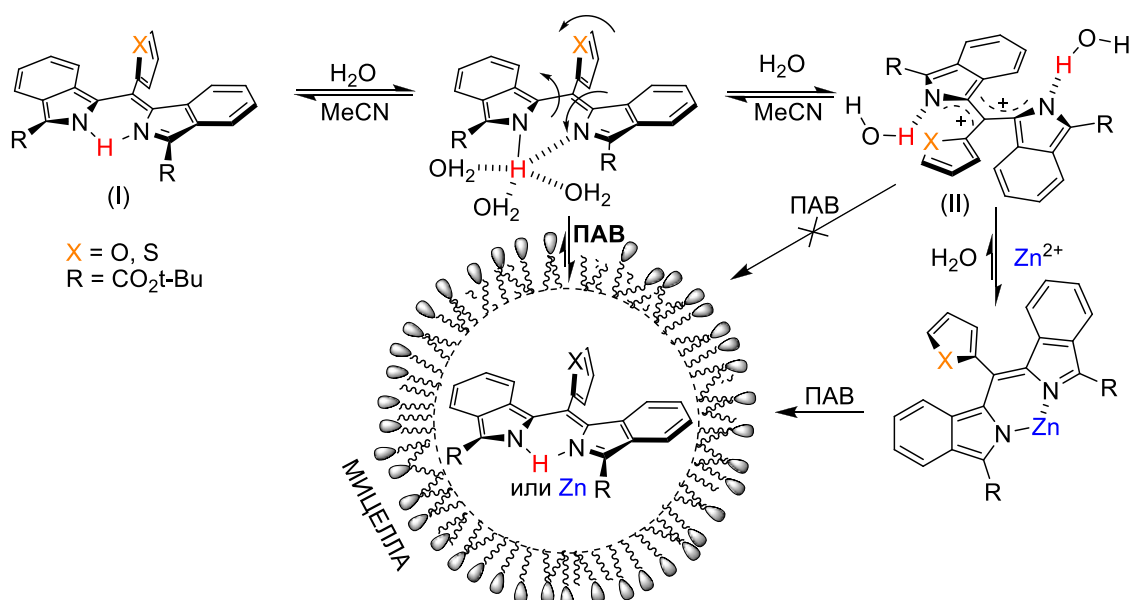


Схема 58. Солюбилизация дипиррометенов (**56**) или (**57**) в мицеллах ПАВ.

В случае, когда в воду изначально прибавляется цинковый металлокомплекс дипиррина, молекулы растворителя не могут конкурировать с ином металла из-за устойчивости хелата, и искажения геометрии не происходит. Относительно небольшие изменения на спектре поглощения (0, 0 и 12 нм батохромно для (**47b**), (**56**) и (**57**), соответственно) являются, по-видимому, следствием сольватохромизма. Очевидно, что в случае металлокомплексов, природа *мезо*-арильной группы не имеет значения, поэтому указанные изменения величины максимума поглощения идентичны и для (**56**) и (**57**), и для лиганда (**47b**).

Предложенная нами схема также хорошо согласуется с тем фактом, что солюбилизированные лиганды, будучи неискаженными, способны к комплексообразованию с ионами металлов. При добавление раствора соли цинка к водному раствору дипирринов (**56**) или (**57**) в присутствии ПАВ с концентрацией выше ККМ происходит мгновенное изменение цвета раствора на синий с появлением яркой флуоресценции. Величина максимума поглощения на электронных спектрах смещается батохромно на величину порядка 60 нм и становится равной 660 и 655 нм, соответственно. По сравнению с раствором в чистом ацетонитриле, указанные максимумы поглощения смещены батохромно на 60 нм, что связано со специфическими взаимодействиями металлокомплекса внутри мицеллы. Вместе с этим, возрастает величина квантового выхода флуоресценции до $\phi = 0,157$ в случае (**57**), и до $\phi = 0,029$ в случае (**56**). В отсутствие мицелл в водном растворе комплексообразование не происходит, а гипсохромная форма не проявляет даже следовой эмиссии. Наблюдение флуоресценции солюбилизированных лигандов или их комплексов дает возможность использовать

разработанные соединения не только в качестве индикаторов (то есть веществ, используемых для пассивного детектирования явления, для чего требуется приготовление образца и регистрация спектра поглощения с помощью отдельного спектрометра), но и сенсоров (то есть веществ, используемых для активного детектирования явления в режиме реального времени, когда солюбилизированная форма сама сообщает о своем состоянии с помощью простого приспособления из двух световодов, светодиода и твердотельного детектора) солюбилизации,

Комплексообразование дает возможность не только дополнительно проявить солюбилизированный дипиррометен, но и распознать тип ПАВ. В случае водных растворов СТАВ комплексообразование происходит значительно медленнее. Даже спустя сутки экспозиции после прибавления соли цинка спектр поглощения изменяется лишь незначительно. Мы связываем такое поведение с кулоновским отталкиванием положительно заряженной поверхности мицеллы и иона Zn^{2+} . Такое взаимодействие препятствует проникновению иона металла внутрь мицеллы и образованию комплекса. Результаты измерений флуоресценции приведены в таблице.

Таблица 5. Характеристики индикаторных дибензодипиррометенов в водных солюбилизующих системах

Вещество	Вода	SDS*	СТАВ*
(56)	490	645 нм, Ф=0,01	653 нм, Ф=0,0009
(56) + Zn^{2+}	614 ^a	675 нм, Ф=0,029	<i>Не образуется</i>
(57)	486	640 нм, Ф=0,04	643 нм, Ф=0,006
(57) + Zn^{2+}	595 ^a	666 нм, Ф=0,157	<i>Не образуется</i>

Экспериментальная часть

Исходные соединения и реагенты, если не указано иначе, были приобретены у Sigma-Aldrich, Acros Organics и Merc и использовались без дополнительной очистки. Растворители очищали стандартными методами. Дихлорметан перегоняли над гидридом кальция, $T_{\text{кип}} 39^{\circ}\text{C}$. Тетрагидрофуран предварительно осушали твердым гидроксидом калия, затем перегоняли над алюмогидридом лития, $T_{\text{кип}} 66^{\circ}\text{C}$. Этилацетат перегоняли над гидридом кальция $T_{\text{кип}} 77^{\circ}\text{C}$. Тионилхлорид перегоняли над горчичным маслом, $T_{\text{кип}} 75^{\circ}\text{C}$.

Для колоночной хроматографии использовали силикагель Merck 40-60, для ТСХ - пластины Merck Kieselgel 60 F₂₅₄.

Спектры магнитного резонанса ^1H (400 МГц) и ^{13}C (100 МГц) ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance-400. Химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана. Масс-спектрометрический анализ (MALDI-TOF) проводили на приборе Bruker Daltonics Alphaflex II в матрице из дитранола (1,8-дигидрокси-9,10-дигидроантрацен-9-он) и «протонной губки» («proton sponge», 1,8-бис-(диметиламино)-нафталин). Электронные спектры поглощения UV/vis регистрировали на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 40 и Perkin-Elmer Lambda 35 (кювета – кварцевое стекло, 1,0 см). Спектры эмиссии регистрировали на флуориметре Edinburgh Instruments FS900. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре STOE StadiVari PILATUS-100K с излучением Cu K α . Структуры решали сетодом SHELXS-97, результаты анализа визуализировали в среде Mercury3.5. Электронные спектры нестационарного поглощения в наносекундной шкале времени получали используя лазерную флэш-систему (тип mLFP111, производство Luzchem Inc). Возбуждение образца проводили второй гармоникой излучения титан-сапфирового лазера (532 нм) (CF125, производство SOLInstruments) в импульсном режиме с накачкой Nd:YAG лазером. В качестве источника сканирующего излучения использовали ксеноновую лампу (Oriel Simplicity Arc Source, 6635), сигнал получали при помощи цифрового осциллографа (Tektronix, TDS3032B, 300 MHz). Непосредственно перед проведением эксперимента исследуемые образцы деоксигенировали, пропуская через кювету ток аргона в течение 15 мин. Время жизни флуоресценции измеряли на фосфорометре, сконструированном в лаборатории [121]. Кривые спада интенсивности флуоресценции от времени получали методом счета единичных фотонов (TCSPC) [106] на приборе сконструированном в лаборатории. Установка состоит из пикосекундного диодного лазера, фотоумножителя MCP-PMT (R2809U производство Hamamatsu) и счетчика фотонов SPC-730 (производство Becker & Hickl GmbH). Возбуждение образца проводили на длине волны 632 нм.

Динамические параметры рассчитывали, аппроксимируя экспериментальные данные моно- и биекспоненциальными функциями вида $y = y_0 + A_1 \exp(-(x-x_0)/\tau_1) + A_2 \exp(-(x-x_0)/\tau_2)$, с использованием стандартного пакета OriginPro8.1.

Квантовые выходы флуоресценции рассчитывали относительно оксазина 1 ($\Phi_f = 0,14$) и родамина 6G ($\Phi_f = 0,95$) [122] как это описано в литературе [123] по следующей формуле

$$\Phi_f^{\text{образец}} = \Phi_f^{\text{стд}} (E_{\text{образец}} A_{\text{стд}}) / (A_{\text{образец}} E_{\text{стд}}) (n_{\text{образец}}^2 / n_{\text{стд}}^2)$$

где $\Phi_f^{\text{образец}}$ и $\Phi_f^{\text{стд}}$ - квантовые выходы флуоресценции образца и стандарта, соответственно, $E_{\text{образец}}$ и $E_{\text{стд}}$ - интегральные интенсивности эмиссии, а $A_{\text{образец}}$ и $A_{\text{стд}}$ - интегральные интенсивности абсорбции образца и стандарта, соответственно. Величины $n_{\text{образец}}$ и $n_{\text{стд}}$ - оптические коэффициенты преломления растворителей для образца и стандарта. По аналогичной формуле рассчитывали также квантовый выход фосфоресценции.

Расчеты фотофизических характеристик проводили по следующим формулам. Константа скорости релаксации из возбужденного синглетного в основное состояние: $k_{\Sigma S} = 1/\tau_{es}$, где τ_{es} - время жизни возбужденного синглетного состояния, измеренное экспериментально. Аналогично - для триплетного состояния: $k_{\Sigma T} = 1/\tau_{et}$, где τ_{et} - время жизни возбужденного триплетного состояния. Константа k_{Σ} включает в себя эмиссивные (k_r) и неэмиссивные (k_{nr}) пути релаксации и равна их сумме. Константу k_r рассчитывали по формуле $k_r = \Phi \cdot k_{\Sigma}$, где Φ - квантовый выход люминисценции, рассчитанный экспериментально. Константу k_{nr} рассчитывали по формуле $k_{nr} = k_r \cdot (1/\Phi - 1)$.

Квантовохимические расчеты проводили в средах Orca [124] и FireFly [125] методом самосогласованного поля Хартри-Фока (Restricted Hartree-Fock) и Кона-Шама (Restricted Kohn-Sham), с базисными наборами 6-31G и 6-31G(d). Во всех случаях использовали функционал B3LYP. Результаты расчетов визуализировали в среде ChemCraft [126].

Тозилацетилен (42):

1. Получение комплекса *n*-тозилхлорида и хлорида алюминия:

В колбу, снабжённую магнитной мешалкой и капельной воронкой помещали 100 мл абсолютного CH_2Cl_2 и добавляли 13,3 г (0,1 моль) порошка AlCl_3 . К полученной суспензии порциями добавляли 19,0 г (0,1 моль) *n*-тозилхлорида и перемешивали смесь в течение 20 минут при комнатной температуре до полного растворения хлорида алюминия. Полученный раствор сразу использовали на следующей стадии.

2. Получение 1-(триметилсилил)-2-тозилацетилена:

В колбу, снабжённую магнитной мешалкой и капельной воронкой помещали 15,5 г (0,09 моль) бис-(триметилсилил)-ацетилена **41**, растворённого в 90 мл хлористого метилена, охлаждали до 0°C в бане со льдом и прикапывали к раствору полученный ранее комплекс *n*-тозилхлорида и хлорида алюминия, поддерживая температуру около 0°C. После окончания прибавления, убирали охлаждение и перемешивали раствор в течение 12 часов при комнатной температуре. После этого охлаждали смесь и помещали в нее 100 г льда (контролировать температуру!), прибавляли 100 мл 20% HCl и интенсивно перемешивали в течении 20 минут. Отделяли органическую фазу, промывали водой (3x100 мл), сушили над Na₂SO₄ и упаривали на роторном испарителе. Полученные бесцветные кристаллы перекристаллизовывали из петролейного эфира и использовали на следующей стадии. Выход – 15,3 г (71%).

3. Получение 1-тозилацетилена (**42**):

К раствору 15,3 г (0,062 моль) полученного *n*-толил-2-(триметилсилил)-этинилсульфона в 100 мл MeOH по каплям прибавляли раствор 3,15 г (0,076 моль) фторида натрия в 100 мл воды при интенсивном перемешивании и охлаждении до 10°C. После окончания прибавления фторида натрия, убирали охлаждение и давали реакционной смеси нагреться до комнатной температуры. После этого раствор экстрагировали двумя порциями хлористого метилена по 50 мл, органическую фазу промывали водно-солевым раствором, сушили над Na₂SO₄ и упаривали растворитель в вакууме. Остаток перекристаллизовали из смеси петролейный эфир/этилацетат. Выход – 7,4 г (65%) бесцветных кристаллов. Спектр ¹H ЯМР (CDCl₃, δ_H, м.д.): 7.90 (д, *J*=8.15 Hz, 2H), 7.40 (д, *J*=8.15 Hz, 2H), 3.49 (с, 1H), 2.49 (с, 3H). Спектр ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ_C, м.д.): 146.02, 137.94, 130.11, 127.69, 81.13, 80.44, 21.73. Масс-спектр (MALDI-TOF, матрица – «proton sponge», отрицательный ион): 179.13 (M-H⁺).

1-тозил-1,4-циклогексадиен (43): К 50 мл бутадиена-1,3, охлажденного до -15°C прибавляли 7,4 г (41 ммоль) этинил *n*-толилсульфона и 0,03 г (0,018 ммоль) *трет*-бутилкateхола. Смесь перемешивали в течение 72 часов при комнатной температуре в толстостенной герметичной колбе. Затем упаривали непрореагировавший бутадиен, а остаток перекристаллизовывали из раствора петролейный эфир/этилацетат. Выход – 8,18 г (85%) бесцветных кристаллов с *T*_{пл} 68-69°C. Спектр ¹H ЯМР (CDCl₃, δ_H, м.д.): 7.75 (д, *J*=8.23 Hz, 2H, Tol), 7.33 (д, *J*=8.23 Hz 2H, Tol), 7.01 (м, 1H, TsC=CH), 5.72–5.60 (м, 2H, CH=CH), 2.98–2.90 (м, 2H, CH₂), 2.85–2.77 (м, 2H, CH₂), 2.43 (с, 3H, Me). Спектр ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ_C, м.д.): 144.24, 137.83, 143.59, 129.76, 128.15, 122.82, 122.28, 27.02, 23.77, 21.56.

Трет-бутилизоцинааноацетат (44):

1. Получение N,N-Диформиламид натрия:

К 250 мл метанола в колбе, снабженной обратным холодильником, при охлаждении порциями добавляли 23 г (1,0 моль) металлического натрия. Смесь перемешивали до полного растворения металла, и образовавшийся прозрачный раствор упаривали досуха на роторном испарителе. К полученному метоксиду натрия приливали 90 г (2,0 моль) формамида и перемешивали при комнатной температуре в течение 1,5 ч. После полного растворения метоксида натрия, содержимое колбы упаривали до малого объема на роторном испарителе. Образовавшийся осадок отфильтровывали на пористом фильтре, промывали небольшими порциями ТГФ и высушивали на фильтре в течение 30 мин. Выход – 92 г (97%) бесцветного кристаллического вещества. Полученное вещество, не характеризуя, вводили в дальнейшие превращения.

2. *Трет*-бутил-*N*-формилглицинат: К раствору 26 г (0,27 моль) диформиламида натрия в 100 мл ДМФ нагретого до 55°C, добавляли по каплям 34,3 г (0,23 моль) *трет*-бутилхлорацетата. Перемешивали реакцию смесь в течение 6 часов, поддерживая температуру около 60°C. После этого смесь выливали в 200 мл 10%-го раствора Na₂CO₃ и оставляли перемешиваться гетерогенную смесь на ночь. Выпавший осадок отфильтровывали, а фильтрат экстрагировали дихлорметаном (3×100мл), объединяли органические фракции, высушивали над Na₂SO₄ и упаривали на роторном испарителе. Полученный *трет*-бутил-*N*-формилглицинат очищали перегонкой в вакууме. Выход – 31,1 г (85%) бесцветной прозрачной жидкости с T_{кип} 108-111°C/10 mmHg. Спектр ¹H ЯМР (CDCl₃, δ_H, м.д.): 8.08 (с. 1H, CHO), 7.01 (уш. с. 1H, N-H), 3.82 (д. J= 5.2 Hz, 2H, CH₂), 1.33 (с. 9H, ^tBu). Спектр ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ_C, м.д.): 156.64, 149.61, 70.11, 28.54, 15.85. Спектры ¹H и ¹³C ЯМР соответствуют литературным данным [127].

3. *Трет*-бутилизотиоцианоацетат (**44**): В трехгорлой колбе объемом 500 мл, снабженной термометром и капельной воронкой, смешивали 20 г (138 ммоль) *трет*-бутил-*N*-формилглицината, 10 мл свежеперегнанного триэтиламина и 120 мл дихлорметана. Смесь охлаждали до -5°C и по каплям добавляли раствор 21,0 г (138 ммоль) оксихлорида фосфора в 150 мл дихлорметана, поддерживая температуру ниже 0°C. Смесь перемешивали на 1,5 ч при температуре 0°C, после чего в добавляли 150 мл 20%-го раствора карбоната натрия. Полученную двухфазную смесь оставляли на ночь при интенсивном перемешивании. Отделяли органическую фазу. Водный слой экстрагировали дважды 50 мл хлористого метилена. Органические фазы объединяли, высушили над Na₂SO₄, и упаривали на роторном испарителе. Полученный *трет*-бутилизотиоцианоацетат очищали перегонкой в вакууме T_{кип} 88-93°C/10 mmHg. Выход – 12,25 г (63%) бесцветной жидкости, кристаллизующейся при -10°C. Спектр ¹H ЯМР (CDCl₃, □_H, м.д.): 1.50 (с, 9H,

Bu⁴), 4.13 (с, 2H, CH₂). Спектр ¹³C ЯМР (CDCl₃, □_C, м.д.): 163.30, 160.92, 84.45, 44.70, 28.24. Спектры ¹H и ¹³C ЯМР соответствуют литературным данным [127].

1-трет-бутоксикарбонил-4,7-дигидро-2H-изоиндол (40b): В колбу, снабженную капельной воронкой помещали 3,45 г (30 ммоль) трет-бутилата калия, добавляли 15 мл сухого ТГФ и устанавливали ток аргона. Полученную суспензию охлаждали на бане со льдом до 0°C, прибавляли по каплям раствор 3,60 г (25 ммоль) трет-бутилизоцианоацетата в сухом ТГФ и оставляли смесь перемешиваться при охлаждении в течении 20 минут. Затем к полученному раствору при интенсивном перемешивании по каплям прибавляли 6 г (25ммоль) 1-тозил-1,4-циклогексадиена (ТCD) в сухом ТГФ. Перемешивали реакционную смесь 1 час, поддерживая ток аргона и температуру в интервале 0-5°C, затем убирали охлаждение и продолжали перемешивание еще 1 час при комнатной температуре. После этого реакционную смесь упаривали на роторном испарителе до удаления основной части растворителя, остаток разбавляли водой, прибавляли хлористый метилен и разделяли образовавшиеся фазы. Водную фракцию дополнительно экстрагировали хлористым метиленом (1x50мл), органические фракции объединяли, высушивали над сульфатом натрия и упаривали в вакууме. Остаток перекристаллизовывали из смеси метанол/вода. Выход 3,76 г (67%) бесцветных кристаллов с T_{пл} 110-111°C. Спектр ¹H ЯМР (CDCl₃, δ_H, м.д.): 9.62 (уш. с., 1H, NH), 6.70 (д., J = 2.65 Hz, 1H, CH), 5.89 (апп. дд. J = 10.67, 9.46 Hz, 2H, CH=CH), 3.44 (уш. д., J=2.40 Hz, 2H, CH₂), 3.23 (уш. д., J=2.40 Hz, 2H, CH₂), 1.59 (с, 9H, ⁴Bu). Спектр ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ_C, м.д.): 161.57, 124.55, 124.02, 123.90, 118.79, 118.68, 118.19, 80.47, 28.56, 24.30, 22.47. Масс-спектр: (MALDI-TOF, матрица – «proton sponge», отрицательный ион), m/z 272.14 (M-H⁺). Данные соответствуют приведённым в литературе [128].

Мезо-арил дибензодипиррометены:

Если не указано иначе, мезо-арил дибензодипиррометены получали следующим образом. В закрытой колбе смешивали два эквивалента дигидроизоиндола (**43**), один эквивалент соответствующего ариальдегида, 0,3 эквивалента моногидрата *n*-толлилсульфоновой кислоты и растворяли в хлористом метиле. К полученному раствору добавляли 10 эквивалентов хлорида тетрабутиламония и перемешивали раствор в течение 48 часов при комнатной температуре. После этого к реакционной смеси прибавляли 10% водный раствор гидрокарбоната натрия и интенсивно перемешивали в течение 10 минут. Органический слой отделяли, водную фракцию дополнительно экстрагировали хлористым метиленом, органические фракции объединяли, высушивали над сульфатом натрия и упаривали в вакууме до малого объема. Полученный раствор пропускали через слой силикагеля, используя хлористый метилен, и упаривали досуха.

Сухой остаток растворяли в толуоле, прибавляли 3 эквивалента 2,3-дихлор-5,6-дицианохинона (DDQ) и перемешивали в течение 1,5 часов при комнатной температуре. Затем к реакционной смеси добавляли 20% раствор сульфита натрия и интенсивно перемешивали в течение 10 минут. Органический слой отделяли, водную фракцию трижды экстрагировали хлористым метиленом, органические фракции объединяли, высушивали над сульфатом натрия и упаривали досуха на роторном испарителе. Полученное вещество хроматографировали на силикагеле хлористым метиленом, собирая фиолетовую фракцию. Элюат разбавляли абсолютированным метанолом и упаривали досуха в вакууме.

Мезо-тиенилдипиррометен (57): в реакцию вводили 0,5 г дигидроизоиндола (**43**) и 0,128 г тиофен-2-карбальдегида. Получили 0,470 г (78%) черного кристаллического вещества, с металлическим блеском. $T_{пл}$ разл. при 180°C. Спектр 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ_H , м.д.): 14.61 (уш. с., 1H, NH), 8.16 (д., $J = 8.08$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.73 (д., $J = 4.93$ Hz, 1H, арил-CH), 7.37 (т., $J=3.60$ Hz, 1H, арил-CH), 7.27 (м., 3H, арил-CH, бензо-CH), 7.08 (т., $J=7.45$ Hz, 2H, бензо-CH), 6.35 (д., $J=8.08$ Hz, 2H, бензо-CH), 1.77 (с., 18H, tBu). Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ_C , м.д.): 161.03, 139.64, 136.94, 135.49, 131.38, 130.90, 128.91, 128.11, 127.99, 127.03, 126.06, 122.97, 122.03, 82.45, 28.40. Масс-спектр: (MALDI-TOF, матрица – «proton sponge», отрицательный ион), m/z 525.83 ($M-H^+$).

Мезо-фурилдипиррометен (56): в реакцию вводили 0,5 г дигидроизоиндола (**43**) и 0,110 г фуран-2-карбальдегида. На стадии окисления и ароматизации вводили 0.750 г 2,3-дихлор-5,6-дицианохинона. Получили 0,470 г (78%) черного кристаллического вещества, с металлическим блеском. $T_{пл}$ разл. при 175°C. Спектр 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ_H , м.д.): 8.14 (д., $J = 8.97$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.83 (апп. с., 1H, фурил-CH), 7.27 (апп. т., $J=7.07$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.14 (апп. т., $J=7.07$ Hz, бензо-CH), 6.79 (апп. с., 2H, фурил-CH), 6.51 (д., $J=8.97$ Hz, 2H, бензо-CH), 1.74 (с., 18H, tBu). Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ_C , м.д.): 161.03, 139.64, 136.94, 135.49, 131.38, 130.90, 128.91, 128.11, 127.99, 127.03, 126.06, 122.97, 122.03, 82.45, 28.40. Масс-спектр: (MALDI-TOF, матрица – «proton sponge», отрицательный ион), m/z 509.33 ($M-H^+$).

Мезо-(3,5-диметоксифенил)-добензодипиррометен (45b): в реакцию вводили 0,5 г дигидроизоиндола (**43**) и 0,190 г 3,5-диметоксибензальдегида. Получили 0,417 г (63%) черного кристаллического вещества, с металлическим блеском. $T_{пл}$ разл. при 200°C. Спектр 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ_H , м.д.): 14.74 (уш. с., 1H, NH), 8.15 (д., $J = 8.08$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.24 (т., $J = 7.43$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.04 (т., $J=7.43$ Hz, 2H, бензо-CH), 6.78 (уш. с., 1H, арил-CH), 6.69 (уш. с., 2H, арил-CH), 6.39 (д., $J=8.08$ Hz, 2H, бензо-CH), 3.83 (с. 6H, Me) 1.76 (с., 18H, tBu). Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ_C , м.д.): 161.63, 149.71, 147.87,

142.44, 141.33, 138.97, 135.64, 131.33, 125.67, 123.53, 122.70, 122.42, 107.56, 101.73, 81.10, 55.62, 27.82. Масс-спектр: (MALDI-TOF, матрица – «proton sponge», отрицательный ион), m/z 579.34 (M-H⁺).

Мезо-(3,5-ди-трет-бутилфенил)-добензодипиррометен (45a): в реакцию вводили 0,4 г дигидроизоиндола (**43**) и 0,2 г 3,5-дитретбутилбензальдегида. На стадии окисления и ароматизации использовали 0,6 г 2,3-дихлор-5,6-дицианохинона (DDQ). Получили 0,42 г (73%) черного кристаллического вещества, с металлическим блеском. $T_{пл}$ разл. при 200°C. Спектр ¹H ЯМР (CDCl₃, δ_H, м.д.): 14.74 (уш. с., 1H, NH), 8.15 (д., $J = 8.08$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.24 (т., $J = 7.43$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.04 (т., $J = 7.43$ Hz, 2H, бензо-CH), 6.78 (уш. с., 1H, арил-CH), 6.69 (уш. с., 2H, арил-CH), 6.39 (д., $J = 8.08$ Hz, 2H, бензо-CH), 1.57 (с. 18H, арил-¹Bu) 1.76 (с., 18H, ¹Bu). Спектр ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ_C, м.д.): 161.63, 149.71, 147.87, 142.44, 141.33, 138.97, 135.64, 131.33, 125.67, 123.53, 122.70, 122.42, 107.56, 101.73, 81.10, 55.62, 27.82. Масс-спектр: (MALDI-TOF, матрица – «proton sponge», отрицательный ион), m/z 631.54 (M-H⁺).

Мезо-(пара-метоксикарбонилфенил)-добензодипиррометен (45c): в реакцию вводили 0,5 г дигидроизоиндола (**43**) и 0,19 г *n*-метоксикарбонилбензальдегида. На стадии окисления и ароматизации использовали 0,75 г 2,3-дихлор-5,6-дицианохинона (DDQ). Получили 0,58 г (87%) черного кристаллического вещества, с металлическим блеском с $T_{пл}$ 147°C с разл. Спектр ¹H ЯМР (CDCl₃, δ_H, м.д.): 14.79 (уш. с., 1H, NH), 8.36 (д., $J = 8.08$ Hz, 2H, бензо-CH), 8.16 (д., $J = 8.08$ Hz, 2H, фенил-CH), 7.66 (д., $J = 8.08$ Hz, 2H, фенил-CH), 7.23 (т., $J = 7.33$ Hz, 2H, бензо-CH), 6.97 (т., $J = 7.33$ Hz, 2H, бензо-CH), 6.09 (д., $J = 8.08$ Hz, 2H, бензо-CH), 4.08 (с. 3H, Me) 1.78 (с., 18H, ¹Bu). Спектр ¹³C ЯМР (CDCl₃, δ_C, м.д.): 166.71, 161.00, 141.38, 139.56, 137.50, 135.48, 133.98, 131.38, 131.14, 130.68, 129.63, 126.93, 125.92, 123.07, 121.73, 82.55, 52.54, 28.39. Масс-спектр: (MALDI-TOF, матрица – «proton sponge», отрицательный ион), m/z 577.86 (M-H⁺).

Формилдигидроизоиндол (58): к 0,23 г диметилформамида, растворенного в 5 мл сухого дихлорметана и охлажденного до 0°C прибавляли по каплям раствор 0,5 г свежеперегнанного оксихлорида фосфора в 5 мл сухого дихлорметана. Смесь перемешивали в течение 30 минут, после чего по каплям при интенсивном перемешивании прибавляли раствор 0,5 г дигидроизоиндола (**43**) в 10 мл хлористого метилена, поддерживая температуру реакционной смеси не выше 5°C. По окончании прибавления убирали охлаждение и перемешивали реакционную смесь в течение 1,5 часов при комнатной температуре. После этого к реакционной смеси при охлаждении до 5-10°C прибавляли водный раствор ацетата натрия, интенсивно перемешивали 15 мин и отделяли органическую фазу. Дважды промывали ее 10% водным раствором

гидрокарбоната натрия, затем водой, высушивали над сульфатом натрия и упаривали досуха на роторном испарителе. Остаток очищали хроматографией на силикагеле, используя смесь хлористый метилен:этилацетат 10:1 в качестве элюэнта и собирали фракцию с $R_f \sim 0,4$. Получили 0,38 г (67%) бесцветного вещества с $T_{пл}$ 131-136°C. Спектр 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ_H , м.д.): 9.72 (с., 1H, CHO), 9.53 (уш. с., 1H, NH), 5.90 (м., 2H, $\underline{CH=CH}$), 3.50 (уш. д., 2H, CH_2), 3.39 (уш. д., 2H, CH_2), 1.58 (с., 9H, tBu). Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ_C , м.д.): 179.43, 163.53, 135.07, 124.02, 123.47, 122.45, 122.40, 122.04, 81.26, 28.67, 23.91, 22.04. Масс-спектр: (MALDI-TOF, матрица – «proton sponge», отрицательный ион), m/z 246.58 ($M-H^+$).

Трис-изоиндолил-метен (60): смешивали 0,3 г дигидроизоиндола (**43**), 0,170 г 3-(трет-бутоксикарбонил)-дигидроизоиндол-1-карбальдегида (**58**), растворяли в 50 мл дихлорметана, добавляли 20 мг камфорсульфоновой кислоты, 200 мг хлорида тетрабутиламмония и оставляли перемешиваться реакционную смесь на 24 часа при комнатной температуре. Затем к реакционной смеси добавляли 50 мл 10% раствора гидрокарбоната натрия и интенсивно перемешивали 10 в течение минут. Органический слой отделяли, водный - дважды экстрагировали хлористым метиленом, органические фракции объединяли, высушивали над сульфатом натрия и упаривали до малого объема на роторном испарителе. Остаток пропускали через слой силикагеля и упаривали досуха. Сухой остаток растворяли в толуоле, добавляли при перемешивании 0,55 г 2,3-дихлор-5,6-дицианохинона (DDQ) и оставляли на 1 час при комнатной температуре. После этого реакционную смесь нагревали до 50°C и перемешивали еще 30 мин. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли 20% водный раствор сульфита натрия. Органический слой отделяли, водный – экстрагировали трижды дихлорметаном, органические фракции объединяли, высушивали над сульфатом натрия и упаривали досуха. Остаток хроматографировали на силикагеле дихлорметаном, собирая темно-синюю фракцию ($R_f \sim 0.6$). Получили 0,280 г (63%) черного кристаллического вещества. $T_{пл}$ 230°C с разл. Спектр 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ_H , м.д.): 14.23 (с., 1H, NH), 10.84 (уш. с., 1H, NH) 8.21 (д., $J = 8.59$ Hz, 1H, бензо-CH), 8.11 (д., $J = 8.08$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.31 (м., 2H, бензо-CH), 7.19 (т., $J=7.58$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.02 (т., $J=8.08$ Hz, 1H, бензо-CH), 6.89 (т., $J=7.58$ Hz, 2H, бензо-CH), 5.83 (д., $J=8.34$ Hz, 2H, бензо-CH), 1.75 (с. 18H, Bu^t) 1.63 (с., tBu). Спектр 1H ЯМР (1% TFA в $CDCl_3$, δ_H , м.д.): Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ_C , м.д.): 160.99, 140.03, 135.24, 134.78, 131.43, 127.43, 126.67, 126.15, 125.69, 123.94, 122.87, 121.41, 121.30, 121.04, 120.68, 114.86, 82.51, 81.85, 28.51, 28.38. Масс-спектр: (MALDI-TOF, матрица – «proton sponge», отрицательный ион), m/z 658.70 ($M-H^+$).

Формилпиррол (67): к 0,175 г диметилформамида, растворенного в 3 мл сухого дихлорметана и охлажденного до 0°C прибавляли по каплям раствор 0,36 г свежеперегнанного оксихлоридафософра в 3 мл сухого дихлорметана. Смесь перемешивали в течение 15 минут, после чего по каплям при интенсивном перемешивании прибавляли раствор 0,3 г 2-(*n*-хлорфенил)-пиррола (**64**) в 5 мл хлористого метилена, поддерживая температуру реакционной смеси не выше 5°C. По окончании прибавления убирали охлаждение и перемешивали реакционную смесь в течение 1 часа при комнатной температуре. После этого к реакционной смеси при охлаждении до 5-10°C прибавляли водный раствор ацетата натрия, интенсивно перемешивали 15 мин и отделяли органическую фазу. Дважды промывали ее 10% водным раствором гидрокарбоната натрия, затем водой, высушивали над сульфатом натрия и упаривали досуха на роторном испарителе. Остаток очищали флэш-хроматографией на силикагеле, используя смесь хлористый метилен:этилацетат 10:1 в качестве элюэнта и собирали фракцию с $R_f \sim 0,4$. Получили 0,2 г (57%) бесцветного вещества с $T_{пл}$ 115-118°C. Спектр 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ_H , м.д.): 9.8 (уш. с., 1H, NH), 9.3 (уш. с., 1H, CHO), 7.62 (д., 2H, *фенил*-CH), 7.55 (д., 2H, *фенил*-CH), 6.95 (д., 1H, *пиррол*-CH), 6.53 (д., 1H, *пиррол*-CH). Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ_C , м.д.): 178.80, 140.45, 133.90, 133.28, 130.40, 128.19, 123.94, 121.00, 108.45. Масс-спектр: (MALDI-TOF, матрица – «proton sponge», отрицательный ион), m/z 204.48 (M-H⁺).

Трис-пирролилметен (63): смешивали 0,345 г пиррола (**64**), 0,2 г пиррол-2-карбальдегида (**67**), растворяли в 50 мл дихлорметана, добавляли 20 мг камфорсульфоновой кислоты, 150 мг хлорида тетрабутиламмония и оставляли перемешиваться реакционную смесь на 24 часа при комнатной температуре. Затем к реакционной смеси добавляли 50 мл 10% раствора гидрокарбоната натрия и интенсивно перемешивали 10 в течение минут. Органический слой отделяли, водный - дважды экстрагировали хлористым метиленом, органические фракции объединяли, высушивали над сульфатом натрия и упаривали до малого объема на роторном испарителе. Остаток пропускали через слой силикагеля и упаривали досуха. Сухой остаток растворяли в толуоле, добавляли при перемешивании 0,2 г 2,3-дихлор-5,6-дицианохинона (DDQ) и оставляли на 1 час при комнатной температуре. Затем добавляли 20% водный раствор сульфита натрия. Органический слой отделяли, водный – экстрагировали трижды дихлорметаном, органические фракции объединяли, высушивали над сульфатом натрия и упаривали досуха. Остаток хроматографировали на силикагеле дихлорметаном, собирая темно-красную фракцию ($R_f \sim 0.5$). Получили 0,43 г (87%) красного кристаллического вещества. $T_{пл}$ 132-136°C с разл. Спектр 1H ЯМР ($DMSO-d_6$, δ_H , м.д.): 13.78 (уш. с., 1H, NH), 12.02 (уш. с., 1H, NH), 7.92 (д., $J = 6.95$ Hz, 4H, *фенил*-CH), 7.86 (уш. д., 2H, *пиррол*-

CH), 7.64 (д., $J = 6.95$ Hz, 4H, *фенил-CH*), 7.46 (уш. д., 2H, *пиррол-CH*), 7.13 (апп. с., 4H, *фенил-CH*), 6.88 (уш. д., 1H, *пиррол-CH*), 6.71 (уш. д., 1H, *пиррол-CH*). Спектр ^1H ЯМР (DMSO- d_6 +TFA, δ_{H} , м.д.): 13.09 (с., 3H, NH), 8.45 (д., $J=8.59$ Hz, 6H, *фенил-CH*), 8.02 (д., $J=8.59$ Hz, 6H, *фенил-CH*), 7.75 (апп. д., $J=14.27$ Hz, 6H, *пиррол-CH*). Спектр ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6 , \square_{C} , м.д.): 161.09, 138.14, 137.42, 136.04, 134.28, 132.32, 131.81, 131.26, 131.12, 129.99, 128.67, 128.32, 127.41, 121.90, 121.09, 112.38, 109.92. Масс-спектр: (MALDI-TOF, матрица – «proton sponge», отрицательный ион), m/z 538.26 (M-H $^+$).

N-метил дипиррометены:

N-метил-мезо-тиенилдипиррометен (65): к 0,2 г дипиррометена (57), растворенного в ацетонитриле прибавили избыток метилиодида и насыщенный водный раствор карбоната калия. Полученную двухфазную систему интенсивно перемешивали в закрытой колбе в течение 3 часов при комнатной температуре. При этом цвет органической фазы постепенно менялся с фиолетового на ярко-красный. Органическую фазу отделяли, сушили над сульфатом натрия и упаривали досуха на роторном испарителе. Остаток очищали хроматографией на слое силикагеля, используя в качестве элюента смесь хлористый метилен/гексан 1:1. Получили 0,2 г (98%) красного кристаллического вещества с $T_{\text{пл}}$ 132-136 $^{\circ}\text{C}$ с разл. Спектр ^1H ЯМР (CDCl $_3$, δ_{H} , м.д.): 8.21 (д., $J = 8.59$ Hz, 1H, *тиенил-CH*), 8.08 (д., $J = 7.83$ Hz, 1H, *тиенил-CH*), 7.76 (д., $J = 5.05$ Hz, 1H, *бензо-CH*), 7.26 (м., 3H, *бензо-CH*), 7.00 (м., 3H, *бензо-CH*), 6.91 (д., $J = 3.66$ Hz, 1H, *бензо-CH*), 5.68 (д., $J = 7.96$ Hz, 1H, *тиенил-CH*), 4.00 (с., 3H, N-Me), 1.75 (апп. с., 18H, Bu t). Спектр ^{13}C ЯМР (CDCl $_3$, δ_{C} , м.д.): 162.09, 161.48, 159.48, 147.75, 141.52, 139.06, 137.60, 136.91, 134.98, 131.04, 129.31, 128.09, 127.85, 127.34, 125.66, 124.73, 123.85, 123.14, 122.06, 121.10, 119.87, 114.81, 82.91, 81.24, 35.62, 28.80, 28.27. Масс-спектр: (MALDI-TOF, матрица – «proton sponge», отрицательный ион), m/z 539.26 (M-H $^+$).

N-метил-мезо-(3,5-ди-трет-бутилфенил)-дипиррометен (66): к 0,2 г дипиррометена (45a), растворенного в ацетонитриле прибавили избыток метилиодида и насыщенный водный раствор карбоната калия. Полученную двухфазную систему интенсивно перемешивали в закрытой колбе в течение 3 часов при комнатной температуре. При этом цвет органической фазы постепенно менялся с фиолетового на ярко-красный. Органическую фазу отделяли, сушили над сульфатом натрия и упаривали досуха на роторном испарителе. Остаток очищали хроматографией на слое силикагеля, используя в качестве элюента смесь хлористый метилен/гексан 1:1. Получили 0,2 г (99%) красного кристаллического вещества с $T_{\text{пл}}$ 132-136 $^{\circ}\text{C}$ с разл. Спектр ^1H ЯМР (CDCl $_3$, \square_{H} , м.д.): 8.24 (д., $J = 8.61$ Hz, 1H, *бензо-CH*), 8.21 (д., $J = 7.63$ Hz, 1H, *бензо-CH*), 7.51 (с., 1H, *фенил-CH*), 7.42 (с., 2H, *фенил-CH*), 7.33 (т., $J = 7.24$ Hz, 1H, *бензо-CH*), 7.28 (т., $J = 9.98$

Hz, 1H, бензо-CH), 7.07 (м., 2H, бензо-CH), 6.97 (т., $J = 6.65$ Hz, 1H, бензо-CH), 6.08 (д., $J = 7.83$ Hz, 1H, бензо-CH), 3.89 (с., 3H, N-Me), 1.76 (с., 9H, Bu^t), 1.70 (с., 9H, Bu^t), 1.30 (с., 18H, Bu^t). Масс-спектр: (MALDI-TOF, матрица – «proton sponge», отрицательный ион), m/z 645.26 (M-H⁺).

Сольволиз сложных эфиров дипиррометенов

(47a): помещали в колбу 0,5 г сухого дипиррометена (**45a**) и добавляли 5 мл трифторуксусной кислоты. Колбу закрывали и перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Трифторуксусную кислоту упаривали досуха на роторном испарителе, остаток дополнительно продували током воздуха в течение 15 минут до полного удаления трифторуксусной кислоты. Сухой остаток промывали диэтиловым эфиром, центрифугировали и сушили. Получили 0,360 г (86%) черного кристаллического вещества с $T_{пл}$ 141°C с разл. Спектр ¹H ЯМР (DMSO-d⁶, δ_H, м.д.): 8.13 (д., $J = 7.96$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.72 (с., 1H, фенил-CH), 7.43 (с., 2H, фенил-CH), 7.24 (т., $J=7.20$ Hz, 2H, бензо-CH), 6.99 (т., $J=7.20$ Hz, 2H, бензо-CH), 6.10 (д., $J=7.96$ Hz, 2H, бензо-CH), 1.30 (с., 18H, Bu^t). Спектр ¹³C ЯМР (DMSO-d⁶, δ_C, м.д.): 163.07, 152.37, 140.72, 138.43, 135.58, 134.43, 131.65, 127.23, 126.56, 124.04, 123.06, 122.63, 122.10, 35.38, 31.58. Масс-спектр: (MALDI-TOF, матрица – «proton sponge», отрицательный ион), m/z 519.26 (M-H⁺).

(47b): помещали в колбу 0,5 г сухого дипиррометена (**45b**) и добавляли 5 мл трифторуксусной кислоты. Колбу закрывали и перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Трифторуксусную кислоту упаривали досуха на роторном испарителе, остаток дополнительно продували током воздуха в течение 15 минут до полного удаления трифторуксусной кислоты. Сухой остаток промывали диэтиловым эфиром, центрифугировали и сушили. Получили 0,380 г (87%) черного кристаллического вещества с $T_{пл}$ 141°C с разл. Спектр ¹H ЯМР (CDCl₃, δ_H, м.д.): 14.51 (уш. с., 1H, NH), 8.11 (д., $J = 8.08$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.27 (т., $J=7.45$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.10 (т., $J=7.45$ Hz, 2H, бензо-CH), 6.86 (с., 1H, арил-CH), 6.78 (с., 2H, арил-CH), 6.28 (д., $J=8.08$ Hz, 2H, бензо-CH), 3.77 (с., 16H, Me). Масс-спектр: (MALDI-TOF, матрица – «proton sponge», отрицательный ион), m/z 467.26 (M-H⁺).

Ацилазиды дипиррометенов

(48a): Способ 1: в колбу помещали 0,1 г дикислоты дипиррина (**47a**), растворяли в 10 мл сухого ацетонитрила, прибавляли 100 мкл свежеперегнанного триэтиламина и 100 мкл дифенилфосфорилазида. Смесь перемешивали в темноте в течение 12 часов при комнатной температуре. После этого образовавшийся осадок отделяли центрифугированием, растворяли в хлористом метиле, промывали водой (3x150 мл), сушили над сульфатом натрия и упаривали досуха на роторном испарителе. Остаток

дополнительно очищали хроматографией на силикагеле хлористым метиленом, собирая темно-синюю фракцию ($R_f \sim 0,4$). Получили 0,056 г (51%) черного кристаллического вещества. $T_{пл}$ 110-115°C с разл.

Способ 2: в колбу помещали 0,2 г дикислоты дипиррина (**47a**), прибавляли 3 мл тионилхлорида и нагревали при перемешивании до 50°C на водяной бане. Спустя 15 минут, содержимое колбы упаривали досуха на роторном испарителе. Остаток растворяли в сухом хлористом метиле, прибавляли 0,5 мл свежеперегнанного триэтиламина и избыток сухого азидо тетрабутиламмония (осторожно, чрезвычайно гигроскопичное соединение). Содержимое колбы перемешивали 3 часа в темноте при комнатной температуре. Затем промывали водой (3x100 мл), сушили над сульфатом натрия и упаривали на роторном испарителе. Остаток очищали хроматографией на силикагеле хлористым метиленом, собирая темно-синюю фракцию ($R_f \sim 0,4$). Получили 0,140 г (64%) черного кристаллического вещества. $T_{пл}$ 110-115°C с разл.

Спектр 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ_H , м.д.): 14.72 (с., 1H, NH), 8.23 (д., $J=8.08$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.74 (т., $J=1.77$ Hz, 1H, фенил-CH) 7.39 (д., $J=1.77$ Hz, 2H, фенил-CH), 7.29 (ддд., $J=7.53, 1.01$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.01 (ддд., $J=7.71, 1.01$ Hz, 2H, бензо-CH), 6.17 (д., $J=8.34$ Hz, 2H, бензо-CH), 1.37 (с., 18H, 4Bu). Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ_C , м.д.): 166.2, 152.4, 138.1, 137.1, 135.9, 134.7, 131.9, 127.3, 126.9, 123.4, 122.7, 122.5, 35.2, 31.4. Масс-спектр: (MALDI-TOF, матрица - дитранол), m/z 514.3 ($M-2N_2$) $^+$, 515.3 ($MH-2N_2$) $^+$.

(48b): в колбу помещали 0,2 г дикислоты дипиррина (**47b**), растворяли в 15 мл сухого ацетонитрила, прибавляли 230 мкл свежеперегнанного триэтиламина и 215 мкл дифенилфосфориазида. Смесь перемешивали в темноте в течение 12 часов при комнатной температуре. После этого образовавшийся осадок отделяли центрифугированием, растворяли в хлористом метиле, промывали водой (3x150 мл), сушили над сульфатом натрия и упаривали досуха на роторном испарителе. Остаток дополнительно очищали хроматографией на силикагеле хлористым метиленом, собирая темно-синюю фракцию ($R_f \sim 0,3$). Получили 0,105 г (47%) черного кристаллического вещества. $T_{пл}$ 110-115°C с разл. Спектр 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ_H , м.д.): 14.72 (с., 1H, NH), 8.23 (д., $J=8.08$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.29 (ддд., $J=7.53, 1.01$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.01 (ддд., $J=7.71, 1.01$ Hz, 2H, бензо-CH), 6.78 (уш. с., 1H, арил-CH), 6.69 (уш. с., 2H, арил-CH), 6.17 (д., $J=8.34$ Hz, 2H, бензо-CH), 3.83 (с., 6H, Me). Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ_C , м.д.): 166.2, 152.4, 138.1, 137.1, 135.9, 134.7, 131.9, 127.3, 126.9, 123.4, 122.7, 122.5, 35.2, 31.4. Масс-спектр: (MALDI-TOF, матрица - дитранол), m/z 462.45 ($M-2N_2$) $^+$, 463.45 ($MH-2N_2$) $^+$.

(48c): Способ 1: в колбу помещали 0,5 г дипиррометена (**45c**), прибавляли 5 мл трифторуксусной кислоты, перемешивали 30 минут и упаривали досуха на роторном

испарителе. Удаляли остатки трифторуксусной кислоты, пропуская воздух через колбу. Остаток промывали диэтиловым эфиром, центрифугировали и сушили на воздухе. Полученную дикислоту (**47c**) вводили, не характеризуя, в дальнейшие превращения.

В колбу помещали 0,2 г дикислоты дипиррина (**47c**), растворяли в 15 мл сухого ацетонитрила, прибавляли 230 мкл свежеперегнанного триэтиламина и 215 мкл дифенилфосфориазида. Смесь перемешивали в темноте в течение 12 часов при комнатной температуре. После этого образовавшийся осадок отделяли центрифугированием, растворяли в хлористом метиле, промывали водой (3x150 мл), сушили над сульфатом натрия и упаривали досуха на роторном испарителе. Остаток дополнительно очищали хроматографией на силикагеле хлористым метиленом, собирая темно-синюю фракцию ($R_f \sim 0,3$). Получили 0,120 г (53%) черного кристаллического вещества. $T_{пл}$ 110-115°C с разл.

Способ 2: в колбу помещали 0,2 г дикислоты дипиррина (**47c**), прибавляли 3 мл тионилхлорида и нагревали при перемешивании до 50°C на водяной бане. Спустя 15 минут, содержимое колбы упаривали досуха на роторном испарителе. Остаток растворяли в сухом хлористом метиле, прибавляли 0,5 мл свежеперегнанного триэтиламина и избыток сухого азидо тетрабутиламмония (осторожно, чрезвычайно гигроскопичное соединение). Содержимое колбы перемешивали 3 часа в темноте при комнатной температуре. Затем промывали водой (3x100 мл), сушили над сульфатом натрия и упаривали на роторном испарителе. Остаток очищали хроматографией на силикагеле хлористым метиленом, собирая темно-синюю фракцию ($R_f \sim 0,3$). Получили 0,130 г (58%) черного кристаллического вещества. $T_{пл}$ 110-115°C с разл.

Спектр 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ_H , м.д.): 14.72 (с., 1H, NH), 8.23 (д., $J=8.08$ Hz, 2H, бензо-CH), 8.16 (д., $J=8.08$ Hz, 2H, арил-CH), 7.66 (д., $J=8.08$ Hz, 2H, арил-CH) 7.29 (ддд., $J=7.53, 1.01$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.01 (ддд., $J=7.71, 1.01$ Hz, 2H, бензо-CH), 6.17 (д., $J=8.34$ Hz, 2H, бензо-CH), 4.08 (с., 3H, Me) Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$, δ_C , м.д.): 166.2, 152.4, 138.1, 137.1, 135.9, 134.7, 131.9, 127.3, 126.9, 123.4, 122.7, 122.5, 35.2, 31.4. Масс-спектр: (MALDI-TOF, матрица - дитранол), m/z 461.45 ($M-2N_2$)⁺, 462.45 ($MH-2N_2$)⁺.

5,15-диазатетрабензопорфирины:

Тетрабензодиазапорфирин (49a): в колбу, объемом 25 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещали 0,1 г диацилазида (**48a**) и добавляли 4 мл пропиленгликоля. Гетерогенную смесь при интенсивном перемешивании, быстро нагревали до кипения с помощью теплового фена и кипятили в течение 15 минут. При этом цвет реакционной смеси менялся с темно-фиолетового до красного, а затем до зеленого. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли хлористым метиленом и промывали

водой (4x200 мл). Органический слой сушили над сульфатом натрия и упаривали на роторном испарителе до малого объема. Остаток хроматографировали на силикагеле хлористым метиленом, собирая быстро движущуюся ярко-зеленую фракцию ($R_f \sim 1$). Получали 0,042 г (53%) темно-зеленого кристаллического вещества с $T_{пл}$ выше 300°C. Спектр электронного поглощения: UV/vis: λ_{max} (CH_2Cl_2)/нм 386 ($\log \epsilon / \log(\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$ 4.75), 426 (4.83), 608 (4.49), 635 (4.47), 683 (5.02). Спектр 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ_n , м.д.): 9.84 (д., $J=7.58$ Hz, 4H, *бензо-CH*), 8.12 (с.+дд., 10H, *арил-CH* + *бензо-CH*) 7.76 (т., $J=7.82$ Hz, 4H, *бензо-CH*), 7.31 (д., $J=8.07$ Hz, 4H, *бензо-CH*), 1.57 (с., 36H, iBu), -0.68 (с., 2H, NH). Спектр ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$ δ_c , м.д.): 152.1, 146.9, 142.9, 139.3, 138.0, 137.5, 128.3, 127.8, 126.9, 124.9, 123.2, 122.3, 120.4, 35.4, 31.7. Масс-спектр: (MALDI-TOF, матрица- «proton sponge», отрицательный ион), (m/z) 888.19 (M^-).

Тетрабензодиазапорфирин (49b): в колбу, объемом 25 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещали 0,1 г диацилазида (**48b**) и добавляли 5 мл пропиленгликоля. Гетерогенную смесь при интенсивном перемешивании, быстро нагревали до кипения с помощью теплового фена и кипятили в течение 15 минут. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли хлористым метиленом и промывали водой (4x200 мл). Органический слой сушили над сульфатом натрия и упаривали на роторном испарителе до малого объема. Остаток хроматографировали на силикагеле хлористым метиленом, собирая быстро движущуюся ярко-зеленую фракцию ($R_f \sim 0.8$). Получили 0,022 г (20%) темно-зеленого кристаллического вещества. $T_{пл}$ выше 300°C. Спектр электронного поглощения: UV/vis: λ_{max} (ТГФ)/нм 385 ($\log \epsilon / \log(\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$ 4.92), 424 (4.97), 608 (4.66), 635 (4.69), 683 (5.21). Спектр 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ_n , м.д.): 7.58 (д., $J=7.58$ Hz, 4H, *бензо-CH*), 7.21 (т., $J=7.21$ Hz, 4H, *бензо-CH*), 7.86 (т., $J=7.34$ Hz, 4H, *бензо-CH*), 7.60 (д., $J=8.07$ Hz, 4H, *бензо-CH*), 7.44 (д., $J=2.02$ Hz, 4H, *арил-CH*), 7.19 (дд., $J=2.02$ Hz, 2H, *арил-CH*), -0.79 (с., 2H, NH). Масс-спектр: (MALDI-TOF, матрица – дитранол), m/z 784.19 [M^+]

Тетрабензодиазапорфирин (49c): в колбу, объемом 25 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещали 0,1 г диацилазида (**48c**) и добавляли 5 мл диметилформаида. Гетерогенную смесь при интенсивном перемешивании, быстро нагревали до кипения с помощью теплового фена и кипятили в течение 15 минут. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли хлористым метиленом и промывали водой (4x200 мл). Органический слой сушили над сульфатом натрия и упаривали на роторном испарителе до малого объема. Остаток хроматографировали на силикагеле хлористым метиленом, собирая быстро движущуюся ярко-зеленую фракцию ($R_f \sim 0.7$). Получили 0,055 г (33%) темно-зеленого кристаллического вещества. $T_{пл}$ выше 300°C. Спектр

электронного поглощения: UV/vis: λ_{\max} (ТГФ)/нм 386 ($\log\epsilon/\log(\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$ 4.75), 423 (4.76), 608 (4.42), 636 (4.46), 684 (4.97). Спектр ^1H ЯМР (в виде катиона) ($\text{CDCl}_3 + \text{TFA}$, δ_{H} , м.д.): 10.1-9.10 (уш. с., TFA), 9.14 (д., $J=7.34$ Hz, 4H, бензо-CH), 8.68 (д., $J=7.70$ Hz, 4H, арил-CH), 8.52 (д., $J=7.70$ Hz, 4H, арил-CH), 8.12 (дд., $J=7.34$ Hz, 4H, бензо-CH), 7.81 (т., $J=7.58$ Hz, 4H, бензо-CH), 7.41 (д., $J=7.34$ Hz, 4H, бензо-CH), 4.24 (с., 6H, Me). Масс-спектр (MALDI-TOF матрица - дитранол), (m/z) 781.34 ($\text{M} + \text{H}^+$).

Несимметричный тетрабензодиазапорфирин (54): в колбу, объемом 25 мл, снабженную магнитной мешалкой, помещали 0,042 г диацилазида (48с) и 0,053 г диацилазида (48а) и добавляли 5 мл диметилформамида. Гетерогенную смесь при интенсивном перемешивании, быстро нагревали до кипения с помощью теплового фена и кипятили в течение 15 минут. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли хлористым метиленом и промывали водой 4x200 мл. Органический слой сушили над сульфатом натрия и упаривали досуха на роторном испарителе. Остаток хроматографировали на силикагеле смесью хлористый метилен/гексан 5/2, собирая вторую ярко-зеленую фракцию ($R_f \sim 0.7$). Получили 0,012 г (15%) темно-зеленого кристаллического вещества. $T_{\text{пл}}$ выше 300°C. Спектр электронного поглощения: UV/vis: λ_{\max} (CH_2Cl_2)/нм 387 ($\log\epsilon/\log(\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$ 4.72), 425 (4.80), 685 (4.97). Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ_{H} , м.д.): 9.69 (д., $J=7.58$ Hz, 2H, бензо-CH), 9.62 (д., $J=7.58$ Hz, 2H, бензо-CH), 8.59 (д., $J=8.19$ Hz, 2H, арил-CH), 8.20 (м., 4H, арил-CH), 8.14 (с., 1H, арил-CH), 8.05 (д., $J=7.34$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.93 (т., $J=7.34$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.73 (т., $J=7.82$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.60 (т., $J=7.82$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.29 (д., $J=6.48$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.00 (д., $J=7.95$ Hz, 2H, бензо-CH), 7.24 (с., 3H, Me), 1.62 (с., 18H, ^tBu), -1.25 (уш. с., 1H, NH), -1.37 (уш. с., 1H, NH). Масс-спектр: (MALDI-TOF матрица – «proton sponge»), (m/z) 834.72 ($\text{M} - \text{H}^+$).

Общий метод синтеза металлокомплексов 5,15-диазатетрабензопорфиринов:

Около 20 мг исходного 5,15-диазатетрабензопорфирина (49а или 49б) растворяли в небольшом количестве диметилформамида (или бензонитрила, в случае платинового комплекса) и прибавляли соль требуемого металла. Раствор нагревали до кипения и кипятили в течение 2 часов при перемешивании, прибавляя дополнительное количество соли металла каждые 30 минут. Полноту протекания реакции контролировали с помощью спектрофотометрии по изменению спектра поглощения реакционной смеси. Спустя 2 часа реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, разбавляли хлористым метиленом и промывали водой (4x200 мл). Остаток упаривали на роторном испарителе и хроматографировали на силикагеле, используя смесь хлористый метилен/гексан 1/1 в качестве элюэнта.

По причине малой растворимости металлокомплексов дибензодипиринов, получить спектры ядерного магнитного резонанса, за исключением цинкового комплекса, оказалось невозможно. Структуру металлокомплексов и их чистоту подтверждали косвенно методами масс-спектрологии высокого разрешения HRMS и рентгеноструктурным анализом (см. Приложение). Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа получали из системы хлористый метилен/метанол.

Цинковый комплекс (49a-Zn): получили 20 мг, (95%) темно-зеленого кристаллического вещества. Спектр электронного поглощения UV/vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂)/нм 390 (log ϵ /log(дм³·моль⁻¹·см⁻¹) 4.90), 435 (5.22), 678 (5.34). Спектр ¹H ЯМР ((пиридин-d₅, δ н, м.д.): 10.19 (д., $J=7.83$ Hz, 4H, *бензо*-CH), 8.62 (остаточный сигнал растворителя, пиридин), 8.42 (д., $J=1.64$ Hz, 4H, *арил*-CH), 8.30 (дд., $J=1.64$ Hz, 2H, *арил*-CH), 8.19 (дд., $J=7.58$ Hz, 4H, *бензо*-CH), 7.86 (дд., $J=8.08$ Hz, 4H, *бензо*-CH), 7.60-7.68 (м., перекрывается с остаточным сигналом растворителя), 7.29 (остаточный сигнал растворителя, пиридин), 1.53 (с., 36H, Bu^t). Спектр ¹³C ЯМР (пиридин-d₅, δ с, м.д.): 153.7, 153.4, 146.9, 142.7, 141.4, 140.7, 129.3, 128.8, 128.6, 126.8, 123.6, 123.3, 36.4, 32.5. Масс-спектр MALDI-TOF (m/z , матрица - дитранол): 950.8 (M)⁺ Масс-спектр HRMS-ESI-TOF (m/z): (M+H)⁺ рассчитано для C₆₂H₅₉N₆Zn, 951.40927; найдено 951.39785.

Медный комплекс (49a-Cu): получили 10 мг, (95%) темно-зеленого кристаллического вещества. Спектр электронного поглощения UV/vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂)/нм 371 (log ϵ /log(дм³·моль⁻¹·см⁻¹) 4.91), 417 (5.11), 676 (5.26). Масс-спектр MALDI-TOF (m/z , матрица - дитранол): 950.3 (M+H)⁺. Масс-спектр HRMS-ESI-TOF (m/z): (M+H)⁺ рассчитано для C₆₂H₅₉N₆Cu, 950.40972; найдено 950.40018.

Никелевый комплекс (49b-Ni): получили 19 мг (95%) темно-зеленого кристаллического вещества. Спектр электронного поглощения UV/vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂)/нм 359 (log ϵ /log(дм³·моль⁻¹·см⁻¹) 4.70), 405 (5.11), 676 (5.21). Масс-спектр MALDI-TOF (m/z , матрица - дитранол): 840.5 (M)⁺. Масс-спектр HRMS-ESI-TOF (m/z): (M+H)⁺ рассчитано для C₅₀H₃₅N₆NiO₄, 841.20733; найдено 841.19979.

Палладиевый комплекс (49a-Pd): получили 15 мг (90%) темно-зеленого кристаллического вещества. Спектр электронного поглощения UV/vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂)/нм 367 (log ϵ /log(дм³·моль⁻¹·см⁻¹) 4.63), 406 (4.85), 661 (5.32). Масс-спектр MALDI-TOF (m/z , матрица - дитранол): 992.7 (M)⁺. Масс-спектр HRMS-ESI-TOF (m/z): (M+H)⁺ рассчитано для C₆₂H₅₉N₆Pd, 933.38360; найдено 993.37835.

Платиновый комплекс (49a-Pt): получили 13 мг (75%) темно-зеленого кристаллического вещества. Спектр электронного поглощения UV/vis: λ_{\max} (CH₂Cl₂)/нм 351 (log ϵ /log(дм³·моль⁻¹·см⁻¹) 4.92), 398 (5.13), 649 (5.27). Масс-спектр MALDI-TOF (m/z ,

матрица - дитранол): 1081.4 (M)⁺. Масс-спектр HRMS-ESI-TOF (*m/z*): (M+H)⁺ рассчитано для C₆₂H₅₉N₆Pt, 1082.4443; найдено 1082.4405.

Выводы

1. Показано, что разработанный ранее дигидроизоиндольный подход к синтезу π -расширенных порфиринов, может быть с успехом использован и для разработки первого селективного метода синтеза тетрабензопорфирин-фталоцианиновых гибридов - 5,15-диазатетрабензопорфиринов, используя легкодоступные производные дибензодипирринов в качестве ключевых полупродуктов.
2. Показано, что разработанный метод может быть расширен на синтез ранее не известных 5,15-диазатетрабензопорфиринов, имеющих различные арильные группы в положениях 5- и 10, и представляющих значительный интерес в качестве функциональных пуш-пульных оптических материалов.
3. Впервые получены и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа металлокомплексы 5,15-диазатетрабензопорфиринов с ионами Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} . Также показана возможность получения металлокомплекса с ионом Pt^{2+} .
4. Впервые исследованы и описаны основные фотофизические и электрохимические свойства свободных оснований 5,15-диазатетрабензопорфиринов и их металлокомплексов с ионами Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} и Pt^{2+} методами спектроскопии электронного поглощения и эмиссии в видимой и ближней инфракрасной области, наносекундной и микросекундной эмиссионной спектроскопии. Определены значения квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции. Измерены спектры нестационарного поглощения в наносекундном диапазоне и получены данные о динамике возбужденных состояний полученных соединений. Методом циклической вольтамперометрии впервые получены значения окислительно-восстановительных потенциалов. Полученные характеристики сопоставлены с аналогичными характеристиками ключевых представителей тетрабензоанелированных тетрапиррольных систем (тетрабензопорфиринов, фталоцианина), и проанализированы с помощью квантово-химических расчетов методами стационарной и нестационарной теории функционала плотности, что позволило объяснить наблюдаемые тенденции изменения свойств в рядах.
5. Впервые обнаружен и исследован эффект аномального сольватохромного сдвига некоторых арилдибензодипирринов при переходе к водным растворам.
6. Предложена модель, объясняющая наблюдающуюся структуру мезо-арилдибензодипиррометенов и их аномальный сольватохромный сдвиг в водных средах. На основании предложенной модели, показана возможность

дестабилизации плоской структуры арилдипиринов и внутримолекулярного вращения пиррольных заместителей.

7. Показана возможность использования дибензодипиринов, имеющих малые *мезо*-арильные группы, в качестве оптических индикаторов мицеллообразования.

Список литературы

1. Wöhrle D. / Phthalocyanines: Properties and applications. Edited by C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, // Weinheim.: VCH. - 1989.
2. Urbani M., Grätzel M., Nazeeruddin M.K., Torres T. / Meso-Substituted Porphyrins for Dye-Sensitized Solar Cells // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 24. — P. 12330-12396.
3. Mack J., Kobayashi N. / Low Symmetry Phthalocyanines and Their Analogues // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 2. — P. 281-321.
4. McKeown N.B. / Phthalocyanine Materials, Synthesis, Structure and Function. // Cambridge: Cambridge University Press, - 1998.
5. Dolphin D., / ed. The Porphyrins. Vol. 1-8. // New York.: Academic Press - 1978-1979.
6. Loudet A., Burgess K. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 11. — P. 4891-4932.
7. Fischer H., Friedrich W. / Synthese von Mono-imido-ätio- und Mono-imido-koproporphyrin. II. Mitteilung über Imidoporphyrine // Justus Liebigs Ann. Chem. 1936. B. 523. № 1. — S. 154-164.
8. Endermann F., Fischer H. / A new synthesis for mono-imido-porphyrins and further formations of di- and tetra-imido-porphyrins // Justus Liebigs Ann. Chem. 1939. B. 538. — S. 172-194.
9. Fischer H., Haberland H., Müller A. / Synthese von Diiminoporphyrinen // Justus Liebigs Ann. Chem. 1936. B. 521. № 1. — S. 122-128.
10. Metzger W., Fischer H. / Auto-oxydation in the pyrrole lines as well as a new synthesis of diimido-porphyrine - The Curtiusschen configuration in the pyrrole line III) // Justus Liebigs Ann. Chem. 1937. B. 527. — S. 1-37.
11. Fischer H. O.H. / Die Chemie des Pyrrols. B. // Leipzig: Akad. Verlag, - 1940.
12. Johnson A.W., Kay I.T. / Corroles. Part I. Synthesis // J. Chem. Soc. 1965. № 10. — P. 1620-1629.
13. Harris R.L.N., Johnson A.W., Kay I.T. / A stepwise synthesis of unsymmetrical porphyrins // J. Chem. Soc. C. 1966. № 1. — P. 22.
14. Engel J., Gossauer A., Johnson A.W. / Synthesis of tetrahydrocorrins, corroles, and corrologens related to 12-decarboxyuroporphyrin-III and uroporphyrin-III // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1978. № 8. — P. 871-875.
15. Abeyssekera A.M., Grigg R., Malone J.F., King T.J., Morley J.O. / Chemical and theoretical-studies of tautomerism in meso-aza-porphyrins and meso-tetraaza-porphyrins - crystal-structure of 5-aza-13,17-diethyl-2,3,7,8,12,18-hexamethylporphyrinatocobalt(II) // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1985. № 3. — P. 395-402.
16. Pandey R.K., Zhou H.H., Gerzevske K., Smith K.M. / Stepwise synthesis of 1,19-dibromo-a,c-biladienes and their conversion into biliverdins, corroles and azaporphyrins // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992. № 2. — P. 183-185.
17. Singh J.P., Xie L.Y., Dolphin D. / An improved synthesis of monoazaporphyrins // Tetrahedron Lett. 1995. V. 36. № 10. — P. 1567-1570.
18. Smith K.M., Pandey R.K. / Cyclizations of terminally substituted a,c-biladiene salts to give mesosubstituted porphyrins // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1987. № 6. — P. 1229-1236.
19. Pandey R.K., Gerzevske K.R., Zhou H., Smith K.M. / New syntheses of biliverdins, corroles and azaporphyrins from 1,19-dibromo-ac-biladiene salts // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 1994. № 8. — P. 971-977.
20. Dolphin D., Johnson A.W., Leng J., Broek P.v.d. / The base-catalysed cyclisations of 1,19-dideoxybiladienes-ac // J. Chem. Soc. C. 1966. № 7. — P. 880-884.
21. Neya S., Sato T., Hoshino T. / A concise synthesis of monoazaporphyrin from 1,19-dideoxybiladiene-ac // Tetrahedron Lett. 2008. V. 49. № 10. — P. 1613-1615.

22. Saito S., Itano H.A. / Cyclization of biliverdins to verdohaemochromes // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*. 1986. № 1. — P. 1-7.
23. Saito S., Sumita S., Iwai K., Sano H. / Preparation of mesoverdohemochrome-ix-alpha-dimethyl ester and mossbauer-spectra of related porphyrins // *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1988. V. 61. № 10. — P. 3539-3547.
24. Furhop J.-H., Salek A., Subramanian J., Mengersen C., Besecke S. / Metallkomplexe von Biliverdinderivaten // *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975. B. 1975. № 6. — S. 1131-1147.
25. Fuhrhop J.H., Besecke S., Subramanian J., Mengersen C., Riesner D. / Reactions of oxophlorines and their .pi. radicals // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. V. 97. № 24. — P. 7141-7152.
26. Kopranchikov V.N., Luk'yanets, E. A., / Porphyrazines: synthesis, properties, application // *Russ. Chem. Bull.*- 1995. T. 44. — C. 2216.
27. Shatskaya T.A., Galpern, M. G., Skvarchenko, V. R., Luk'yanets, E.A., // *ЖОХ*. 1986. T. 56. — C. 392.
28. Montforts F.P., Gerlach B. Azachlorins - synthesis of a novel type of hydrophorphanoid structures from bilirubin // *Tetrahedron Lett.* 1992. V. 33. № 15. — P. 1985-1988.
29. Gerlach B., Montforts F.-P. / Azachlorins: Synthesis of a novel type of hydrophorphanoid structures from the bile pigment bilirubin // *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1995. B. 1995. № 8. — S. 1509-1514.
30. Nie H., L. Stern C., M. Hoffman B., G. M. Barrett A. / Decapitation of dihydrophorphanediol derivatives: synthesis and X-ray structure of a novel seco-phorphan // *Chem. Commun.* 1999. № 8. — P. 703-704.
31. Palmer J.H., Brock-Nannestad T., Mahammed A., Durrell A.C., VanderVelde D., Virgil S., Gross Z., Gray H.B. / Nitrogen Insertion into a Corrole Ring: Iridium Monoazaphorphan // *Angew. Chem.-Int. Ed.* 2011. V. 50. № 40. — P. 9433-9436.
32. Хелевин О.Г., Чиждова Н.В., Стужин П.А., Семейкин А.С., Березин Б.Д. / Кислые формы диазапорфиринов в неводных средах // *Журнал физической химии*. 1997. T. 71. № 1. — С. 81-85.
33. Ogata H., Fukuda T., Nakai K., Fujimura Y., Neya S., Stuzhin P.A., Kobayashi N. / Absorption, magnetic circular dichroism, IR spectra, electrochemistry, and molecular orbital calculations of monoaza- and opposite diazaphorphan // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004. № 8. — P. 1621-1629.
34. Stuzhin P.A., Nefedov S.E., Kumeev R.S., Ul-Haq A., Minin V.V., Ivanova S.S. / Effects of Solvation on the Spin State of Iron(III) in 2,8,12,18-Tetrabutyl-3,7,13,17-tetramethyl-5,10-diazaphorphanatoiron(III) Chloride // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 11. — P. 4802-4813.
35. Stuzhin P.A., Ul-Haq A., Nefedov S.E., Kumeev R.S., Koifman O.I. / Synthesis and Study of the Binuclear μ -Oxodiiron(III) Complexes of 5-Monoaza- and 5,15-Diaza-Substituted β -Octaalkylporphan // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 2011. № 16. — P. 2567-2578.
36. Matano Y., Shibano T., Nakano H., Kimura Y., Imahori H. / Free Base and Metal Complexes of 5,15-Diaza-10,20-dimesitylporphan: Synthesis, Structures, Optical and Electrochemical Properties, and Aromaticities // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 23. — P. 12879-12890.
37. Matano Y., Shibano T., Nakano H., Imahori H. / Nickel(II) and Copper(II) Complexes of beta-Unsubstituted 5,15-Diazaphorphan and Pyridazine-Fused Diazacorrinoids: Metal-Template Syntheses and Peripheral Functionalizations // *Chem.-Eur. J.* 2012. V. 18. № 20. — P. 6208-6216.
38. Yamamoto Y., Asao N. / Copper azide as a new reagent for syn-S_N2 displacement of .gamma.-sulfonyloxy- α,β -unsaturated esters // *J. Org. Chem.* 1990. V. 55. № 19. — P. 5303-5304.

39. Linstead R.P., Whalley M. / Conjugated macrocycles. Part XXII. Tetrazaporphin and its metallic derivatives // *J. Chem. Soc.* 1952. № 10. — P. 4839-4846.
40. Makarova E.A., Korolyova G.V., Tok O.L., Lukyanets E.A. / New synthesis of tetraazachlorins and tetraazabacteriochlorins by Diels–Alder reaction of tetraazaporphine // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2000. V. 4. № 5. — P. 525-531.
41. Makarova E.A., Korolyova, G.V., Luk'yanets, E.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* 1999. V. 69. — P. 1306.
42. Fukuda T., Kobayashi N. / Hydrogenated tetraazaporphyrins - old but new core-modified phthalocyanine analogues // *Dalton Trans.* 2008. № 35. — P. 4685-4704.
43. Cheprakov A.V. / The Synthesis of pi-Extended Porphyrins // *Handbook of Porphyrin Science with Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology and Medicine, Vol 13: Synthesis and Structural Studies V. 13.* 2011. — P. 1-149.
44. Карасев В.В., Шейнин В.Б., Березин Б.Д., Перфилов В.А. / Триаза-тетра-трет-бутил-бензопорфин // *ЖОХ*. 1991. Т. 61. № 10. — С. 2344-2348.
45. Helberger J.H.A.V.R., Adalb. / Über die Einwirkung von Kupfer-1-cyanid auf o-Halogenacetophenone // *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1937. B. 531. — S. 279-287.
46. Heinr. Helberger J. / Über die Einwirkung von Kupfer-1-cyanid auf o-Halogenacetophenone // *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1937. B. 529. № 1. — S. 205-218.
47. Helberger J.H., Rebay, A., and Helver, D.E. // *Angew. Chem.* 1938. B. 536. — S. 197.
48. Dent C.E. 1. / Preparation of phthalocyanine-like pigments related to the porphyrins // *J. Chem. Soc.* 1938. № 1. — P. 1-6.
49. Barrett P.A., Linstead R.P., Tuey G.A.P. / Phthalocyanines and related compounds double dagger Part XV tetrabenzotriazaporphin its preparation from phthalonitrile and a proof of its structure // *J. Chem. Soc.* 1939. — P. 1809-1820.
50. Tse Y.-H., Goel A., Hu M., Lever A.B.P., Leznoff C.C., Van Lier J.E. / Electrochemistry and spectroelectrochemistry of substituted tetrabenzotriazaporphine // *Can. J. Chem.* 1993. V. 71. № 5. — P. 742-753.
51. Ivanova Y.B., Churakhina Y.I., Semeikin A.S., Mamardashvili N.Z. / Synthesis and basic properties of tetra-tert-butyltetrabenzotriazaporphyrin // *Russ. J. Gen. Chem.* 2009. V. 79. № 4. — P. 833-838.
52. Cammidge A.N., Chambrier I., Cook M.J., Hughes D.L., Rahman M., Sosa-Vargas L. / Phthalocyanine Analogues: Unexpectedly Facile Access to Non-Peripherally Substituted Octaalkyl Tetrabenzotriazaporphyrins, Tetrabenzodiazaporphyrins, Tetrabenzomonoazaporphyrins and Tetrabenzoporphyrins // *Chem.-Eur. J.* 2011. V. 17. № 11. — P. 3136-3146.
53. Mack J., Sosa-Vargas L., Coles S.J., Tizzard G.J., Chambrier I., Cammidge A.N., Cook M.J., Kobayashi N. / Synthesis, Characterization, MCD Spectroscopy, and TD-DFT Calculations of Copper-Metalated Nonperipherally Substituted Octaoctyl Derivatives of Tetrabenzotriazaporphyrin, cis- and trans-Tetrabenzodiazaporphyrin, Tetrabenzomonoazaporphyrin, and Tetrabenzoporphyrin // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. № 23. — P. 12820-12833.
54. Leznoff C.C., McKeown N.B. / Preparation of substituted tetrabenzotriazaporphyrins and a tetranaphthotriazaporphyrin - a route to mono-meso-substituted phthalocyanine analogs // *J. Org. Chem.* 1990. V. 55. № 7. — P. 2186-2190.
55. Cammidge A.N., Cook M.J., Hughes D.L., Nekelson F., Rahman M. A remarkable side-product from the synthesis of an octaalkylphthalocyanine: formation of a tetrabenzotriazaporphyrin // *Chem. Commun.* 2005. № 7. — P. 930-932.
56. Galanin N.E., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P. / Synthesis and properties of meso-alkyltetrabenzotriazaporphyrins and their zinc complexes // *Russ. J. Gen. Chem.* 2004. V. 74. № 2. — P. 282-285.

57. Galanin N.E., Shaposhnikov G.P. / Meso-octyl-substituted tetrabenzoazaporphines and their zinc complexes: Synthesis and spectra // *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. V. 77. № 11. — P. 1951-1954.
58. Yakubov L.A., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P. / Synthesis and properties of zinc complexes of meso-hexadecyloxy-substituted tetrabenzoporphyrin and tetrabenzoazaporphyrins // *Russ. J. Org. Chem.* 2008. V. 44. № 5. — P. 755-760.
59. Galanin N.E., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P. / Synthesis and properties of meso-phenyl-substituted tetrabenzoazaporphins magnesium complexes // *Russ. J. Org. Chem.* 2002. V. 38. № 8. — P. 1200-1203.
60. Galanin N.E., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P. / meso-Phenyltetrabenzoazaporphyrins and their zinc complexes. Synthesis and spectral properties // *Russ. J. Gen. Chem.* 2005. V. 75. № 4. — P. 651-655.
61. Galanin N.E., Yakubov L.A., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P. / Synthesis and spectral properties of meso-phenyltetrabenzoazaporphyrins containing triphenylmethyl groups // *Russ. J. Gen. Chem.* 2008. V. 78. № 7. — P. 1436-1440.
62. Diaz-Moscoso A., Tizzard G.J., Coles S.J., Cammidge A.N. / Synthesis of meso-Substituted Tetrabenzotriazaporphyrins: Easy Access to Hybrid Macrocycles // *Angew. Chem.-Int. Ed.* 2013. V. 52. № 41. — P. 10784-10787.
63. Макарова Е.А., Копраненков В.Н., Швецов В.К., Лукьянец Е.А. / Новый метод синтеза азааналогов тетрабензопорфиринов // *ХГС.* -1989. № 10. — С. 1385-1390.
64. Shimizu S., Ito Y., Oniwa K., Hirokawa S., Miura Y., Matsushita O., Kobayashi N. / Synthesis of 5,10,15-triazaporphyrins-effect of benzo-annulation on the electronic structures // *Chemical Commun.* 2012. № 32. — P. 3851-3853.
65. Filatov M.A., Lebedev A.Y., Vinogradov S.A., Cheprakov A.V. / Synthesis of 5,15-diaryltetrabenzoporphyrins // *J. Org. Chem.* 2008. V. 73. № 11. — P. 4175-4185.
66. Finikova O., Cheprakov A., Beletskaya I., Vinogradov S. / An expedient synthesis of substituted tetraaryltetrabenzoporphyrins // *Chem. Commun.* 2001. № 3. — P. 261-262.
67. Filatov M.A., Lebedev A.Y., Mukhin S.N., Vinogradov S.A., Cheprakov A.V. / π -Extended Dipyrins Capable of Highly Fluorogenic Complexation with Metal Ions // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 28. — P. 9552-9554.
68. Meduna V., Sawlewicz P., Vogt R. / N-Formylglycine t-Butyl Ester // *Synth. Commun.* 1989. V. 19. № 9-10. — P. 1487-1491.
69. Katritzky A.R., Widyan K., Kirichenko K. / Preparation of Polyfunctional Acyl Azides // *J. Org. Chem.* 2007. V. 72. № 15. — P. 5802-5804.
70. Hunter C.A., Sanders J.K.M. The nature of π - π interactions // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. V. 112. № 14. — P. 5525-5534.
71. Walter M.G., Rudine A.B., Wamser C.C. / Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2010. V. 14. № 9. — P. 759-792.
72. Yamamoto M., Takano Y., Matano Y., Stranius K., Tkachenko N.V., Lemmetyinen H., Imahori H. / Slow Charge Recombination and Enhanced Photoelectrochemical Properties of Diazaporphyrin-Fullerene Linked Dyad // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. № 4. — P. 1808-1820.
73. Mathew S., Iijima H., Toude Y., Umeyama T., Matano Y., Ito S., Tkachenko N.V., Lemmetyinen H., Imahori H. / Optical, Electrochemical, and Photovoltaic Effects of an Electron-Withdrawing Tetrafluorophenylene Bridge in a Push-Pull Porphyrin Sensitizer Used for Dye-Sensitized Solar Cells // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. № 29. — P. 14415-14424.
74. Lee S.H., Smith K.M. / Sulfolenoporphyrins: synthons for refunctionalization of porphyrins // *Tetrahedron Lett.* 2005. V. 46. № 12. — P. 2009-2013.
75. Esipova T.V., Vinogradov S.A. / Synthesis of Phosphorescent Asymmetrically π -Extended Porphyrins for Two-Photon Applications // *J. Org. Chem.* 2014. V. 79. № 18. — P. 8812-8825.

76. Hammond R.B., Roberts K.J., Docherty R., Edmondson M., Gairns R. / X-Form metal-free phthalocyanine: crystal structure determination using a combination of high-resolution X-ray powder diffraction and molecular modelling techniques // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 1996. № 8. — P. 1527-1528.
77. Hoard J.L. / Stereochemistry of Hemes and Other Metalloporphyrins // *Science*. 1971. V. 174. № 4016. — P. 1295-1302.
78. Kobayashi T., Ashida T., Uyeda N., Suito E., Kakudo M. / Crystal structure of 2-3 complex of zinc phthalocyanine and n-hexylamine // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1971. V. 44. № 8. — C. 2095.
79. Przybyl B., Janczak J. / Structural characterisation and DFT calculations of three new complexes of zinc phthalocyanine with n-alkylamines // *Dyes Pigment*. 2014. V. 100. — P. 247-254.
80. Janczak J., Kubiak R. / Pyrazine control of the solid-state supramolecular chemistry of zinc phthalocyanine // *Polyhedron*. 2009. V. 28. № 12. — P. 2391-2396.
81. Janczak J., Kubiak R., Lisowski J. / Structural evidence of the formation of ZnPc-DBU complex during recrystallisation of commercially available ZnPc dye // *Polyhedron*. 2011. V. 30. № 2. — P. 253-258.
82. Yang F.J., Fang X., Yu H.Y., Wang J.D. / (4-Aminopyridine-kappa N(1))(phthalocyaninato-kappa(4)N)zinc(II) tetrahydrofuran disolvate // *Acta Cryst. C - Cryst. Struct. Commun.* 2008. V. 64. — P. M375-M377.
83. Kubiak R., Janczak J., Śledź M., Bukowska E. / Comparative study of beryllium, magnesium and zinc phthalocyanine complexes with 4-picoline // *Polyhedron*. 2007. V. 26. № 15. — C. 4179-4186.
84. Cui L.-Y., Yang J., Fu Q., Zhao B.-Z., Tian L., Yu H.-L. / Synthesis, crystal structure and characterization of a new zinc phthalocyanine complex // *J. Mol. Struct.* 2007. V. 827. № 1-3. — C. 149-154.
85. Fukuda T., Homma S., Kobayashi N. / Deformed phthalocyanines: Synthesis and characterization of zinc phthalocyanines bearing phenyl substituents at the 1-, 4-, 8-, 11-, 15-, 18-, 22-, and/or 25-positions // *Chem.-Eur. J.* 2005. V. 11. № 18. — C. 5205-5216.
86. Siemeling U., Schirrmacher C., Glebe U., Bruhn C., Baio J.E., Arnadottir L., Castner D.G., Weidner T. / Phthalocyaninato complexes with peripheral alkylthio chains: Disk-like adsorbate species for the vertical anchoring of ligands onto gold surfaces // *Inorg. Chim. Acta*. 2011. V. 374. № 1. — P. 302-312.
87. Morishige K., Araki K. / Crystal structures of nickel, copper and zinc naphthalocyaninates // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996. № 22. — P. 4303-4305.
88. Brown C.J. Crystal structure of [β]-copper phthalocyanine // *J. Chem. Soc. A*. 1968. № 10. — C. 2488-2493.
89. Pandey P.A., Rochford L.A., Keeble D.S., Rourke J.P., Jones T.S., Beanland R., Wilson N.R. / Resolving the Nanoscale Morphology and Crystallographic Structure of Molecular Thin Films: F16CuPc on Graphene Oxide // *Chem. Mater.* 2012. V. 24. № 7. — P. 1365-1370.
90. Moons H., Łapok Ł., Loas A., Van Doorslaer S., Gorun S.M. Synthesis, / X-ray Structure, Magnetic Resonance, and DFT Analysis of a Soluble Copper(II) Phthalocyanine Lacking C-H Bonds // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 19. — P. 8779-8789.
91. Andrianov D.S., Rybakov V.B., Cheprakov A.V. / Between porphyrins and phthalocyanines: 10,20-diaryl-5,15-tetrabenzodiazaporphyrins // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. № 59. — P. 7953-7955.
92. Brennan T.D., Scheidt W.R., Shelnut J.A. / New crystalline phase of (octaethylporphinato)nickel(II): effects of .pi.-.pi. interactions on molecular structure and resonance Raman spectra // *Journal of the American Chemical Society*. 1988. V. 110. № 12. — P. 3919-3924.

93. Finikova O.S., Cheprakov A.V., Beletskaya I.P., Carroll P.J., Vinogradov S.A. / Novel versatile synthesis of substituted tetrabenzoporphyrins // *J. Org. Chem.* 2004. V. 69. № 2. — P. 522-535.
94. Schramm C.J., Scaringe R.P., Stojakovic D.R., Hoffman B.M., Ibers J.A., Marks T.J. / Chemical, spectral, structural, and charge transport properties of the "molecular metals" produced by iodination of nickel phthalocyanine // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. V. 102. № 22. — P. 6702-6713.
95. Finikova O.S., Cheprakov A.V., Carroll P.J., Vinogradov S.A. / Novel route to functionalized tetraaryltetra 2,3 naphthaloporphyrins via oxidative aromatization // *J. Org. Chem.* 2003. V. 68. № 19. — P. 7517-7520.
96. Lebedev A.Y., Filatov M.A., Cheprakov A.V., Vinogradov S.A. / Effects of structural deformations on optical properties of tetrabenzoporphyrins: Free-bases and Pd complexes // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112. № 33. — P. 7723-7733.
97. Cho Y., Lee J.H., Jaworski J., Park S., Lee S.S., Jung J.H. / The influence of ultrasound on porphyrin-based metallogel formation: efficient control of H- and J-type aggregations // *New J. Chem.* 2012. V. 36. № 1. — P. 32-35.
98. Lipstman S., Muniappan S., George S., Goldberg I. / The effects of strong Lewis-base reagents on supramolecular hydrogen bonding of meso-tetra(carboxyphenyl)porphyrins // *CrystEngComm.* 2006. V. 8. № 8. — P. 601-607.
99. Lipstman S., Goldberg I. / Supramolecular hydrogen bonding of [5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrinato]palladium(II) in the presence of competing solvents // *Acta Cryst. C.* 2008. V. 64. № 1. — P. M53-M57.
100. Golder A.J., Milgrom L.R., Nolan K.B., Povey D.C. / Importance of macrocyclic ring deformation in the facile aerial oxidation of phenolic porphyrins // *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* 1987. № 23. — P. 1788-1790.
101. Stolzenberg A.M., Schussel L.J., Summers J.S., Foxman B.M., Petersen J.L. / Structures of the homologous series of square-planar metallotetrapyrroles palladium(II) octaethylporphyrin, palladium(II) trans-octaethylchlorin, and palladium(II) tct-octaethylisobacteriochlorin // *Inorg. Chem.* 1992. V. 31. № 9. — P. 1678-1686.
102. Zubatyuk R.I., Sinelshchikova A.A., Enakieva Y.Y., Gorbunova Y.G., Tsivadze A.Y., Nefedov S.E., Bessmertnykh-Lemeune A., Guilard R., Shishkin O.V. / Insights into the crystal packing of phosphorylporphyrins based on the topology of their intermolecular interaction energies // *CrystEngComm.* 2014. V. 16. № 45. — P. 10428-10438.
103. Yamamoto Y., Hirata Y., Kodama M., Yamaguchi T., Matsukawa S., Akiba K.-y., Hashizume D., Iwasaki F., Muranaka A., Uchiyama M., Chen P., Kadish K.M., Kobayashi N. Synthesis, Reactions, and Electronic Properties of 16 π -Electron Octaisobutyltetraphenylporphyrin // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 36. — P. 12627-12638.
104. Finikova O.S., Aleshchenkov S.E., Brinas R.P., Cheprakov A.V., Carroll P.J., Vinogradov S.A. / Synthesis of symmetrical tetraaryltetranaphtho 2,3 porphyrins // *J. Org. Chem.* 2005. V. 70. № 12. — P. 4617-4628.
105. Jentzen W., Simpson M.C., Hobbs J.D., Song X., Ema T., Nelson N.Y., Medforth C.J., Smith K.M., Veyrat M. / Ruffling in a Series of Nickel(II) meso-Tetrasubstituted Porphyrins as a Model for the Conserved Ruffling of the Heme of Cytochromes c // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 45. — P. 11085-11097.
106. Boens N., Ameloot M., Valeur B. / Practical Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy: Avoiding Artifacts and Using Lifetime Standards // *Standardization and Quality Assurance in Fluorescence Measurements I* V. 5. Resch-Genger U.: Springer Berlin Heidelberg, 2008. — P. 215-232.
107. Soldatova A.V., Kim J., Rizzoli C., Kenney M.E., Rodgers M.A.J., Rosa A., Ricciardi G. / Near-Infrared-Emitting Phthalocyanines. A Combined Experimental and Density Functional Theory Study of the Structural, Optical, and Photophysical Properties of

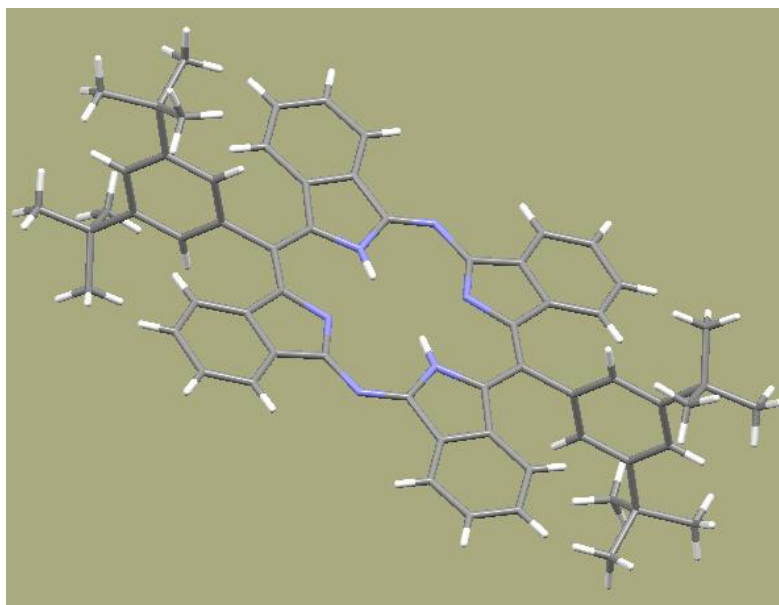
- Pd(II) and Pt(II) α -Butoxyphthalocyanines // *Inorg. Chem.* 2010. V. 50. № 3. — P. 1135-1149.
108. Li Y., Pritchett T.M., Huang J., Ke M., Shao P., Sun W. / Photophysics and Nonlinear Absorption of Peripheral-Substituted Zinc Phthalocyanines // *J. Phys. Chem. A.* 2008. V. 112. № 31. — P. 7200-7207.
 109. Koziar J.C., Cowan D.O. Photochemical heavy-atom effects // *Acc. Chem. Res.* 1978. V. 11. № 9. — P. 334-341.
 110. Veeman W.S., van der Waals J.H. / Spin-orbit coupling in aromatic molecules // *Mol. Phys.* 1970. V. 18. № 1. — P. 63-75.
 111. Schaffer A.M., Gouterman M., Davidson E.R. Porphyrins .28. Extended Hückel calculations on metal phthalocyanines and tetrazaporphins // *Theor. Chim. Acta.* 1973. V. 30. № 1. — C. 9-30.
 112. Seybold P.G., Gouterman M. Porphyrins: XIII: Fluorescence spectra and quantum yields // *J. Mol. Spectr.* 1969. V. 31. № 1. — P. 1-13.
 113. Wolberg A., Manassen J. Electrochemical and electron paramagnetic resonance studies of metalloporphyrins and their electrochemical oxidation products // *J. Am. Chem. Soc.* 1970. V. 92. № 10. — P. 2982.
 114. Kobayashi N., Nakajima S.-i., Ogata H., Fukuda T. Synthesis, Spectroscopy, and Electrochemistry of Tetra-tert-butylated Tetraazaporphyrins, Phthalocyanines, Naphthalocyanines, and Anthracocyanines, together with Molecular Orbital Calculations // *Chem.-Eur. J.* 2004. V. 10. № 24. — P. 6294-6312.
 115. Lever A.B.P. The Phthalocyanines // *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry T. Volume 7.* Emeléus H.J., Sharpe A.G.: Academic Press, 1965. — P. 27-114.
 116. Lever A.B.P., Milaeva A., Speier G. The Redox Chemistry of Metallophthalocyanines in Solution // *Phthalocyanines, Properties and Applications V. 3.* Lever A.B.P., Leznoff C.C. — N.Y.: Wiley-VCH, 1993. — P. 1-69.
 117. Wood T.E., Thompson A. Advances in the chemistry of dipyrins and their complexes // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. № 5. — P. 1831-1861.
 118. Loudet A., Burgess K. BODIPY dyes and their derivatives: Syntheses and spectroscopic properties // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. № 11. — P. 4891-4932.
 119. Gomes de Mesquita A., MacGillavry C., Eriks K. The structure of triphenylmethyl perchlorate at 85°C // *Acta Cryst.* 1965. V. 18. № 3. — P. 437-443.
 120. Kobayashi T. / *J-aggregates.* // Singapore.: World Scientific, - 1996.
 121. Mani T., Niedzwiedzki D.M., Vinogradov S.A. / Generation of Phosphorescent Triplet States via Photoinduced Electron Transfer: Energy and Electron Transfer Dynamics in Pt Porphyrin–Rhodamine B Dyads // *J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 116. № 14. — P. 3598-3610.
 122. Kubin R.F., Fletcher A.N. / Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes // *J. Luminescence.* 1982. V. 27. № 4. — P. 455-462.
 123. Valeur B. / *Characteristics of Fluorescence Emission // Molecular Fluorescence: Wiley-VCH Verlag GmbH,* 2001. — P. 34-71.
 124. Neese F. / *The ORCA program system // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science.* 2012. V. 2. № 1. — P. 73-78.
 125. Granovsky A.A. Firefly version 8, [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html).
 126. Andrienko G.A. <http://www.chemcraftprog.com>.
 127. Novak B.H., Lash T.D. / Porphyrins with Exocyclic Rings. 11.1 Synthesis and Characterization of Phenanthroporphyrins, a New Class of Modified Porphyrin Chromophores // *J. Org. Chem.* 1998. V. 63. № 12. — P. 3998-4010.

128. Filatov M.A., Cheprakov A.V., Beletskaya I.P. / A Facile and Reliable Method for the Synthesis of Tetrabenzoporphyrin from 4,7-Dihydroisoindole // Eur. J. Org. Chem. 2007. V. 2007. № 21. — P. 3468-3475.

Приложение

Данные рентгеноструктурного анализа

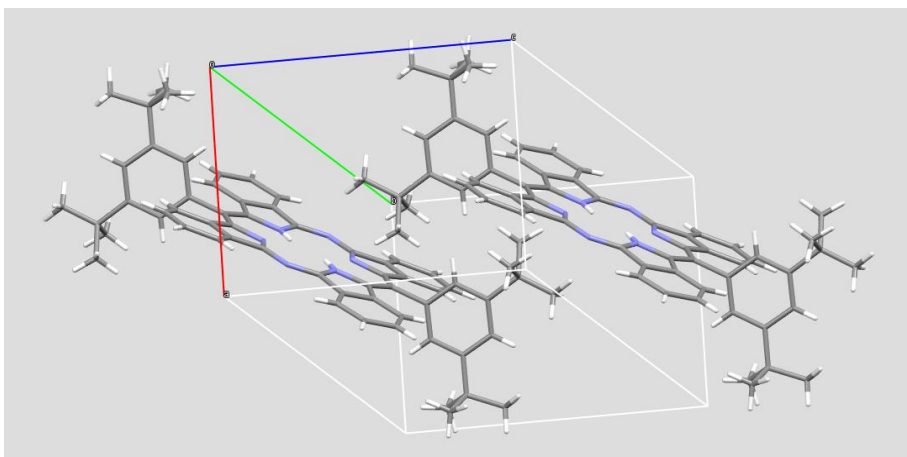
Тетрабензодиазапорфирин (49a)



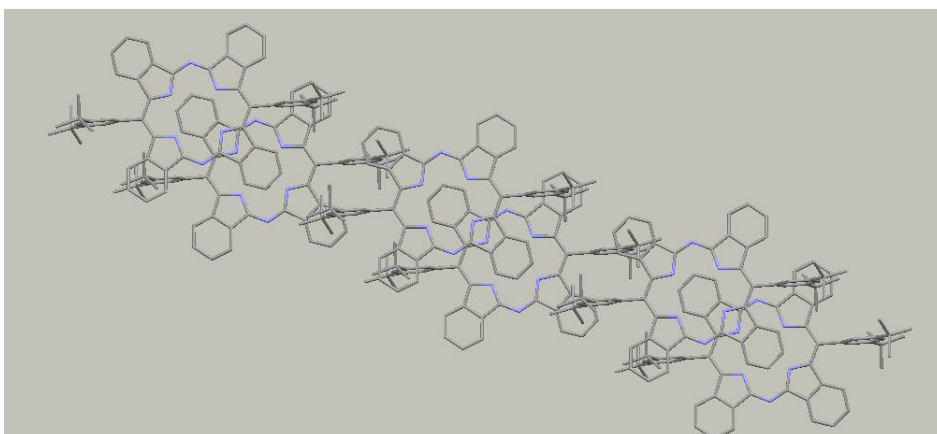
Кристаллографические параметры:

$C_{62}H_{60}N_6$, $M = 889.16$, триклинная, $a = 9.1332(15) \text{ \AA}$, $b = 11.8576(18) \text{ \AA}$, $c = 13.566(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 84.777(12)^\circ$, $\beta = 83.980(13)^\circ$, $\gamma = 72.609(12)^\circ$, $V = 1391.5(4) \text{ \AA}^3$, $T = 295(2) \text{ K}$, пространственная группа $P\bar{1}$, $Z = 1$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 0.478 \text{ mm}^{-1}$, 4785 отражений, 4785 независимых ($R_{int} = 0.0$). R_I значение 0.0537 ($I > 2\sigma(I)$). Окончательное $wR(F^2)$ значение 0.1176 ($I > 2\sigma(I)$). Окончательное R_I значение 0.0876 (по всем данным). Окончательное $wR(F^2)$ значение 0.1269 (по всем данным). Номер CCDC 989911.

Кристаллическая ячейка соединения (49a):

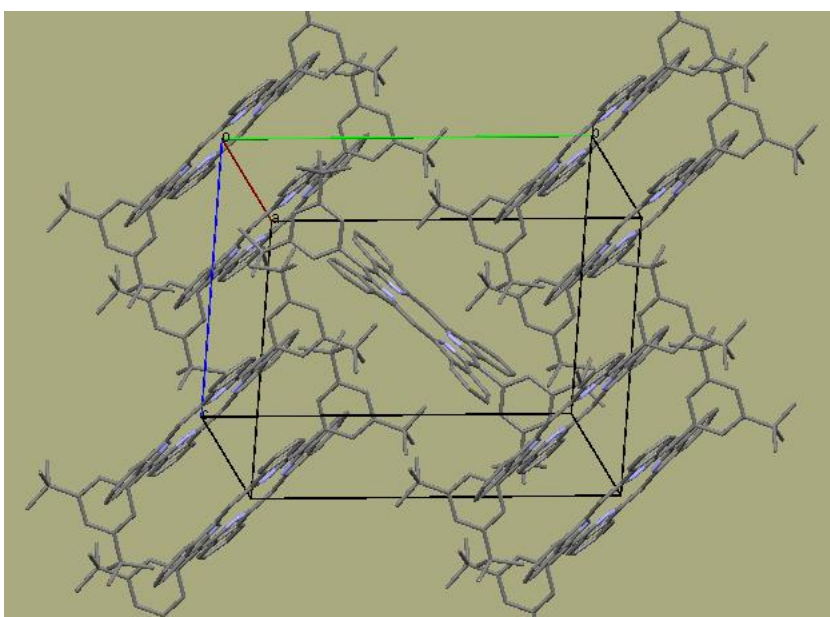


Основной мотив упаковки, вид – сверху. Хорошо видны стэкинг-взаимодействия:



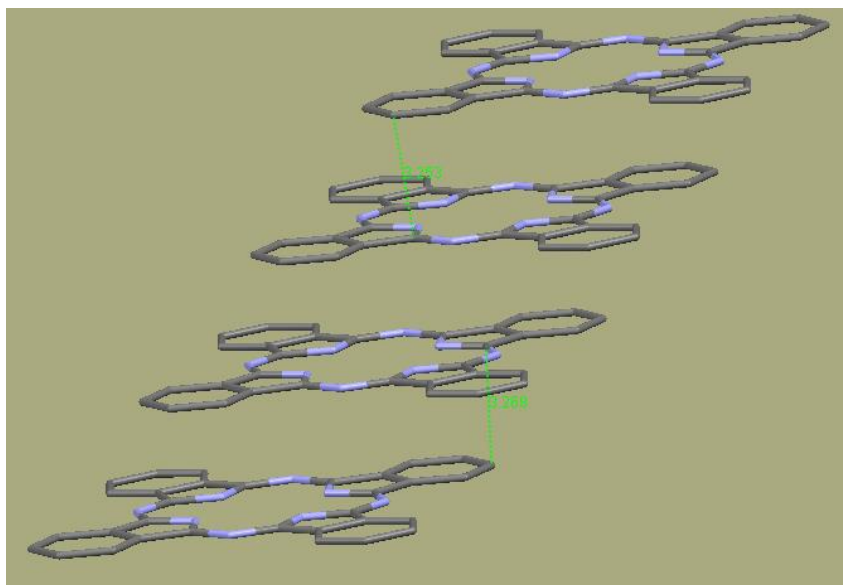
Диарилтетрабензопорфирин (55)

Кристаллическая ячейка:

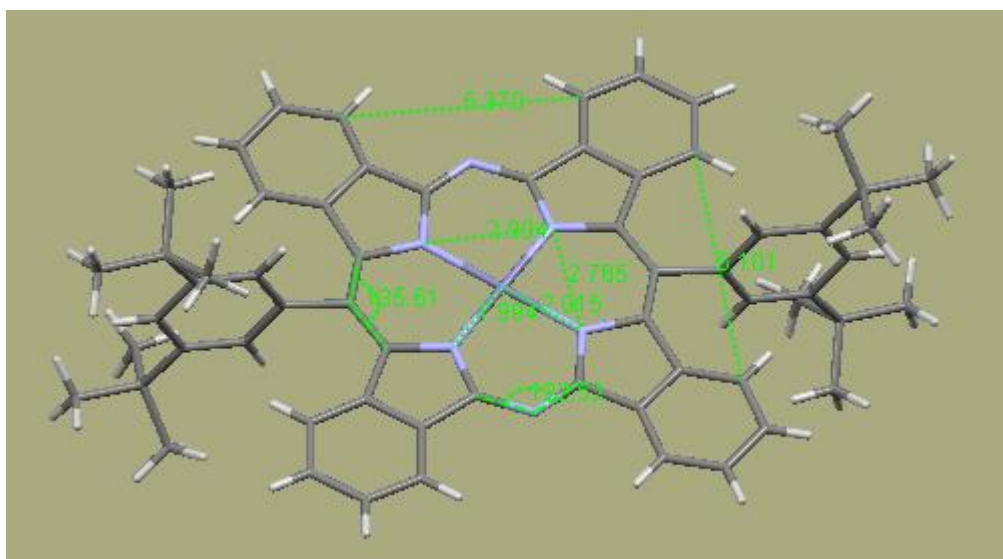


Фталоцианин

Мотив упаковки в кристалле:



Цинковый металлокомплекс 49a-Zn⁶



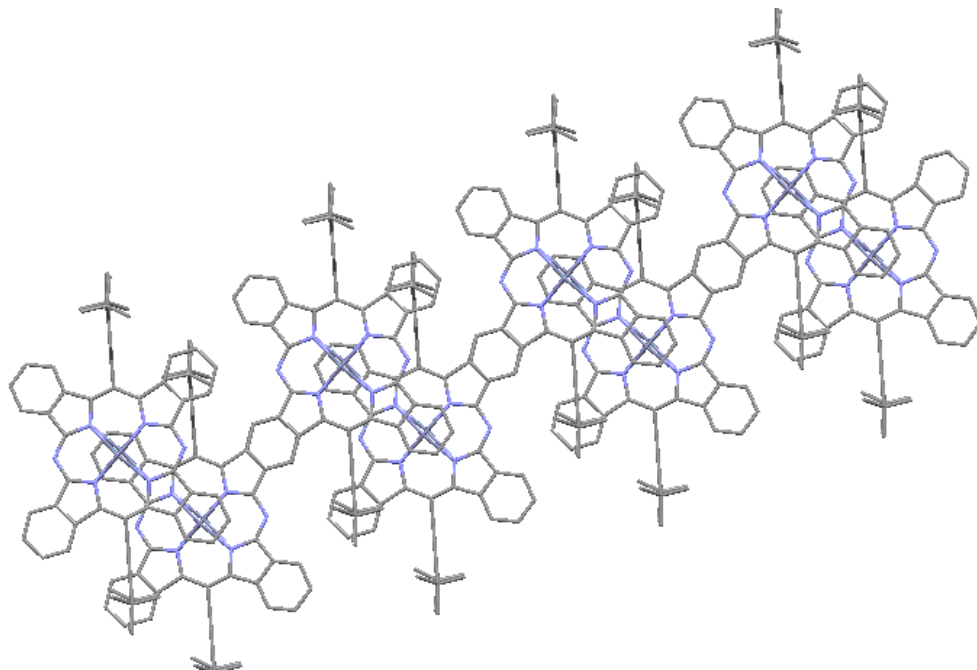
Кристаллографические параметры:

$C_{62}H_{58}N_6Zn$, $M = 952.51$, триклинная, $a = 9.1798(18) \text{ \AA}$, $b = 12.647(2) \text{ \AA}$, $c = 13.736(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 84.135(12)^\circ$, $\beta = 86.986(14)^\circ$, $\gamma = 82.415(14)^\circ$, $V = 1571.2(5) \text{ \AA}^3$, $T = 295(2) \text{ K}$, пространственная группа $P\bar{1}$, $Z = 1$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 0.478 \text{ mm}^{-1}$, 5218отражений, 5218 независимых отражений ($R_{int} = 0.0$). Окончательное R_I значение 0.0448 ($I > 2\sigma(I)$). Окончательное $wR(F^2)$ значение 0.0255 ($I > 2\sigma(I)$). Окончательное R_I значение 0.2712 (по

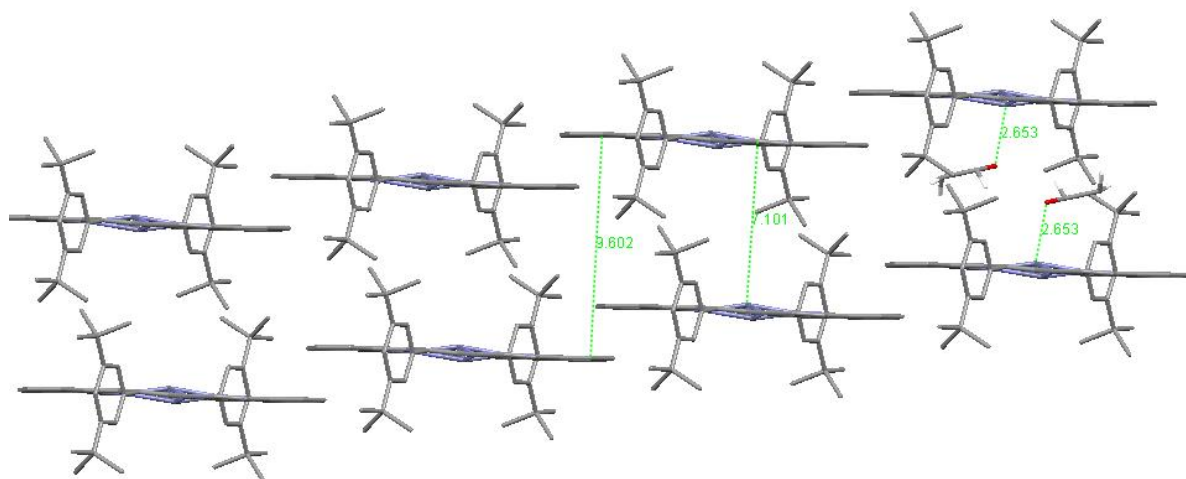
⁶ На некоторых иллюстрациях для наглядности удалены молекулы растворителя, заполняющие пустоты

всем данным). Окончательное $wR(F^2)$ значение 0.0758 (по всем данным). Номер CCDC 1053137.

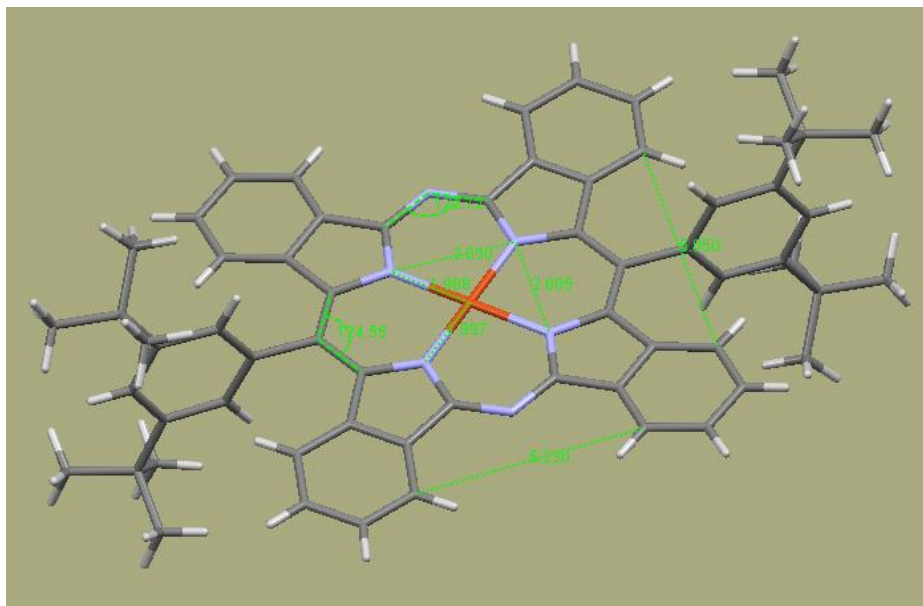
Основной мотив упаковки в кристалле:



Тот же мотив, вид – сбоку:



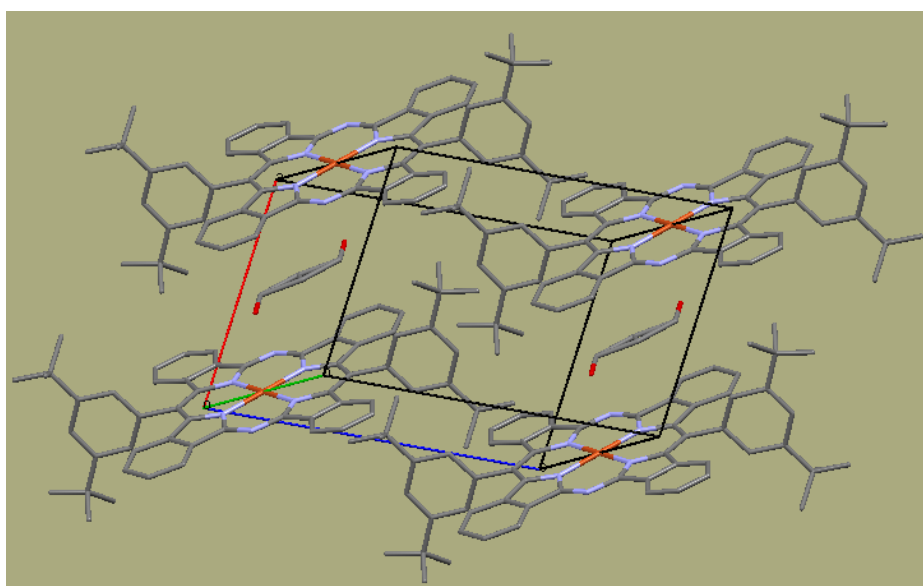
Медный металлокомплекс (42a-Cu)



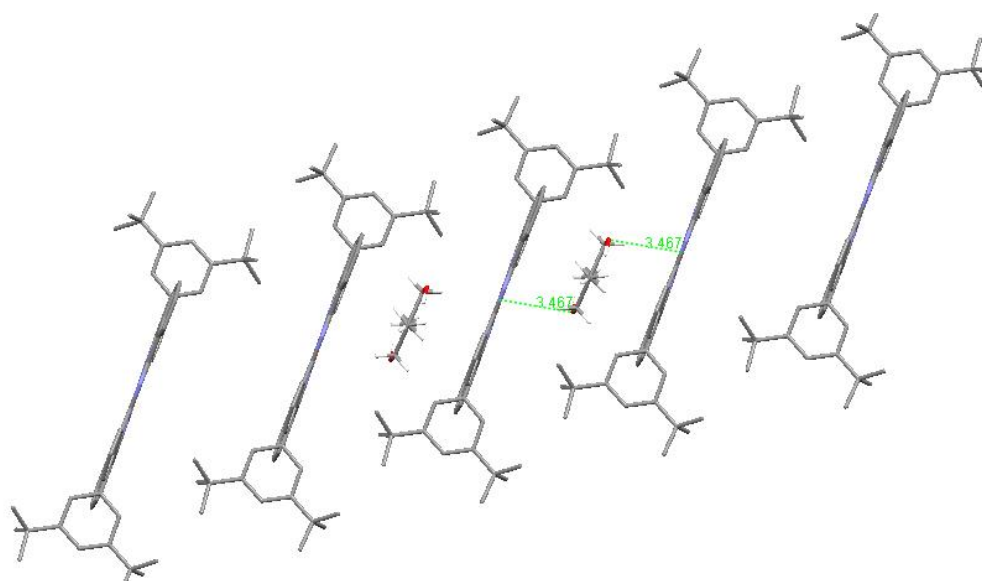
Кристаллографические параметры:

$C_{64}H_{64}CuN_6O$, $M = 996.75$, триклинная, $a = 9.1397(6) \text{ \AA}$, $b = 11.8949(7) \text{ \AA}$, $c = 13.5136(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 85.046(5)^\circ$, $\beta = 84.480(5)^\circ$, $\gamma = 72.609(5)^\circ$, $V = 1392.91(15) \text{ \AA}^3$, $T = 295(2) \text{ K}$, $Z = 1$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 0.478 \text{ mm}^{-1}$, 5111 отражений, 5111 независимых отражений ($R_{int} = 0.0$). Окончательное $wR(F^2)$ значение 0.0255 ($I > 2\sigma(I)$). Окончательное R_I значение 0.2712 (по всем данным). Окончательное $wR(F^2)$ значение 0.0758 (по всем данным). Номер CCDC 1053133.

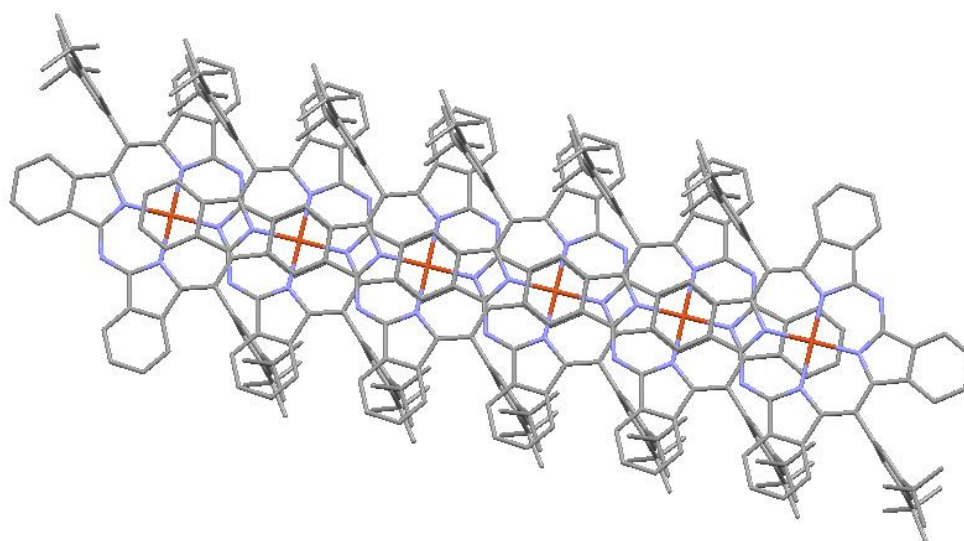
Кристаллическая ячейка:



Один из мотивов упаковки, на котором виден π -стэкинг:

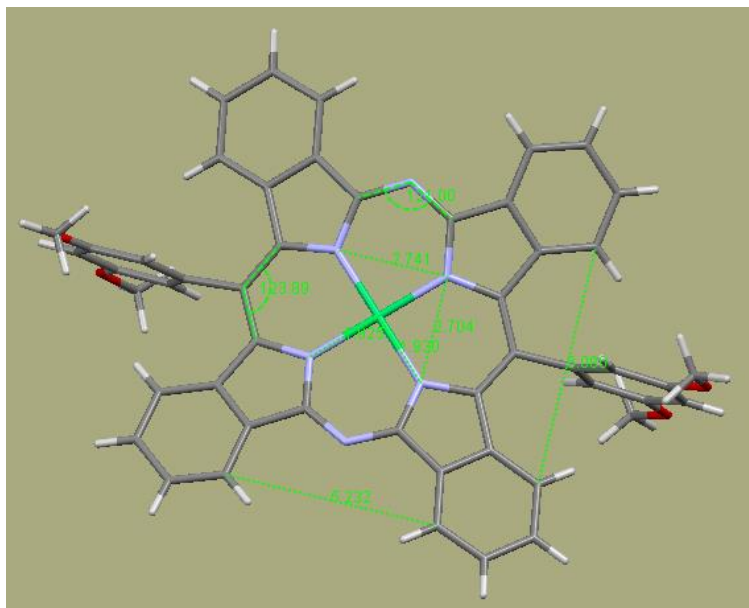


Тот же мотив, вид – сверху:



Еще один мотив, на котором виден π -стэкинг между бензо-кольцами:

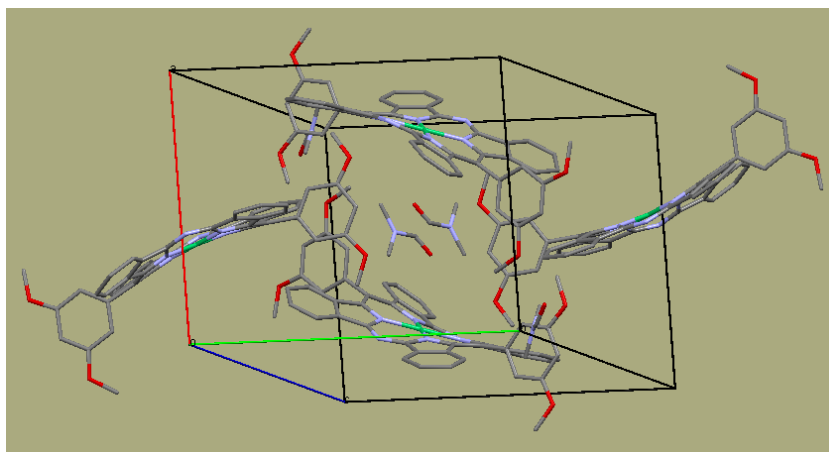
Никелевый металлокомплекс (49b-Ni)



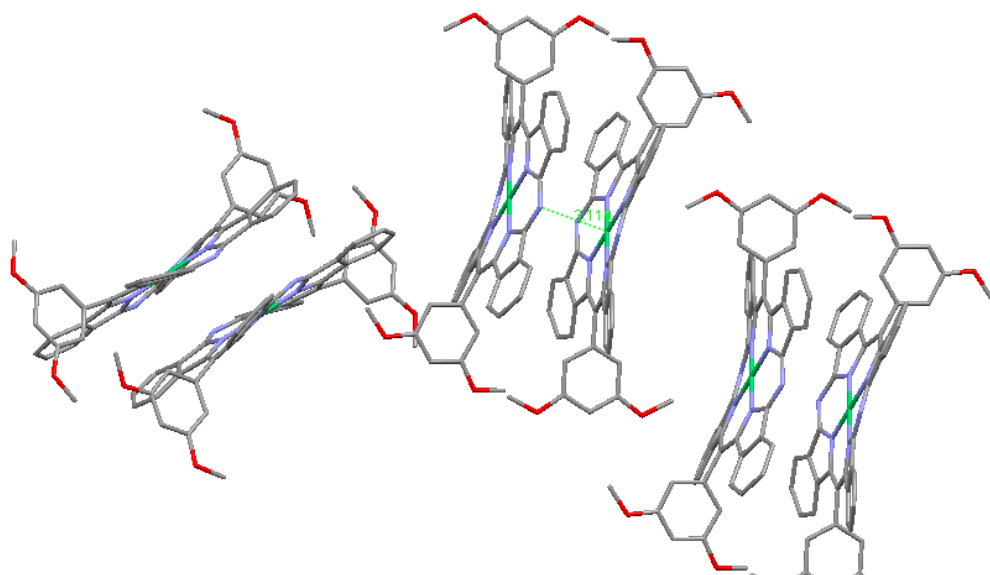
Кристаллографические параметры:

$C_{51}H_{36}N_6NiO_4$, $M = 871.51$, моноклинная, $a = 12.7820(2) \text{ \AA}$, $b = 16.2884(3) \text{ \AA}$, $c = 21.1733(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 103.1920(10)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 4291.92(13) \text{ \AA}^3$, $T = 295(2) \text{ K}$, $Z = 4$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 0.478 \text{ mm}^{-1}$, 8326отражений, 6873 независимых отражений ($R_{int} = 0.0$). Окончательное R_I значение 0.0662 ($I > 2\sigma(I)$). Окончательное $wR(F^2)$ значение 0.2113 ($I > 2\sigma(I)$). Окончательное R_I значение 0.0734 (по всем данным). Окончательное $wR(F^2)$ значение 0.2168 (по всем данным). Номер CCDC 1053132.

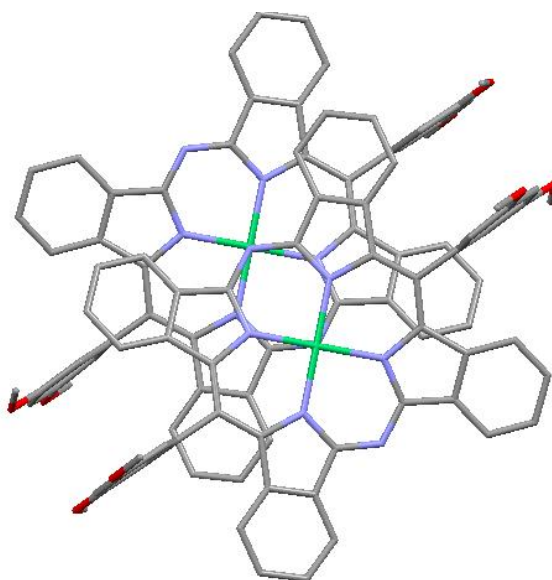
Кристаллическая ячейка:



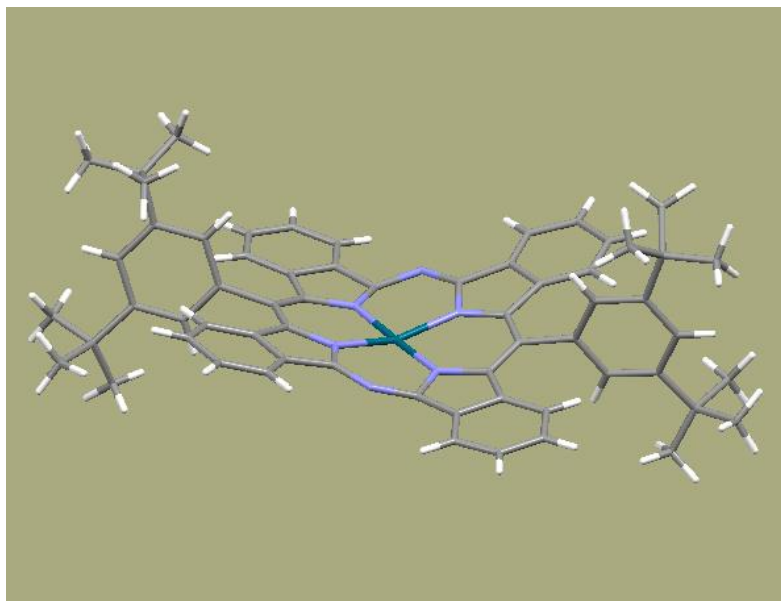
Внешний вид молекулярного димера в кристалле:



Молекулярный димер, вид – сверху:



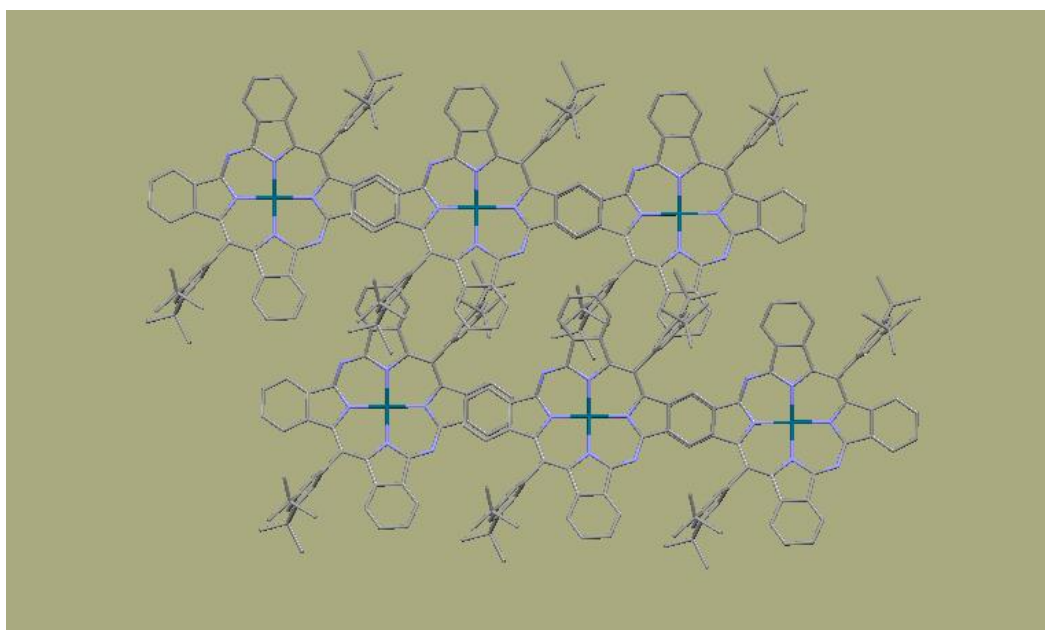
Палладиевый металлокомплекс (49a-Pd)



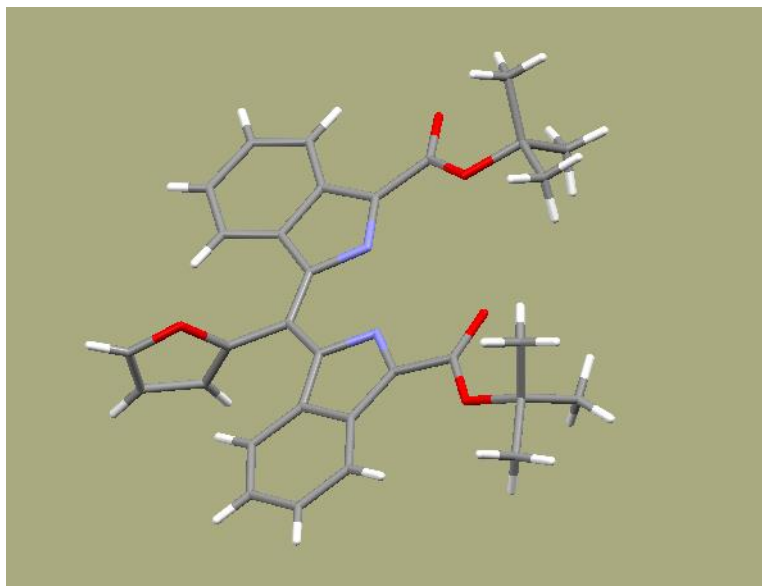
Кристаллографические параметры:

$C_{62}H_{58}N_6Pd$, $M = 993.54$, моноклинная, группа $C2$, $a = 21.491(5) \text{ \AA}$, $b = 14.569(3) \text{ \AA}$, $c = 12.557(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 120.664(4)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 3381.8(14) \text{ \AA}^3$, $T = 180(2) \text{ K}$, $Z = 2$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 0.478 \text{ mm}^{-1}$, 10746 отражений, 5404 независимых отражений ($R_{int} = 0.0$). Окончательное R_I значение 0.0662 ($I > 2\sigma(I)$). Окончательное $wR(F^2)$ значение 0.2113 ($I > 2\sigma(I)$). Окончательное R_I значение 0.0734 (по всем данным). Окончательное $wR(F^2)$ значение 0.2168 (по всем данным). Номер CCDC 1055617.

π -стэкинг в кристалле



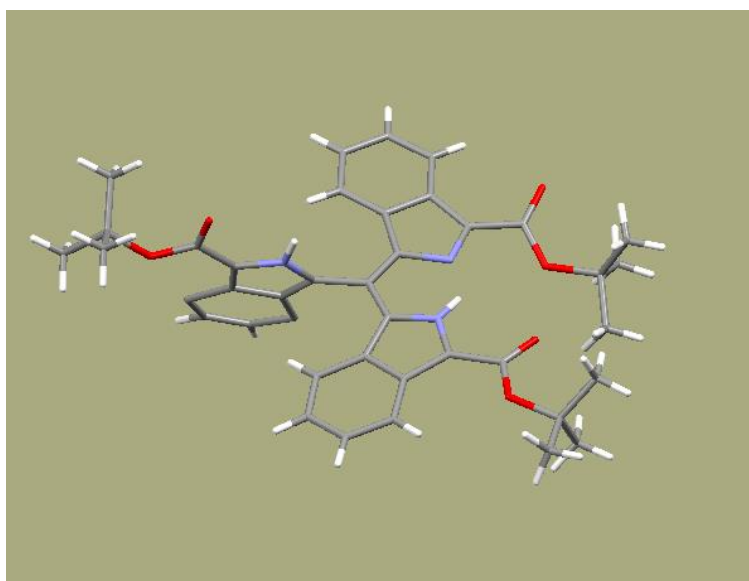
Структура мезо-фурилдибензодипиррина (56)



Кристаллографические параметры:

$C_{31}H_{29}N_2O_5$, $M = 646.84$, моноклинная, $a = 13.4522(6) \text{ \AA}$, $b = 18.4415(7) \text{ \AA}$, $c = 11.7107(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 108.682(3)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 2752.1 \text{ \AA}^3$, $T = 295(2) \text{ K}$, $Z = 4$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 0.478 \text{ мм}^{-1}$, 7207 отражений, 3552 независимых отражений ($R_{int} = 0.0$). Окончательное R_I значение 0.0454 ($I > 2\sigma(I)$). Окончательное $wR(F^2)$ значение 0.0908 ($I > 2\sigma(I)$). Окончательное R_I значение 0.1035 (по всем данным). Окончательное $wR(F^2)$ значение 0.0750 (по всем данным).

Структура трис(изоиндоила) (60)

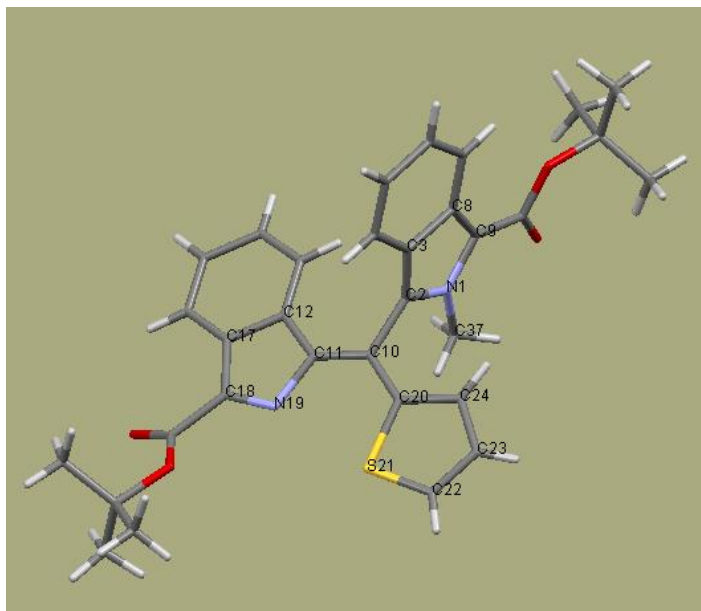


Кристаллографические параметры:

$C_{40}H_{43}N_3O_6$, $M = 659.30$, ромбическая, $a = 32.3177(7) \text{ \AA}$, $b = 18.4807(3) \text{ \AA}$, $c = 11.9794(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 90.00^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 7154.74 \text{ \AA}^3$, $T = 295(2) \text{ K}$, $Z = 5.5$,

$\mu(\text{CuK}\alpha) = 0.478 \text{ mm}^{-1}$, 7207 отражений, 3552 независимых отражений ($R_{int} = 0.0$). Окончательное R_I значение 0.0454 ($I > 2\sigma(I)$). Окончательное $wR(F^2)$ значение 0.0908 ($I > 2\sigma(I)$). Окончательное R_I значение 0.1035 (по всем данным). Окончательное $wR(F^2)$ значение 0.0750 (по всем данным).

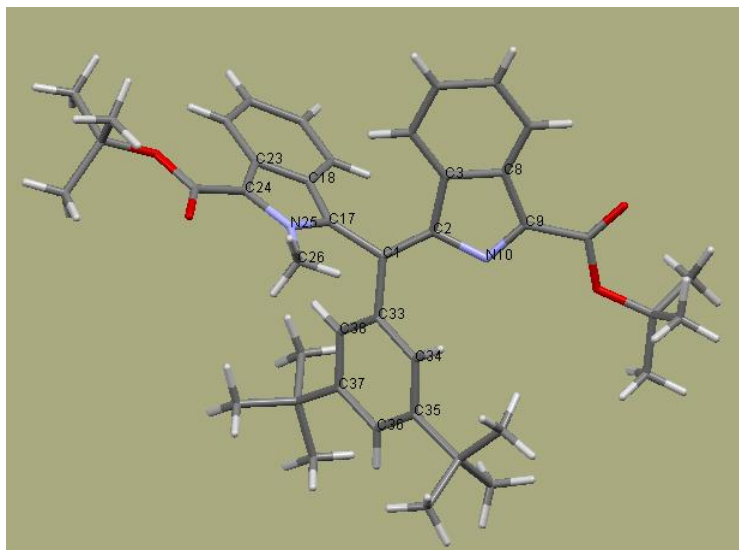
Структура мезо-тиенил-N-метилдипиррина (65)



Кристаллографические параметры:

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, $M = 540.66$, моноклинная, $a = 15.9949(10) \text{ \AA}$, $b = 10.0228(4) \text{ \AA}$, $c = 18.2729(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 102.045(5)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 2864.9(3) \text{ \AA}^3$, $T = 295(2) \text{ K}$, $Z = 4$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 0.478 \text{ mm}^{-1}$, 7207 отражений, 3552 независимых отражений ($R_{int} = 0.0$). Окончательное R_I значение 0.0454 ($I > 2\sigma(I)$). Окончательное $wR(F^2)$ значение 0.0908 ($I > 2\sigma(I)$). Окончательное R_I значение 0.1035 (по всем данным). Окончательное $wR(F^2)$ значение 0.0750 (по всем данным). Номер CCDC 1028987.

Структура мезо-фенил-N-метилдипиррина (66)



Кристаллографические параметры:

$C_{42}H_{50}N_2O_4$, $M = 646.84$, моноклинная, $a = 26.5014(3) \text{ \AA}$, $b = 12.3849(4) \text{ \AA}$, $c = 23.1698(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 93.767(2)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 7588.3(4) \text{ \AA}^3$, $T = 295(2) \text{ K}$, $Z = 8$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 0.478 \text{ mm}^{-1}$, 7207 отражений, 3552 независимых отражений ($R_{int} = 0.0$). Окончательное R_I значение 0.0454 ($I > 2\sigma(I)$). Окончательное $wR(F^2)$ значение 0.0908 ($I > 2\sigma(I)$). Окончательное R_I значение 0.1035 (по всем данным). Окончательное $wR(F^2)$ значение 0.0750 (по всем данным).

Квантово-химические расчеты

Расчеты TD-DFT электронных спектров поглощения и возбужденных состояний некоторых порфириноидов

Использованы следующие обозначения: H – ВЗМО, L – НСМО, P – порфирин, Pc – фталоцианин, TBP – тетрабензопорфирин, TBDAP – тетрабензо-5,15-диазапорфирин, ТВМАР – тетрабензомоноазапорфирин, (adj)TBDAP – тетрабензо-5,10-диазапорфирин.

Табл. III. Результаты расчета синглетных возбужденных состояний, полос электронного поглощения и вкладов соответствующих орбитальных переходов. Метод TD-DFT/ V3LYP. Базис указан отдельно.

Состояние	Энергия, нм (сила осциллятора)	Основные (>2 %) компоненты перехода
TBP (6-311G**)		

Q (¹ B _{2u})	588 (0.09)	H-1→L (34%), H→L+1 (66%)
Q (¹ B _{3u})	578 (0.21)	H→L (80%), H-1→L+1 (20%)
B (¹ B _{2u})	397 (1.12)	H-1→L (57%), H→L+1 (30%), H-3→L (13%)
B (¹ B _{3u})	380 (1.04)	H→L (80%), H-1→L+1 (20%)
¹ B _{2u}	346 (0.44)	H-1→L (9%), H→L+1 (5%), H-3→L (85%)
Ph ₂ TBP (6-311G**)		
Q (¹ B _u)	597 (0.08)	H-1→L (32%), H→L+1 (60%)
Q (¹ B _u)	585 (0.19)	H→L (73%), H-1→L+1 (19%)
B (¹ B _u)	406 (1.27)	H-1→L (58%), H→L+1 (32%), H-3→L (10%)
B (¹ B _u)	390 (1.29)	H→L (76%), H-1→L+1 (21%)
¹ B _u	351 (0.40)	H-1→L (7%), H→L+1 (4%), H-3→L (88%)
TBDAP (6-311G**)		
Q (¹ B _u)	606 (0.38)	H→L (87%), H-1→L+1 (9%)
Q (¹ B _u)	571 (0.20)	H-1→L (21%), H→L+1 (75%)
B (¹ B _u)	398 (0.37)	H-1→L (41%), H→L+1 (10%), H-3→L (43%)
B (¹ B _u)	360 (0.90)	H-1→L (29%), H→L+1 (9%), H-3→L (27%), H-1→L+1 (20%)
¹ B _u	357 (0.48)	H-1→L+1 (48%), H-3→L (27%), H-3→L+1 (12%)
¹ B _u	336 (0.20)	H-3→L+1 (37%), H→L+4 (40%)
¹ B _u	330 (0.44)	H-3→L+1 (38%), H→L+4 (47%), H-1→L+1 (8%)
Ph ₂ TBDAP (C _{2h} , 6-311G**)		
Q (¹ B _u)	610 (0.41)	H→L (86%), H-1→L+1 (9%), H→L+1 (4%)
Q (¹ B _u)	581 (0.18)	H-1→L (21%), H→L+1 (74%), H→L (5%)
B (¹ B _u)	406 (0.45)	H-1→L (46%), H→L+1 (12%), H-3→L (35%)
¹ B _u	369 (0.80)	H-1→L+1 (41%), H-1→L (20%), H→L+1 (6%), H-3→L (16%)
¹ B _u	364 (0.71)	H-1→L+1 (31%), H-1→L (8%), H→L+1 (5%), H-3→L (46%)
¹ B _u	340 (0.16)	H-6→L (22%), H-3→L+1 (48%), H-9→L (8%), H→L+4 (15%)
¹ B _u	337 (0.28)	H-1→L+1 (9%), H-6→L (49%), H-3→L+1 (29%), H→L+4 (6%)
Pc (6-311G**)		
Q (¹ B _{1u})	601 (0.40)	H→L+1 (92%), H-3→L (6%)
Q (¹ B _{3u})	597 (0.45)	H→L (95%), H-3→L+1 (4%)
¹ B _{1u}	403 (0.06)	H-1→L (92%), H-3→L (5%)
¹ B _{3u}	339 (0.22)	H-3→L+1 (10%), H-5→L (77%), H→L+4 (11%)

$^1B_{1u}$	338 (0.14)	H-5→L (39%), H-5→L+1 (51%),
ZnP (D_{4h} , 6-31G**)		
1E_u	507 (0.003)	H-1→L (47%), H→L+1 (48%) H→L (48%), H-1→L+1 (47%)
1E_u	349 (0.91)	H-1→L (42%), H→L+1 (43%), H→L (5%), H-1→L+1 (4%) H-1→L (4%), H→L+1 (5%), H→L (43%), H-1→L+1 (42%)
ZnTBP (D_{4h} , 6-31G**)		
1E_u	577 (0.18)	H-1→L (22%), H→L+1 (78%) H→L (78%), H-1→L+1 (22%)
1E_u	377 (1.11)	H→L (22%), H-1→L+1 (74%), H→L+6 (3%) H-1→L (74%), H→L+1 (22%), H→L+5 (3%)
1E_u	329 (0.15)	H→L+5 (83%), H-4→L+1 (11%)
1E_u	329 (0.15)	H→L+6 (83%), H-4→L (11%)
ZnPh ₂ TBP (D_{4h} , 6-31G**)		
$^1B_{3u}$	575.8(0.17)	H→L (78%), H-1→L+1 (22%)
$^1B_{2u}$	575.5(0.16)	H-1→L (22%), H→L+1 (78%)
$^1B_{3u}$	387 (1.51)	H→L (23%), H-1→L+1 (75%)
$^1B_{2u}$	385 (1.04)	H-1→L (75%), H→L+1 (23%)
ZnTBMAP (C_{2v} , 6-31G**)		
1B_1	578 (0.30)	H→L (87%), H-1→L+1 (13%)
1A_1	562 (0.20)	H-1→L (19%), H→L+1 (81%)
1A_1	370 (1.11)	H-1→L (76%), H→L+1 (19%)
1B_1	364 (0.76)	H→L (12%), H-1→L+1 (72%), H-3→L (5%)
1A_1	327 (0.12)	H-6→L (33%), H-4→L+1 (36%), H→L+6 (15%)
Zn(adj)TBDAP (C_{2v} , 6-31G**)		
1A_1	575 (0.32)	H→L (89%), H-1→L+1 (11%)
1B_1	574 (0.31)	H-1→L (12%), H→L+1 (88%)
1B_1	365 (0.60)	H-1→L (70%), H→L+1 (9%), H-5→L (9%)
1A_1	359 (0.63)	H-1→L+1 (67%), H→L (9%), H→L+2 (13%), H-2→L+1 (6%)
1B_1	351 (0.06)	H-2→L (58%), H→L+3 (26%), etc.
1A_1	344 (0.06)	H→L+2 (64%), H-2→L+1 (16%), H-6→L+1 (6%), H-1→L+1 (4%)
1A_1	340 (0.09)	H-2→L+1 (50%), H-5→L+1 (24%), H→L+2 (4%)

ZnTBDAP (D _{2h} , 6-31G**)		
¹ B _{1u}	597 (0.39)	H→L (93%), H-1→L+1 (8%)
¹ B _{3u}	561 (0.21)	H-1→L (18%), H→L+1 (82%)
¹ B _{3u}	365 (1.15)	H-1→L (75%), H→L+1 (17%), H-7→L (3%), H→L+6 (3%)
¹ B _{1u}	359 (0.09)	H-4→L (89%), H-1→L+1 (6%)
¹ B _{1u}	340 (0.65)	H-1→L+1 (80%), H→L (7%), H-4→L (8%)
¹ B _{3u}	335 (0.09)	H-7→L (48%), H-4→L+1 (27%), H-9→L (18%)
ZnPh ₂ TBDAP (D _{2h} , 6-31G**)		
¹ B _{2u}	607 (0.42)	H→L (93%), H-1→L+1 (8%)
¹ B _{3u}	568 (0.19)	H-1→L (19%), H→L+1 (82%)
¹ B _{3u}	373 (1.09)	H-1→L (76%), H→L+1 (18%), H-8→L (3%)
¹ B _{2u}	365 (0.16)	H-3→L (86%), H-1→L+1 (9%)
¹ B _{2u}	350 (0.88)	H-1→L+1 (77%), H→L (7%), H-3→L (10%)
¹ B _{3u}	341 (0.08)	H-8→L (55%), H-3→L+1 (11%), H-9→L (29%)
ZnTBTAP (C _{2v} , 6-31G**)		
¹ A ₁	594 (0.40)	H→L (94%), H-1→L+1 (6%)
¹ B ₁	574 (0.32)	H-1→L (10%), H→L+1 (90%)
¹ B ₁	368 (0.20)	H-1→L (43%), H-4→L (41%), H-5→L+1 (4%), H→L+1 (3%)
¹ B ₁	357 (0.15)	H→L+2 (30%), H-4→L (29%), H-1→L (13%), H-6→L (13%), etc.
¹ B ₁	343 (0.19)	H-5→L+1 (37%), H→L+2 (18%), H-1→L (16%), H-3→L+1 (9%)
¹ A ₁	338 (0.40)	H-1→L+1 (65%), H-5→L (86%)
ZnPc (D _{4h} , 6-31G**)		
¹ E _u	593 (0.42)	H→L (94%), H-5→L+1 (5%) H→L+1 (94%), H-5→L (5%)
¹ E _u	366 (0.01)	H-2→L (54%), H-2→L+1 (38%) H-2→L (38%), H-2→L+1 (54%)
PdPh ₂ TBP (B3LYP/6-31G* + Hay-Wadt ECP)		
Q	559 (0.18)	H→L (81%), H-1→L+1 (19%)
Q	557 (0.18)	H-1→L (20%), H→L+1 (80%)
B	389 (1.17)	H→L (19%), H-1→L+1 (77%)
B	387 (0.79)	H-1→L (77%), H→L+1 (20%)
PdPh ₂ TBDAP (B3LYP/6-31G* + Hay-Wadt ECP), плоский		

Q	592 (0.41)	H→L (94%), H-1→L+1 (6%)
Q	550 (0.21)	H-1→L (16%), H→L+1 (84%)
B	373 (0.85)	H-1→L (79%), H→L+1 (15%)
	355 (0.25)	H-1→L+1 (25%), H-5→L (69%)
	344 (0.54)	H-1→L+1 (63%), H-5→L (26%)
PdPh ₂ TBDAP (B3LYP/6-31G** + LANL2DZ ECP), искаженный		
Q	595 (0.40)	H→L (94%), H-1→L+1 (6%)
Q	553 (0.20)	H-1→L (16%), H→L+1 (84%)
B	376 (0.82)	H-1→L (79%), H→L+1 (15%)
	358 (0.26)	H-1→L+1 (27%), H-5→L (59%)
	353 (0.09)	H-9→L (81%), H-1→L+1 (10%), H-2→L+2 (4%)
	347 (0.43)	H-1→L+1 (50%), H-5→L (34%), H→L (3%), H-9→L (3%),

Расчет TD-DFT для 5 нижних триплетных состояний некоторых порфириноидов

Таблица П2. Расчет 5 нижних триплетных состояний методом TD-DFT некоторых порфириноидов (обозначения соединений – аналогичны, указанным выше).

Вертикальная энергия возбуждения, (см ⁻¹)	Основные переходы	Вертикальная энергия возбуждения, (см ⁻¹)	Основные переходы
ZnPh ₂ TBDAP (6-31G**)		ZnPh ₂ TBP (6-31G**)	
1123 (8904)	H→L (100%)	835 (11977)	H→L (96%)
812 (12306)	H→L+1 (98%)	813 (12305)	H→L+1 (95%)
535 (18684)	H-1→L (95%)	592 (16903)	H-1→L (94%)
480 (20830)	H-1→L+1 (92%)	584 (17117)	
419 (23825)	H-2→L (72%), H→L+2 (22%)	417 (23962)	H-2→L (10%), H→L+2 (60%), H-3→L+1 (11%)
PdPh ₂ TBDAP (6-31G* + Hay-Wadt ECP)		PdPh ₂ TBP (6-31G* + Hay-Wadt ECP)	
1022 (9782)	H→L (100%)	790 (12663)	H→L (96%)
762 (13118)	H→L+1 (98%)	766 (13056)	H→L+1 (95%)
514 (19451)	H-1→L (94%)	572 (17478)	H-1→L (94%)
478 (20913)	H→L+2 (100%)	564 (17744)	H-1→L+1 (94%)

465 (21498)	H-1→L+1 (91%)	542 (18434)	H→L+2 (100%)
-------------	---------------	-------------	--------------