

На правах рукописи



АНДРИАНОВ ДМИТРИЙ СЕРГЕЕВИЧ

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

02.00.03 - органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2016

Работа выполнена на кафедре органической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Научный руководитель:

кандидат химических наук
Чепраков Андрей Владимирович
доцент кафедры органической химии
химического факультета Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения науки
«Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Стужин Павел Анатольевич
профессор кафедры органической химии
ФГБОУВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

доктор химических наук, профессор
Горбунова Юлия Германовна
главный научный сотрудник лаборатории
щелочных и редких металлов ФГБУН
«Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН»

Ведущая организация:

ФГБУН «Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН»

Защита диссертации состоится «25» мая 2016 года в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.69 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический Факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте Химического факультета: <http://www.chem.msu.ru>

Автореферат разослан « » _____ 2016 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 501.001.69
доктор химических наук, профессор



Магдесиева Т.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Среди семейства олигопиррольных соединений особое место занимает класс порфириновых и фталоцианиновых систем. Благодаря сочетанию уникальных химических, структурных и оптических свойств, эти соединения нашли широкое применение в различных отраслях науки и техники, и область их применения постоянно расширяется. Так, на основе порфиринов и фталоцианинов были созданы коммерчески доступные медицинские препараты для фотодинамической терапии раковых заболеваний, сенсоры кислорода *in vivo*, материалы активного слоя компакт-дисков CD-R, светособирающие комплексы, органические солнечные батареи, электролюминисцентные материалы, системы с нелинейными оптическими свойствами, системы *up*-конверсии и др.

Следует отметить, что, несмотря на формальную структурную близость, физико-химические и оптические свойства порфиринов и фталоцианинов значительно различаются, и каждая из указанных систем обладает своим набором преимуществ и недостатков. Например, способность к эффективному поглощению света в длинноволновом диапазоне делает фталоцианины чрезвычайно привлекательными для применения в биомедицинских целях и в приложениях, связанных с электрофотоконверсией, но сложности структурной модификации, а также высокая склонность к агрегации, являются труднопреодолимыми препятствиями для практического применения этих соединений во многих перспективных областях. Порфирины, напротив, обладают, по существу, неограниченным потенциалом модифицирования структуры за счет *мезо*-положений, но значительно уступают фталоцианинам при применении в длинноволновом диапазоне спектра, особенно в ближней инфракрасной области. В этой связи весьма перспективным представляется использование так называемых гибридных соединений, сочетающих в себе ключевые структурные и фотофизические особенности и порфиринов, и фталоцианинов. Формально, такие структуры получаются последовательным замещением атомов углерода на азот в *мезо*-положениях исходных порфиринов. Кроме того, поглощение в длинноволновой области может быть увеличено также введением бензо-заместителей в порфириновое ядро и построением так называемых порфиринов с расширенной π -электронной системой, например, *тетрабензопорфиринов*. Сочетание этих двух подходов приводит к *мезо*-гетероаналогам тетрабензопорфиринов, которые также можно рассматривать в качестве гибридных систем, переходных между фталоцианинами и тетрабензопорфиринами. Такие соединения действительно известны и были обнаружены в качестве побочных продуктов при синтезе фталоцианинов еще на заре развития химии тетрапиррольных макроциклов.

Тем не менее, до недавнего времени в литературе практически отсутствовали сведения о селективном синтезе таких соединений, и лишь в последние годы было опубликовано несколько работ, касающихся получения 5,15-диазапорфиринов и 5,10,15-триазатетрабензопорфиринов. Способ синтеза первого из указанных гибридов основывается на димеризации продуктов разложения диазидо-производных дипиррометенов. Метод синтеза второго, тетрабензопорфирин-фталоцианинового гибрида, напротив, основан на специфических превращениях, характерных для

фталоцианиновой химии, что обусловлено хорошо известной невозможностью прямого применения классических методов порфириновой химии к синтезу тетрабензоаннелированных систем. Именно этот факт и являлся основным препятствием на пути получения новых тетрабензопорфириновых гибридов.

Ранее в нашей лаборатории был разработан универсальный метод синтеза тетрабензопорфириновых и других π -расширенных тетрапиррольных систем. Данный метод позволяет также получать и *добензодипиррометены*, которые можно рассматривать как бензоаннелированные производные дипиррометенов (дипирринов). Эти соединения представляют большой интерес и для возможного синтеза новых 5,15-диазатетрабензопорфиринов с помощью подходов, аналогичных используемым для синтеза 5,15-диазапорфиринов.

Следует отметить, что мезо-арилзамещенные добензодипиррины сами по себе являются весьма привлекательными соединениями, представляя собой структурные аналоги лигандов широко известных флуоресцентных красителей семейства BODIPY. Добензодипиррины ранее были успешно использованы в качестве флуоресцентных сенсоров “*on-off*”-типа на ионы металлов, в частности, на ионы Zn^{2+} . С другой стороны, конформационная подвижность самого дипирринового лиганда, а также структурная аналогия с триарилметановыми системами, дают основания полагать, что сенсоры на основе дипирринов могут быть также построены на принципе смены предпочтительности сопряжения фрагментов молекулы. Происходя, например, в ответ на изменение параметров внешней среды, такие структурные изменения должны значительно сказываться на оптических свойствах. Исследования в этом направлении сдерживались слабой изученностью зависимости структуры дипиррометенов от различных факторов, в частности, неясными оставались причины, приводящие к предпочтительному сопряжению пиррольных фрагментов и влиянию *мезо*-арильного заместителя на оптические свойства дипирриновой системы. В связи с этим, актуальной задачей представляется исследование структурных особенностей добензодипирриновой системы, факторов стабилизации дипирринового хромофора и поиск способов обратимого влияния на структуру посредством изменения параметров внешней среды.

Цель работы

Работа посвящена исследованию превращений и свойств *мезо*-арил-замещенных добензодипиррометенов. Основная цель настоящей работы заключается в разработке направленного селективного метода синтеза 5,15-диазатетрабензопорфиринов на основе добензодипиррометенов. Второй целью работы является изучение структуры добензодипиррометенов, факторов ее стабилизации и влияния структуры на оптические свойства этих соединений в растворах.

Научная новизна и практическая ценность

Разработан эффективный метод синтеза ранее препаративно недоступных 5,15-диарил-10,20-диазатетрабензопорфиринов, основанный на конденсации производных *мезо*-арилдобензодипиррометенов.

Показана принципиальная возможность использования разработанного метода для получения ранее неизвестных несимметричных 5,15-диазатетрабензопорфиринов, используя кросс-конденсацию между двумя различными производными дибензодипиррометенов.

Получены и охарактеризованы металлокомплексы 5,15-диазатетрабензопорфиринов с ионами Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} и Pt^{2+} . Структура указанных металлокомплексов и свободных оснований установлена физико-химическими методами, в том числе рентгеноструктурным анализом.

Исследованы основные фотофизические и электрохимические свойства указанных соединений. Получены спектры электронного поглощения, спектры флуоресценции и фосфоресценции, измерены значения квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции. Измерены спектры нестационарного поглощения в наносекундной шкале времени и времена жизни возбужденных состояний наиболее важных представителей ряда. Полученные данные сопоставлены с соответствующими характеристиками тетрабензопорфиринов, фталоцианинов, и других родственных систем, что позволило определить фундаментальные взаимоотношения между тетрабензоаннелированными тетрапиррольными макроциклами. Наблюдаемые тенденции изменения свойств, спектров поглощения и природы возбужденных состояний проанализированы с помощью квантово-химических расчетов методом функционала плотности в стационарном и нестационарном вариантах.

Обнаружен и исследован эффект аномально большого сольватохромного сдвига некоторых *мезо*-арилдибензодипиррометенов в водных растворах. Показано, что природа этого эффекта связана с изменением структуры дибензодипирринового хромофора.

Получен ряд аналогов дибензодипиррометенов различной структуры и способа сопряжения фрагментов.

На основе обнаруженного эффекта сольватохромизма поглощения и эмиссии арилдибензодипирринов в водных средах показана возможность их использования в качестве индикаторов мицеллообразования.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы представлены на XXXX Международной конференции по координационной химии, ICCS (Валенсия, Испания, 2012), ПХ Международной конференции по порфиринам и фталоцианинам, ICPP-8 (Стамбул, Турция, 2014) и VI Международной конференции по азотным лигандам, 6th-EuCheMS (Бон, Франция, 2015).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 5 научных работ, в том числе - 2 статьи и тезисы 3-х докладов на международных конференциях.

Гранты и программы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-93108А.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа

Из указанных выше методов синтеза диазапорфиринов следует, что в качестве одного из возможных интермедиатов, приводящих к замыканию диазапорфиринового макроцикла, может выступать диаминопроизводное дипиррометена **5**, Схема 1. В самом деле, наличие комплементарных реакционных центров в молекуле диаминодипиррина – нуклеофильной аминогруппы и электрофильного атома углерода в амидиновом фрагменте - могут обеспечивать возможность реакции циклизации, Схема 2.

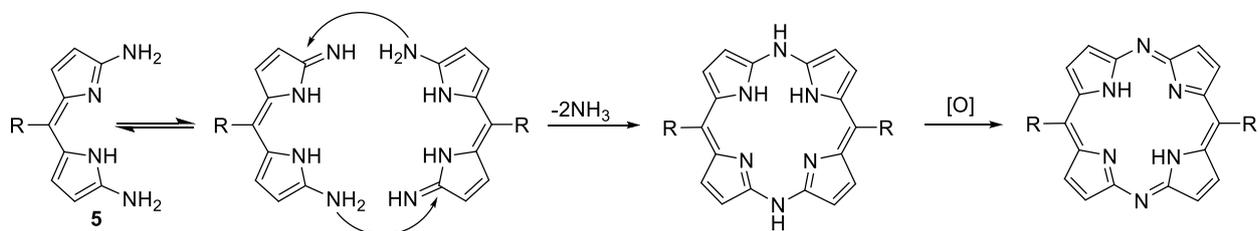


Схема 2. Предполагаемый механизм образования диазапорфирина из диаминодипиррометена **5**.

Применяя подобные рассуждения к родственным *добензодипирриновым* системам, *добензодиаминодипиррин* **6**, может рассматриваться в качестве исходного вещества для получения 5,15-диазатетрабензопорфириновой системы. Таким образом, для построения требуемой диазапорфириновой системы ключевой задачей являлось получение диаминопроизводного *добензодипиррометена* **6**.

Ранее в нашей лаборатории был разработан способ получения *мезо*-арил *добензодипиррометенов* на основе т.н. «дигидроизоиндольного метода». Одной из особенностей предложенного метода является то, что образующиеся *добензодипиррины* содержат две сложноэфирные группы в пиррольных фрагментах, которые, в свою очередь, удобны для дальнейшей химической модификации. Была показана возможность проведения полного декарбосилирования, сольволиза, кислотного и щелочного гидролиза с образованием соответствующих дикислот. Свободные кислоты далее могут быть активированы и введены в реакции с O- и N- нуклеофилами. Таким образом, подход к *диаминодобензодипиррину* **6** может включать, например, взаимодействие активированного карбоксильного производного с азид-ионом, с образованием азидокарбонильного полупродукта, и последующей перегруппировкой Курциуса, Схема 3

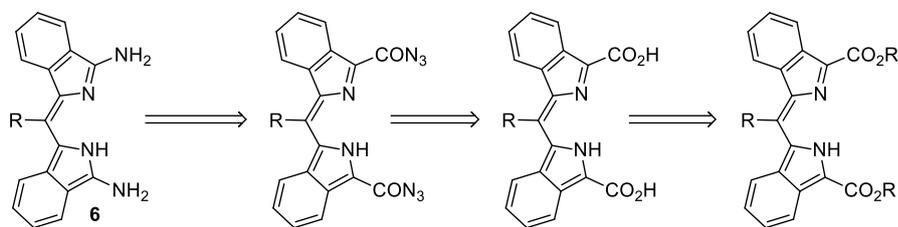


Схема 3. Ретросинтетическая схема образования ключевого *диаминодобензодипиррометена* **6**.

2. Разработка метода синтеза 5,15-диарил-10,20-диазатетрабензопорфиринов¹ и их металлокомплексов.

Синтез начинали с построения дибензодипириновой системы **7**. Отметим, что дибензодипиррометен **8** не может быть получен напрямую конденсацией формально исходного изоиндола **8** по причине неустойчивости последнего. Для этой цели использовали метод, заключающийся во введении в реакцию "маскированного" изоиндола - дигидроизоиндола **9**, (Схема 4).

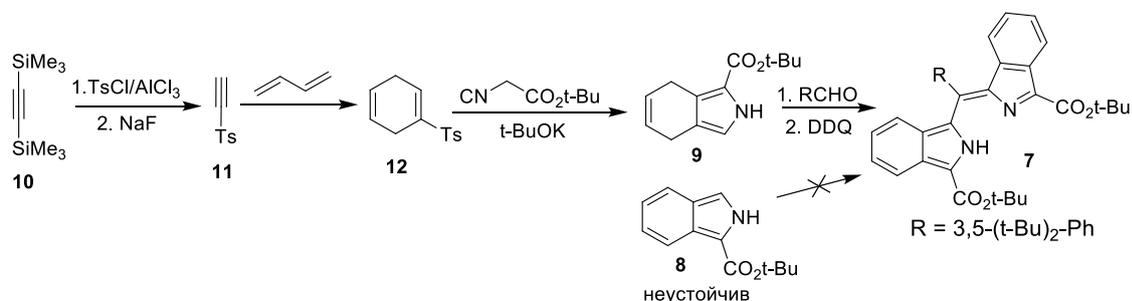


Схема 4. Схема получения исходного дибензодипиррина (**DBDPM 7**).

Исходный коммерчески доступный *бис*-(триметилсилил)-ацетилен **10** сначала подвергали электрофильному тозилдесилилированию в условиях реакции Фриделя-Крафтса, затем удаляли триметилсилильную группу действием фторида натрия и вводили продукт **11** в реакцию Дильса-Альдера с бутадиеном, получая тозилзамещенный циклогексадиен **12** – ключевой интермедиат для получения дигидроизоиндола **9**. На следующей стадии проводили реакцию Бартона-Зарда между *трет*-бутилизоцианацетатом и тозилциклогексадиеном **12**, получая сложный эфир дигидроизоиндола **9**. В качестве сложноэфирной группы мы остановились на *трет*-бутоксикарбонильной группе, обладающей тем преимуществом, что она может быть легко удалена, например, сольволизом в трифторуксусной кислоте. Далее получали дибензодипиррин **7** конденсацией **9** с ароматическим альдегидом и последующим окислением действием 2,3-дихлор-5,6-дицианохинона (DDQ).

На следующем этапе исходный *трет*-бутиловый эфир дипиррина **7** подвергали сольволизу в трифторуксусной кислоте и полученную дикислоту **13** далее вводили в реакцию с дифенилфосфорилазидом (DPPA) в присутствии основания. При проведении реакции в ацетонитриле наблюдалось образование *бис*-(азидокарбонил)-дибензодипиррина **14**. Структура соединения была подтверждена методом масс-спектрометрии MALDI-TOF, показавшей наличие пика молекулярного иона соединения **14** с массой [M-2N₂]⁺. Также косвенным подтверждением структуры можно считать результаты спектроскопии ¹³C ЯМР - на спектре наблюдается сигнал в области 160 м.д., соответствующий карбоксильному атому углерода в схожих ацилазидах. На заключительной стадии полученный диацилазид вводили в перегруппировку Курциуса, Схема 5.

Предварительные эксперименты (кипячение диацилазида в толуоле в присутствии следов воды в течение нескольких часов) приводили к сложной смеси продуктов, основным

¹ Далее мы будем использовать эквивалентное названия *диазапорфирин*, подразумевая именно 5,15-диазатетрабензопорфирин, если не указано иначе.

компонентом которой, по результатам масс-спектрометрии, оказался *диизоцианат* дибензодипиррина, а искомый диаминозамещенный дипиррин **6** обнаружен не был.

Интересным результатом предварительных экспериментов было обнаружение ярко-зеленого продукта, соответствующего, по данным масс-спектрометрии, диарилдиазатетрабензопорфиру. В спектре электронного поглощения нового продукта наблюдалась высокоинтенсивная и очень узкая полоса в длинноволновой части видимого диапазона, а общий характер спектра однозначно указывал на образование вещества порфириновой природы. Образование данного продукта происходило при нагревании диацилазида не только в растворе, но и вещества адсорбированного на силикагеле, например, на пластинке для ТСХ, с последующим элюированием. При этом, образованию зеленого пятна предшествовало появление характерной красной окраски, отличной от окраски исходного диацилазида, что указывало на образование промежуточного продукта, превращающегося при дальнейшем нагревании непосредственно в диазатетрабензопорфирин **15**.

Таким образом, несмотря на то, что изначально предполагаемый диаминодипиррин **6** так и не был обнаружен, основная цель - получение диазатетрабензопорфирина - была достигнута. Следующим этапом работы была оптимизация условий синтеза и увеличение выхода продукта.

Для оптимизации методики мы исследовали влияние различных факторов, прежде всего, природы растворителя, температуры реакции, наличия добавок, скорости нагревания и др. В большинстве случаев искомый диазатетрабензопорфирин образовывался в следовых количествах, и препаративно значимый результат не достигался.

Мы установили, что наиболее важными параметрами оказались температура и скорость нагревания. Так, при переходе от толуола к более высококипящему растворителю, ДМФА ($T_{\text{кип}} 153^{\circ}\text{C}$), выход целевого диазапорфирина существенно повысился и составил порядка 25%. Однако наилучших результатов удалось добиться при термоллизе диацилазида в среде влажного пропиленгликоля ($T_{\text{кип}} 187^{\circ}\text{C}$). Мы также установили, что большое влияние на выход диазапорфирина неожиданным образом оказывает концентрация: большая концентрация и, соответственно, меньший объем реакционной смеси способствует увеличению выхода. Отметим, что это резко контрастирует с общепринятым представлением о том, что в реакциях макроциклизации повышение концентрации субстратов способствует реакциям межмолекулярной олигомеризации, а не образованию макроцикла. Важно, что в исследуемом процессе не используется так называемый *темплатный эффект*, традиционный прием повышения эффективности процессов макроциклизации. Для успеха макроциклизации в нашем случае важно также и максимально быстрое нагревание реакционной смеси до температуры интенсивного кипения, что, вероятно, снижает потери в побочных процессах олигомеризации. При быстром нагревании достаточно концентрированного раствора и кипячении при интенсивном перемешивании в течение 10 минут целевой диазапорфирин образуется с выходом 45-53% (что соответствует суммарному 20%-ному выходу относительно исходного дигидроизоиндола **9**). Разработанный метод показывает высокую воспроизводимость выходов при соблюдении оптимальной методики.

Интересно, что диазапорфирин **15** может быть получен и в отсутствие растворителя. Так, нагревание небольшого количества диацилазида в открытой стеклянной ампуле сначала приводит к быстрому разложению содержимого и образованию мелкокристаллического фиолетового вещества, которое быстро приобретает зеленую окраску при дальнейшем нагревании. Несмотря на жесткие условия реакции в твердофазной модификации, выход продукта достигает 15-20%. Реакция в растворе, тем не менее, более удобна как за счет больших выходов, так и за счет удобства выделения продукта.

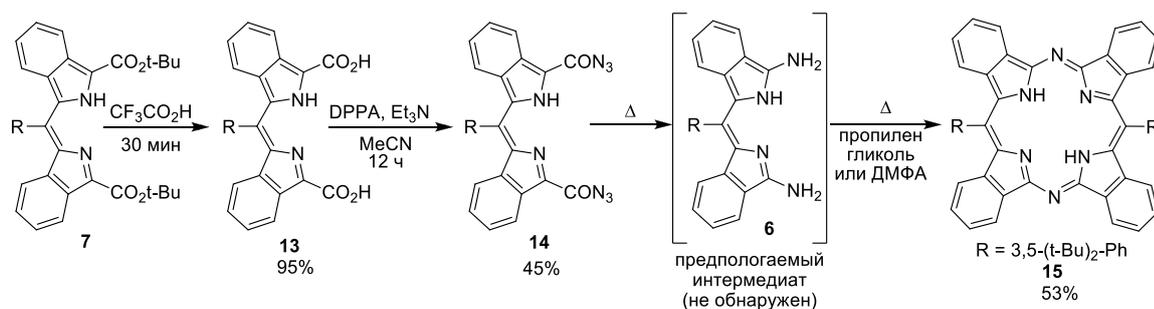


Схема 5. Схема получения диазатетрабензопорфирина **15** термоллизом диацилазидодипиррина **14**.

Соединение **15** может быть легко выделено из реакционной смеси и очищено хроматографированием на силикагеле, так как обладает наибольшим значением R_f , ярким цветом, отличным от цвета всех побочных продуктов, что облегчает локализацию зон при элюировании. При этом не наблюдается других веществ с близким значением R_f , способных затруднить выделение диазапорфирина **15**, что делает возможным использование флеш-хроматографии на колонках минимальной длины.

Далее, принимая во внимание достаточно жесткие условия реакции, мы исследовали толерантность метода к заместителям в *мезо*-положениях. В качестве целевых соединений мы выбрали диазапорфирины **16** и **17**, имеющие метоксильную и сложноэфирную группы в арильном заместителе, соответственно. Одной из причин выбора именно этих *мезо*-арильных заместителей является возможность их дальнейшей модификации уже после построения диазапорфириновой системы. Также мы усовершенствовали стадию получения соответствующего диацилазида, используя вместо дифенилфосфорил азида (DPPA) *тетрабутиламмоний азид*, который вводили в реакцию с хлорангидридом дикислоты дибензодипиррометена **18**, **19**, Схема 6. Преимущество такого пути заключается в значительном сокращении времени образования диацилазида, а также в отсутствии в реакционной смеси трудноудаляемых фосфорорганических побочных продуктов, затрудняющих выделение и очистку ацилазида. Указанная последовательность реакций может быть проведена в режиме «одной колбы» (*one-pot*), без выделения и очистки промежуточных соединений.

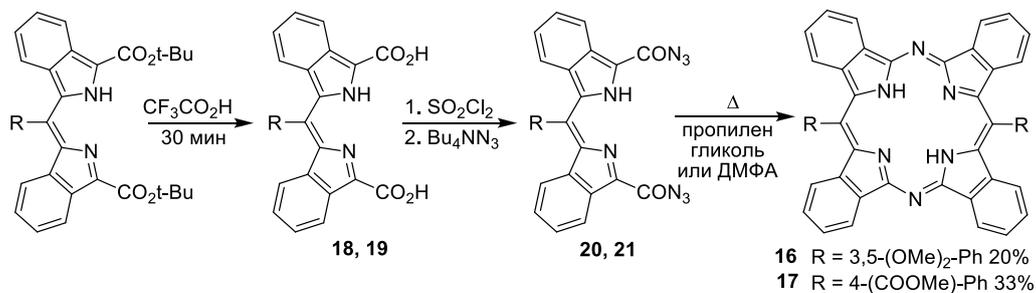


Схема 6. Получение азидокарбонильных производных **20** и **21**, используя тетрабутиламмоний азид, и дальнейший синтез тетрабензодиазпорфиринов **16** и **17**.

Диазатерабензопорфирины **16** и **17** также образуются селективно и могут быть легко выделены и очищены методом колоночной хроматографии аналогично диазатетрабензопорфирину **15**. Выходы **16** и **17** составляли в среднем 20% и 33%, соответственно, то есть несколько ниже, чем в случае **15**, что, вероятно, связано с большей чувствительностью функционализированных *мезо*-арильных заместителей к достаточно жестким условиям реакции циклизации. Тем не менее, снижение выходов не имеет критического характера, что показывает возможность применения разработанного метода для синтеза разнообразных производных диазпорфиринового ряда.

Указанные соединения были охарактеризованы методами электронной спектроскопии (см. ниже), ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии MALDI-TOF, а структура **15** была также подтверждена методом рентгеноструктурного анализа.

Следует отметить, что порфирины, имеющие 3,5-заместители в *мезо*-фенильных кольцах, проявляют меньшую склонность к агрегации и значительно лучше растворимы. Более высокая склонность к агрегации диазпорфирина с *para*-замещенными арилами **17** не позволила напрямую получить спектры ЯМР из-за сильного уширения линий и недостаточной концентрации растворов. Тем не менее, прибавление даже небольшого количества (~1 мкл) трифторуксусной кислоты существенно повышает растворимость соединения, вероятно, за счет протонирования или образования водородных связей с *мезо*-атомами азота, что и подавляет агрегацию. В этих условиях оказывается возможным получить хорошо разрешенный спектр ПМР соединения **17**.

Разработанный метод позволяет воспроизводимо получать конечные соединения в мультимиллиграммовых количествах. При использовании исходного диацилазида в количестве порядка 120 мг, в результате реакции может быть выделено от 25 до 50 мг конечного диазатетрабензопорфирина, в зависимости от конкретного диацилазида. Таким образом, достигнутые на стадии циклизации выходы диазпорфиринов варьируются от 20 до 50%, что соответствует 10-20% относительно исходного дигидроизоиндола. Такой уровень выходов в препаративных экспериментах считается хорошим показателем в химии порфиринов и их аналогов.

Исследуя возможности модификации структуры в уже построенном диазпорфирине, мы исследовали возможность получения амидов из карбоксизамещенного диазпорфирина **17**, Схема 7. Гидролиз сложного эфира может быть проведен действием гидроксида калия на водно-метанольный раствор **17** в течение 30 мин при комнатной температуре, а образующаяся дикислота

22 может быть легко выделена при подкислении реакционной смеси. Соединение **22** чрезвычайно сильно агрегировано и практически не растворяется в органических растворителях, однако действие тионилхлорида приводит к образованию, по-видимому, хорошо растворимого протонированного дихлорангидрида. Последующее взаимодействие с избытком дигексиламина приводит к образованию диамида **23**. Соединение было идентифицировано методом масс-спектрометрии MALDI-TOF.

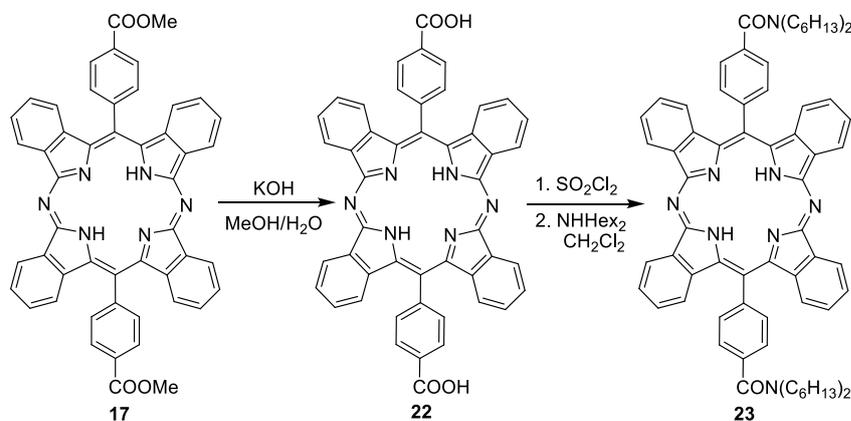


Схема 7. Схема получения амидированного производного **23**.

Далее мы исследовали возможность расширить разработанную методологию на получение несимметричных диазатетрабензопорфиринов, несущих два разных арила. Для этого мы использовали подход, заключающийся в кросс-конденсации между двумя различными диацилазидами, Схема 8. Такой метод предполагает равновероятное образование всех трех возможных диазапорфиринов. Для облегчения разделения продуктов гомо-конденсации и кросс-конденсации мы использовали заместители с сильно отличающейся полярностью (соединения **A** и **B**, Схема 8, соответственно).

В реакцию вводили эквимольную смесь диацилазидов и кипятили в ДМФА в течение 10 минут. Продукты реакции действительно легко разделялись хроматографией на силикагеле, и целевой несимметричный диазапорфирин **24 (AB)** был выделен с выходом 15%. Симметричный диазапорфирин **15 (BB)** образуется с несколько большим выходом, ок. 20%.

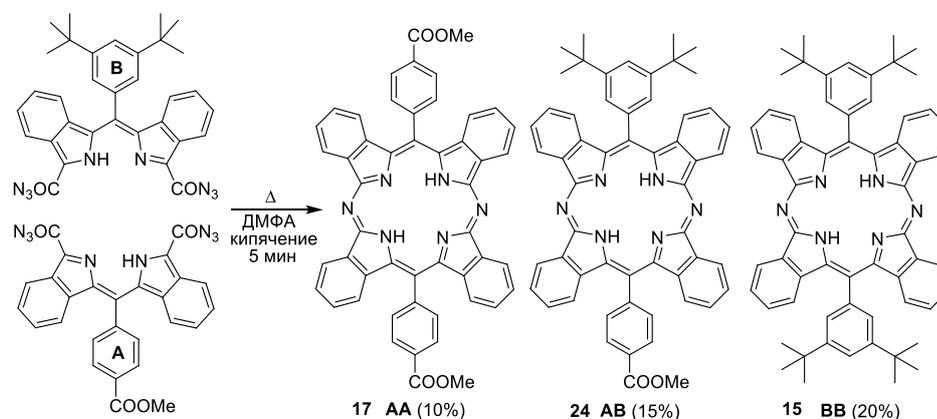


Схема 8. Синтез 5,15-диарил несимметричного диазапорфирина **24** методом кросс-конденсации.

Отметим, что несимметричные порфириновые системы, содержащие одновременно донорные и акцепторные заместители (так называемые *push-pull* системы), являются

перспективными соединениями для использования в качестве сенсibilизаторов в фотогальванических элементах. Наличие карбоксильной группы позволяет жестко фиксировать молекулу на подложке, контролируя тем самым организацию сенсibilизатора на поверхности, и подавлять нежелательную агрегацию, повышая эффективность фотоконверсии. Полученный диазапорфирин был предоставлен для исследования в качестве фотогальванического сенсibilизатора вне рамок настоящей работы.

Продолжая исследование новых диазапорфириновых лигандов, мы получили ряд комплексов с ионами Zn, Ni, Cu, Pd и Pt. В случае Zn, Cu, Ni и Pd металлизирование легко достигается кипячением исходного лиганда в ДМФА в присутствии соли требуемого металла, Схема 9. Выходы на стадии металлизирования для металлов Zn, Cu, Ni практически количественные ~95%, в случае Pd – 75%. Металлизирование **15** солями платины протекает значительно труднее. Наилучших результатов удалось достичь при кипячении исходного лиганда с избытком ацетилацетоната платины в бензонитриле в течение нескольких часов. При этом нам все же так и не удалось провести полное платинирование диазапорфиринового лиганда – спектры электронного поглощения реакционной смеси всегда показывали наличие исходного свободного основания диазатетрабензопорфирина, которое, однако, может быть отделено хроматографированием. Полученный материал был, тем не менее, использован для фотофизических измерений.

Растворимость образующихся металлодиазапорфиринов существенно ниже, чем у исходных свободных оснований, что затрудняет получение спектров ЯМР. Так, спектр ¹H ЯМР был получен только для цинкового комплекса в координирующем растворителе, пиридине, подавляющем межмолекулярные взаимодействия.

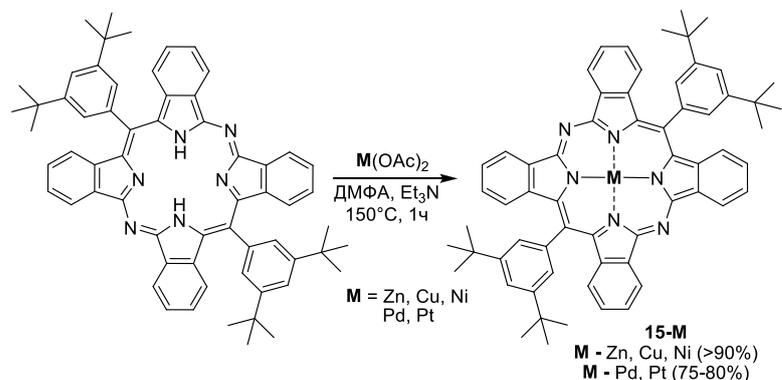


Схема 9. Получение металлокомплексов диазатетрабензопорфирина.

Все металлокомплексы охарактеризованы методами электронной спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, а структуры комплексов **15-Zn,-Cu,-Ni,-Pd** подтверждены методом рентгеноструктурного анализа.

3. Оптические и электрохимические свойства 5,15-диазатетрабензопорфиринов и их металлокомплексов.

На спектрах электронного поглощения свободных оснований **15**, **16**, **17**, **24** наблюдаются две характерные для тетрапиррольных макроциклов полосы поглощения – коротковолновая, в

области 350-450 нм (*полоса Core*) и длинноволновая, в области 550-700 нм (*Q-полоса*), Рис. 1. Между этими двумя областями находится спектральное окно, в котором соединения не поглощают. Отличительной особенностью является очень узкая и интенсивная Q-полоса на 684 нм, превосходящая по интенсивности полосу Core. Вне зависимости от природы *мезо*-арильной группы, для всех полученных лигандов спектры электронного поглощения идентичны по положению и форме полос, что можно объяснить ортогональностью *мезо*-арильных заместителей и отсутствием сопряжения с диазопорфириновым хромофором. Это подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа и квантово-химическими расчетами.

Для сравнения, на Рис. 1 представлены спектры поглощения изоструктурного 5,15-диарилтетрабензопорфирина **1** и фталоцианина **25**. По сравнению с тетрабензопорфирином, у **15** Q-полоса смещена батохромно, а ее интенсивность значительно выше. Полоса Core смещена гипсохромно, уширена и имеет меньшую интенсивность. В случае фталоцианина характерна еще более интенсивная и батохромная Q-полоса и очень широкая полоса Core, смещенная в ближнюю ультрафиолетовую область. Таким образом, последовательное замещение *мезо*-атомов углерода на азот в исходном тетрабензопорфирине приводит к постепенному увеличению интенсивности Q-полосы и ее смещению в красную область. Полоса Core в то же время уширяется, теряет тонкую структуру и смещается в синюю область. В указанном ряду полученные 5,15-дiazатетрабензопорфирины оказываются переходными структурами между тетрабензопорфиринами и фталоцианинами. Такое “структурное” и “спектральное” сопоставление подтверждается так же и результатами проведенных квантово-химических расчетов.

Образование комплексов с металлами принципиально не меняет вид спектра поглощения, однако приводит к гипсохромному смещению Q-полосы (наибольшее – в случае платинового комплекса) и к изменению положения полосы Core (гипсохромно или батохромно, в зависимости от металла), Рис. 1. Металлокомплексы **15** с Zn, Cu и Ni, несмотря на разницу в ионных радиусах и электронном строении металлов, характеризуются практически идентичным положением Q(0,0) полосы, в то время как полоса Core смещается батохромно при переходе от Ni к Zn. Интересной особенностью в случае платинового комплекса является наличие очень слабой длинноволновой (972 нм) полосы прямого триплетного поглощения (переход $T_1 \leftarrow S_0$), которая может быть зарегистрирована в концентрированных растворах.

Чтобы прояснить влияние *мезо*-атомов азота на вид спектров электронного поглощения, мы провели квантово-химические расчеты нестационарным методом теории функционала плотности TD-DFT (B3LYP/6-31G**) для металлокомплексов **15-Zn** и **15-Pd**. Результаты показали, что подобно порфириновым системам, полосы Core и Q- возникают в основном из-за переходов между двумя парами граничных орбиталей, что согласуется с *моделью четырехорбитального взаимодействия*. Гиперхромность Q-полос и их батохромный сдвиг (по сравнению с изоструктурным тетрабензопорфирином) возникает из-за снижения энергии орбиталей, центрированных на *мезо*-атомах азота и снятия вырождения между всеми четырьмя

граничными орбиталями. По этой же причине полоса Соре смещается гипсохромно и уширяется из-за влияния на соответствующий электронный переход более низколежащих орбиталей.

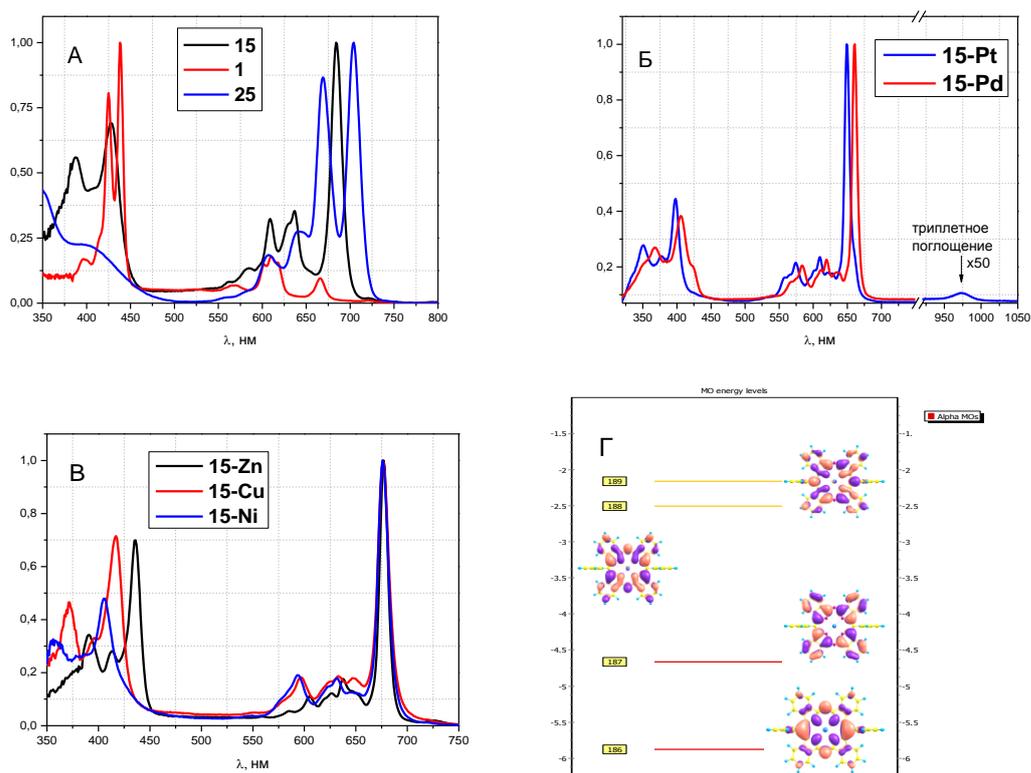


Рис. 1. Нормализованные электронные спектры поглощения А) свободных оснований - 5,15-дiazатетрабензопорфирина **15**, 5,15-диарилтетрабензопорфирина **1** и фталоцианина **25**; Б) металлокомплексов **15-Pd** и **15-Pt**; Б') металлокомплексов **15-Zn**, **-Cu**, **-Ni**; и Г) энергетическая диаграмма и форма двух пар граничных молекулярных орбиталей на примере **15-Zn**.

Растворы свободных оснований диапорфиринов обладают ярко выраженной флуоресценцией. Полоса эмиссии для свободных оснований тетрабензодиапорфиринов наблюдается на длине волны 689 нм с очень малым стоксовым сдвигом – 106 см^{-1} и квантовым выходом флуоресценции $\sim 0,1$. Металлокомплексы диапорфиринов с Zn, Pd и Pt также проявляют флуоресценцию, но с меньшим квантовым выходом, чем свободные основания. Квантовый выход флуоресценции цинкового комплекса составляет $\sim 0,01$. Чрезвычайно низкая интенсивность флуоресценции для Pd и Pt комплексов не позволила достоверно измерить квантовый выход, но можно оценить, что его значение не превосходит 10^{-4} . Комплексы с Ni и Cu неэмиссивны. По сравнению с изоструктурным тетрабензопорфирином ($\Phi \sim 0,34$), квантовые выходы флуоресценции **15** и **15-Zn** значительно ниже.

Времена жизни флуоресценции, измеренные *методом счета единичных фотонов* (TCSPC), для свободного основания **15** и для цинкового комплекса **15-Zn** составляют 3 и 1 нс, соответственно. Как и квантовые выходы флуоресценции, эти значения меньше, чем для соответствующих изоструктурных тетрабензопорфириновых систем ($\sim 10 \text{ нс}$), что говорит о более эффективных безызлучательных путях деактивации возбужденных состояний.

В деоксигенированных растворителях при комнатной температуре палладиевый и платиновый металлокомплексы **15-Pd** и **15-Pt** демонстрируют длинноволновую эмиссию в

ближней инфракрасной области, характеризующуюся временами жизни возбужденных состояний в микросекундном диапазоне. Большие времена жизни эмиссии и ее чувствительность к присутствию кислорода позволяют идентифицировать ее как фосфоресценцию. Измеренные квантовые выходы фосфоресценции не превышают 0,001, что значительно ниже, чем для аналогичных тетрабензопорфириновых комплексов, для которых квантовые выходы фосфоресценции составляют 0,2 – 0,4. Времена жизни фосфоресценции также оказываются меньше - ~10 и 160 мкс для Pt и Pd комплексов, соответственно. Для сравнения, аналогичные порфириновые системы имеют времена жизни в диапазоне 300-700 мкс.

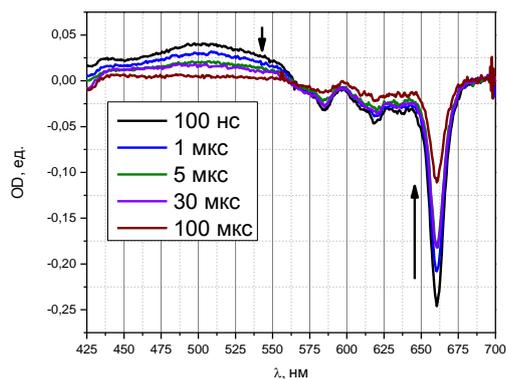


Рис. 2. Спектр нестационарного поглощения **15-Pt** в микросекундном диапазоне в деоксигенированном ДМФА при возбуждении на 355 нм.

Для детального прояснения динамики релаксации мы провели эксперименты по измерению *спектров нестационарного поглощения* соединений **15-Pd,-Pt,-Zn** в наносекундной-микросекундной шкале времени (см. Рис. 2 на примере **15-Pt**). Возбуждение проводили на длине волны 355 нм, соответствующей S_0-S_2 (полоса Core) электронному переходу. Спектры нестационарного поглощения для **15-Pt** и **15-Pd** идентичны и характеризуются широкой полосой положительной адсорбции в области между полосами Core и Q и сигналом остаточного поглощения основного

состояния. Для **15-Pd,-Pt** форма полос является типичной для триплетного поглощения и не меняется с течением времени, что говорит о существовании возбужденных частиц лишь одного типа (в состоянии T_1 в данном случае) в исследуемом временном диапазоне. Кроме того, значения величин положительной адсорбции и сигнала остаточного поглощения постепенно спадают до нуля с близкими временными константами, что свидетельствует о том, что релаксация из возбужденного состояния происходит напрямую в основное состояние. Динамика процесса хорошо аппроксимируется моноэкспоненциальной функцией с временными константами, соответствующими измеренному времени жизни фосфоресценции, и подтверждает сделанное соотнесение спектра нестационарного поглощения переходам с первого на вышележащие триплетные состояния T_1-T_n .

В случае комплекса **15-Zn** внешний вид и динамика спектра нестационарного поглощения выглядит несколько сложнее, Рис. 3. Полоса положительной адсорбции имеет два ярко выраженных максимума – в области 450 и 515 нм. При этом величина адсорбции спадает быстрее на длине волны 515 нм. Сигнал в области положительной адсорбции и остаточное поглощение показывают биэкспоненциальную кинетику с сильно различающимися временными константами (300 нс и 300 мкс для сигналов остаточного поглощения; 3 и 200 мкс для интегральной положительной адсорбции).

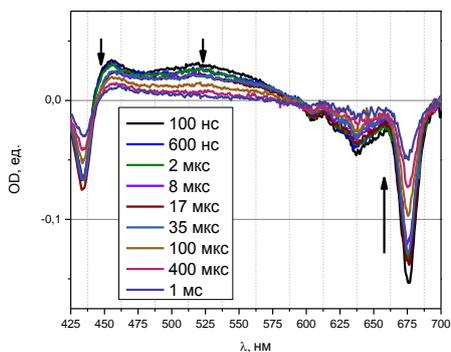


Рис. 3. Спектр нестационарного поглощения **15-Zn** в деоксигенированном ДМФА при возбуждении на 355 нм.

подтверждается расчетом триплетных состояний методом нестационарной теории функционала плотности), или интенсивность эмиссии столь слаба, что не может быть обнаружена в длинноволновом диапазоне, в котором низка чувствительность доступных детекторов.

Отметим, что свойство образовывать долгоживущие возбужденные состояния оказывается критически важным в приложениях, связанных с фотоэлектроконверсией, в светособирающих и фотосинтетических системах, т.к. процессы передачи возбуждения (или электрона) с фотосенсибилизатора, как правило, не могут конкурировать с быстрой собственной релаксацией сенсибилизатора. Таким образом, любой способ стабилизировать возбужденное состояние приводит к повышению эффективности фотоконверсии. В этом смысле, наиболее перспективным соединением оказывается цинковый комплекс **15-Zn**, для которого идентифицированы долгоживущие возбужденные состояния.

С другой стороны, сама возможность переноса электрона с молекулы сенсибилизатора определяется значениями электрохимических потенциалов окисления и восстановления сенсибилизатора (как правило, донора электронов) и акцептора. В то время как данные электронной спектроскопии позволяют сделать выводы об *относительном* расположении электронных уровней в молекуле, электрохимические эксперименты дают информацию об их *абсолютном* значении. Таким образом, сопоставление редокс потенциалов, например, для тетарабензодиапорфирина **15** и изоструктурного тетрабензопорфирина **1**, позволяют проанализировать влияние аза-замещения на электронные свойства молекулы. Значения редокс потенциалов для соединений **15**, **15-Zn**, **15-Pd** и **1** собраны ниже (Таблица 1). Измерения проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в *o*-дихлорбензоле.

Для свободных оснований **15** и изоструктурного **1** зарегистрированы по две волны окисления и восстановления. Первая волна окисления **15** обратима и наблюдается при потенциале 969 мВ, что несколько выше, чем потенциал окисления **1** (851 мВ). Вторая волна окисления необратима, и также находится выше на ~0,1 В по сравнению с **1**. Разница между первыми потенциалами восстановления для указанных систем более существенна, ~300 мВ, и восстановление **15** происходит легче, чем **1**, при потенциале -783 мВ. Аналогичная тенденция наблюдается и для вторых потенциалов восстановления. Закономерность изменения потенциалов окисления и восстановления в ряду **15** – **1** согласуется с результатами квантово-химических

Наблюдение столь продолжительного времени жизни для **15-Zn**, по-видимому, может быть объяснено существованием возбужденного триплетного состояния или состояний с переносом заряда с лиганда на металл. В пределах детектируемых длин волн (до 1100 нм) мы не смогли обнаружить длинноволновой эмиссии, которая могла бы соответствовать фосфоресценции из триплетного возбужденного состояния. Это может быть связано с тем, что эмиссия происходит на еще больших длинах волн вне рабочей области детектора (что

расчетов и позволяют сделать вывод, что замещение двух атомов углерода на азот в *мезо*-положениях сказывается, в первую очередь на потенциалах восстановления, т.е. стабилизирует

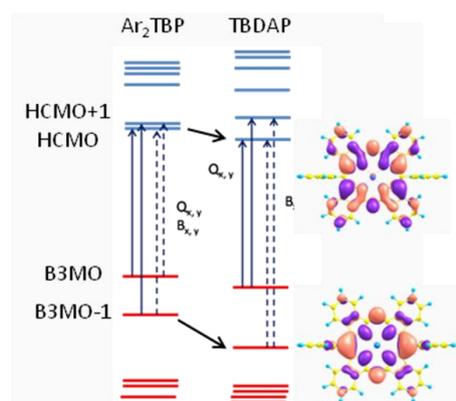


Рис. 4. Относительные уровни энергии граничных молекулярных орбиталей **1** (Ar_2TBP) и **15** (TBDAP). Справа показан внешний вид МО, центрированных на *мезо*-атомах азота.

НСМО. Существенно меньшее влияние на потенциал окисления объясняется тем, что введение атомов азота стабилизирует в основном уровень ВЗМО-1, формально не участвующий в процессах одно- и двухэлектронного окисления, Рис. 4.

Одной из особенностей полученных вольтамперограмм является расщепление прямых и обратных полувольт окисления (для **15-Zn** и **15-Pd**) и восстановления (только для **15-Zn**) на две. Возможной причиной, приводящей к такому расщеплению, может быть быстрая димеризация образующихся анион- и катион-радикалов с нейтральной молекулой металлокомплекса.

Косвенно об этом свидетельствует равенство между собой токов каждой из расщепленных полувольт. Такая форма кривых ЦВА – достаточно редкое явление, тем не менее, в литературе встречаются примеры похожих вольтамперограмм для некоторых цинковых комплексов фталоцианинов.

Таблица 1. Редокс потенциалы для **15**, **15-Zn,-Pd** и изоструктурного **1** (Pt, *o*-дихлорбензол, Bu_4NBF_4 , 100 мВ/с, Ag/AgCl/KCl)

Соединение	Восстановление, мВ		Окисление, мВ		$\Delta E_{\text{ВЗМО-НСМО}}$, мВ
	I	II	I	II	
15	-783	-1198	969	1485	1752
15-Zn	-924*, -1009	-1346	602, 731*	1334	1655
15-Pd	-857	-1343	900, 992*	1673	1757
1	-1074	-1369	851	1358	1925

* - отмечены наиболее интенсивные волны

4. Оптические свойства и структура *мезо*-арилзамещенных дибензодипиринов в водных средах.

Вторая часть работы посвящена исследованию структуры и оптических свойств дибензодипирирометенов, соединений, использованных в первой части для синтеза диазатетрабензопорфиринов. Изучение этих интересных нециклических олигопиррольных производных имеет самостоятельное значение в основном из-за необычных фотофизических свойств, обуславливающих перспективы применения в качестве сенсоров и других материалов.

Исследуя спектры поглощения различных *мезо*-замещенных дибензодипиринов, мы обнаружили, что положения полос поглощения некоторых соединений ряда являются высокочувствительными к присутствию воды в органическом растворителе, в то время как для большинства представителей данного класса такая чувствительность нехарактерна. Например,

спектры поглощения *мезо*-фурил **26** и *мезо*-тиенилзамещенных **27** дибензодипиррометенов (см. Рис. 5) в водном растворе ацетонитрила смещены гипсохромно на величину порядка 100 нм по сравнению с безводным ацетонитрильным раствором, причем значительно изменяется и форма полос поглощения. В то же время, другие арилдибензодипиррины демонстрировали весьма консервативные оптические свойства в широком спектре растворителей, и сольватохромные сдвиги при переходе от водного раствора к раствору в гексане составляют лишь несколько нанометров при сохранении формы полос. Примеры сильного сольватохромизма красителей встречаются достаточно редко и всегда заслуживают внимания, так как могут быть использованы для разработки сенсорных систем.

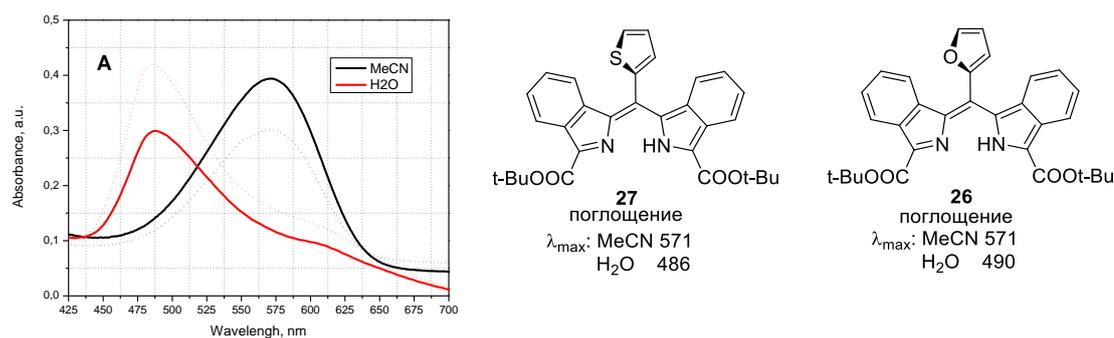


Рис. 5. Электронные спектры поглощения дипирринов **26** (сплошная линия) и **27** (прерывистая линия) в ацетонитриле и в воде. Справа – структуры соответствующих лигандов.

Возможное объяснение поведения упомянутых *мезо*-тетарилдибензодипиррометенов в водных растворах через образование так называемых *H-агрегатов*, обуславливающих гипсохромный сдвиг полос поглощения, не нашло подтверждения. Агрегация никогда не сопровождается сдвигами полос поглощения такой значительной величины, а электронные спектры поглощения растворов исследуемых дипиррометенов подчиняются закону Бугера-Ламберта-Бера во всем диапазоне исследованных концентраций. Альтернативным объяснением может служить гипотеза о зависимости структуры дипиррометенового хромофора от внутримолекулярной водородной связи и участия *мезо*-заместителя в делокализованной электронной системе. Мы исходили из следующих предположений о структуре *мезо*-арилдибензодипирринов: i) в органических растворителях структура дипиррометенового диганда стабилизирована внутримолекулярной водородной связью между изоиндольным и изоиндоленовыми фрагментами, удерживающей их в одной плоскости, что одновременно обеспечивает эффективную делокализацию π -электронов в плоской дипиррометеновой системе; ii) *мезо*-арильный заместитель ориентирован перпендикулярно плоскости, проходящей через пиррольные фрагменты из-за тесного стерического взаимодействия с бензо-кольцами.

Первое предположение основывается на том факте, что на спектрах ЯМР дибензодипиррометенов, протоны (и ядра углерода), формально принадлежащие изоиндольному и изоиндоленовому фрагменту, оказываются эквивалентными, что указывает на осуществление быстрого, в шкале времени ЯМР, тауомерного равновесия. Второе предположение основано на наблюдении, что максимумы поглощения на спектрах электронного поглощения

арилдобензодипирринов слабо зависят от природы конкретного *мезо*-арильного заместителя, что говорит об отсутствии сопряжения с дипирриновым хромофором. Структура *мезо*-арилдобензодипиррометенов, включающая плоскую дипиррометеновую систему и ортогональный *мезо*-заместитель подтверждена результатами рентгеноструктурного анализа нескольких представителей арилдобензодипирринов и результатами оптимизации геометрии в квантово-химических расчетах методом теории функционала плотности (DFT).

В соответствии с такой моделью, снятие каким-либо образом основного фактора стабилизации плоской структуры арилдобензодипиррина (внутримолекулярной водородной связи) должно приводить к искажению структуры и большему вовлечению в общее сопряжение *мезо*-арильного заместителя, что, в свою очередь, должно сказываться на положении и форме полосы поглощения дипиррометена. В случае водных растворов некоторых арилдобензодипирринов, водная среда, по-видимому, ослабляет внутримолекулярную водородную связь и приводит тем самым к значительному сольватохромному сдвигу.

В рамках предложенной модели, дипиррометены можно рассматривать как гетероциклическую разновидность классических триарилметановых красителей и их «принудительно» планаризованных аналогов, ксантенов. Так, для триарилметановых систем, не имеющих, в отличие от дипирринов, стабилизирующих факторов, арильные заместители располагаются таким образом, чтобы достичь максимального сопряжения между собой. В ксантеновых красителях, напротив, плоская геометрия хромофора жестко стабилизирована кавалентной связью с атомом кислорода, а *мезо*-арильный заместитель ориентирован, в общем случае, непланарно из-за стерических факторов.

Предложенная гипотеза стабилизации структуры арилдобензодипирринов была теоретически проанализирована квантово-химическими методами расчета ряда модельных соединений. В частности, для соединений **28** и *мезо*-(3,5-диметоксифенил)-добензодипиррина **29**, различающихся размерами *мезо*-арильной группы, а также их анионов мы провели оптимизацию геометрии методом DFT для того, чтобы выяснить, i) является ли дипирриновая система исходных лигандов плоской, ii) каким образом ориентирован *мезо*-арильный заместитель в исходных лигандах и влияет ли его размер на степень сопряжения с дипирриновой системой, iii) приводит ли депротонирование (снятие водородной связи) к искажению дипирриновой системы. Из результатов расчета следует, что дипирриновая система исходных лигандов – плоская, фурильный заместитель, имеющий меньший размер, ориентирован к ней под углом 78 градусов, а фенильный – 89,9, Рис. 6. Депротонирование во всех случаях приводит к существенному искажению геометрии (угол между плоскостями изоиндольных групп составил ~130 градусов). Большая степень сопряжения фурильного заместителя с дипирриновым хромофором согласуется с нашим предположением о влиянии стерического взаимодействия *мезо*-арильной группы с бензо-кольцами, а искажение при депротонировании - с предположением о решающей роли внутримолекулярной водородной связи в стабилизации плоской структуры. Кроме того, искажение дипирриновой системы наблюдалось также и для нейтрального лиганда в трансoidalной конформации **30**, в которой реализации внутримолекулярной водородной связи также

невозможна. Таким образом, предложенная модель структуры арилзамещенных дипирринов хорошо согласуется с результатами квантово-химических расчетов. Моделирование вращения мезо-фенильного и мезо-фурильного заместителей в соответствующих дибензодипиррометенах показывает, что во втором случае барьеры вращения значительно меньше и гетероциклический арильный заместитель обладает существенно большей свободой из-за уменьшенного стерического взаимодействия с бензо-кольцами.



Рис. 6. Структуры некоторых модельных соединений, использованных в квантово-механических расчетах.

Нами был синтезирован ряд модельных дипирринов, позволивший получить экспериментальные доказательства возможности изменения геометрии и природы дибензодипиррометенового хромофора при разрыве внутримолекулярной водородной связи. Синтез ранее неизвестных *трис*-(изоиндолил) **31** и трипирролилметенов **32** проводили согласно схеме.

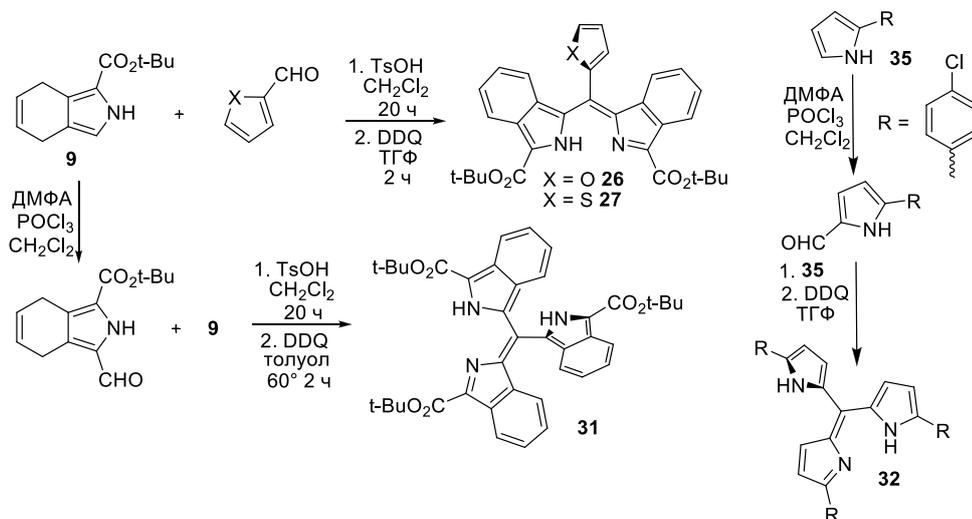


Схема 10. Схема синтеза дипиррометенов **26**, **27**, **31** и **32**.

Данные ЯМР показывают, что протонирование **31** и **32** приводит к увеличению симметрии, как предполагается, за счет образования делокализованных катионов с геометрией триарилметанового («пропеллерного») типа. Таким образом, после разрыва внутримолекулярной водородной связи, все три фрагмента образуют делокализованную систему. Важно, что делокализация во фрагменте «изоиндол-изоиндолин» сама по себе недостаточна для сохранения плоской структуры дипиррометенового типа. Отметим, что в случае стерически нагруженного **31**, полной симметризации структуры (на основании данных ПМР) не наблюдается. Для **32**, напротив, нам удалось зафиксировать полностью симметричную геометрию протонированного лиганда, Рис. 7. Полученные результаты находятся в соответствии с нашим предположением о влиянии

стерического взаимодействия в арилдипириинах на степень искажения лиганда при разрушении внутримолекулярной водородной связи.

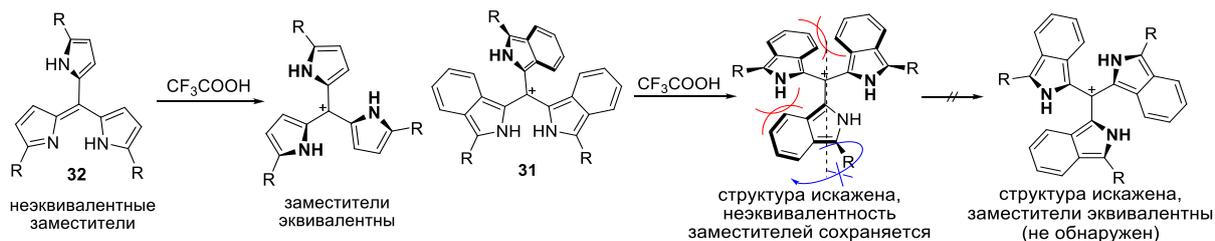


Рис. 7. Предполагаемые структуры протонированных **32** (слева) и **31** (справа).

Другой моделью для эмуляции дипиррометенового хромофора с разорванной водородной связью могут являться моно-*N*-алкил производные. Нами разработан удобный и селективный способ моноалкилирования дипиррометенов в двухфазной системе ацетонитрил-насыщенный водный раствор карбоната калия и получен ряд *N*-метилпроизводных, Схема 11.

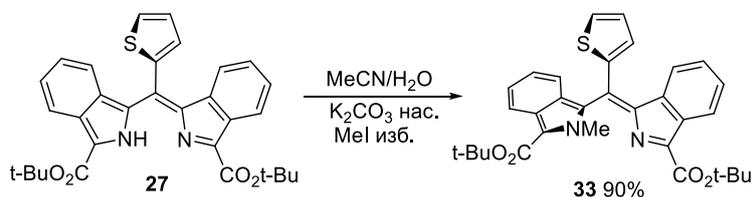


Схема 11. Схема получения *N*-алкилированных производным *мезо*-арил дипиррометенов (на примере **27**).

Вид спектра электронного поглощения метилированного продукта реакции **33** (интенсивная коротковолновая полоса и широкое плечо в области 550 нм) резко отличается от спектра поглощения исходного дипиррометена в органических растворителях, но сильно напоминает спектр поглощения дипиррометена в водной среде, Рис. 8, как по характерной форме полосы поглощения, так и по положению ее максимума, имеющего лишь небольшое смещение относительно полосы неметилированной формы. Близость спектров поглощения может свидетельствовать о схожести структур хромофоров *N*-метилдипириринов и дипириринов, находящихся в водной среде.

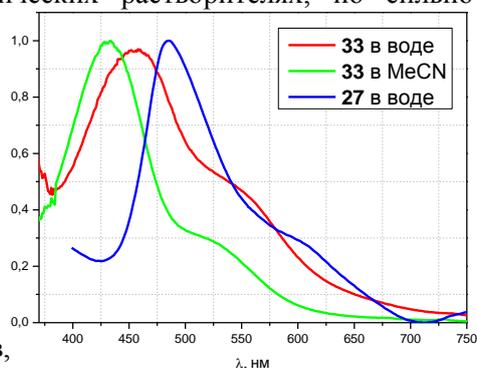


Рис. 8. Нормализованные спектры поглощения **27** в воде и **33** в воде и в ацетонитриле.

Структура *N*-метилпроизводного в твердой фазе была установлена методом рентгеноструктурного анализа и действительно оказалась отличной от структуры исходного дипиррометена. В этой структуре отсутствует плоский дипиррометеновый фрагмент, и вместо изоиндольного фрагмента в сопряжение с изоидолоновым вступает, в основном, тиенильная группа. Таким образом, разрушение внутримолекулярной водородной связи действительно приводит к изменению природы хромофора за счет изменения приоритета сопряжения ароматических фрагментов. В другом полученном и охарактеризованном *N*-метил производном **34** наблюдается похожая тенденция, но степень сопряжения с *мезо*-фенильным

фрагментом меньше, а структура оказывается ближе к структуре триарилметанового «пропеллерного» типа.



Рис. 9. Структуры метилированных производных **33** (слева) и **34** (справа), полученные методом рентгеноструктурного анализа.

5. Использование арил-замещенных дибензодипиррометенов в качестве сенсоров мицеллообразования.

Обнаруженный сольватохромный эффект позволяет использовать полученные дибензодипиррометены с *мезо*-гетарильными заместителями в качестве индикаторов и оптических сенсоров мицеллообразования. Следует ожидать, что при солюбилизации в мицеллах поверхностно-активных веществ (ПАВ), молекулы дибензодипирринов будут изменять структуру и, соответственно, спектры поглощения и характеристики флуоресцентной эмиссии.

Известно, что при увеличении концентрации раствора ПАВ, мицеллообразование происходит не сразу, а лишь при достижении определенной концентрации, называемой *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ). Таким образом, концентрация ПАВ, при которой начинается появление длинноволнового максимума поглощения водного раствора арилдибензодипиррина, должна соответствовать ККМ.

На Рис. 10 представлены спектры электронного поглощения водного раствора лиганда **26** в присутствии ПАВ - анионного додецилсульфата натрия (SDS, ККМ 8.2 мМ) и катионного цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ, ККМ 1 мМ). Измеряемые растворы были получены добавлением аликвоты (50 мкл) раствора лиганда в ацетонитриле к заранее приготовленному водному раствору ПАВ. Концентрация лиганда в конечном растворе не превышала 10 мкМ. Аналогичные спектры были также получены для лиганда **27**.

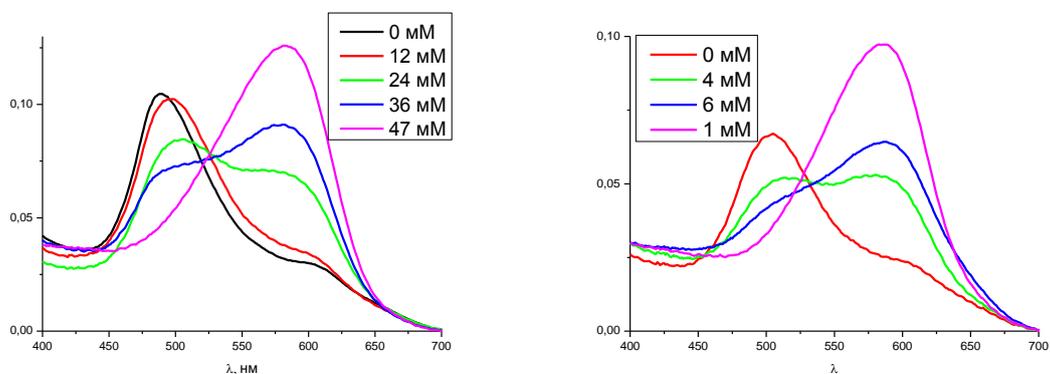


Рис. 10. Электронные спектры поглощения водного раствора **26** (10 мкМ) в присутствии ПАВ: слева - SDS, справа - СТАВ.

Видно, что по мере увеличения концентрации ПАВ, на спектрах поглощения постепенно проявляется длинноволновый максимум, характерный для лиганда, находящегося в неполярной

среде, в то время, как интенсивность коротковолнового максимума уменьшается. Этот эффект и был использован для определения величины ККМ. Результат был проверен независимым методом, применяющимся для оценки ККМ - *методом максимального давления пузырька* (МДП). На Рис. 11 (слева) представлены результаты измерения поверхностного натяжения раствора SDS методом МДП. По мере увеличения концентрации ПАВ, величина поверхностного натяжения сначала логарифмически уменьшается, а при достижении ККМ - выходит на плато. На основании метода МДП величина ККМ для SDS составила 11 мМ, что несколько превышает литературные данные. Такое завышение, вероятно, является результатом присутствия в растворе ацетонитрила. Действительно, хорошо известно, что присутствие органических растворителей способно увеличивать наблюдаемую величину ККМ. Применимость дипиррометенового индикатора была также подтверждена и для растворов катионных ПАВ.

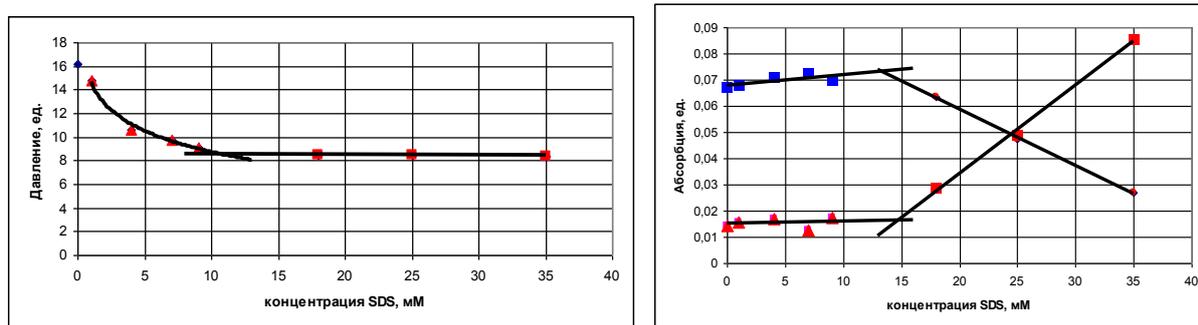


Рис. 11. Результаты измерения ККМ для SDS: слева - методом максимального давления пузырька, справа - спектрофотометрически, используя **26**.

Результаты спектрофотометрического титрования с лигандом **26**, представлены на Рис. 11 (справа). Верхняя и нижняя кривые соответствуют величине поглощения лиганда на длине волны 496 и 583 нм, соответственно. Изначально увеличение концентрации SDS не сказывается на величине абсорбции, однако, начиная с 13 мМ, на обеих кривых наблюдается излом.

Таким образом, результаты измерения ККМ указанными методами демонстрируют схожую динамику и приводят к близким значениям (Таблица 2) в пределах ошибки эксперимента. Некоторые отклонения свойственны всем известным методам определения ККМ, каждый из которых дает свое, несколько отличающееся значение из-за различий физических явлений, лежащих в основе того или иного метода. В химии ПАВ такие отличия не считаются значимыми, поскольку мицеллярные растворы, как правило, готовятся с заведомым превышением концентрации относительно ККМ. Дополнительным и важным достоинством нашего метода является возможность прямого инструментального детектирования мицеллообразования не только по поглощению, но по флуоресценции дипиррометенового индикатора, так как обычная форма, солюбилизированная в мицелле, обладает красной флуоресценцией, а «водная» форма, вероятно из-за нарушения плоскостности хромофора, не обладает даже следовой эмиссией.

Таблица 2. Сопоставление результатов измерения ККМ методом МПД и спектрофотометрически

Метод	Значение ККМ, мМ
Литературные данные	8.2
МПД	11
Спектрофотометрически, лиганд 26	13

Выводы

Показано, что разработанный ранее дигидроизоиндольный подход к синтезу π -расширенных порфиринов может быть с успехом использован и для селективного синтеза тетрабензопорфирин-фталоцианиновых гибридов - 5,15-диазатетрабензопорфиринов, используя легкодоступные производные дибензодипиринов в качестве ключевых полупродуктов.

Показано, что разработанный метод может быть расширен на синтез ранее неизвестных 5,15-диазатетрабензопорфиринов, имеющих различные арильные группы в положениях 5- и 10-, и представляющих значительный интерес в качестве функциональных оптических материалов.

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+} .

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 указанных соединений. Методом циклической вольтамперометрии впервые получены значения окислительно-восстановительных потенциалов. Полученные данные сопоставлены с аналогичными характеристиками ключевых представителей тетрабензоанелированных тетрапиррольных систем (тетрабензопорфиринов и фталоцианинов) и проанализированы с помощью квантово-химических расчетов методами стационарной и нестационарной теории функционала плотности, что позволило объяснить наблюдаемые тенденции изменения свойств в ряду указанных соединений.

Впервые обнаружен и исследован эффект аномального сольватохромного сдвига некоторых арилдибензодипиринов при переходе к водным растворам.

Предложена модель, объясняющая наблюдающуюся структуру мезо-арилдибензодипирирометенов и их аномальный сольватохромный сдвиг в водных средах. На основании предложенной модели показана возможность дестабилизации плоской структуры арилдипиринов и внутримолекулярного вращения пиррольных заместителей.

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

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Dubrovskii A.V., Andrianov D.S., Skabeev A.N., Cheprakov A.V. New versatile approach to the fused porphyrin and dipyrin ligands // The materials from the 40-th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC). 2012, Valencia, Spain, p. 381.
2. Andrianov D.S., Larin V.A., Cheprakov A.V. An effective synthesis of 5,15-diazatetrabenzoporphyrins // International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-8). 2014, Turkey, Istanbul, p. 447.
3. Andrianov D.S., Rybakov V.B., Cheprakov A.V. Between porphyrins and phthalocyanines – 5,15-diaza-10,20-diaryltetrabenzoporphyrins // Chem. Commun. 2014, 50, 7953-7955.
4. Dmitry S. Andrianov, Andrei V. Dubrovskiy, Yoann Rousselin, Alla Lemeune and Andrei V. Cheprakov. Spectral and structural properties of novel dibenzodipyrin ligands and metal complexes // 6th-EuCheMS Conference on nitrogen ligands. 2015, France, Beaune, p. 160.
5. Andrianov D.S., Levitskiy O.A., Rybakov V.B., Magdesieva T.V., and Cheprakov A.V. Metal complexes of diaryltetrabenzodiazaporphyrins // ChemistrySelect. 2016, 1, 360-374.