

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ.  
А.Н. ФРУМКИНА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

---

На правах рукописи

**МЕШКОВ ИВАН НИКОЛАЕВИЧ**

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ НА ОСНОВЕ  
ПОРФИРИНАТОВ ФОСФОРА(V)**

02.00.04 – Физическая химия

02.00.01 – Неорганическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

Академик

А.Ю. Цивадзе

Доктор химических наук, профессор

Ю.Г. Горбунова

Москва 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1.	ВВЕДЕНИЕ .....	5
2.	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	8
2.1	Кинезин – шагающий белок .....	9
2.2	Поступательное молекулярное движение.....	10
2.3	Вращательное молекулярное движение.....	11
2.4	Молекулярные устройства на поверхностях .....	15
2.5	Идея молекулярного переключателя – «турникета».....	18
2.6	Непорфириновые переключатели.....	20
2.6.1	Органометаллические Pt(II) переключатели .....	20
2.6.2	Органические переключатели.....	24
2.7	Порфириновые переключатели.....	24
2.7.1	Мостиковые порфириновые переключатели.....	24
2.7.2	Переключатели на основе Sn(IV) порфиринатов.....	25
2.8	P(V) порфиринаты.....	28
2.9	Фотофизические свойства порфиринов .....	29
2.10	Синглетный кислород и методы его детектирования.....	31
2.11	Примеры использования P(V) порфиринатов в качестве фотосенсибилизаторов.....	34
2.12	Постановка задачи.....	35
3.	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	36
3.1	Модельный переключатель на основе P(V) тетрафенилпорфирината.....	36
3.1.1	Синтез P(V) тетрафенилпорфиринатов.....	36
3.1.1.1	Введение атома фосфора в полость порфирина .....	36
3.1.1.2	Замещение аксиальных лигандов.....	39
3.1.2	Синтез ручки №1 .....	44
3.1.3	Синтез модельного переключателя №1 .....	45
3.1.3.1	Использование стандартных методик .....	45
3.1.3.2	Микроволновый синтез.....	46
3.2	Синтез переключателя с одним координирующим <i>мезо</i> -заместителем.....	48
3.2.1	Синтез P(V) <i>мезо</i> -пиридилпорфиринатов .....	48
3.2.1.1	Введение атома фосфора в полость <i>мезо</i> -пиридилпорфиринов .....	48
3.2.1.2	Замена аксиальных лигандов.....	50
3.2.2	Исследование P(V) монопиридилпорфиринатов с помощью PCA .....	52
3.2.3	Попытки синтеза переключателя №1 .....	54
3.2.4	Синтез ручки №2.....	56
3.2.5	Синтез переключателей, содержащих ручку №2.....	57

3.2.5.1	Синтез модельного переключателя №2.....	57
3.2.5.2	Синтез переключателя №2.....	59
3.2.6	Синтез переключателя №1 через бромный комплекс .....	61
3.3	Динамическое поведение молекулярного переключателя №1 в растворе .....	65
3.3.1	Переключатель №1 в присутствии трифлата серебра(I).....	65
3.3.1.1	1D ЯМР исследование.....	65
3.3.1.2	Исследование с помощью масс-спектрометрии .....	67
3.3.1.3	2D ЯМР исследование.....	67
3.3.1.4	Обратимость процессов открытия/закрытия переключателя №1 .....	69
3.3.2	Переключатель №1 в присутствии трифторметансульфо кислоты .....	70
3.3.2.1	1D ЯМР исследование.....	70
3.3.2.2	2D ЯМР исследование.....	73
3.3.2.3	Обратимость процессов открытия/закрытия переключателя №1 .....	74
3.3.3	Конкуренция между $Ag^+$ и $H^+$ в качестве запирающих агентов.....	75
3.4	Исследование фотохимических свойств P(V) порфиринов.....	77
3.4.1	P(V) порфирины в качестве фотосенсибилизаторов.....	77
3.4.2	Фотохимические свойства P(V) порфиринов в хлороформе .....	77
3.4.2.1	Экспериментальная установка №1 .....	77
3.4.2.2	Эксперименты с синглетным кислородом .....	79
3.4.2.3	Флуориметрические эксперименты .....	81
3.4.3	Фотохимические свойства P(V) порфиринов в ДМСО .....	83
3.4.3.1	Эксперименты с синглетным кислородом .....	83
3.4.3.2	Флуориметрические эксперименты .....	84
3.4.4	Фотохимические свойства P(V) порфиринов в воде.....	86
3.4.4.1	Экспериментальная установка №2 .....	86
3.4.4.2	Эксперименты с синглетным кислородом .....	86
3.4.4.3	Флуориметрические эксперименты .....	88
3.4.5	Электронное строение арилокси-комплексов .....	89
3.5	Применение P(V) порфиринов для фотокатализа .....	91
3.5.1	Описание эксперимента .....	91
3.5.2	Фотоокисление гидрохинона .....	92
4.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	94
5.	ВЫВОДЫ.....	125
6.	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	126

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

ИК – инфракрасный

УФ – ультрафиолетовый

ЭСП – электронная спектроскопия поглощения

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

РСА – рентгеноструктурный анализ

MALDI TOF MS – масс-спектрометрия с адсорбцией исследуемого вещества на матрице, последующей десорбцией под действием лазерного излучения и времяпролётным детектированием

HR-ESI TOF MS – масс-спектрометрия высокого разрешения с ионизацией распылением исследуемого вещества в электрическом поле и времяпролётным детектированием

STM – сканирующая туннельная микроскопия

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

РЕТ – фотоиндуцированный перенос электрона

ДХМ – дихлорметан

ДМСО – диметилсульфоксид

ГПХ – гелепроникающая хроматография

мд – миллионная доля

s – синглет

d – дублет

t – триплет

dt – дублет триплетов

td – триплет дублетов

dq – дублет квадруплетов

br. – уширенный сигнал

ТГФ – тетрагидрофуран

ФДТ – фотодинамическая терапия

НОТf – трифторметансульфокислота

AgOTf – трифлат серебра (I)

DHP – 3,4-дигидро-2H-пиран

THP – тетрагидропиран

ДФБФ – 1,3-дифенилизобензофуран

# 1. ВВЕДЕНИЕ

## **Актуальность темы.**

На протяжении всей своей истории человечество связано с движением. Первые инженерные сооружения и машины были созданы ещё в эпоху древности. Развитие механизмов шло по основным двум путям: увеличение и уменьшение размеров. Миниатюризация устройств и машин особенно ощутимо проявилась в XX веке и не остановилась в XXI. На данный момент развития науки и техники достигнут уровень, на котором человек может управлять отдельными молекулами и даже атомами. Начало было положено созданием сканирующего зондового микроскопа и выделением супрамолекулярной химии в отдельную область знаний. На данный момент существует большое количество различных молекулярных устройств различного вида, основанных на различных классах химических соединений. Управление ими осуществляется при помощи внешних воздействий различной природы. Это может быть как облучение светом определённой частоты, так и использование внешних химических факторов, зависящих от природы самого молекулярного устройства. Так переключение между позициями может происходить под влиянием кислотно-основных, координационных, окислительно-восстановительных и т.д. взаимодействий. К сожалению, к настоящему времени молекулярные устройства, созданные человеком, достаточно примитивны и не могут составить достойной конкуренции биологическим системам. Преодоление этого разрыва является одной из важных задач современной химии.

## **Цель работы.**

Разработка молекулярных переключателей, устойчивых к воздействию кислот и оснований, исследование их физико-химических свойств, фотохимической активности, в том числе как фотосенсибилизаторов; а также разработка методов управления полученными устройствами.

## **Научная новизна.**

Разработан новый универсальный метод синтеза P(V) порфиринов, позволяющий вводить атом фосфора в электрон-дефицитные порфириновые кольца (такие как мезо-пиридилзамещённые). В ходе разработки данного метода была выявлены трудности с выделением и очисткой исследуемых P(V) порфиринов вследствие их высокой фотоактивности.

Отдельная часть исследования посвящена исследованию фотохимических свойств изучаемых порфиринов. Было обнаружено, что они являются эффективными фотосенсибилизаторами с высокими квантовыми выходами генерации синглетного кислорода под действием видимого света. Специально созданная оптоволоконная установка позволила произвести оценку эффективности для восьми разных P(V) порфиринов с различными мезо-заместителями и аксиальными лигандами. Выявлено влияние как внешних факторов (растворитель), так и внешних (структура порфирина) на фотосенсибилизирующие свойства

соединений. Обнаружен фотоиндуцированный перенос электрона для комплексов с ароматическими кольцами в качестве аксиальных лигандов. Квантово-химические расчёты подтвердили и визуализировали данное утверждение.

Основываясь на данных о фотохимических процессах в молекулах, был осуществлён успешный синтез молекулярного переключателя на основе P(V) порфирина. Также было разработано два способа управления его состояниями: как посредством связывания за счёт координационных взаимодействий, так и за счёт образования водородных связей. Переключение между двумя возможными состояниями было подтверждено с помощью 1D и 2D ЯМР методов. Также была установлена и подтверждена его резистивность к воздействию кислот и фотостабильность в присутствии кислорода.

Несмотря на трудности с кристаллизацией порфиринов фосфора (V), было получено несколько монокристаллов для трёх соединений, которые были исследованы методами рентгеноструктурного анализа (РСА). В результате были выявлены особенности строения и упаковки исследуемых веществ.

### **Практическая значимость**

Разработанный метод синтеза порфиринов фосфора (V) позволяют существенно расширить номенклатуру порфиринов, способных к комплексообразованию с ионом такого малого радиуса. Полученный простейший молекулярный переключатель открывает возможности по его модификации и усовершенствованию (вместо одного пиридинного координирующего заместителя, в макроцикл потенциально может быть введено до четырёх различных групп с различными координационными свойствами). Устойчивость его в присутствии кислот позволяет надеяться на возможность получения материалов на основе полученной молекулой с программируемыми свойствами.

Порфирины фосфора (V), в силу их фотосенсибилизирующих свойств, могут быть использованы, к примеру, в качестве фотокатализаторов. Также, в силу их растворимости в воде, они потенциально применимы для фотодинамической терапии рака (ФДТ).

### **Основные положения, выносимые на защиту**

Разработка высокоэффективного универсального метода синтеза и выделения порфиринов фосфора (V).

- Разработка метода введения бидентатного лиганда в аксиальные позиции фосфора (V) в порфирине.

- Структурные исследования полученных соединений в растворе и твёрдом состоянии с помощью физико-химических методов анализа (1H, ЯМР, РСА, квантово-химические расчёты).

- Исследование комплексообразования в полученном молекулярном переключателе (переключение состояний) методами 1D и 2D ЯМР спектроскопии и ESI масс-спектрометрии.

- Исследование фотофизических и фотохимических свойств (генерация синглетной формы кислорода) полученных соединений методами флуориметрии и оптоволоконной электронной спектроскопии поглощения.

#### **Личный вклад автора**

Диссертантом выполнен основной объём работ экспериментальных исследований, их обработка и анализ, а также бóльшая часть ЯМР экспериментов; осуществлены измерения оптических спектров; сформулированы положения, выносимые на защиту и выводы.

#### **Апробация работы**

Результаты исследований были представлены на V Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, Россия, 2014), XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, Россия, 2014), Дне аспирантов университета Страсбурга (Страсбург, Франция, 2105), XXI Международной конференции по химии фосфора (Казань, Россия, 2016).

#### **Публикации**

Основное содержание опубликовано в 2-х статьях и 5-ти тезисах докладов на международных конференциях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект №14-13-01373) и Посольства Франции в России.

## 2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Мир вокруг нас состоит из множества объектов различных размеров, форм, цветов и т.д. Так или иначе они постоянно находятся в движении относительно друг друга. Гигантские звёздные системы вращаются вокруг центров галактик. В то же время галактики на невообразимых скоростях движутся относительно сверхмассивных чёрных дыр, квазаров и других галактик. Звёздные системы в свою очередь включают в себя сложные движения планет, спутников, астероидов и многого другого... Они в свою очередь также включают в себя множество движущихся частей. Этот ряд может быть продолжен до таких микроскопических объектов, как атомы и субатомные частицы. Даже при 0 К движение не прекращается в силу квантовых эффектов. Т.о. движение пронизывает всю материю вокруг нас, насколько хватает взгляда.

С древних веков человечество заинтересовано в управлении движением в той или иной форме. Этот процесс начался с создания простейших механических устройств, таких как колесо. Со временем устройства становились всё более сложными и совершенными. Причём эволюция данного процесса шла двумя путями: увеличение либо уменьшение размеров деталей и, как следствие, самих механизмов. В наши дни уже, например, никого не удивить грузовыми судами размерами превышающие средневековые города, или самолётами, способными принимать на борт сотни тонн полезной нагрузки. В последние несколько десятилетий противоположный тренд, т.е. всё большая миниатюризация устройств, активно развивается. Но есть ли предел для миниатюризации? Возможно ли построение полнофункциональных устройств, в которых движущимися частями будут выступать отдельные атомы или молекулы? Эти вопросы представляют собой большой интерес.

В 1959 г. американский физик Ричард Фейнман выступил со знаменитой лекцией «Там внизу ещё много места»[1]. Эта лекция заложила основные принципы управления отдельными атомами. Годы позже, в 1981 г., Герд Карл Биннинг и Гейнрих Рохрер из швейцарского подразделения компании IBM изобрели сканирующий туннельный микроскоп (STM) с атомным разрешением. Такой инструмент позволяет выполнять не только анализировать образцы с ранее недоступным разрешением, но и передвигать отдельные атомы. В 1989 г. Дон Эйглер выложил логотип IBM из 35 атомов Хе на поверхности[2,3]. В 2012 г. учёные из, опять же, IBM показали мультфильм «Мальчик и его атом», основанный на анимации 65 молекул монооксида углерода на медной подложке[4].

В то же время биологи, заинтересованные в движении в сложных биологических системах, инициировали изучение биологических машин живых организмов. Отдельные молекулы или их ансамбли играют основополагающую роль в динамике движения в биологических системах. Эта область науки, несмотря на очень интенсивное изучение, находится, по сути, в младенческом возрасте и требует дальнейших исследований. Наше понимание сложных

биологических систем на различных уровнях сильно улучшилось, так же, как и наша способность исследовать природу от макро до молекулярного уровня. В наши дни мы наблюдаем развитие биомиметических подходов, т.е. биодизайн устройств и систем, применимых для решения технологических проблем в медицине и инженерии.

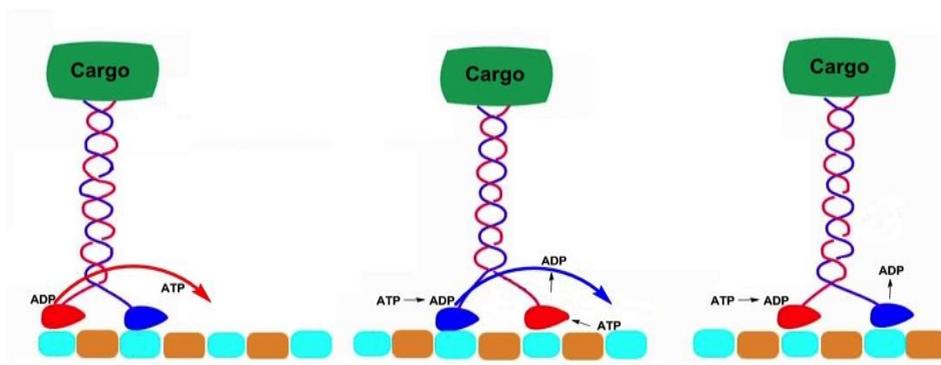
## 2.1 Кинезин – шагающий белок

Одним из наиболее интересных примеров биологических молекулярных устройств является кинезин – протеин, представленный в эукариотических клетках. Он играет критически важную роль в клеточных функциях. Данный белок двигается вдоль цитоскелета, перевозя на себе различные грузы. Источником энергии для кинезина служат молекулы АТФ (аденозин трифосфат). Семейство данных белков достаточно обширно, но их строение содержит одинаковые черты. В частности, кинезин-1 представляет собой гетеротетрамер (**Рис. 1**), содержащий два двигательных фрагмента (так называемые «тяжёлые цепочки», обозначенные зелёным цветом на **Рис. 1**) и две «лёгкие цепочки» (обозначены синим цветом). Тяжёлые цепи формируют две мобильные головки. С помощью аминокислотных групп головки соединены с так называемым гибким «стеблем» (серый), представляющим собой закрученную двойную спираль. Стебель включает в себя карбоксильный хвост, связанный с лёгкими цепочками кинезина. Обычно груз подсоединяется к синей части молекулы (**Рис. 1**).



**Рис. 1** Структура белка кинезин-1.

Головка белка включает два центра связывания: один для микротрубочки цитоскелета, другой для АТФ. Связывание АТФ с кинезином с одновременным отсоединением АДФ (аденозин дифосфат) ведёт к изменению конформации центра связывания для цитоскелета, что вызывает движение белка вдоль микротрубочки (**Рис. 2**). Направление движения строго установлено в силу полярной природы микротрубочек. Головки кинезина установлены на микротрубочке с определённой ориентацией, АТФ при этом контролирует направление каждого шага. Получается, что две головки функционируют как две ноги. Для объяснения механизма движения в своё время было предложено две модели: головки «перешагивают» друг через друга, либо одна постоянно следует за другой. Первый механизм был подтверждён как единственный[5].

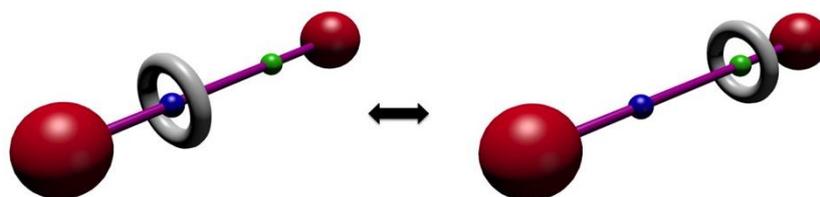


**Рис. 2** Принцип «шагания» кинезина-1 вдоль микротрубочки.

Далее описаны несколько примеров рукотворных молекулярных систем, основанных на поступательном движении.

## 2.2 Поступательное молекулярное движение

Ротаксаны являются одними из наиболее изученных молекулярных архитектур. Первый прототип был описан ещё в 1967 г.[6] Обычный ротаксан содержит две части: гантелевидную молекулу кольцо-макроцикл (**Рис. 3**). Две объёмные группы (стопперы) размещены на концах гантели для предотвращения слетания макроцикла. Первая попытки синтеза сводились к реакции двух половинок гантели и кольца. Однако, позднее был разработан более эффективный метод[7]. В случае [2]-ротаксанов гантель содержит два центра взаимодействия. Т.о. макроцикл может располагаться в двух возможных позициях. Взаимодействия между двумя движущимися частями могут обеспечиваться как координационными[8], так и водородными связями[9].



**Рис. 3** Поступательное движение в молекуле [2]-ротаксана.

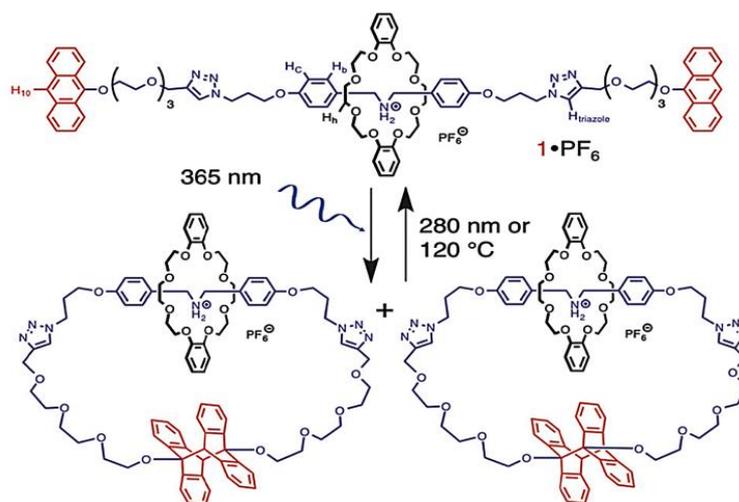
В системе такого вида кольцо может рассматриваться в роли челнока, движущегося между двумя конечными станциями. В контексте бинарной логики это может означать значения «0» и «1». Эта идея была протестирована в виде молекулярной электронной памяти в 2007 г.[10]

Принцип движения в ротаксане может быть расширен до трёхкомпонентной системы. Были описаны примеры так называемых «молекулярных лифтов»[11,12] (**Рис. 4**). Система включает в себя два «этажа»: аминовый и виологеновый. Было показано, что лифт может перемещаться между этажами в зависимости от кислотности/основности.



**Рис. 4** Поступательное движение в молекулярном лифте.

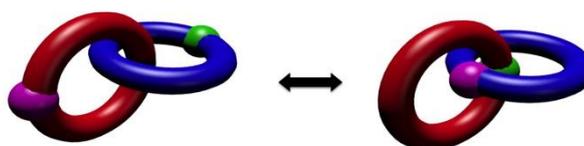
Ротаксаны близки по строению к другому классу молекулярных устройств – катенанам, основанных на вращательном движении (**Рис. 6**). Более того, было описано превращения между двумя этими классами соединений [13]. Действительно УФ-облучение ротаксана с антраценовыми фрагментами по концам гантели инициирует реакцию, ведущую к образованию катенана (**Схема 1**). Любопытно, что облучение на меньшей длине волны (либо нагрев) разрывает связи между антраценами с образованием исходного вещества. Этот процесс обратим и может быть повторён несколько раз.



**Схема 1** Превращения ротаксан-катенан.

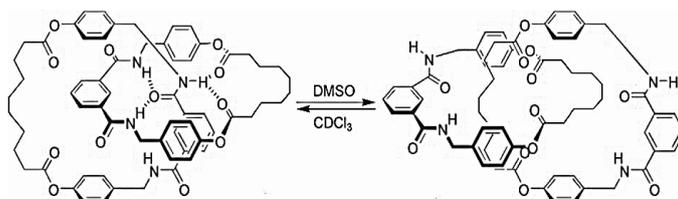
### 2.3 Вращательное молекулярное движение

Катенаны, упомянутые ранее, нуждаются в более подробном описании. Обычно они представляют собой несколько колец, скреплённых между собой. В случае [2]-катенанов – соответственно, два макроциклических кольца (**Рис. 5**).



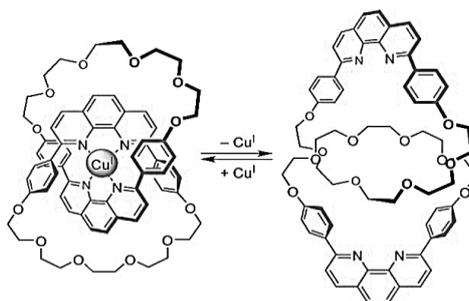
**Рис. 5** Вращательное движение в [2]-катенане.

Принципы управления движением похожи на ротаксаны. Например, процесс может базироваться на водородных связях между двумя кольцами[14] (**Схема 2**). Авторы описали систему, движения в которой вызывается сменой полярности растворителя. Т.о., в галогенсодержащих растворителях, таких как хлороформ, обе части связаны друг с другом через атомы водорода. Замена растворителя на ДМСО ведёт к разрушению водородных связей, что вызывает изменение конформации системы: гидрофобные алкильные фрагменты смещаются в центр катенана.



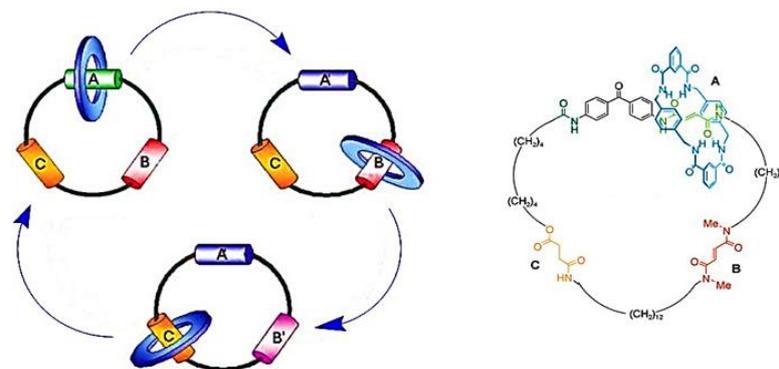
**Схема 2** Движение [2]-катенана, основанное на водородных связях.

Схожая система, но основанная на координационных связях тоже была описана [15–18] (**Схема 3**). Координационные связи между фенантролиновым фрагментом и Cu(I) ведут к связыванию двух колец между собой. Удаление катиона металла из системы приводит систему в начальное несвязанное состояние.



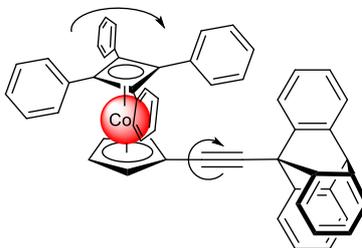
**Схема 3** Движение [2]-катенана, основанное на координационных взаимодействиях лиганд-медь(I).

Размер катенановых колец может сильно различаться. Использование макроциклов большого размера позволяет размещать на них больше одной координационной группы (**Схема 4**). Переключение между тремя станциями позволяет достигнуть однонаправленного управляемого движения[19]. Возможность задания направления движения основывается на разнице в связывающих способностях групп А, В, и С, что ведёт к избирательному координированию малого кольца. Два фумарамидных фрагмента А и В проявляют разные свойства из-за метилирования В. Более того, А связана с бензофеноновой группой, что позволяет проводить фотоизомеризацию уже при 350 нм (для станции В – 254 нм). Станция С фотонеактивна, её координационные свойства находятся между группами А и В. Описанные особенности позволяют осуществлять направленное движение малого кольца вдоль большого в последовательной манере по маршруту А → В → С.



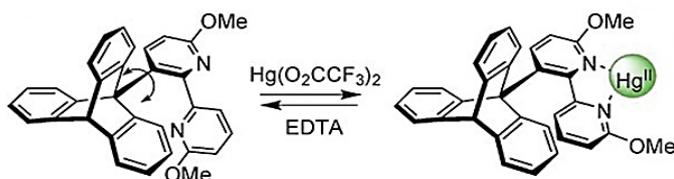
**Схема 4** Направленное движение в [2]-катенане.

Также описаны некоторые другие конструкции молекулярных роторов. Например был синтезирована так называемая металлоценовая молекулярная шестерня[20] (**Схема 5**). Обе части устройства находятся в зацеплении друг с другом и вращаются только вместе.



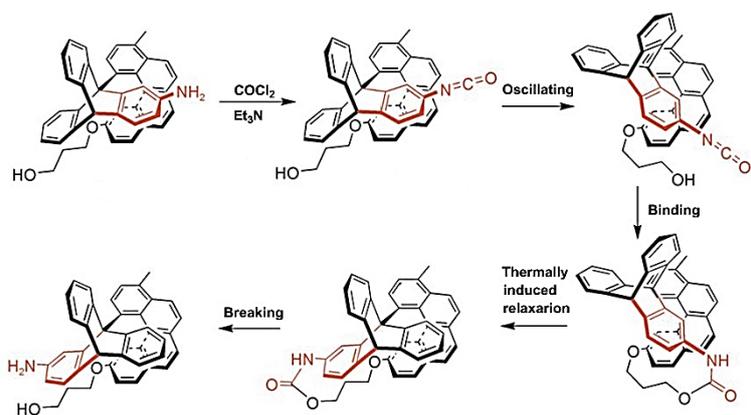
**Схема 5** Молекулярная шестерня.

Позже триптиценовая часть была модифицирована добавлением активной группы[21] (**Схема 6**). В система, названной «молекулярным тормозом», происходит свободное вращение двух частей. Из-за стерических причин изменение конформации, вызванное связыванием катиона Hg(II), блокирует вращение.



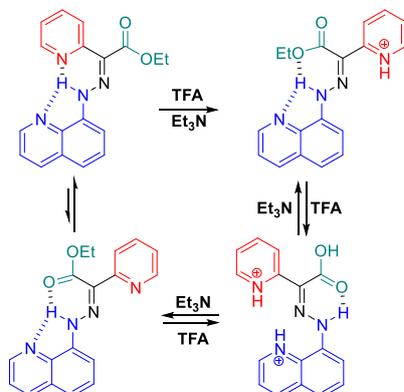
**Схема 6** Молекулярный тормоз: остановка движения связыванием катиона ртути.

Эта молекула тоже была модифицирована (**Схема 7**) с помощью введения координирующих фрагментов в обе части[22,23]. Т.к. энергетический и стерический барьеры достаточно велики ожидается только колебания этих частей относительно друг друга. Реакция с фосгеном ведёт к образованию изоцианата, который реагирует гидроксигруппой другой части системы. На следующую позицию молекула переключается с помощью нагрева. После гидролиза амидной группы конечная конформация молекулы отстоит от начальной на 120°.



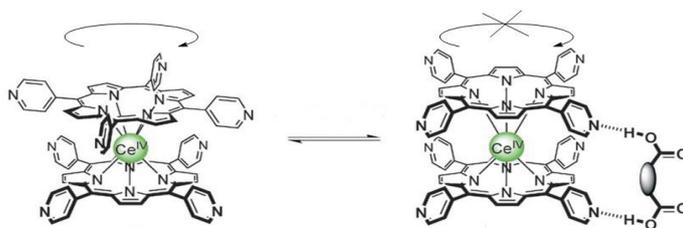
**Схема 7** Направленное движение в молекулярном осциллирующем роторе.

Более свежие примеры описывают «молекулярную роботизированную руку»[24] (**Схема 8**). Система также основана на двух соединённых фрагментах. Их вращение относительно друг друга вызывается процессом двойного протонирования. Первое протонирование ведёт к декоординированию пиридинильной группы и изомеризации системы вокруг двойной связи. Второе протонирование к декоординированию уже хинолинового фрагмента и вращению вокруг связи N-хинолин. После депротонирования получается метастабильный изомер, который медленно переходит в начальное состояние. Т.о. пиридинильная часть (красная) может рассматриваться как рука, способная перетаскивать грузы с одной стороны устройства на другую.



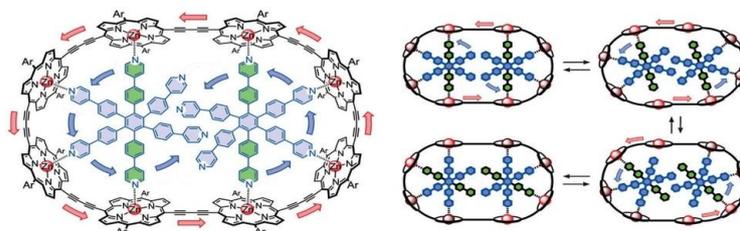
**Схема 8** Молекулярный переключатель на основе гидразона.

Стоит упомянуть, что и молекулы на основе порфиринов достаточно широко применяются в качестве молекулярных машин. К примеру, Се(IV) двухпалубные комплексы порфиринов претерпевают вращение, которое может быть остановлено связыванием с бидентатными внешними стопперами[25,26] (**Схема 9**). Вместо дикарбоновых кислот могут использоваться иные молекулы[27–30].



**Схема 9** Молекулярный ротор на основе двухпалубного порфиринового комплекса.

Крайне интересный пример молекулярного устройства представляет собой так называемая «гусеница», синтезированная группой Гарри Андерсона[31] (**Схема 10**). Исследование движущихся частей проводилось с помощью обменной ЯМР спектроскопии (EXSY). Было показано, что все части (собственно порфириновая гусеница и оба колеса) движутся согласованно друг с другом. В случае гусеницы, состоящей из 10 порфириновых макроциклов, это упорядоченное движение может быть остановлено с помощью  $\text{PdCl}_2$ , инкорпорированному между двумя колёсами.

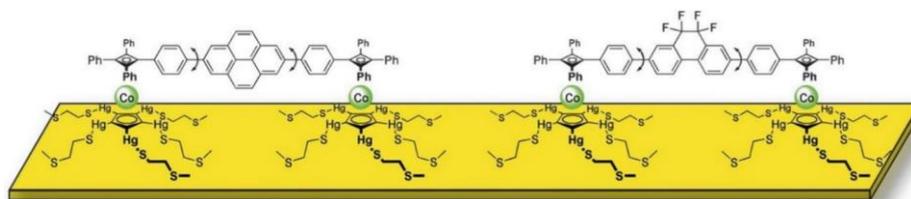


**Схема 10** Супрамолекулярная гусеница.

## 2.4 Молекулярные устройства на поверхностях

Отдельным предметом интереса выступают молекулярные устройства на каких-либо подложках, как первый шаг к материалам. Далее приведено несколько примеров.

Одним из примеров являются фторированные и нефторированные металлоценовые устройства, оснащённые тиоэфирными «ножками»[32] (**Схема 11**). Ножки способствуют закреплению молекул на поверхности золота. Основываясь на данных ЯМР в растворе, было установлено, что для полярных фторированных роторов практически не наблюдается барьеров для вращения. Образца на подложках исследовались с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, STM и ИК-микроскопии. Только для фторированного ротора электрическое поле иглы сканирующего туннельного микроскопа вызывает вращение молекулы.



**Схема 11** Полярный и неполярный молекулярный ротор на поверхности.

Другой молекулярный ротор был представлен Жианом и Туром[33] (Схема 12). Было синтезировано четыре схожих молекулы в виде цветка, которые потенциально могут использоваться в качестве молекулярного мотора на поверхности. В качестве движущей силы используется электрическое поле. Каждая молекула включает в себя два лепестка (один донорный, другой акцепторный), базирующиеся на стебле, скреплённом с трёхногим основанием. Монослой таких «цветов» на золотой подложке был получен. Движение лепестков было достигнуто с помощью электрического поля.

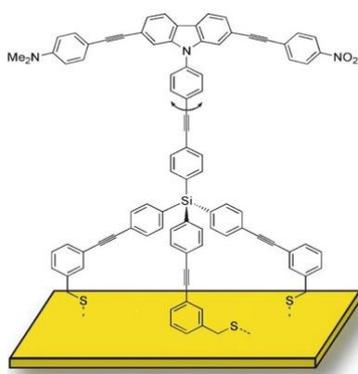


Схема 12 Биполярный ротор для присоединения к поверхности золота.

Также был описан другой молекулярный ротор, тоже приспособленный для присоединения к поверхности[34,35]. Принимая во внимание наличие пяти ферроценовых групп на концах «лопастей», разумно ожидать электроактивности системы (Схема 13). Статор (красная часть) помещался между анодом и катодом на платиновую сетку. Предложенный механизм предполагает селективное окисление одной ферроценовой единицы и последующее отталкивание её от катода. Посредством вращения окисленный ферроцен замещается следующим, который также окисляется на катоде и т.д. Однако не вполне очевидно, является ли наблюдаемая проводимость действительно вращением ротора или она обусловлена туннельным эффектом.

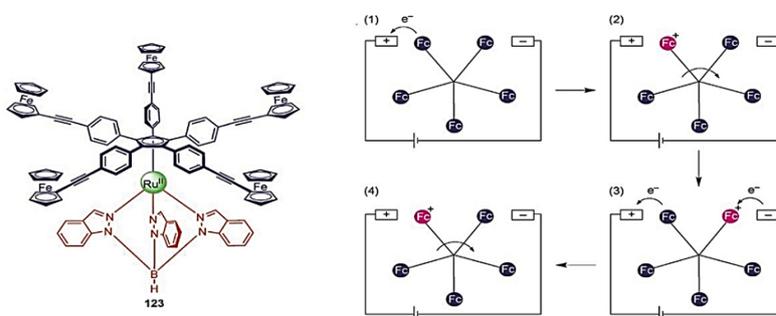
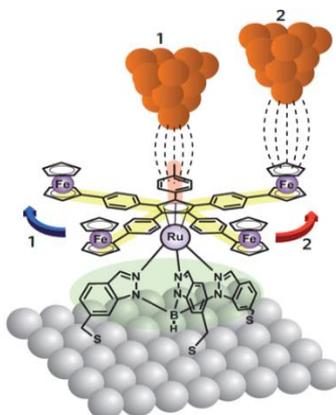


Схема 13 Ферроценовый ротор и предполагаемый механизм его работы.

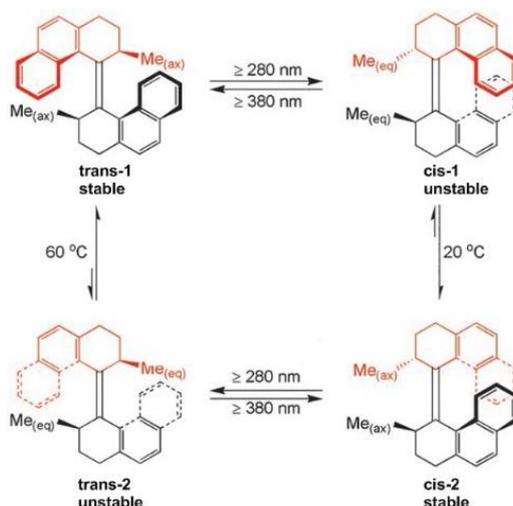
Также была исследована похожая асимметричная система[36,37] (Схема 14). Туннелирование электрона с иглы STM на пустую лопасть (позиция 1) или на ферроценовую (позиция 2) вызывает вращение ротора по часовой или против часовой стрелки соответственно.

Такое поведение было объяснено моделированием различных возбуждённых электронных состояний. Было установлено, что туннелирование в различные лопасти вызывает различные электронные состояния с противоположными потенциальными профилями, что и вызывает различия в направлении вращения.



**Схема 14** Управление направлением вращения асимметричного ферроценового молекулярного ротора с помощью STM.

Очень важным моментом в исследовании молекулярных устройств является переход к получению материалов на их основе. Устройства с направленным управляемым вращением плёнки на основе жидких кристаллов с их участием были получены группой Феринги[38,39] (Схема 15).



**Схема 15** Управление однонаправленным молекулярным ротором.

Ротор переходит под действием облучения ( $\lambda > 280$  нм) из конформации транс-1 в состояние цис-1. Такая форма нестабильна при температурах выше  $-55$  °С, т.к. метильные заместители находятся в невыгодных экваториальных положениях. Поэтому данный изомер переходит в стабильную цис-2 форму вращением вокруг двойной связи. Такое вращение против часовой стрелки может быть продолжено. Дальнейшее облучение ведет к формированию транс-2 формы, где метильные группы опять расположены в невыгодных экваториальных позициях.

Нагревание до 60 °С переводит молекулу в начальное состояние, тем самым завершая вращение на 360 °С. Т.к. каждый поворот системы вызывает изменения в аксиальной хиральности, то все четыре формы различимы с помощью CD-спектроскопии.

Описанный молекулярный ротор был инкорпорирован в монослой на основе жидких кристаллов[40]. Три изомера могут быть получены при комнатной температуре. Плёнка на основе жидких кристаллов, дополненная конформером транс-1 даёт правую холестерическую фазу фиолетового цвета (**Рис. 6**). УФ-облучение при комнатной температуре переключает систему в цис-1 состояние. Дальнейшее облучение ведёт к образованию конформера транс-2 уже с левым холестерическим эффектом. Этот процесс наблюдается непосредственно по изменению цвета плёнки от фиолетового до красного. Нагревание образца возвращает изначальный фиолетовый цвет и систему в начальной состоянии.

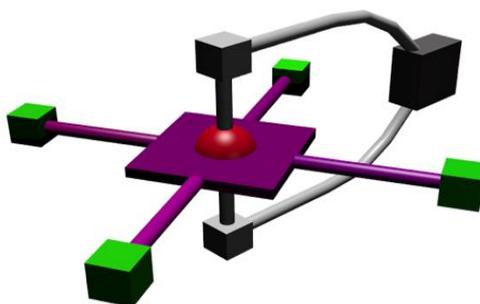


**Рис. 6** Изменения цвета плёнки, содержащей в своём составе однонаправленный молекулярный ротор.

Существует множество других разнообразных примеров молекулярных устройств, управляемых различными внешними и внутренними факторами. Среди них значительный интерес вызывают так называемые «молекулярные турникеты». В частности, за последнее десятилетие было опубликовано несколько работ о таких устройствах на основе порфиринов. О них и пойдёт речь далее.

## 2.5 Идея молекулярного переключателя – «турникета»

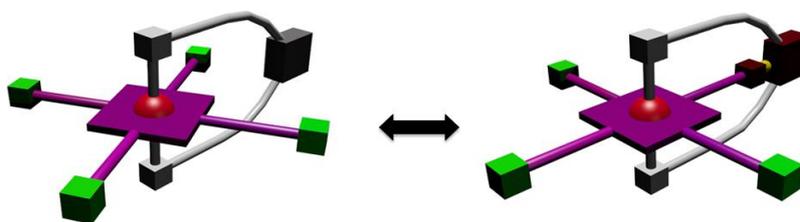
Группа М.В. Хоссейни накопила большой опыт в получении и исследовании молекулярных переключателей, в частности турникетов[41–56]. Эти системы могут быть описаны как молекулы, состоящие из двух соединённых частей, которые вращаются относительно друг друга. На **Рис. 7** представлена общая схема.



**Рис. 7** Схематическое представление турникета с одной мобильной и четырьмя стационарными станциями.

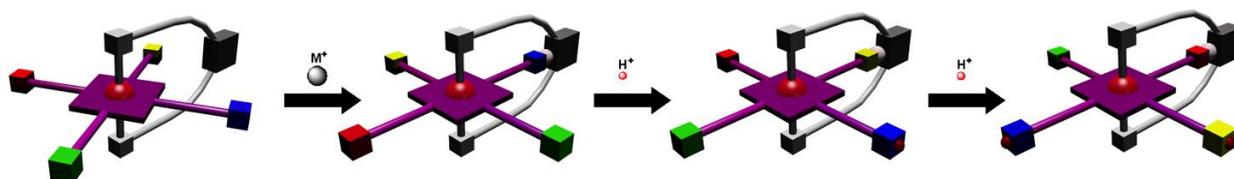
Так называемая «ручка» (выделена серым цветом) включает в себя одну координационную группу (мобильную станцию) (темно-серый параллелепипед на **Рис. 7**). Центральная фиолетовая часть играет роль «статора» и включает в себя изменяемое число стационарных станций (от одной до четырёх; выделены зелёным цветом). Оба вида станций могут участвовать во взаимодействиях с внешним эффектором. Соединение между статором и ручкой осуществляется с помощью «шарнира» (красный шар в центре).

Ручка может как свободно вращаться вокруг статора (открытое состояние, **Рис. 8**), так и быть заблокирована (закрытое состояние, **Рис. 8**) посредством одновременного взаимодействия одной из стационарных станций и мобильной через какой-либо эффектор, используя методы молекулярного распознавания. Процессы распознавания между двумя станциями и эффектором могут быть основаны на электростатических взаимодействиях, координационных или водородных связях.



**Рис. 8** Схематическое представление открытого и закрытого состояний турникета.

Если использовать хотя бы три различных станции на статоре, то можно задать направление вращения через подходящий выбор станций и их взаимному расположению. Предложенный выше дизайн основывается на различной способности различных станций связывать ион металла и/или протон. Например, в случае выбора ручки с пиридиновой станцией, можно последовательно иметь 2,6-лутидиновую, пиридиновую и бензонитрильную станции на статоре. В присутствии катиона металла в роли эффектора первое закрытое состояние достигается его связыванием с пиридином ручки и лутидином статора, т.к. лутидин обладает наилучшим сродством к металлам. Далее постепенное уменьшение рН системы должно вызывать последовательное протонирование станций от наиболее основного (лутидина) к менее наименее (бензонитрил), что должно в свою очередь вызывать вращение ручки (**Рис. 9**). Очевидно, что необходимо учитывать устойчивость системы при различных рН, особенно в кислых условиях.



**Рис. 9** Направленное вращение системы с тремя различными координирующими группами (синий – лутидин, жёлтый – пиридин, красный – бензонитрил) с помощью выборочной координации катиона металла и последовательного протонирования.

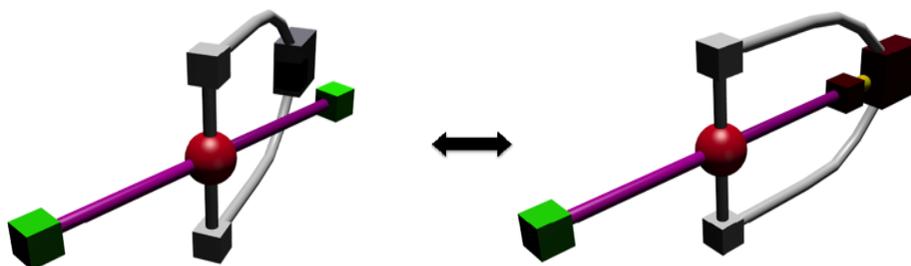
Однако, описанные процессы происходят в растворе, следовательно, константы взаимодействия должны быть достаточно велики, чтобы избежать формирования смесей из турникетов в различных состояниях. Для смещения равновесий также следует использовать некоординирующие и неполярные растворители (при необходимости при пониженной температуре). Но чтобы получить переключатель с несколькими станциями, необходимо получить более простой аналог хотя бы с одной станцией на статоре, чему и посвящена настоящая работа.

Для изучения поведения переключателей в растворах прекрасно подходят методы ЯМР-спектроскопии. Действительно связывание станций должно вызывать нарушение симметрии и, как следствие, значительные изменения в ЯМР-спектрах. В дополнение к 1D ЯМР хорошей идеей выглядит использование специальных 2D методов на основе эффекта Оверхаузера, позволяющего детектировать близость протонов в пространстве, даже если они не связаны.

Далее предлагается описание сходных систем, известных к настоящему моменту.

## 2.6 Непорфириновые переключатели

Несколько лет назад был синтезирован ряд турникетов с двумя координирующими группами[50,51,53–56]. Дизайн молекулы представлен на **Рис. 10**.

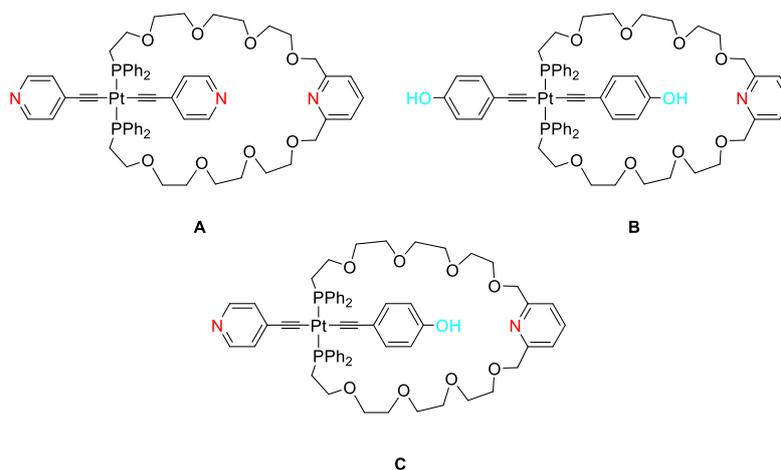


**Рис. 10** Схематическое представление открытого и закрытого состояний непорфиринового турникета.

В отсутствие какого-либо внешнего воздействия ручка свободно вращается вокруг статора. В присутствии иона металла вращение блокируется и переключатель переходит в закрытое состояние. Было разработано две различных ручки для двух различных типов статоров.

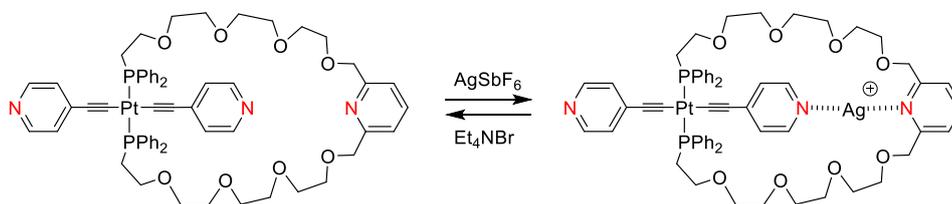
### 2.6.1 Органометаллические Pt(II) переключатели

Были получены системы с пиридиновым фрагментом на ручке и однотипными, но различными статорами[50,51,56] (Схема 16). Два из них (А и В) симметричны, а С – нет.



**Схема 16** Органометаллические турникеты с пиридиновой ручкой.

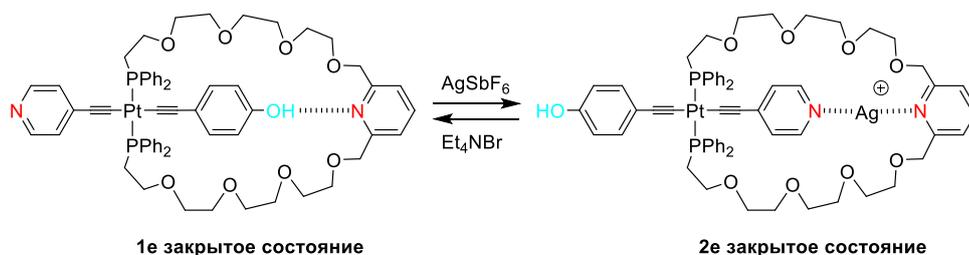
Переключатель **A** смешивали с катионами серебра, в качестве эффектора. В присутствии  $\text{AgSbF}_6$  он формирует комплекс 1:1 (**Схема 17**). При комнатной температуре методом  $^1\text{H}$ -ЯМР спектроскопии было обнаружено, что обе пиридинские группы статора эквивалентны. Это означает, что переключатель осциллирует между двумя закрытыми состояниями вокруг оси Pt-Pt. Охлаждение образца до  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  останавливает это движение. При комнатной температуре добавление  $\text{Et}_4\text{NBr}$  к раствору **A**- $\text{Ag}^+$  вызывает осаждение  $\text{AgBr}$ , открывая при этом систему. Открытие/закрытие является обратимым процессом, что было подтверждено методами ЯМР[51].



**Схема 17** Открытие и закрытие органометаллического переключателя **A**.

Переключатель **B** даже в отсутствии какого-либо внешнего воздействия находится в своём закрытом состоянии из-за формирования слабой водородной связи между фенольной и пиридиновой группами. Так же, как и в случае **A**, турникет осциллирует между двумя фенолами. Все попытки различить две фенольные группы даже при пониженной температуре оказались тщетны. Тем не менее спектр ROESY подтвердил наличие закрытого состояния даже при комнатной температуре[56].

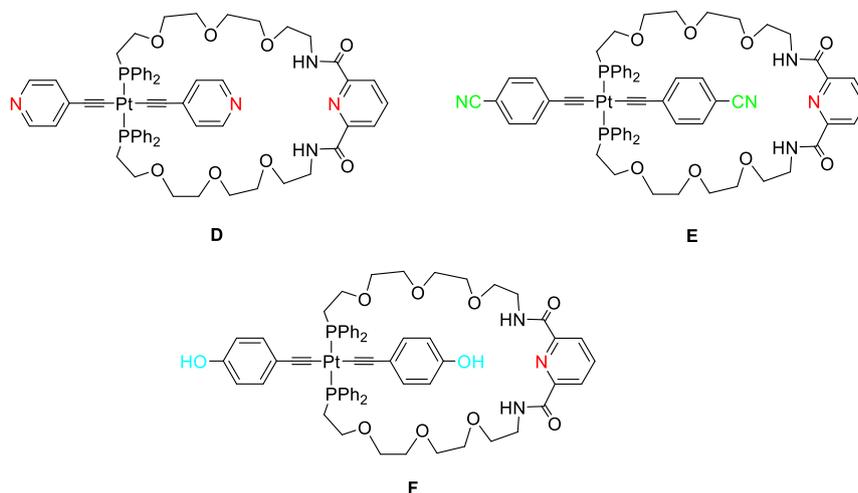
Асимметричный переключатель **C** показал достаточно интересные свойства в растворе. В отсутствии внешних воздействий он находится в закрытом состоянии благодаря наличию водородной связи между фенольной станицей и пиридином ручки. Наличие катионов серебра в растворе переключает его в другое положение[56] (**Схема 18**).



**Схема 18** Переключение между двумя закрытыми состояниями переключателя **C**.

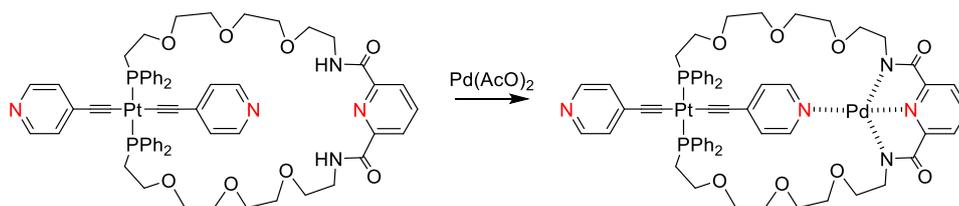
Оба состояния были подтверждены с помощью ЯМР, но система, имеющая максимум две станции, не может обеспечить направленное вращение.

В дополнение к указанным турникетам был синтезирован ряд переключателей с другой ручкой[50,54]. Вместо пиридина в качестве координационной группы был выбран амидный фрагмент (**Схема 19**), что повышает денатность ручки с одного до трёх. Следовательно, необходимо использование иона металла с координационным числом 4 (1 для статора и 3 для ручки). Вместо катиона Ag(I) был использован Pd(II).



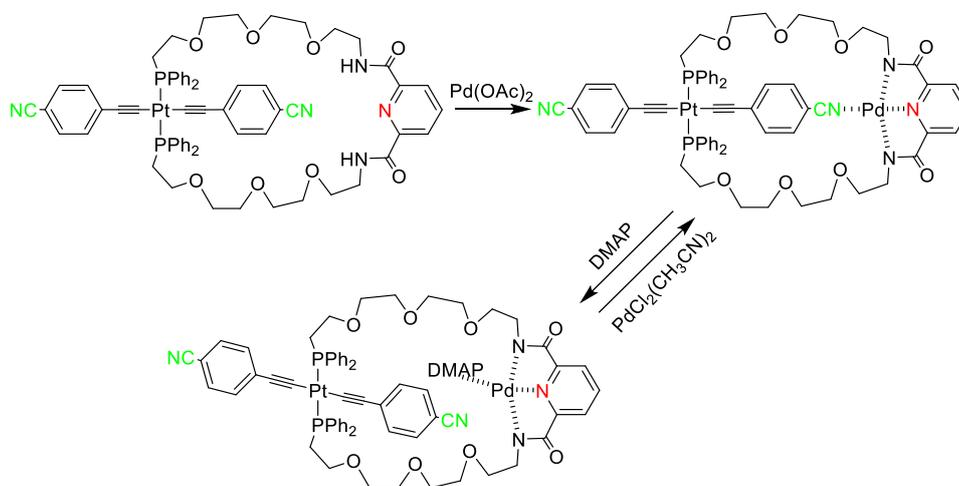
**Схема 19** Органометаллические турникеты с пиридин-амидной ручкой.

Переключатель **D** был успешно закрыт с помощью Pd(AcO)<sub>2</sub> (**Схема 20**). В отличие от турникета **A** осцилляции не наблюдалось. При комнатной температуре наблюдалось два отдельных сета сигналов для каждого пиридина, принадлежащих статору. Стоит отметить, что в твёрдом состоянии даже в отсутствии Pd(II) переключатель находится в закрытом состоянии из-за образования водородных связей между пиридином статора и амидными протонами ручки[50].



**Схема 20** Открытое и закрытое состояние органометаллического переключателя **D**.

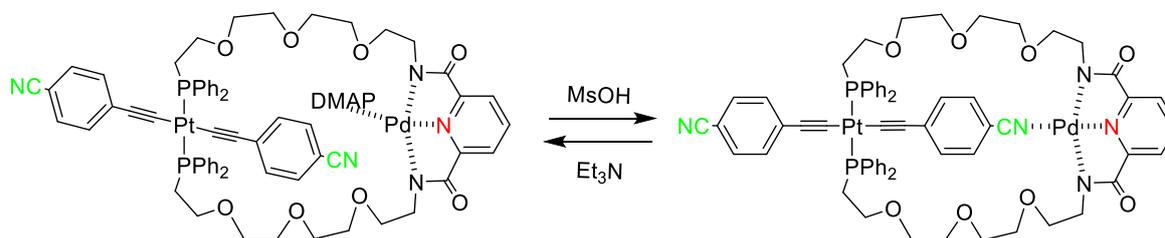
Переключатель **Е**, в котором пиридиновые заместители заменены на бензонитрильные группы, был также получен и описан[54]. Бензонитрильная группа проявляет куда меньшую способность к связыванию, чем пиридиновая, что облегчает процесс открытия турникета. Для закрытия использовался  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ . (Схема 21).



**Схема 21** Открытое и закрытое состояния органометаллического переключателя **Е** и его обратимость.

При комнатной температуре переключатель **Е** образует 1:1 комплекс с  $\text{Pd}(\text{II})$ . Осцилляции между двумя бензонитрильными группами не наблюдалось. Для повторного открытия системы был использован DMAP (*пара*-диметиламинопиридин). DMAP, обладающий более сильными координирующими способностями, чем бензонитрил, замещает последний и ре-открывает комплекс. Добавление  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  к образцу ре-закрывает систему, связывая DMAP.

Также был установлен другой способ для управления такой системой (Схема 22). Добавление сильной кислоты (например, метансульфоновой) протонирует DMAP, что ведёт к его декоординации и возвращению переключателя **Е** в закрытую позицию. Добавление в образец сильного основания (такого как  $\text{Et}_3\text{N}$ ) депротонирует DMAP и закрывает систему[54].



**Схема 22** Открытие и закрытие системы **Е** с помощью кислоты и основания.

Также была исследована система **Ф** с двумя фенольными заместителями на статоре. В растворе гидроксильная группа находится в быстром обмене с находящейся в растворителе водой. Т.о. закрытое состояние не было обнаружено. Попытки депротонировать переключатель привели к частичному разрушению системы[50].

## 2.6.2 Органические переключатели

В дополнение к платиновым переключателям также была синтезирована серия органических систем [50,53,55] (Схема 23). В качестве ручки был использован амидный вариант, поэтому для закрывания систем **G-K** использовался Pd(II)[50]. Оба состояния (открытое и закрытое) исследовались также с помощью одномерного и двумерного ЯМР, что показало обратимость закрытия для переключателей **I** и **J** [53,55]. Интересно, что люминесцентные свойства открытого и закрытого состояний для этих двух соединений различаются. В то время, как в открытом состоянии они достаточно сильно люминесцируют, комплексообразование с Pd(II) тушит люминесценцию, что (наряду с ЯМР) позволяет различать два состояния.

Главным преимуществом таких непорфириновых переключателей является их простота и высокая эффективность синтеза. Однако, они могут нести в себе не более двух функциональных станций, в то время как для направленного вращения необходимо не менее трёх.

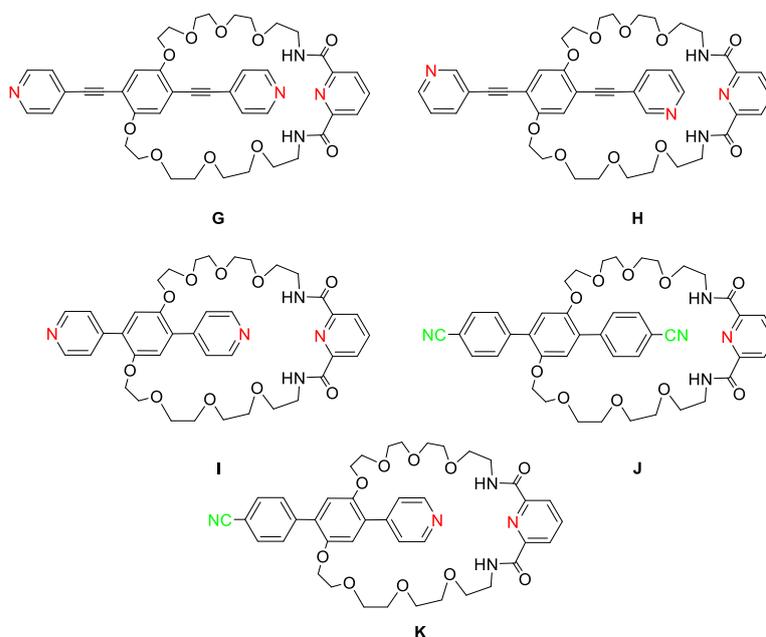


Схема 23 Органические переключатели **G-K**.

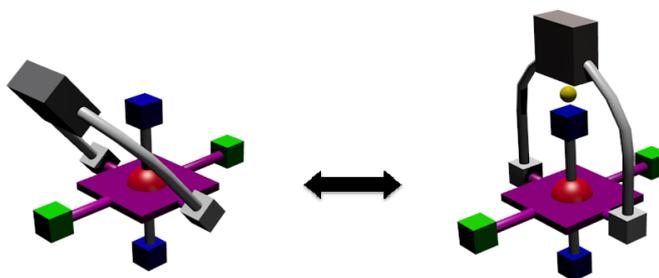
## 2.7 Порфириновые переключатели

Также были разработаны подходы к синтезу молекулярных турникетов на основе порфиринов в силу их больших возможностей по функционализации. Полученные молекулярные устройства можно условно разделить на две группы: на основе мостиковых порфиринов и на основе порфиринов олова(IV).

### 2.7.1 Мостиковые порфириновые переключатели

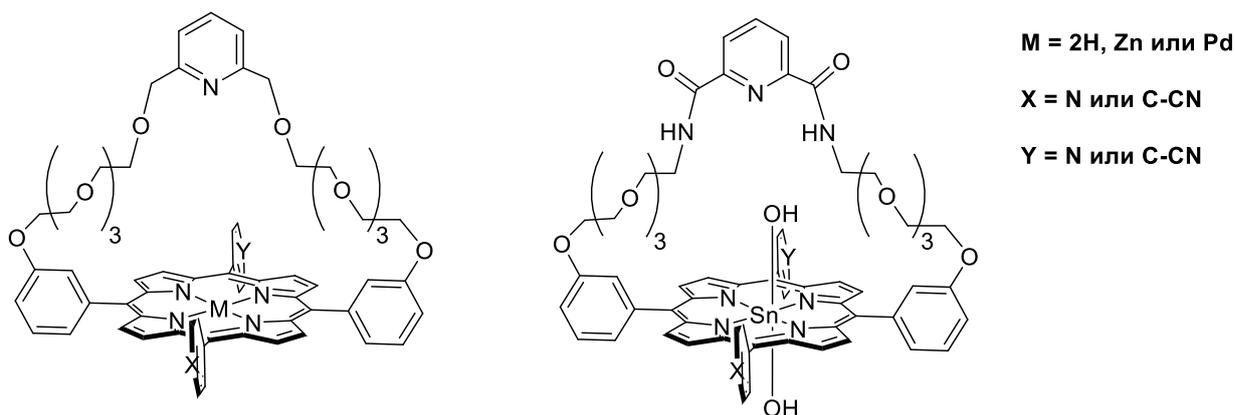
Принцип действия переключателя представлен схематически на **Рис. 11**. Фиолетовая часть представляет собой собственно порфирин. Серая ручка присоединена через *meta*-положения

двух *мезо*-заместителей. Было получено и описано несколько схожих соединений[44,49,52] (Схема 24).



**Рис. 11** Схематическое представление открытого и закрытого состояний мостикового порфиринового турникета.

В зависимости от центрального атома металла в полости порфирина, переключатель может содержать в себе до четырёх станций на статоре. В самом деле, координационная группа, расположенная на ручке, может взаимодействовать с двумя *мезо*-заместителями при  $M = 2H$  или  $M = Pd(II)$ , в то время как наличие лигандов в аксиальных позициях  $Zn(II)$  и  $Sn(IV)$  добавляет одну или две дополнительные станции на статоре соответственно.



**Схема 24** Мостиковые порфириновые турникеты.

Принимая во внимание структуру таких мостиковых переключателей (соединение ручки и статора через *мезо*-заместители), полное вращение ручки вокруг порфирина затруднено. Т.о. один из аксиальных лигандов остаётся неактивным.

### 2.7.2 Переключатели на основе $Sn(IV)$ порфиринов

Наиболее многообещающие результаты были получены для турникетов на основе  $Sn(IV)$ . В этом случае ручка соединена со статором через аксиальные позиции октаэдра вокруг катиона  $Sn(IV)$ .

Первый переключатель  $Ar$  такого вида был получен на основе *мезо*-монопиридилпорфирина в качестве статора[41–43] (Схема 25).  $Sn(IV)$  играет роль шарнира между ручкой и порфирином.

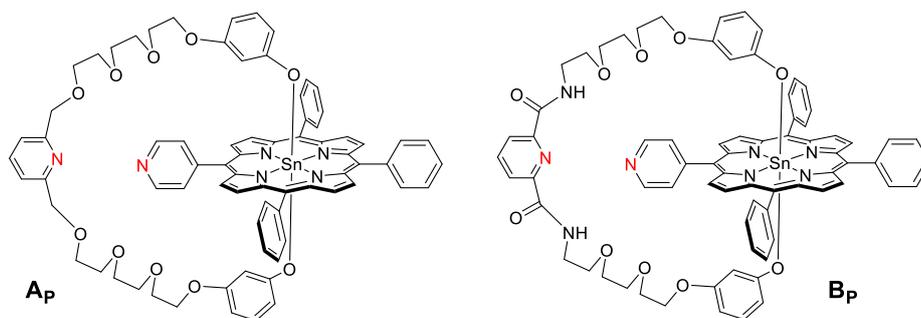


Схема 25 Молекулярные турникеты на основе Sn(IV).

В дополнение к системе **A<sub>p</sub>** с пиридинной ручкой также был синтезирован и описан переключатель с амидной ручкой **B<sub>p</sub>**[46]. Молекула **A<sub>p</sub>** представляет собой систему, которая может пребывать в двух состояниях – открытом и закрытом. Добавление катиона серебра связывает две пиридинные группы и останавливает вращение ручки вокруг статора (Схема 26).

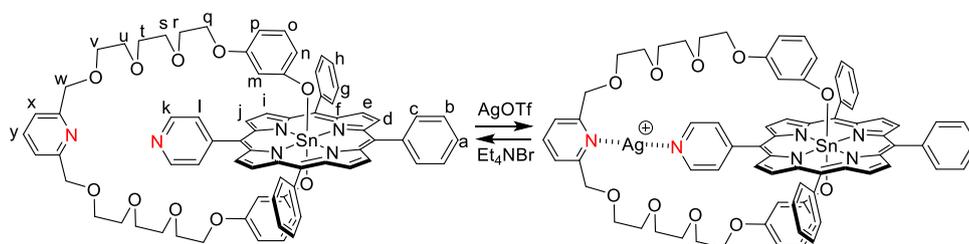


Схема 26 Открытое и закрытое состояния переключателя **A<sub>p</sub>** на основе порфирина Sn(IV).

Оба состояния (открытое и закрытое) были охарактеризованы с помощью <sup>1</sup>H-ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. Отсутствие вращения при комнатной температуре также было подтверждено с помощью ROESY ЯМР. Были обнаружены характерные корреляции между атомами водорода статора и соседними протонами ручки, которые не наблюдаются в открытом состоянии (Рис. 12).

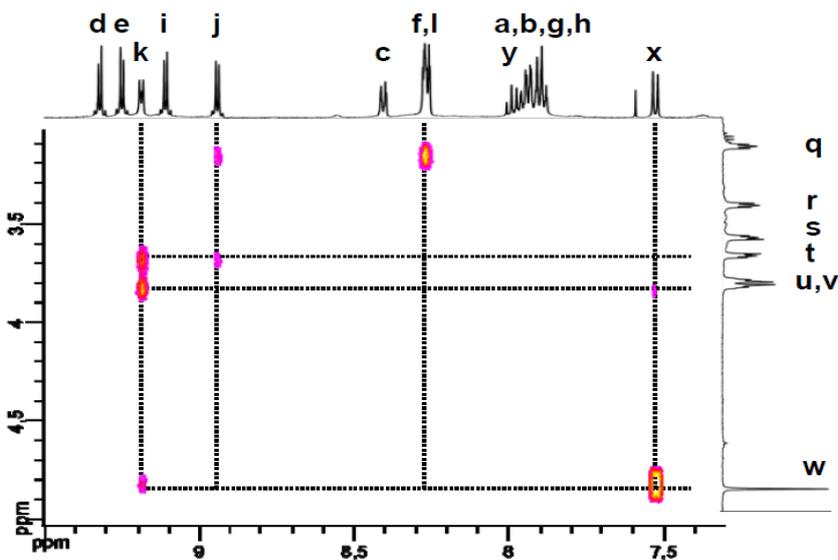


Рис. 12 Часть ROESY ЯМР спектра закрытого состояния переключателя **A<sub>p</sub>**.

Добавление избытка ионов серебра в образец не ведёт к дальнейшим изменениям спектров. Константа связывания составила  $\log K = 3.75$  в ацетонитриле.

Добавление  $\text{Et}_4\text{NBr}$  вызывает образование осадка  $\text{AgBr}$  (Схема 26) и открытие переключателя. Было показано, что возможно провести несколько циклов открытия/закрытия без потери эффективности.

В случае переключателя **Вр** закрытое состояние вызывается с помощью введения  $\text{Pd(II)}$  в систему, а повторное открытие – с помощью избытка анионов  $\text{CN}^-$  или  $\text{DMAP}$ [46]. Следующим шагом шёл синтез турникетов с двумя станциями вида *транс*- $\text{A}_2\text{B}_2$  порфиринов олова(IV) [44,45,47,48] (Схема 27). Было получено четыре новых переключателя с двумя видами статоров и двумя видами ручек.

Так же как и в случае с **Ар**, переключатель **Ср** запирается с помощью катионов  $\text{Ag}^+$ . Однако, при комнатной температуре наблюдалась осцилляция между двумя эквивалентными пиридилными группами[47]. Полная остановка движения была с помощью одной координирующей станции была достигнута при  $-70^\circ\text{C}$ . Повторное открытие достигалось снова с помощью осаждения  $\text{AgBr}$ .

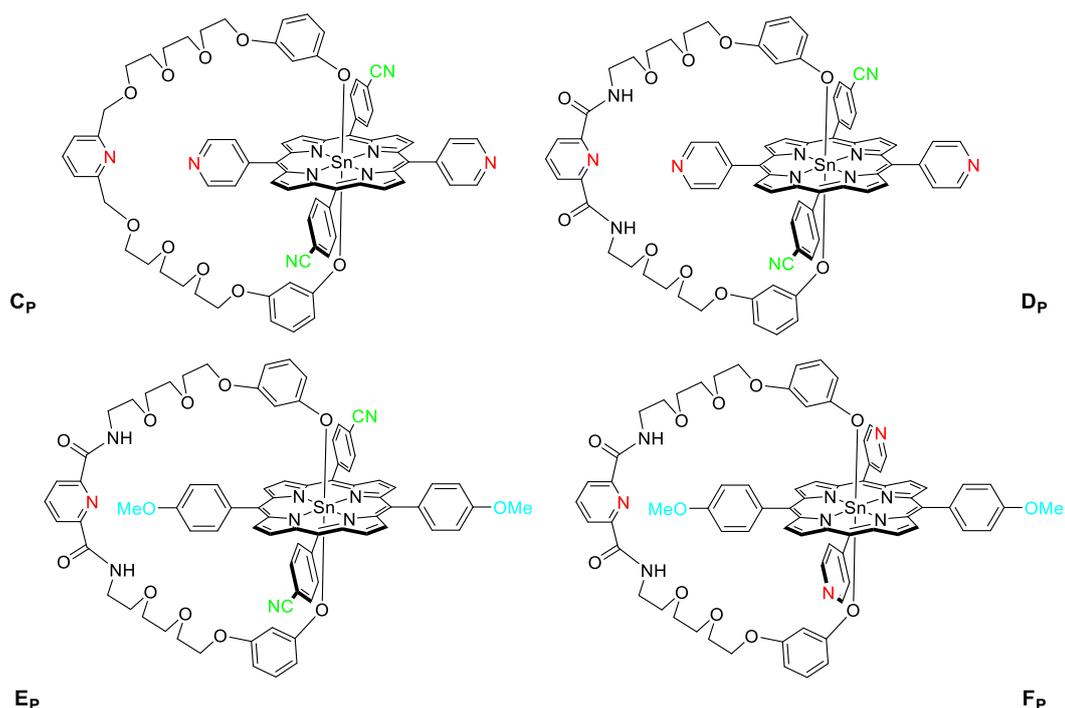
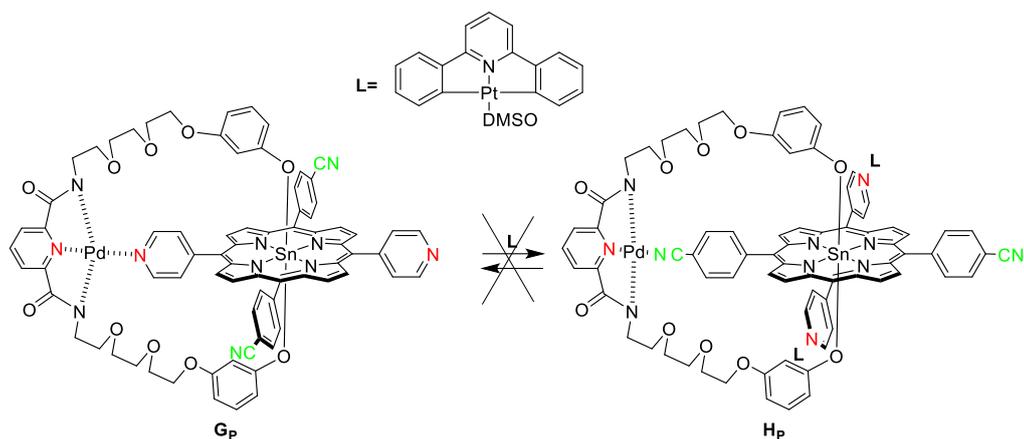


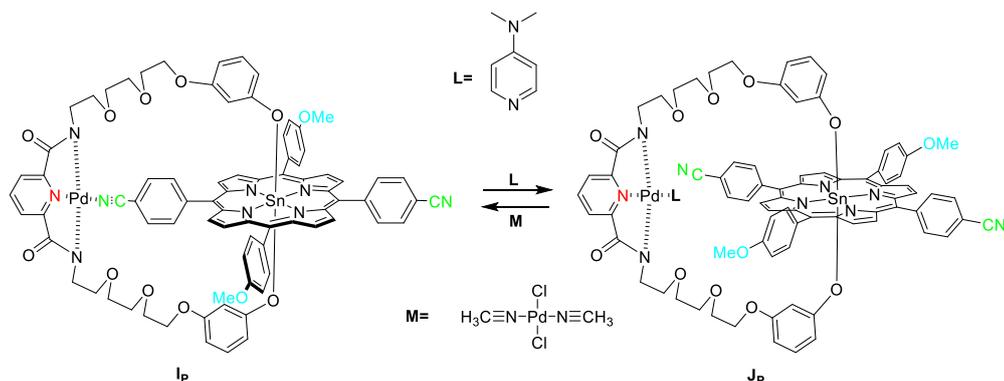
Схема 27 Несколько  $\text{A}_2\text{B}_2$   $\text{Sn(IV)}$  порфириновых переключателей.

В случае соединения **Др** закрытое состояние достигалось с помощью  $\text{Pd(II)}$ [44] (Схема 28). Дальнейшей целью было добиться переключения между *мезо*-пиридилными (**Гр**) и *мезо*-бензонитрильными (**Нр**) станциями под внешним воздействием. К сожалению добавление платинового комплекса **Л** не привело к разрыву связи  $\text{Pd}$ -пиридил и турникет остался в положении **Гр**.



**Схема 28** Попытка переключения между двумя станциям на статоре.

Так или иначе, успешное повторное открытие было достигнуто в случае **Е<sub>р</sub>**, т.к. бензонитрильная группа проявляет заметно меньшую координационную способность, чем её пиридинный аналог. В самом деле, добавление DMAP вызывает открытие турникета **И<sub>р</sub>-Г<sub>р</sub>** (Схема 29). Данный процесс обратим с помощью комплекса Pd(CH<sub>3</sub>CN)Cl<sub>2</sub>.



**Схема 29** Закрытое (**И<sub>р</sub>**) и открытое (**Ж<sub>р</sub>**) состояние переключателя **Е<sub>р</sub>**.

К сожалению, ни для одной из полученных систем не удалось реализовать переключение между станциями статора. Более того, хотя Sn(IV) молекулярные переключатели показали высокую эффективность и хорошие перспективы, связь Sn-O оказалась неустойчивой и реакционноспособной в кислых условиях, что исключило возможность использование кислотно-основных взаимодействий для управления системой.

Для увеличения устойчивости переключателей такого вида в кислых условиях, очевидно, необходима замена центрального атома олова на другой комплексообразователь. Фосфор выглядит вполне приемлемой заменой. Некоторое представление о химии P(V) порфиринов дано далее.

## 2.8 P(V) порфирилаты

P(V) порфирилаты являются достаточно плохо изученными по сей день. Описанные ранее методики их синтеза можно условно разделить на две группы: синтез β-замещённых

порфиринов и синтез *мезо*-арилзамещённых порфиринов. P(V)  $\beta$ -порфиринаты (на базе октаэтилпорфирина ОЕР) были получены ещё в 1977 г. группой Гутермана[57] с помощью реакции свободного лиганда с  $PCl_3$  в кипящем пиридине. Этот метод с некоторыми модификациями использовался и в дальнейшем[58–61].  $PBr_3$  также применялся для реакции с *мезо*-порфирин диэтиловым эфиром[58]. Но, к сожалению, такие методы неприменимы для *мезо*-порфиринов.

Реакция введения атома фосфора в полость такого типа порфиринов была описано Каррано и Цуцуи также в 1977 г. [62]. Этот способ включает в себя реакцию свободного лиганда с  $POCl_3$  в кипящем пиридине. Данный метод является основным до настоящего времени[63–67]. Для серии *мезо*-алкилпорфиринов был описана методика со смесью лутидина и  $PCl_3$ [68]. Данных об успешном синтезе *мезо*-пиридилзамещённых порфиринатов в литературе найти не удалось

## 2.9 Фотофизические свойства порфиринов

Порфирины в целом являются соединениями с насыщенной окраской, проявляющие полосы поглощения в двух основных областях спектра. Полосы, находящиеся в районе 400 нм носят название *Soret*. Второй сет менее интенсивных полос расположен в районе 500 – 750 нм (*Q*-полосы). Разница в интенсивности составляет примерно один порядок ( $\log \epsilon(\text{Soret}) = \sim 5$ ,  $\log \epsilon(Q) = \sim 4$ ). Характерный для порфиринов ЭСП был объяснён М. Гутерманом с помощью четырёхорбитальной модели[69,70]. В соответствии с этой моделью (Рис. 13) электронные переходы происходят между двумя ВЗМО и двумя НСМО. НСМО определены как две вырожденные  $e_g$  орбитали, а ВЗМО – как  $a_{1u}$  и  $a_{2u}$  орбитали. Переходы между этими орбиталями вызывают два возбуждённых состояния. Пара переходов на НСМО+1 проявляется в виде полос *Soret* (В-полос). Пара переходов на НСМО проявляется в виде *Q*-полос.

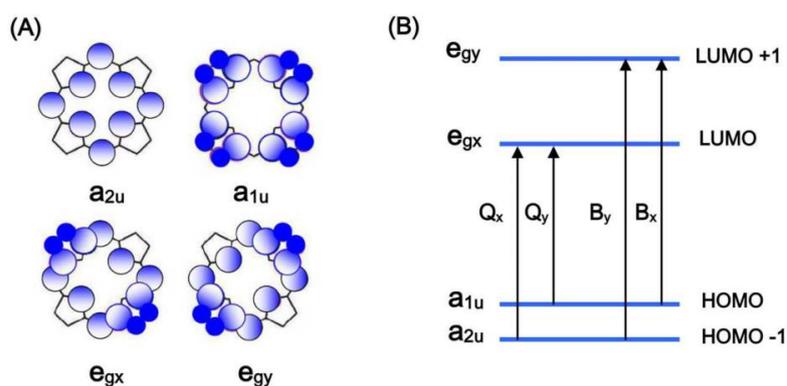
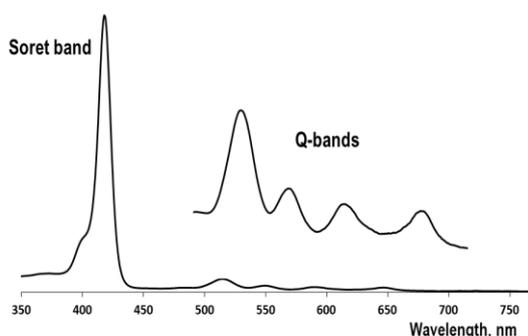


Рис. 13 4-орбитальная модель Гутермана.

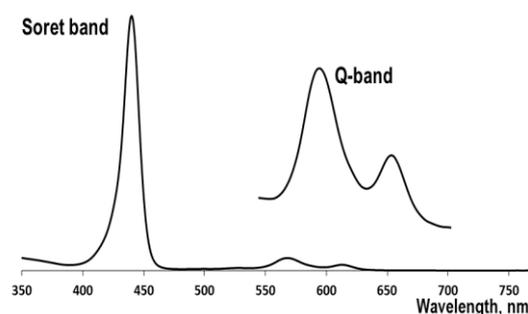
Т.о. интенсивная полоса *Soret* отвечает  $B_x$  и  $B_y$  переходам. Т.к. эти переходы соответствуют переходам на НСМО+1 уровень, их можно назвать  $S_0$ - $S_2$  переходами. В силу малой разницы в энергии полоса *Soret* проявляется в виде одного пика. Более низкоэнергетические переходы  $Q_x$

и  $Q_y$  отвечают  $S_0-S_1$  переходам на НСМО. Обычный свободный порфирин (например,  $H_2TPP$ ) имеет симметрию  $D_{2h}$ . Поэтому Q-переходы проявляются в виде четырёх отдельных Q-полос [71] (**Рис. 14**). Две из них соответствуют 0-0  $Q_x$  и 0-0  $Q_y$  переходам. Две дополнительные – 0-1 переходам.

Порфириновые комплексы металлов, протонированные и депротонированные формы имеют  $D_{4h}$ . Вследствие этого наблюдается только две Q-полосы. Действительно, введение  $Zn(II)$  в полость порфирина изменяет ЭСП соответствующим образом. (**Рис. 15**).



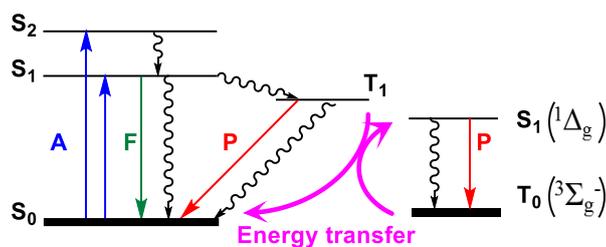
**Рис. 14** Типичный ЭСП свободной формы порфирина.



**Рис. 15** Типичный ЭСП металлических комплексов порфирина.

Процессы релаксации порфиринов также хорошо известны [72] и зависят как от природы самого порфиринового кольца, так и от металлоцентра. Имеют место несколько основных релаксационных процессов. Известно два типа флуоресценции ( $S_2-S_0$  и  $S_1-S_0$ ). Обычно состояние  $S_2$  крайне быстро переходит в  $S_1$ , но  $S_2-S_0$  процесс, тем не менее может быть обнаружен и охарактеризован [73]. Обычно флуоресценция наблюдается в районе 650 – 800 нм и соответствует  $S_1-S_0$  процессам.

Другой путь релаксации после возбуждения – безызлучательные переходы, эффективность которых также очень зависит от структуры порфирина. Оставшаяся энергия принимает участие в процессе интеркомбинационной конверсии, что ведёт к смене мультиплетности порфирина (**Рис. 16**). Далее в отсутствие кислорода краситель переходит в основное состояние либо через фосфоресценцию, либо с помощью безызлучательных процессов.



**Рис. 16** Диаграмма Яблонского, описывающая энергетические процессы в молекулах порфирина и кислорода: А – поглощение, F – флуоресценция, P – фосфоресценция.

## 2.10 Синглетный кислород и методы его детектирования

В своём стандартном состоянии молекулы кислорода пребывают в триплетном состоянии. Т.о. при наличии молекулы красителя (например, порфирина) с триплетным уровнем, близки по энергии к кислородному может происходить энергетический трансфер. Эффективность этого процесса зависит от разницы энергий и от времени жизни  $T_1$  порфирина. Такие факторы, как заместители, металлоцентр либо растворитель оказывают огромное влияние на энергетический трансфер.

В нормальных условиях кислород  $O_2$  парамагнитен. Для обозначения этого состояния используется терм  $^3\Sigma_g^-$  (**Рис. 17**). Возбуждение в синглетное состояние происходит с помощью запрещённого электронного перехода. Молекулярный кислород имеет два наиболее низко расположенных синглетных уровня:  $^1\Delta_g$  и  $^1\Sigma_g^+$ . Состояние  $^1\Delta_g$  сравнительно долгоживущее, т.к. релаксация в триплетное состояние запрещена по спину. Состояние  $^1\Sigma_g^+$  имеет крайне короткое время жизни. ( $10^{-11} - 10^{-9}$  с в растворах по сравнению с  $^1\Delta_g$  (время жизни  $10^{-6} - 10^{-3}$  с)). Переход  $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$  проявляется в виде очень слабой фосфоресценции в 1268.7 нм[74], что может использоваться для обнаружения синглетного кислорода. Другой способ обнаружения заключается в использовании специальных химических ловушек – специальных соединений, селективно реагирующих с синглетным кислородом[75–83]

State	Orbital Assignment
$^1\Sigma_g^+$	$\uparrow_{\pi} \downarrow_{\pi}$
$^1\Delta_g$	$\uparrow\downarrow_{\pi} \circ_{\pi}$
$^3\Sigma_g^-$	$\uparrow_{\pi} \uparrow_{\pi}$

**Рис. 17** Триплетное и синглетные состояния молекулы кислорода.

Синглетный кислород может быть сгенерирован как чисто химическим методом, так и фотохимическим. Первый способ основан на разложении триоксида водорода[84] или реакции пероксида водорода и гипохлорита натрия[85]. Второй способ подразумевает использование фотосенсибилизаторов. Этот метод прост, управляем и требует только наличия кислорода.

Также возбуждающее излучение должно быть соответствующей длины волны для возбуждения фотосенсибилизатора. Существует два основных механизма взаимодействия между красителем и молекулой кислорода. Механизм I типа включает в себя отрыв атома или трансфер электрона между возбуждённым фотосенсибилизатором и субстратом, что ведёт к образованию радикалов. Такой радикал взаимодействует с O<sub>2</sub> с образованием «супероксида» (O<sub>2</sub><sup>-</sup>), высокореакционной формы кислорода. Механизм II типа включает в себя только лишь энергетический трансфер с образованием <sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>. Именно это механизм и представлен на диаграмме Яблонского (**Рис. 16**).

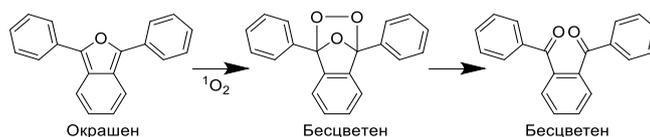
Эффективность фотосенсибилизатора оценивается с помощью значения квантового выхода генерации синглетного кислорода, определённого как

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_T \Phi_{\text{transfer}}$$

где  $\Phi_T$  – квантовый выход образования триплетного состояния, а  $\Phi_{\text{transfer}}$  – квантовый выход энергетического трансфера. Прямое измерение этих величин достаточно затруднительно. Обычно фотосенсибилизатор с уже известным квантовым выходом генерации синглетного кислорода используется в качестве стандарта. Измерения для него и для исследуемого вещества производятся в одинаковых условиях. На основании сравнительных данных рассчитывается квантовый выход для исследуемого вещества.

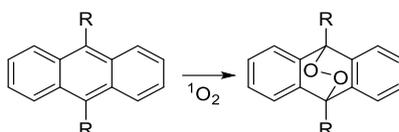
Использование специального высокочувствительного оборудования позволяет измерять фосфоресценцию синглетного кислорода в 1268.7 нм. Сравнивая интегральные интенсивности пиков фосфоресценции для стандарта и исследуемого образца, получают значения квантовых выходов генерации синглетного кислорода. Другим способом детектирования синглетного кислорода выступает химическое обнаружение с помощью специальных ловушек. Такие химические ловушки можно разделить на две группы: водорастворимые и растворимые в органических растворителях (таких как толуол, хлороформ и т.д.).

Наиболее широко распространённой химической ловушкой для синглетного кислорода является 1,3-дифенилизобензофуран (ДФБФ)[86]. Он растворяется в большинстве органических растворителей, но неприменим для воды. Широкая полоса поглощения имеет пик в 417 нм. Реакция ДФБФ с синглетным кислородом ведёт к разрушению фуранового кольца и, как следствие, обесцвечиванию раствора (**Схема 30**). ДФБФ в свою очередь достаточно чувствителен к свету и не должен облучаться светом с длиной волны 400 – 430 нм. В дополнение к своей простоте и коммерческой доступности ДФБФ обладает важными преимуществами: он реагирует только с синглетным кислородом (не обнаружено физического тушения <sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) и не реагирует с супероксидом[75]. Поведение ДФБФ в присутствии фотосенсибилизатора хорошо изучено[79].



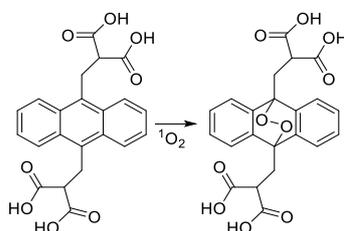
**Схема 30** Реакция ДФБФ с синглетным кислородом.

Как было указано ранее, ДФБФ абсолютно нерастворим в воде. Известно множество водорастворимых ловушек[76,79,81–83]. В основном, они включают в себя антраценовое ядро, чувствительное к синглетному кислороду (**Схема 31**).



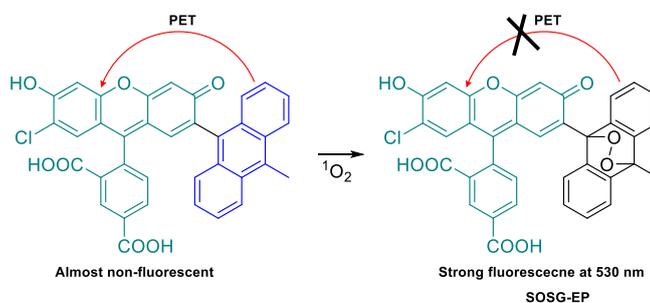
**Схема 31** Реакция антраценовых производных с синглетным кислородом.

Простые водорастворимы ловушки, такие как фурфуроловый спирт или 2,5-диметилфуран отличаются низкой селективностью и не могут использоваться для детектирования синглетного кислорода[83]. Нафталиновые, антраценовые и тетраценовые производные проявили себя с гораздо лучшей стороны. Однако, такие ловушки обычно представляют собой ионные соединения. Коммерчески доступный анионный ADMA (антрацен-9,10-бис-метилмалонат) (**Схема 32**) одна из наиболее распространённых водорастворимых ловушек. Катионная аммонийная ловушка ВРАА (бис-9,10-антрацен-(4-триметилфениламмоний) дихлорид) также была описана[82].



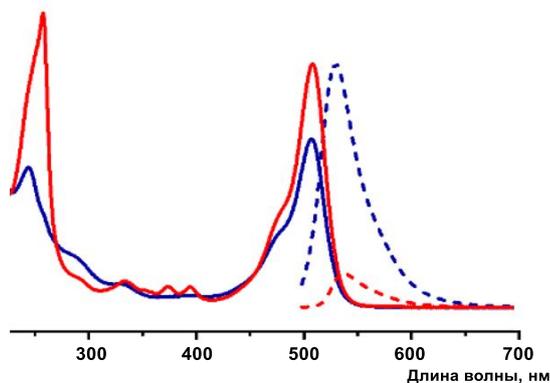
**Схема 32** Реакция ADMA с синглетным кислородом.

Другой коммерчески доступной ловушкой для синглетного кислорода является Singlet Oxygen Sensor Green (SOSG) (**Схема 33**).



**Схема 33** Реакция SOSG с синглетным кислородом.

Молекула SOSG содержит как флуоресцеиновую, так и антраценовую части. При возбуждении фотоиндуцированный перенос электрона (PET) происходит между этими двумя частями, гася при этом флуоресценцию (небольшая полоса наблюдается при 540 нм) (**Рис. 18**, красная пунктирная линия).



**Рис. 18** Нормированные спектры поглощения (сплошные линии) и эмиссии (пунктирные линии,  $\lambda_{ex} = 465$  нм) SOSG (красные) и SOSG-EP (синие)[78].

В присутствии синглетного кислорода антраценовое ядро формирует эндопероксид. При этом PET становится невозможным и молекула начинает интенсивно флуоресцировать в 530 нм (**Рис. 18**, синяя пунктирная линия). Поведение SOSG было подробно описано группой Маджимы[78]. SOSG успешно применялся для детектирования синглетного кислорода как в клетках[77], так и для количественного определения квантового выхода его генерации[80].

Фотосенсибилизаторы, в свою очередь, также можно условно поделить на две группы, основываясь на их устойчивости в присутствии синглетного кислорода. Нестабильные соединения саморазрушаются синглетным кислородом.

### 2.11 Примеры использования P(V) порфиринов в качестве фотосенсибилизаторов

Существует несколько работ, посвящённых фотосенсибилизирующим свойствам P(V) порфиринов[66,68,87–89]. Был описан урон, наносимый молекулам ДНК при облучении видимым светом в присутствии P(V) порфиринов[87,88]. Взаимодействие с белками также при облучении видимым светом также было изучено[66]. Было предложено два возможных механизма наносимого урона: электронный трансфер и окисление активными формами кислорода. Последний оказался доминирующим. Стоит отметить, что все указанные работы описывают тетрафенилпорфириновы или схожие симметричные аналоги. Также существует небольшая выборка данных по квантовым выходам генерации синглетного кислорода. Для соединения  $[P(THP)(OH)_2]^+$  в этаноле получено значение 0.28[88] методом наблюдения фосфоресценции синглетного кислорода. Две другие работы дают значения 0.62 – 0.73 для P(V) порфиринов (аксиально замещённых алкокси-производных) в воде[66,89].

## 2.12 Постановка задачи

Проведённый анализ литературных данных свидетельствует о стремительном развитии такой области современной химии, как создание и управление миниатюрными молекулярными устройствами. Порфирины, в свою очередь, зарекомендовали себя как соединения, способные к разнообразной модификации и функционализации в зависимости от поставленной задачи. P(V) порфирилаты при этом остаются одними из самых плохо изученных. К моменту постановки задачи уже существовал научный задел для синтеза и исследования изучаемых молекулярных турникетов. Одним из основных вопросов при этом был вопрос устойчивости в кислой среде и обратимости переключений. Таким образом основной задачей стал синтез стабильного P(V) порфиринового переключателя.

Параллельной задачей стало изучение фотохимических свойств данного типа соединений, т.к. литературные данные представлены достаточно бедно.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1 Модельный переключатель на основе P(V) тетрафенилпорфирина

Как было сказано ранее в литературном обзоре, переключатели на базе порфиринов олова (IV) показали свою эффективность. Однако, их потенциал не может быть полностью использован в силу их высокой реакционной способности в кислых условиях. Принимая во внимание как способность фосфора (V) формировать прочные P-O связи, так и его координационное число, равное 6, порфиринов фосфора (V) представляются подходящими кандидатами на замену их оловянным (IV) аналогам.

Многоступенчатая стратегия синтеза включает в себя несколько основных ступеней:

- синтез порфирина свободного лиганда
- введение атома фосфора(V) в полость порфирина
- синтез ручек
- соединение ручки и порфиринов P(V)
- исследование динамических свойств полученного переключателя

#### 3.1.1 Синтез P(V) тетрафенилпорфиринов

##### 3.1.1.1 Введение атома фосфора в полость порфирина

Введение катиона металла в полость порфирина обычно протекает в достаточно мягких условиях с большими выходами.[90] Однако, в случае P(V), введение происходит только в жестких условиях. При комнатной температуре реакция не происходит. Чтобы провести реакцию комплексообразования необходимо выдерживать свободный лиганд в кипящем пиридине в присутствии POCl<sub>3</sub> (в роли источника фосфора) в течение 24 часов. Необходимо использовать осушенный пиридин, т.к. остаточная вода провоцирует формирование гидроксидных комплексов в качестве примесей. Чтобы избежать этого, вместо осушки пиридина можно добавлять PCl<sub>5</sub> в реакционную смесь. Следуя данной методике, дихлор-комплекс [P(TPP)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> может быть получен с достаточно высоким выходом до 82%. (Схема 34).

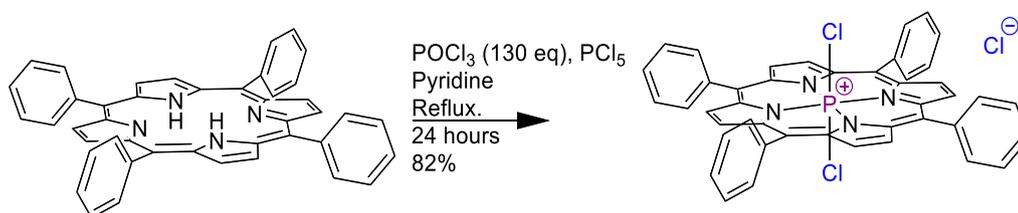


Схема 34 Стандартная методика введения атома фосфора в полость порфирина.

Выделение целевого комплекса требует очистки в два этапа. Вначале смесь разделяется с помощью колоночной хроматографии на силикагеле. Целевой порфиринов выделяется элюированием на смеси растворителей ДХМ-МеОН (95%-5%). В то же время Cl аксиальные лиганды частично замещаются на MeO. Примеси метокси-замещённых порфиринов

отделяются от целевого комплекса с помощью гельпроникающей хроматографии (ГПХ) с использованием полимерного геля Bio-Beads и хлороформа в качестве элюента. Данная методика позволяет разделять вещества, основываясь на разнице в размерах молекул (разница в аксиальных лигандах у исследуемых комплексов ведёт к разнице в размерах). Целевой продукт выделяется как вторая фракция.

Полученное вещество было охарактеризовано с помощью  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -,  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектроскопии в дейтерированном хлороформе. Стоит отметить,  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр показал некоторые интересные особенности. В силу наличия атома фосфора (спин ядра  $^{31}\text{P} - \frac{1}{2}$ ) в полости порфирина, 8 эквивалентных  $\beta$ -пиррольных протонов проявляются как дублет в районе 9.14 мд ( $^4J_{\text{P-H}} = 4.5$  Гц) (Рис. 19).

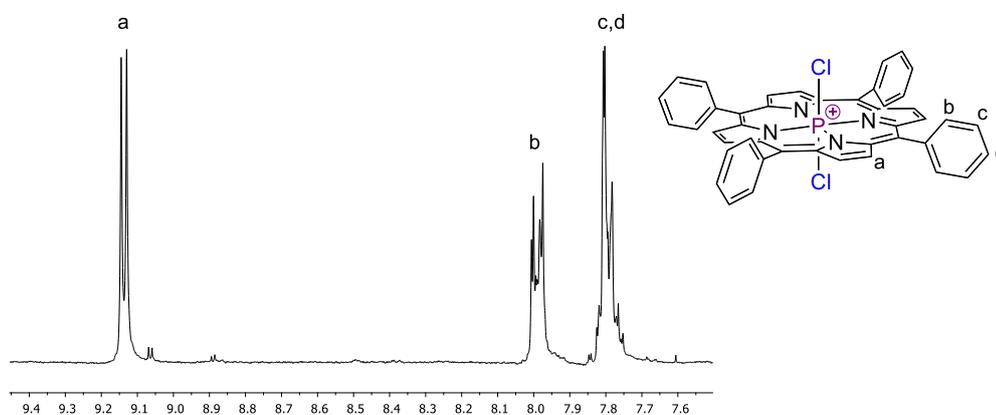


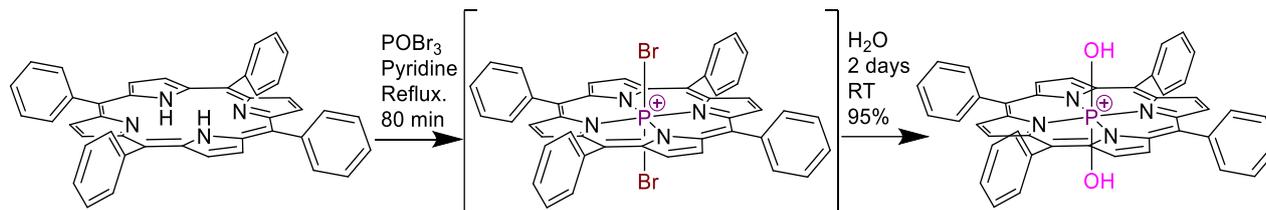
Рис. 19  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр комплекса  $[\text{P}(\text{TPP})\text{Cl}_2]^+\text{Cl}^-$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °С).

Хлорные аксиальные лиганды достаточно лабильны и медленно гидролизуются на воздухе в присутствии влаги. Как было указано выше, их замещение также может наблюдаться в присутствии метанола.

Данный метод является единственным описанным для *мезо*-арилпорфиринов. Он работает достаточно хорошо в случае с  $\text{H}_2\text{TPP}$ . Однако, как будет описано далее, данная методика теряет свою эффективность в случае порфиринов, имеющих пиридинильные группы в *мезо*-положениях.

Введение фосфора во фталоцианины описано в литературе.[91] Метод заключается в реакции свободного фталоцианина и  $\text{POBr}_3$ , используемого в качестве источника фосфора. Мы применили данный способ для нашей задачи и установили, что использование  $\text{POBr}_3$  вместо  $\text{POCl}_3$  и  $\text{PCl}_5$  несёт в себе ряд преимуществ (Схема 35). Реакция отслеживалась с помощью ЭСП. Наблюдалось исчезновение четырёх Q-полос свободного лиганда и появление новых полос  $\text{P}(\text{V})$  комплекса. Было установлено, что для полного превращения необходимо 80 минут (вместо 24 часов в случае с  $\text{POCl}_3$ ). Также наблюдается увеличение выхода до 95%. В дополнение к вышенаписанному данный метод требует меньше количество вещества –

источника фосфора. Стоит отметить, что получающийся бромный комплекс  $[P(TPP)Br_2]^+ Br^-$  обладает исключительной реакционной способностью и не может быть выделен в чистом виде. Его гидролиз ведёт к образованию исключительно  $[P(TPP)(OH)_2]^+$  (Схема 35).



**Схема 35** Введение фосфора в порфирин по методу, разработанному в данной работе.

Данная реакция содержит в себе несколько подводных камней. В случае прямого добавления твёрдого  $POBr_3$  в раствор свободного порфирина в растворе, реакция не произойдёт даже в случае кипячения.  $POBr_3$  должен быть предварительно растворён в пиридине и по капле добавлен в раствор при комнатной температуре. Также в случае выпаривания после реакции избытка пиридина на роторном испарителе, увеличение концентрации оставшегося  $POBr_3$  ведёт к частичному разложению образовавшегося порфирина  $P(V)$ . Упаривание досуха уменьшает конечный выход до  $\sim 15\%$ .

Также, выделение конечного продукта следует проводить очень внимательно и, как уже было отмечено, следует избегать выпаривания пиридина. Было обнаружено, что лучший метод – долить в реакционную массу после синтеза ДХМ (или хлороформ) и оставить перемешиваться с избытком воды. Полученная смесь оставляется на  $\sim 2$  дня для завершения гидролиза бромного комплекса  $[P(TPP)Br_2]^+$  в аналогичный гидрокси  $[P(TPP)(OH)_2]^+$ . Дальнейшая экстракция и отмывание водой удаляет большую часть пиридина. Однако, в дополнение к целевому комплексу, неопределённые фосфорсодержащие вещества остаются в органическом слое и не могут быть удалены дальнейшей промывкой. Даже на этой стадии, упаривание растворителей ведёт к разрушению комплекса и, как следствие, снижению выхода. Также не представляется возможным выделить комплекс посредством рекристаллизации – под действием тока воздуха полученный фиолетовый комплекс мгновенно зеленеет. Поэтому органический слой смешивается с неполярным петролейным эфиром (или гексаном) и полученная 1:1 смесь выливается прямиком в колонку (силикагель). Повышение полярности элюента приводит к тому, что при чистом ДХМ элюируется свободный лиганд, в то время как полярный  $P(V)$  комплекс остаётся на старте колонки. Постепенной добавлением метанола элюирует коричневые фракции, содержащие пиридин и прочие загрязнения. Необходимо увеличение объёмной доли метанола до 10%, чтобы элюировать целевой  $[P(TPP)(OH)_2]^+$ . Дополнительная ГПХ очистка удаляет остаточные примеси. Следуя данной процедуре, возможно получить чистый целевой комплекс с выходом до 95%.

Стоит сказать несколько слов о противоионе.  $\text{Br}^-$  ион является наиболее вероятным. P(V) порфирилаты в твёрдом состоянии были охарактеризованы также методом РСА (см. далее).

### 3.1.1.2 Замещение аксиальных лигандов

В качестве следующего шага, мы исследовали обмен аксиальных лигандов в порфирилатах фосфора(V). В химии порфиринов это достаточно обычная реакция,[92] замещение обычно происходит в большинстве случаев достаточно легко. Однако, как уже было замечено, случай P(V) порфирилатов необычен и недостаточно описан. Доскональное и систематизированное исследование необходимо для нахождения оптимальных условий для введения ручки в систему и получения целевого переключателя.

Как было отмечено ранее, бромные и хлорные аксиальные лиганды фосфорных (V) комплексов могут быть замещены в присутствии избытка воды. Кипячение  $[\text{P}(\text{TPP})\text{Cl}_2]^+$  в водном пиридине ведёт к превращению его в  $[\text{P}(\text{TPP})(\text{OH})_2]^+$ .

Для того чтобы симитировать присоединение ручки, мы исследовали введение *мета*-метоксифенола в аксиальные позиции порфирилата фосфора(V) (Схема 36).

В случае порфирилатов олова(IV) было установлено, что *м*-метоксифенол может быть введён в аксиальные позиции в хлороформе при кипячении при использовании небольшого избытка собственно *м*-метоксифенола (~2.4 экв.).[41]

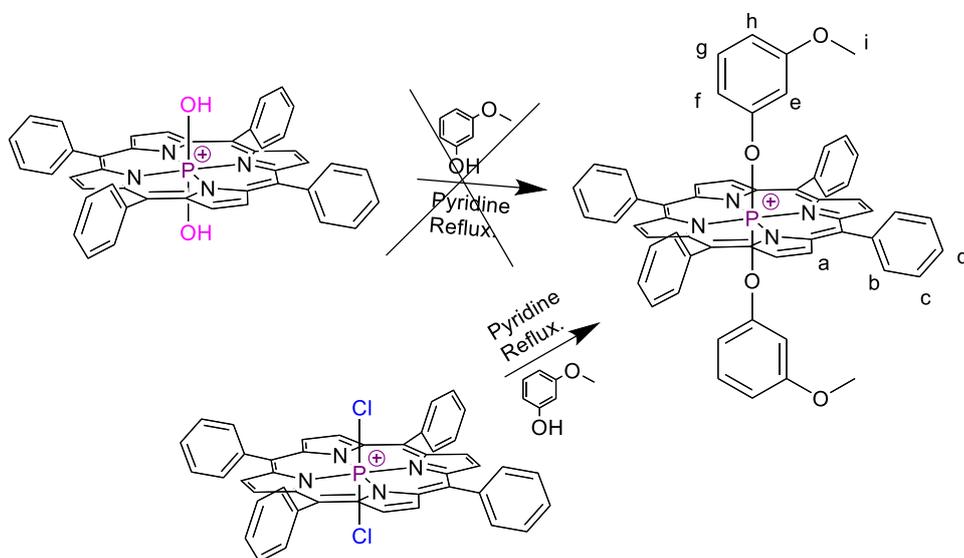
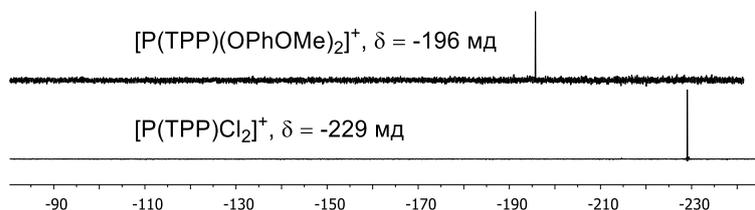


Схема 36 Замена аксиальных лигандов в P(V) порфирилатах.

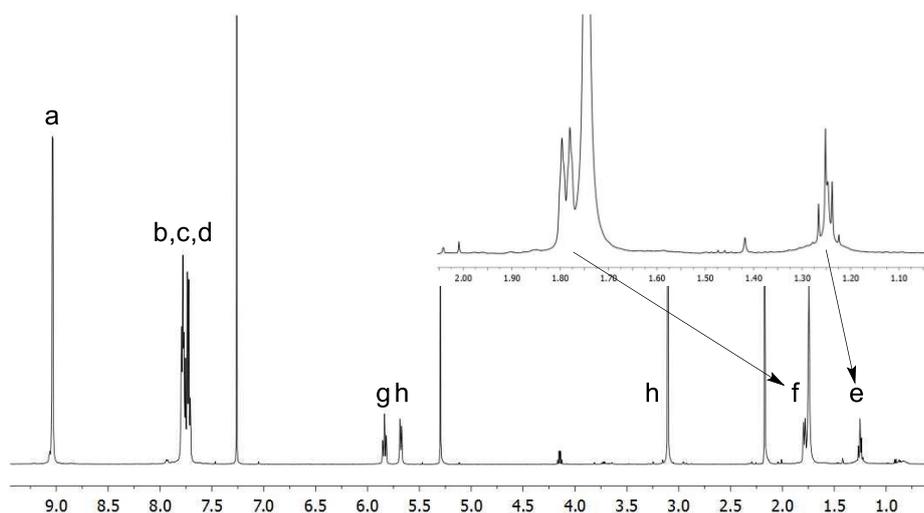
В случае P(V) порфирилатов описанные условия абсолютно не ведут к какому-либо замещению. Тогда были использованы более жёсткие условия. Обычный способ замещения аксиальных лигандов в P(V) порфирилатах требует наличия кипящего пиридина.[64,92,93] Однако, в случае использования  $[\text{P}(\text{TPP})(\text{OH})_2]^+$  в качестве исходного вещества такие условия ведут преимущественно к разрушению комплекса после 2х часов кипячения и не ведут к образованию целевого комплекса (Схема 36). Тем не менее, в случае использования

$[\text{P}(\text{TRP})\text{Cl}_2]^+$  в качестве исходного комплекса в реакции с *m*-метоксифенолом (3 экв., кипячение в течение одной ночи) был полученное требуемое соединение с выходом 50%. Образование нового комплекса было подтверждено с помощью  $^{31}\text{P}$ -ЯМР, который показал сдвиг сигнала от начального положения (-229 мд) к конечному (-196 мд) (**Рис.**). Расположение сигнала находится достаточно близко к сигналу  $[\text{P}(\text{TRP})(\text{OH})_2]^+$  (-193 мд).



**Рис. 20**  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектры P(V) порфиринов с хлором и *m*-метоксифенолом в качестве аксиальных лигандов в  $\text{CDCl}_3$  (400 МГц, 25 °С).

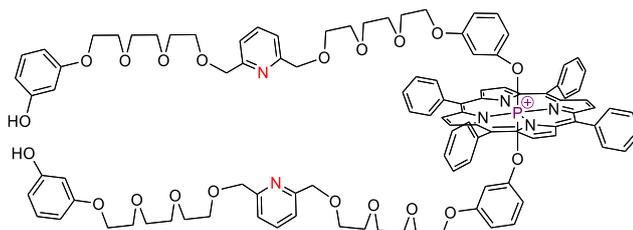
Было обнаружено, что неочищенный продукт имеет, помимо целевого комплекса, примеси частично замещённых комплексов, свободного лиганда и неопознанных соединений. Смесь может быть разделена с помощью колоночной хроматографии на силикагеле. Конечная очистка проводится с помощью ГПХ.  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр целевого порфирина в  $\text{CDCl}_3$  (**Рис. 20**), как и ожидалось, имеет два сигнала *орто*-протонов метоксифенокси-аксиального лиганда (*e* и *f*), которые значительно сдвинуты в сильное поле ( $\Delta\delta \sim 5 \text{ мд}$ ) по сравнению с соответствующими сигналами свободного *m*-метоксифенола. Восемь  $\beta$ -пиррольных протонов появляются в виде дублета из-за взаимодействия с центральным атомом фосфора ( $^4J_{\text{P-H}} = 3.4 \text{ Гц}$ ).



**Рис. 21**  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 500 МГц, 25 °С) спектр комплекса  $[\text{P}(\text{TRP})(\text{OPhOMe})_2]^+$ ; отнесение протонов дано на **Схеме 36**.

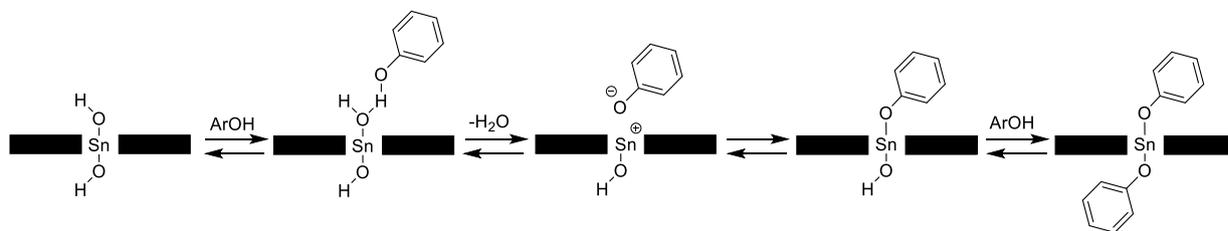
Стоит отметить, что выход  $[\text{P}(\text{TRP})(\text{OPhOMe})_2]^+$  представляется возможным увеличить, используя больший избыток *m*-метоксифенола. Однако, нашей целью было определение наилучших условий для введения ручки в систему. При использовании большого избытка

бидентатной ручки мы вправе ожидать формирование преимущественно комплекса состава 2:1, как показано на **Схеме 37**.



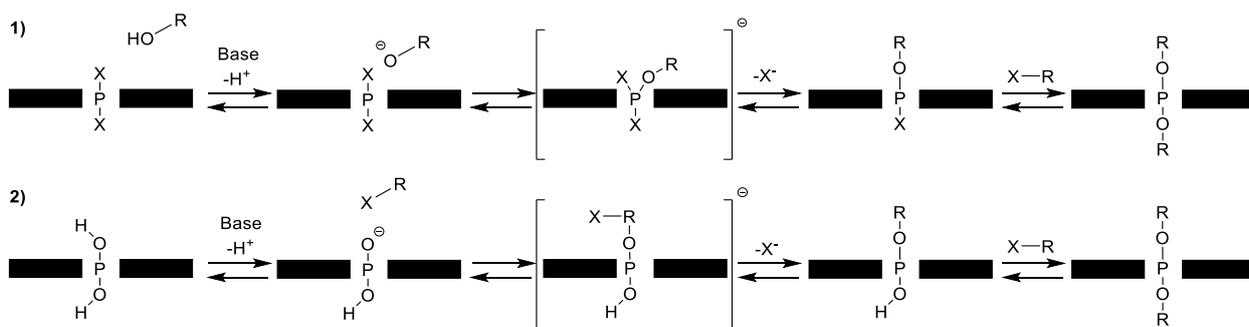
**Схема 37** Нежелательный продукт, который может формироваться при использовании большого избытка ручки.

Главным отличием реакции *m*-метоксифенола с порфиринами олова(IV) и фосфора(V), по-видимому, является механизм замещения аксиальных лигандов. Механизм для  $Sv(IV)$  комплексов был описан[94] и представлен на **Схеме 38**. В данном случае процесс идёт мягко в следствие реакционной способности связи Sn-O.



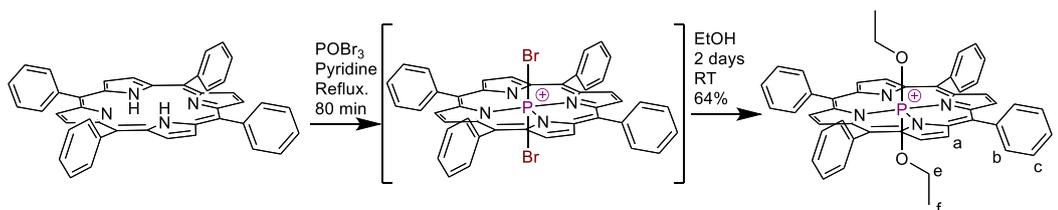
**Схема 38** Механизм замещения аксиальных лигандов в Sn(IV) порфиринах. Второй этап замещения не отличается от первого.

P-O связь менее реакционно способна чем Sn-O. Как было показано ранее, для успешной замены аксиальных лигандов необходимо наличие основания в реакционной смеси. Два возможных механизма были предложены для объяснения процессов замещения в порфиринах фосфора(V). Первый из них основан на схеме, в которой хорошая уходящая группа расположена на центральном атоме фосфора. В таком случае приходящий аксиальный лиганд (молекула *m*-метоксифенола в нашем случае) депротонируется при помощи основания (пиридина, например) (**Схема 39-1**). Депротонирование *m*-метоксифенола ведёт к нуклеофильной атаке на атом фосфора. Уход X<sup>-</sup> аниона ведёт к полному замещению аксиального лиганда. Замена второго аксиального лиганда проходит по такой же схеме. Другая возможность основана на использовании OH-замещённого порфирина P(V) в качестве исходного комплекса. В таком случае депротонирование ведёт к появлению нуклеофила, который может замещать уходящую группу, расположенную на приходящем аксиальном лиганде (**Схема 39-2**). Однако, P(V) порфирилаты проявляют невысокую стабильность в основных условиях. Депротонирование аксиальных OH лигандов может приводить к разрушению комплекса, как было установлено ранее (см. **Схему 36**).



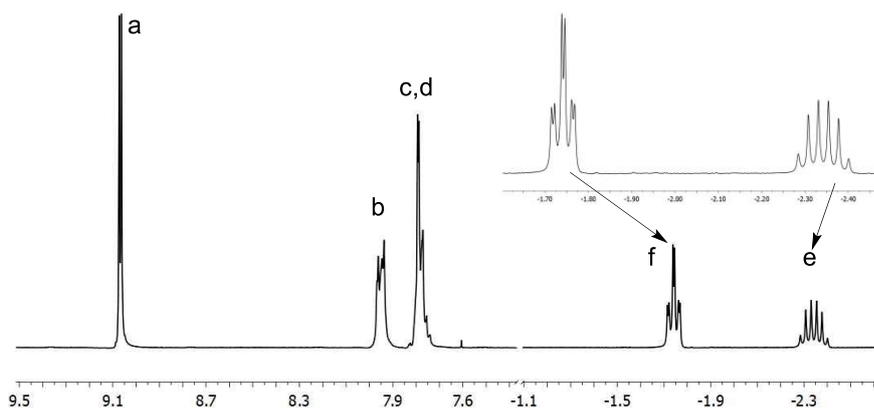
**Схема 39** Два возможных механизма для замещения аксиальных лигандов в P(V) порфиринах. X = уходящая группа, R = целевой заместитель. Второй этап замещения не отличается от первого.

Как было указано ранее,  $[P(TPP)Br_2]^+$  проявил себя как нестабильный реакционноспособный комплекс, подвергающийся быстрому гидролизу. Мы решили проверить его реакционную способность в присутствии избытка этилового спирта вместо воды. После введения фосфора в порфирин реакционная масса была растворена в этаноле и перемешивалась при комнатной температуре в течение двух дней. Диэтокси-комплекс  $[P(TPP)(OEtO_2)]^+$  был получен и выделен в чистом виде с выходом 64% (**Схема 40**).



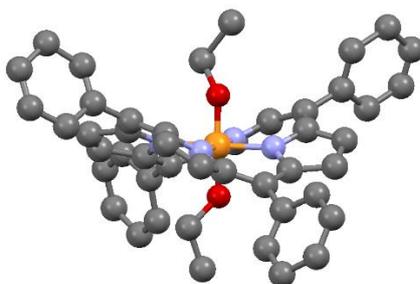
**Схема 40** Синтез комплекса  $[P(TPP)(OEtO_2)]^+$ .

Процесс замены аксиальных лигандов отслеживался с помощью  $^{31}P$ -ЯМР спектроскопии: конечный сигнал фосфора наблюдается в -179 мд.  $^1H$ -ЯМР спектр также достаточно информативен (**Рис. 22**). Наблюдаются два мультиплета, соответствующие резонансу 20ти фенильных протонов (*b*, *c* и *d*), и дублет, соответствующий 8ми  $\beta$ -пиррольным протонам *a* ( $^4J_{P-H} = 2.8$  Гц). Аксиальные лиганды расположены в поле экранирования порфиринового кольца и их резонансные сигналы сильно сдвинуты в область сильного поля. В данном случае сдвиг  $\Delta\delta$  составляет  $\sim 5.6$  мд для  $CH_2$  протонов (*e*) и  $\sim 3$  мд для  $CH_3$  протонов (*f*). Их спин-спиновое взаимодействие с центральным атомом фосфора также наблюдается для обоих сигналов: сигнал 6 протонов *f* представляет собой триплет дублетов (td,  $^3J = 7.3$  Гц,  $^4J_{P-H} = 2.1$  Гц), а сигнал 4 протонов *e* проявляется как дублет квадруплетов (tq,  $^3J_{P-H} = 14.0$  Гц,  $^3J = 7.0$  Гц).



**Рис. 22**  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 500 МГц, 25 °С), спектр комплекса  $[\text{P}(\text{PPP})(\text{OEtO}_2)]^+$ ; отнесение протонов дано на **Схеме 40**.

В дополнение к характеристике в растворе, также был получен монокристалл соединения  $[\text{P}(\text{PPP})(\text{OEtO}_2)]^+$ , который был исследован методом РСА (**Рис. 23**). Фиолетовые кристаллы комплекса были получены при 25 °С посредством медленной диффузии н-пентана в раствор комплекса в хлороформе в присутствии следов метанола. Низкое качество кристалла, к сожалению, не позволило финализировать структуру. Также не были определены молекулы растворителей в элементарной ячейке. Атом фосфора расположен в центре полости макроцикла. Его малый ионный радиус вызывает сильную «рифлёную» деформацию порфиринового кольца. Атомы  $\text{C}_{\text{мезо}}$  расположены вне плоскости порфирина  $\text{N}_4$ : два из них лежат выше неё, два – ниже. Расстояние между *мезо*-атомами углерода и плоскостью четырёх атомов азота и одного атома фосфора составляет 0.931-0.958 Å.



**Рис. 23** Кристаллическая структура  $[\text{P}(\text{PPP})(\text{OEtO}_2)]^+$  (атомы водорода не показаны для удобства).

Атом фосфора гексакоординирован четырьмя атомами азота в экваториальных позициях и двумя этокси-группами в аксиальных позициях. Более того, расстояния P-N и P-O достаточно малы и составляют ~1.84 Å и ~1.63 Å соответственно. Эти результаты хорошо согласовываются с данными, полученными ранее для похожих комплексов[95–97]. Качество кристалла, к сожалению, не позволило определить природу противоиона. Также, принимая во внимание

значительное искривление и напряжённость макроцикла, мы были вправе ожидать сложности с дальнейшим синтезом переключателя.

**Таблица 1** Выбранные кристаллографические данные для  $[P(PPP)(OEtO)_2]^+$ .

Связь	Длина (Å)	Связь	Угол (°)
P-O	1.641(5) 1.624(5)	O-P-O	177.3(2)
P-N	1.839(5), 1.841(5), 1.842(5), 1.847(4)	N-P-N транс N-P-N цис	179.0(3)-179.6(3) 89.6(2)-90.5(2)

### 3.1.2 Синтез ручки №1

В случае молекулярных переключателей на базе порфиринов олова(IV) была выбрана ручка №1, как подходящая по размеру и структуре. Для настоящего исследования была выбрана такая же ручка. Метод её получения был описан в предыдущих публикациях[41–43]. Синтез ручки был выполнен в основном в соответствии с опубликованной методикой, однако, некоторые стадии были изменены (Схема 41). Вначале пиридин-2,6-диилдиметанол был с помощью  $SOCl_2$  превращён в дихлоропроизводное **3** с выходом 95%. Триэтиленгликолевый спейсер для ручки вначале защищён с одной стороны с помощью 2-тетрагидропиранильной группы для избегания формирования циклических молекул на следующей ступени синтеза. Реакция с дигидропираном не отличается высокой селективностью и ведёт к формированию смеси дизащищённого, монозащищённого (**4**) и незащищённого спирта, даже при трёхкратном избытке триэтиленгликоля. Такая смесь была разделена с помощью колоночной хроматографии. Соединение **4** вступает в реакцию с веществом **3** в сухом ТГФ в присутствии  $NaN$ , необходимого для депротонирования ОН-группы гликолевого фрагмента. Соединение **5** было выделено с 58% выходом.

После удаления защитной ТРН группы было получено вещество **6**. Далее оно было преобразовано в соединение **7**. Монозащищённый резорцин **8** был получен по методике, описанной ранее[98,99]. Она заключается в прямой конденсации резорцина и ДНР без растворителя в присутствии  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  в качестве катализатора – кислоты Льюиса. Реакция ведёт к образованию смеси свободного резорцина, его монозащищённого (соединение **8**) и дизащищённого производных. Смесь разделялась с помощью колоночной хроматографии, несмотря на очень близкую полярность всех трёх веществ. Соединение **9** было получено взаимодействием веществ **7** и **8** в сухом кипящем ТГФ в присутствии  $NaN$ . Существует два способа выделить продукт: с помощью колоночной хроматографии, либо с помощью непрерывной экстракции в аппарате Сокслета. Оба метода обладают одинаковой эффективностью. Экстракция занимает больше времени, но хроматография требует большего

количества растворителей и постоянного внимания. Конечный продукт «ручка №1» получается кислотным гидролизом соединения **9**. Полный выход данного синтеза составляет 20%.

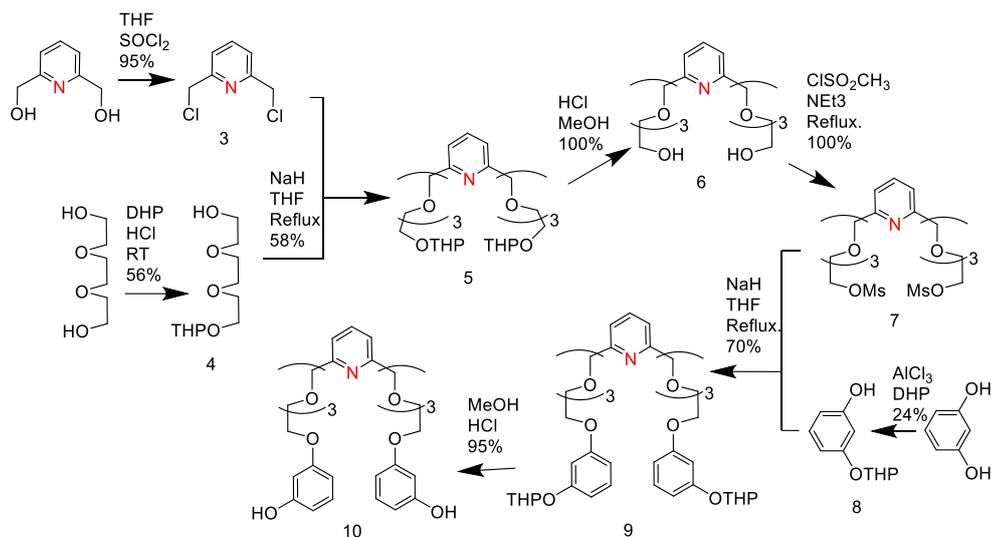


Схема 41 Получение ручки №1.

### 3.1.3 Синтез модельного переключателя №1

#### 3.1.3.1 Использование стандартных методик

Первым делом для синтеза молекулярного переключателя мы попытались использовать условия, полученные для реакции с *мета*-метоксифенолом (см. предыдущий раздел). Как было указано выше, ароматический фрагмент может быть введён в аксиальные позиции комплекса в кипящем пиридине. Данный метод был применён для реакции между  $[P(THPP)Cl_2]^+$  и ручкой №1 в соотношении 1:1 (Схема 42). К сожалению, после кипячения в течение одной ночи, мы наблюдали только лишь образование смеси  $[P(THPP)(OH)_2]^+$ , свободного лиганда и высокомолекулярных смол. попытки оптимизировать условия не привели ни к каким результатам.

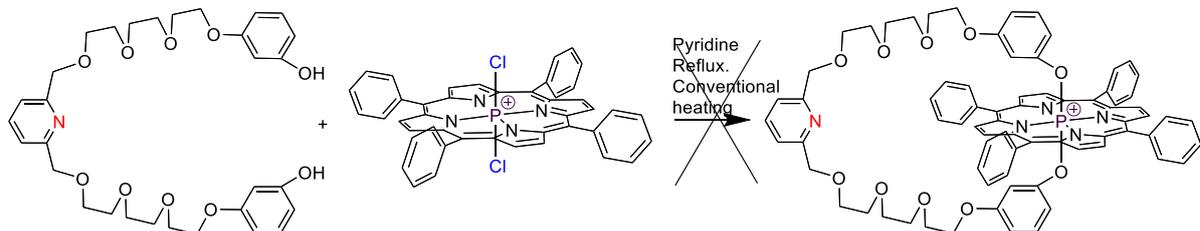


Схема 42 Применение стандартной методики для получения модельного переключателя №1.

Чтобы избежать гидролиза  $[P(THPP)Cl_2]^+$  мы также пробовали использовать осушенный над  $CaH_2$  пиридин[100]. Но данная модификация не принесла никакого результата.

Мы предположили одно возможное объяснение значительной разницы между реакцией с *мета*-метоксифенолом и ручкой №1. Сильная деформация порфиринового макроцикла может препятствовать акту взаимодействия между ними и формированию 1:1 комплекса. Для

преодоления этой проблемы, реакция была проведена под воздействием микроволнового излучения.

### 3.1.3.2 Микроволновый синтез

Микроволновое излучение и использование специальных ампул позволяет достичь температур выше точки кипения растворителя. Охлаждающая система со сжатым воздухом позволяет поддерживать уровень подводимой энергии постоянным без перегрева растворителя. Область микроволновой области электромагнитного излучения лежит в диапазоне от ~300 МГц до ~300 ГГц. В науке и промышленности обычной используется частота 2450 МГц. В сравнении с ИК-областью ЭМ-излучения, микроволны несут меньше энергии. Но, благодаря их способности доставлять энергию напрямую к реагирующим веществам (так называемое «молекулярное нагревание»), они могут способствовать превращениям, которые определённо невозможны под действием стандартного конвенционного нагрева. Также образом, только в процесс вовлечены только вращательные движения молекул, что не допускает перегрева реакционной смеси и предотвращает разрушение реагентов[101].

Главным преимуществом микроволнового нагрева, по сравнению с традиционным, является прямой энергетический трансфер от источника к молекулам. В случае конвекционного нагрева сначала тепло должно преодолеть преграду в виде стенок сосуда. Затем, оно должно равномерно нагреть весь объём реакционной смеси. В случае микроволнового синтеза таких порогов не существует. Существует два главных механизма микроволнового переноса энергии: дипольное вращение и ионная проводимость. Первый применим к полярным молекулам. В присутствии микроволнового поля молекулы начинают вращаться, следуя за быстроменяющимся электрическим полем источника. Второй механизм похож на первый, но вместо полярных молекул используются ионы[101]. Стоит отметить, что большое влияние на реакцию оказывает растворитель. В случае использования полярных преимуществ микроволнового синтеза так очевидны. Т.е., ориентируясь на полярность, пиридин не является лучшим выбором. Однако, депротонирование ручки №1 требует наличия основания (которое в любом случае полярное) в системе. Т.о. мы решили оставить пиридин в качестве растворителя. По сравнению с конвекционным нагревом, который включает два параметра в расчёте на энергию, которые можно задать (время и температуру), в микроволновом синтезе также возможно варьирование входящей мощности.

Смесь комплекса  $[P(TPP)Cl_2]^+$  и ручки №1 в сухом пиридине, нагретая до 150 °C при 120 Вт в течение 2 часов, ведёт к образованию целевого переключателя  $[P(TPP)handle\#1]^+$ . Однако, в таких условиях также мы наблюдали формирование  $[P(TPP)(OH)_2]^+$ , свободного лиганда, высокомолекулярных смол, различных неидентифицированных веществ и

$[P(PPP)monohandle\#1]^+$  (Схема 43). Для разделения этой смеси была использована длительная пошаговая методика: обычная адсорбционная хроматография и последующие несколько ГПХ колонок. Главной проблемой было отделить целевой комплекс от похожего, но в котором ручка закреплена к порфирину только одним концом  $[P(PPP)monohandle\#1]^+$  (Схема 43).

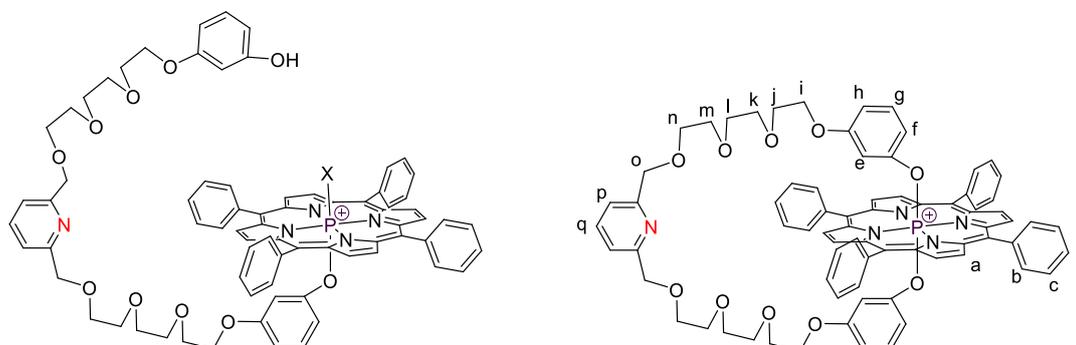


Схема 43  $[P(PPP)monohandle\#1]^+$  и модельный переключатель №1.

Оба соединения имеют приблизительно одинаковую полярность и размер. Размер разомкнутого комплекса немного больше, чем у целевого переключателя, и даже такая небольшая разница позволяет разделить их после нескольких ГПХ колонок. После оптимизации условий мы добились выхода модельного переключателя №1 в 30%.

Данный переключатель демонстрирует достаточно интересные ЯМР спектры, на которых необходимо остановиться подробнее.  $^{31}P$ -ЯМР демонстрирует резонансный сигнал в  $-195$  мд в  $CDCl_3$  и в MeOD, указывающий на устойчивость комплексов в обоих растворителях (не осушенных).  $^1H$ -ЯМР спектры молекулярного переключателя №1 в  $CDCl_3$  и MeOD, а также свободной ручки №1 приведены на Рис. 24. Уширение сигналов комплекса наблюдается в  $CDCl_3$ .

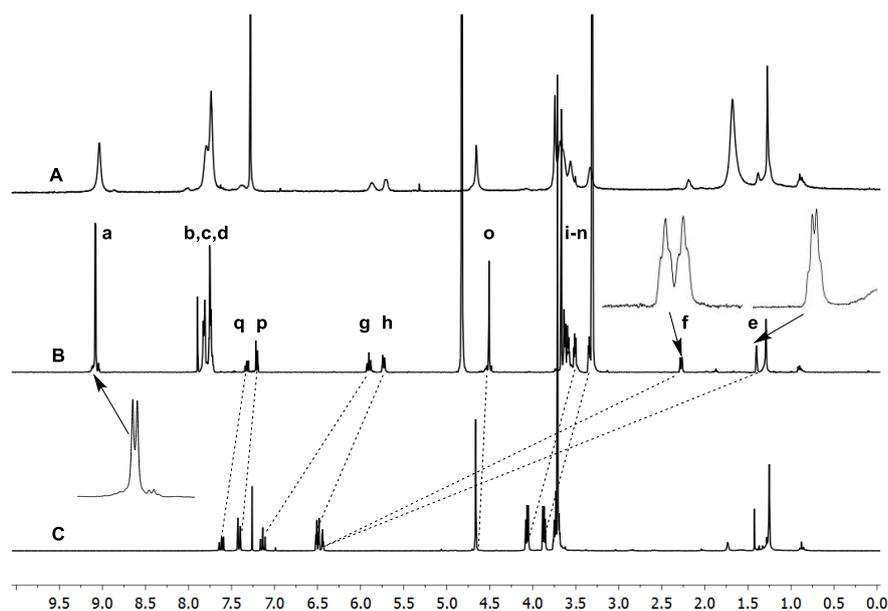


Рис. 24  $^1H$ -ЯМР спектры (400 МГц, 25 °С) модельного переключателя №1 в  $CDCl_3$  (А), MeOD (В) и ручки №1 в  $CDCl_3$  (С). Отнесение протонов дано на Схеме 43.

Резонанс  $\beta$ -пиррольных протонов *a* проявляется в виде дублета ( ${}^4J_{P-H} = 3.4$  Гц), ожидаемый для P(V) порфирина. Сигналы протонов *e* и *f* сильно смещены в область сильного поля ( $\Delta\delta$  достигает  $\sim 4$  мд и  $\sim 5$  мд соответственно). Некоторые сигналы протонов ручки также смещены в область сильного поля, однако, в гораздо меньшей степени. Сигналы гликольных протонов *i-n* располагаются в районе 3.5 мд, как и ожидалось. Однако их форма отлична от формы соответствующих в переключателях на основе порфиринов олова (IV), где они формируют несколько отдельных мультиплетов с различными химическими сдвигами без перекрытия друг друга[42,43]. Причина таких различий может крыться в разнице в геометрии комплексов: оловянные системы планарны, в то время как фосфорные абсолютно нет.

Т.о. можно сделать несколько промежуточных выводов:

- возможно получение модельного переключателя на основе порфирина фосфора (V);
- модельный переключатель №1 проявляет несколько иные свойства в растворе в сравнении с родственным комплексом  $[P(PPP)(OPhOMe)_2]^+$ ;
- введение похожих аксиальных лигандов (*мета*-метоксифенол и ручка №1) требует различных условий реакции; возможно из-за стерических причин, т.к. ручка №1 объективно гораздо более объёмная.

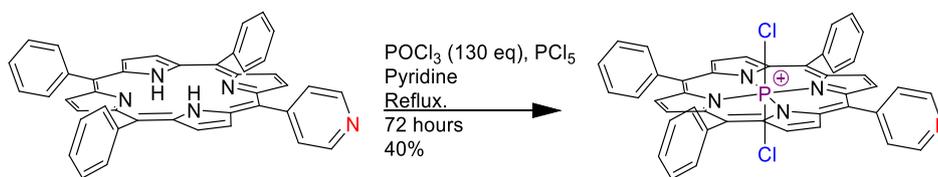
### 3.2 Синтез переключателя с одним координирующим *мезо*-заместителем

Для того чтобы иметь возможность пребывать в двух различных состояниях («открытом» и «закрытом»), переключатель должен иметь хотя бы один координирующий заместитель на порфириновом фрагменте (**Рис. 8**). Пиридильная группа является одной из наиболее подходящих таких групп, что было ранее продемонстрировано на примере Sn(IV) порфириновых переключателей. Пиридильный фрагмент предполагает две возможности: связывание ионом металла или протонирование под действием кислот. Второй вариант очень интересен с точки зрения возможности управления молекулярным движением с помощью кислотно-основных взаимодействий.

#### 3.2.1 Синтез P(V) *мезо*-пиридилпорфиринов

##### 3.2.1.1 Введение атома фосфора в полость *мезо*-пиридилпорфиринов

Как было указано ранее, стандартный метод  $POCl_3$  &  $PCl_5$  может быть использован для получения фосфорных (V) комплексов TPP. Нашей же целью является синтез порфирина с хотя бы одной координирующей группой на статоре. Т.о. 5-пиридил-(10,15,20)-трифенилпорфирин ( $H_2MPyP$ ) был выбран для этой цели (**Схема 44**).

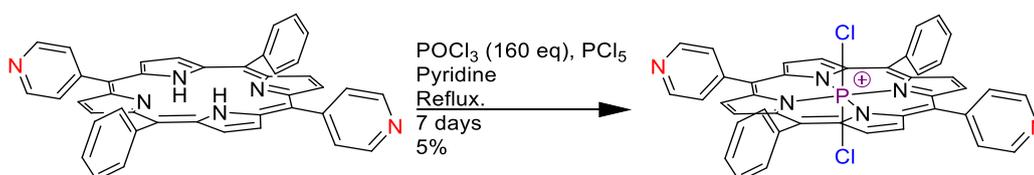


**Схема 44** Стандартный метод введения фосфора в  $H_2MPyP$ .

Стандартный метод показал меньшую эффективность для данного типа порфирина. В самом деле, синтез необходимо проводить в течение 72 часов, вместо 24 часов в случае TPP. И даже после 72-часового кипячения не наблюдается полного превращения исходного свободного лиганда в комплекс. Увеличение времени реакции не ведёт к увеличению её выхода, который составляет всего 40%, что значительно ниже, чем в случае с TPP.

К тому же  $[P(MPyP)Cl_2]^+$  более чувствителен к влаге, чем  $[P(TPP)Cl_2]^+$ . Даже на воздухе он постепенно гидролизуется, а в течение адсорбционной хроматографии часть хлорных аксиальных лигандов частично заменяется на Оме в присутствии метанола. Т.о. необходима доочистка комплекса с помощью ГПХ. Чистый продукт должен храниться под аргоном в отсутствии света. И даже в таких условиях наблюдается медленное разложение комплекса.

Введение фосфора в (5,15)-дипиридил-(10,20)-дифенилпорфирин ( $H_2DPyP$ ) также было изучено (Схема 45). Реакция протекает ещё сложнее по сравнению с  $H_2MPyP$ . Кипячение в течение 7 дней необходимо для получения P(V) комплекса. Только малая часть исходного порфирина превращается в конечный продукт. Его выделение является ещё более тяжёлой и утомительной задачей, т.к. он ещё более чувствителен к влаге и следам спиртов. Выход реакции для  $[P(DPyP)Cl_2]^+$  составил только лишь 5%.

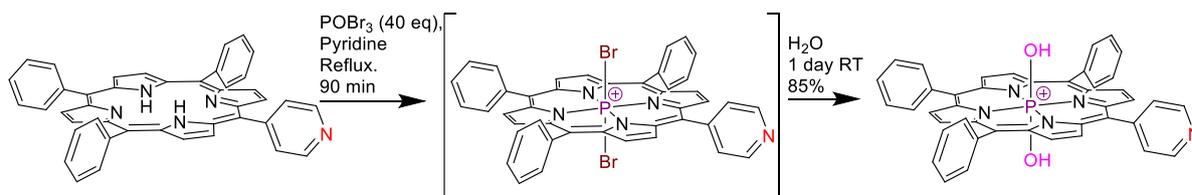


**Схема 45** Стандартный метод введения фосфора в  $H_2DPyP$ .

Для подтверждения влияния *мезо*-пиридилльных заместителей на выход реакции комплексообразования, попытка введения фосфора в полость тетрапиридилпорфирина ( $H_2TPyP$ ) была осуществлена. Никаких признаков прохождения реакции не было обнаружено. Т.о. можно заключить, что стандартный метод  $POCl_3$ & $PCl_5$  подходит только лишь для  $H_2TPP$  и частично для  $H_2MPyP$ . Если в *мезо*-положениях порфиринов находится более одного пиридилного заместителя – очевидно, необходимо искать иной способ для введения фосфора.

Реакция комплексообразования в случае фталоцианинов обычно требует более жёстких условий, чем аналогичная для порфиринов[102]. Фталоцианинаты фосфора уже описаны в литературе[91]. Реакция была проведена с помощью  $POBr_3$  в качестве источника фосфора.

POBr<sub>3</sub> уже был успешно применён для реакции комплексообразования с H<sub>2</sub>TRP (см. предыдущий раздел, **Схема 35**). Этот же способ был применён для H<sub>2</sub>MPyP (**Схема 46**). Было увеличено время реакции (+10 мин по сравнению с H<sub>2</sub>TRP) и больший избыток POBr<sub>3</sub> (+15 экв.). После гидролиза, выделения и очистки комплекса финальный выход составил 85%, что меньше, чем в случае H<sub>2</sub>TRP (95%). Также стоит отметить, что полный гидролиз бромного комплекса проходит за один день, а не за два, как в предыдущем случае. Это означает большую реакционную способность [P(MPyP)Br<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.



**Схема 46** Введение фосфора в полость H<sub>2</sub>MPyP при помощи POBr<sub>3</sub>.

Данная методика также может быть применена для H<sub>2</sub>DPyP. При этом наблюдаются уже знакомая закономерность: увеличение количества пиридилных заместителей ведёт к снижению эффективности комплексообразования, даже в случае увеличения избытка POBr<sub>3</sub>. [P(DPyP)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> был получен с выходом 69%.

Проверка этого метода для H<sub>2</sub>TRyP также вызывает интерес. После оптимизации условий наилучший выход для реакции комплексообразования для тетрапиридилпорфирина составил всего лишь 13%. Более того, [P(TRyP)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> проявляет некоторые нетипичные свойства, такие как низкая растворимость в таких полярных растворителях как дихлорметан и хлороформ. Во время адсорбционной хроматографии необходимо использование 1:1 смеси ДХМ-метанол для успешного элюирования комплекса. Использование кислот для увеличения полярности стоит избегать в силу протонирования комплекса по пиридилам. Также, хотя комплекс вполне стабилен в смеси ДХМ-метанол-триэтиламин, но во время упаривания растворителей он распадается в силу полной нестабильности в основных условиях. Кроме того, даже при низких температурах в отсутствии света и под аргоном [P(TRyP)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> нестабилен. Благодаря указанным особенностям, трудностям в выделении и низкому выходу данный комплекс не рассматривается в качестве основы для молекулярного переключателя.

### 3.2.1.2 Замена аксиальных лигандов

Замещение аксиальных лигандов в P(V) порфиринах на основе DPyP и TRyP не исследовалось в силу их низкой устойчивости. Для [P(DPyP)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> была проведена реакция O-алкилирования (см. экспериментальную часть). В данной части основное внимание уделено системам на основе MPyP. В целом идея совпадает с системами, полученными на основе TRP.

Подходящими условиями для реакции является кипящий пиридин. Т.к.  $\text{POBr}_3$  способ показал свою эффективность, то в качестве исходного вещества выступает  $[\text{P}(\text{MPyP})(\text{OH})_2]^+$  (Схема 47).

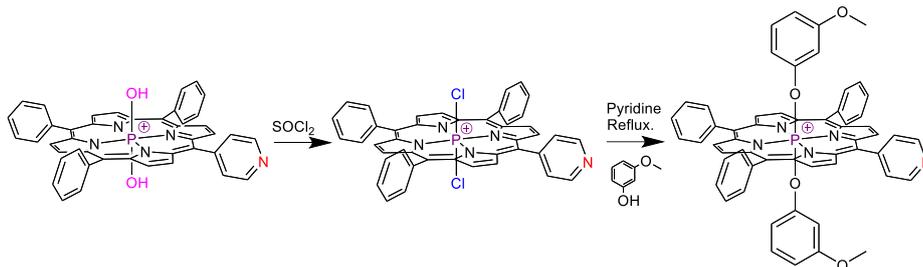


Схема 47 Замещение аксиальных лигандов в комплексах на основе  $\text{MPyP}$ .

Как было ранее обнаружено для  $\text{TRP}$ ,  $[\text{P}(\text{MPyP})(\text{OH})_2]^+$  не может быть использован в качестве исходного вещества.  $\text{OH}$  аксиальные лиганды необходимо заменить на  $\text{Cl}$ . Реакция проводилась при комнатной температуре в избытке  $\text{SOCl}_2$ , сильного хлорирующего агента (Схема 47). Такая методика обеспечивает 100% превращение. Избыток  $\text{SOCl}_2$  удаляется под вакуумом. Полученный хлорный комплекс не требует никакой последующей очистки. Он может быть пропущен через  $\text{Bio-Beads S-X1}$  колонку для удаления следов  $\text{SOCl}_2$ . Необходимо использование чистого хлороформа в качестве элюента. Исключено наличие следов спиртов в элюенте.  $[\text{P}(\text{MPyP})\text{Cl}_2]^+$  реагирует с *мета*-метоксифенолом в кипящем пиридине, аналогично  $[\text{P}(\text{TRP})\text{Cl}_2]^+$ .

$^1\text{H}$ -ЯМР спектры комплексов  $[\text{P}(\text{MPyP})\text{Cl}_2]^+$ ,  $[\text{P}(\text{MPyP})(\text{OH})_2]^+$  и  $[\text{P}(\text{MPyP})(\text{OPhOMe})_2]^+$  представлены на Рис. 25. Замена аксиальных лигандов приводит к значительным изменениям в спектре. В дополнение к этому наблюдается большой сдвиг в сильное поле сигналов резорциновых протонов  $[\text{P}(\text{MPyP})\text{Cl}_2]^+$ .  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектры также чувствительны к природе аксиальных лигандов. Химические сдвиги различны для всех трёх соединений и совпадают с аналогичными  $\text{TRP}$  комплексами. Сигнал  $-195$  мд соответствует  $[\text{P}(\text{MPyP})\text{Cl}_2]^+$ ; сигнал  $-193$  мд -  $[\text{P}(\text{MPyP})(\text{OH})_2]^+$ ; сигнал  $-229$  мд -  $[\text{P}(\text{MPyP})(\text{OPhOMe})_2]^+$ .

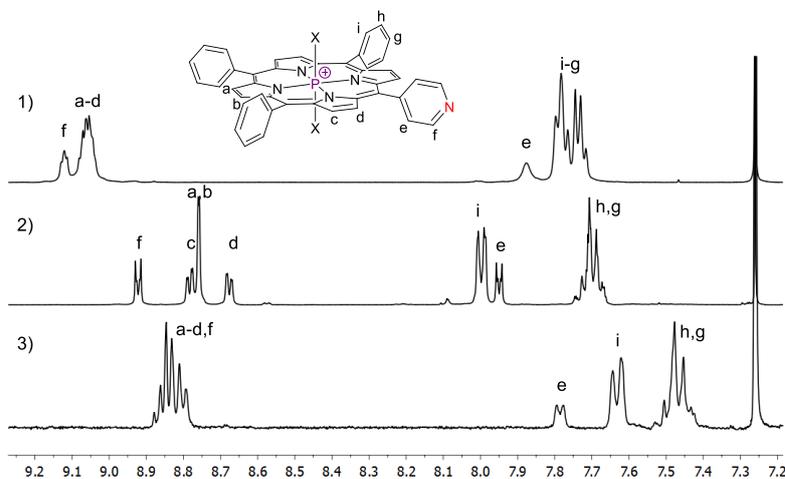
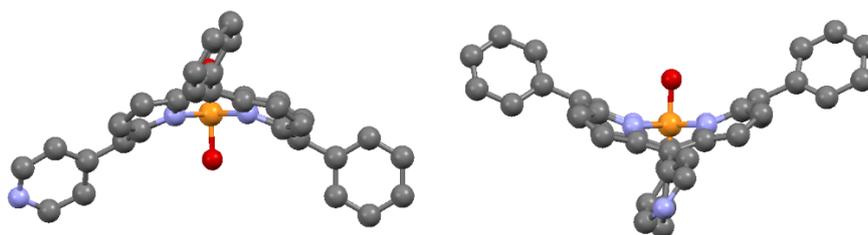


Рис. 25 Фрагменты  $^1\text{H}$ -ЯМР спектров комплексов  $[\text{P}(\text{MPyP})(\text{OPhOMe})_2]^+$  (1),  $[\text{P}(\text{MPyP})(\text{OH})_2]^+$  (2) и  $[\text{P}(\text{MPyP})\text{Cl}_2]^+$  (3) ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ).

### 3.2.2 Исследование P(V) монопиридилпорфиринов с помощью РСА

В дополнение к характеристике в растворе, кристаллические структуры некоторых порфиринов фосфора (V) были изучены методом РСА. Монокристаллы  $[P(MPyP(OH)_2)]^+$  были получены при 25 °С с помощью диффузии паров н-пентана в раствор комплекса в хлороформе. Соединение кристаллизуется (триклинная кристаллическая система, пространственная группа P-1) вместе с двумя молекулами хлороформа. Полученная структура представлена на **Рис. 26**. Некоторые параметры полученного кристалла вынесены в **Таблицу 2**. Атом фосфора скоординирован четырьмя атомами азота искривлённого порфиринового кольца (расстояния P-N составляют 1.859 – 1.878 Å) и двумя атомами кислорода аксиальных ОН-лигандов (расстояния P-O составляют 1.615 Å и 1.638 Å). Мезо-заместители расположены под углом к плоскости порфирина. Образующий двугранный ССС угол составляет 118.43° для пиридилного фрагмента и до 120.69° для фенильных заместителей.



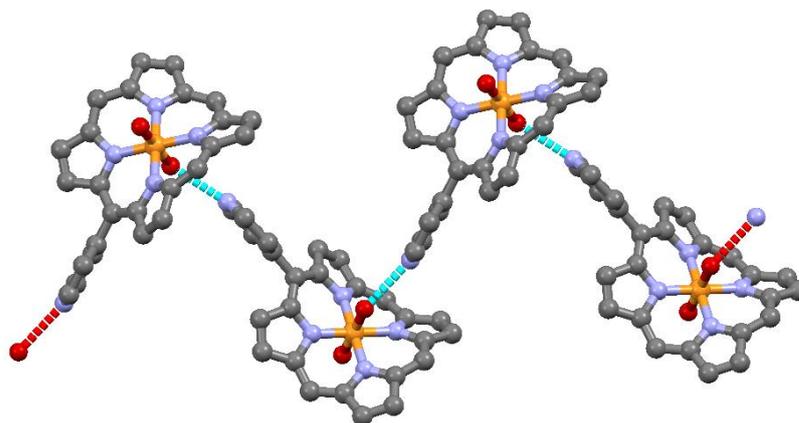
**Рис. 26** Кристаллическая структура  $[P(MPyP(OH)_2)]^+$  (атомы водорода, молекулы растворителей и бромный противоион не показаны для удобства).

Как и ожидалось, комплекс проявляет «рифлёную» деформацию порфиринового кольца. Уровень искажения приблизительно соответствует наблюдаемому в случае TRP P(V) комплексов[67]. В качестве противоиона для катионного порфириновата определён бромид.

**Таблица 2** Избранные кристаллографические данные для  $[P(MPyP)(OH)_2]^+$ .

Связь	Длина (Å)	Связь	Угол (°)
P-O	1.608(3), 1.631(3)	O-P-O	177.64(17)
P-N	1.844(4), 1.857(4), 1.861(4), 1.869(4)	N-P-N транс N-P-N цис	178.12(18)-178.97(19) 89.54(17)-91.24(17)

Принимая во внимание кристаллическую упаковку комплекса, атом азота, принадлежащий пиридилному заместителю вовлечён в специфические межмолекулярные взаимодействия. Он образует водородную связь с ОН-аксиальным лигандом соседней молекулы порфириновата (**Рис. 27**), формируя зигзагообразную 1D структуру. Эти взаимодействия облегчают определение пиридилного заместителя от остальных трёх фенильных фрагментов. Второй ОН-лиганд формирует водородную связь с молекулой хлороформа.

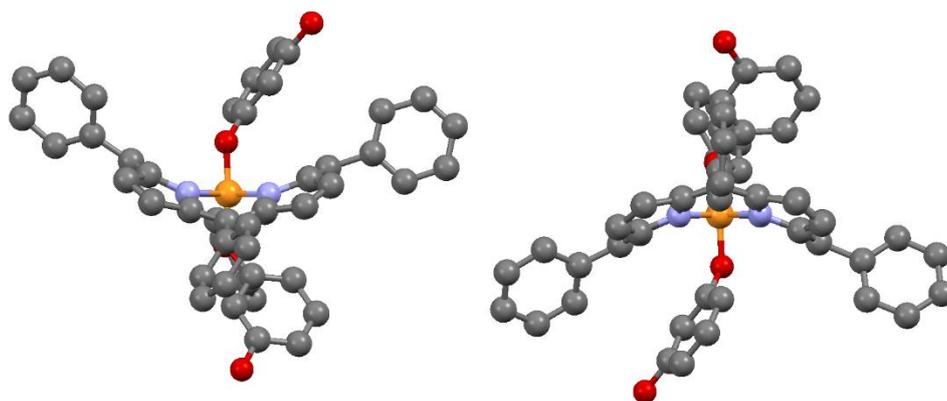


**Рис. 27** Фрагмент кристаллической упаковки  $[P(MPyP)(OH)_2]^+$ , показывающий объединение соседних молекул порфиринов в 1D зигзагообразную структуру, связанную водородными связями (фенильные *мезо*-заместители, атомы водорода, молекулы растворителей и противоион бромид не показаны для удобства).

Т.к. полученная кристаллическая структура схожа со структурой, определённой для  $[P(TrPP)(OH)_2]^+$  [67], определённно должно быть возможно получить переключатель на базе MPyP.

Попытки вырастить монокристаллы для  $[P(TrPP)(OPhOMe)_2]^+$  и  $[P(MPyP)(OPhOMe)_2]^+$  окончились неудачей. Хотя, однажды удалось вырастить небольшие иглообразные кристаллы комплекса  $[P(MPyP)(OPhOMe)_2]^+$ , но не подходящие для РСА. Но увенчались успехом попытки вырастить монокристалл  $[P(MPyP)(OPhOH)_2]^+$ , предназначенный для дальнейшего синтеза переключателя на его основе (см. далее). Его геометрия должна быть схожей с геометрией  $[P(MPyP)(OPhOMe)_2]^+$ , за исключением двух метильных групп.  $^1H$  и  $^{31}P$ -ЯМР спектры также схожи для обоих комплексов.

Красно-коричневые монокристаллы соединения  $[P(MPyP)(OPhOH)_2]^+$  были получены медленной диффузией *n*-гексана в раствор комплекса в хлороформе в присутствии следов метанола и толуола. Вещество кристаллизуется с одной молекулой хлороформа (триклинная кристаллическая система, пространственная группа *P*-1). Молекулярная структура изображена на **Рис. 28**. Некоторые параметры приведены в **Таблице 3**. Аналогично  $[P(MPyP)(OH)_2]^+$  атом фосфора гексакоординирован и окружён четырьмя атомами азота порфиринового макроцикла (расстояния P-N составляют 1.822(5)-1.840(5) Å) и двумя атомами кислорода аксиальных лигандов (расстояния P-O составляют 1.658 Å и 1.644 Å). *Мезо*-заместители расположены под углом к плоскости порфирина. Образующий двугранный ССС угол составляет от 116.7° до 119.8°. Пиримидильный заместитель разупорядочен между всеми четырьмя *мезо*-позициями. Водородные связи не наблюдаются.



**Рис. 28** Кристаллическая структура  $[P(MPyP)(OPhOH)_2]^+$  (атомы водорода, молекулы растворителей и противоион не показаны для удобства).

**Таблица 3** Выбранные кристаллографические данные для  $[P(MPyP)(OPhOH)_2]^+$

Связь	Длина (Å)	Связь	Угол (°)
P-O	1.658(4), 1.664(4)	O-P-O	173.9(2)
P-N	1.822(5), 1.831(5), 1.839(5), 1.840(5)	N-P-N транс N-P-N цис	178.5(2)-179.8(2) 89.5(2)-90.5(2)

Как указано в **Таблице 3** в данном соединении длины связей P-N короче, чем в комплексе  $[P(MPyP)(OH)_2]$ . Т.о. деформация несколько более выраженная, однако, порфириновый макроцикл сохраняет «рифлёное» искажение. Ароматические аксиальные лиганды не образуют параллельные плоскости как в случае схожей Sn(IV) системы[43]. В качестве противоиона выступает смесь (1:1) Cl<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup>. Хлорные анионы, обнаруженные в кристалле, скорее всего появились в результате разложения хлороформа (т.к. период кристаллизации занял практически два месяца). Резорциновые OH-группы связаны водородные связями с противоионами.

На основании исследований в растворах и в твёрдом состоянии возможно сделать некоторые промежуточные выводы:

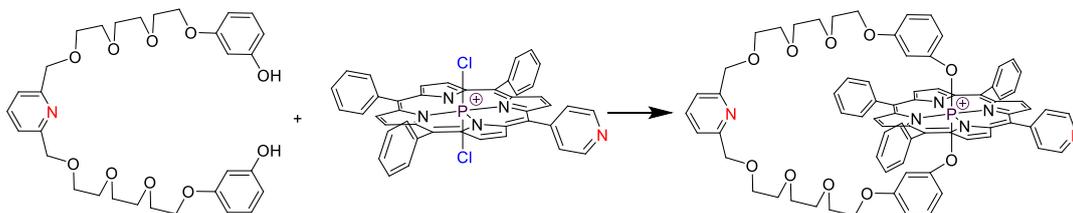
- геометрия P(V) MPyP комплексов схожа с геометрией P(V) TPP комплексов, порфириновый макроцикл в обоих случаях сильно деформирован;
- электронное строение молекул исследуемых комплексов различно и зависит от количества пиридинных мезо-заместителей;
- кристаллическая структура  $[P(MPyP)(OH)_2]$  абсолютно не похожа на соответствующую структуру Sn(IV) комплекса.

### 3.2.3 Попытки синтеза переключателя №1

Ранее мы столкнулись с некоторыми трудностями при реакции присоединения ручки №1 к тетрафенилпорфиринату фосфора(V) (подробнее см. ранее).

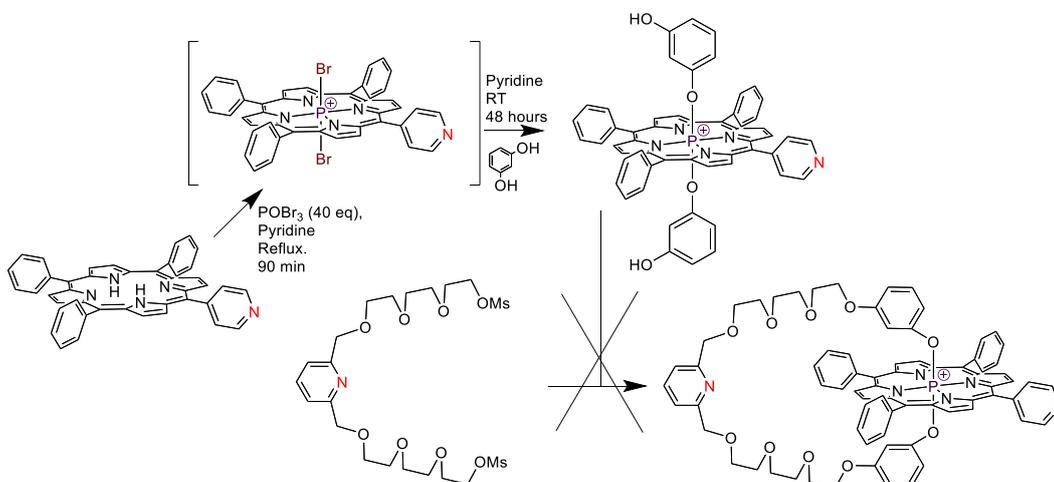
Первая попытка соединить вместе ручку №1 и  $[P(MPyP)Cl_2]^+$  была , используя конвекционный нагрев в пиридине (**попытка 1**) (**Схема 48**). Принимая во внимание более высокую реакционную способность аксиальных лигандов в MPyP P(V) комплексах по сравнению с TPP, процесс обмена должен происходить легче. Но к сожалению, как и в случае с  $[P(TPP)Cl_2]^+$ , данная реакция не привела к получению переключателя.

Микроволновый нагрев был также протестирован. При тех же условиях, которые были использованы для получения  $[P(TPP)handle\#1]^+$  (модельный переключатель №1) (120 Вт, 150 °С, 2 часа), были получены только продукты декомплексообразования. Синтез был успешным только один раз, когда реакция проводилась 45 минут при 140 °С и 120 Вт. Данная методика оказалась невоспроизводимой.



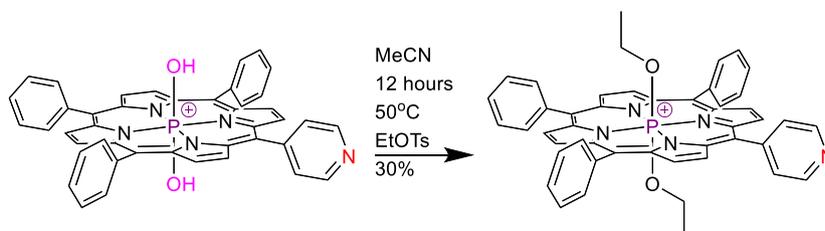
**Схема 48** Предполагаемая реакция для получения переключателя №1.

Как уже упоминалось ранее, как для P(V) комплексов TPP, так и MPyP, целевые аксиальные лиганды могут быть введены в систему напрямую на стадии дибромоккомплекса. Спирт может быть добавлен в реакционную смесь сразу после реакции с  $POBr_3$ . В случае добавления вместо спирта резорцина к  $[P(MPyP)Br_2]^+$  оказалось возможным получить дигидроксифеноксикомплекс состава  $[P(MPyP(OPhOH)_2)]^+$  с 55% выходом (**Схема 49**). Далее, для получения переключателя №1, была проведена реакция полученного соединения и вещества **7** (**попытка 2**). Этот процесс требует основных условий для депротонирования резорцина. Как было замечено ранее, вследствие неустойчивости P(V) в присутствии оснований, реакция ведёт к демеаллированию порфирина.



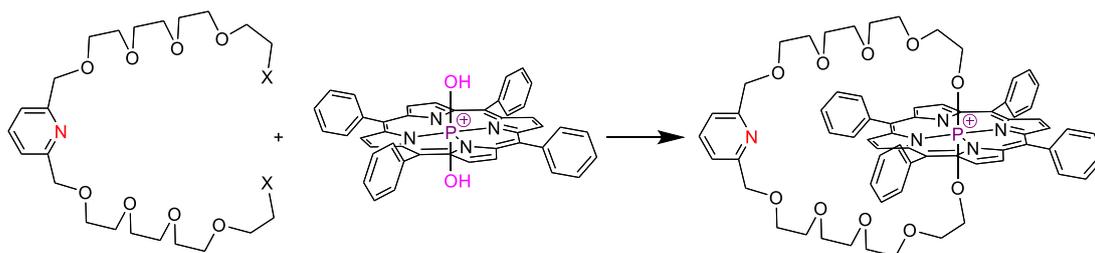
**Схема 49** Исследованный путь получения переключателя №1 (**попытка 2**).

Основываясь на проведённых исследованиях, можно утверждать, что синтетический подход, разработанный для модельного переключателя №1, не может быть применён для получения переключателя с одним координирующим пиридилным заместителем. В качестве альтернативы мы рассмотрели другой подход для присоединения ручки к порфириновой основе. Идея состоит в O-алкилировании центрального атома фосфора(V) с использованием ручки, содержащей на концах две активные уходящие группы. Данный способ немного описан в литературе[103–105]. Реакция может проводиться в достаточно мягких условиях; в качестве исходного комплекса используется дигидрокси-комплекс. Для проверки этого метода с МРyP, была проведена пробная реакция с этилтозилатом (**Схема 50**). Было установлено, что  $[P(MPyP)(OEt)_2]^+$  может быть получен в мягких условиях в ацетонитриле в присутствии карбоната цезия с 30% выходом. Соединение было охарактеризовано методами ЯМР ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$ ), HR-ESI MS и ЭСП. Спектроскопические особенности схожи с  $[P(PPP)(OEt)_2]^+$ . В отличие от  $[P(PPP)(OEt)_2]^+$  попытки вырастить монокристалл не увенчались успехом.



**Схема 50** O-алкилирование  $[P(MPyP)(OH)_2]$ .

Далее новый подход был применён для синтеза переключателя с использованием ручки с O-алкильным фрагментом (**попытка 3**). Для этой цели другая ручка (**14**) была синтезирована (**Схемы 51, 52**).



**Схема 51** Предложенный метод для получения молекулярного переключателя (**попытка 3**), X = уходящая группа.

### 3.2.4 Синтез ручки №2

Для облегчения реагирования атома фосфора и ручки, тозилат был выбран в качестве уходящей группы. Многостадийный синтез был проведён в соответствии с ранее описанной методикой (**Схема 52**)[51].

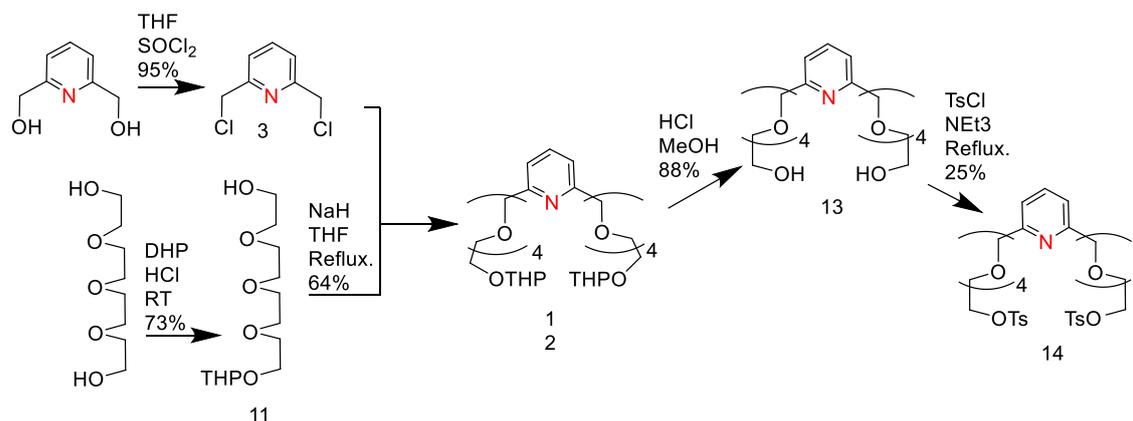


Схема 52 Получение ручки №2.

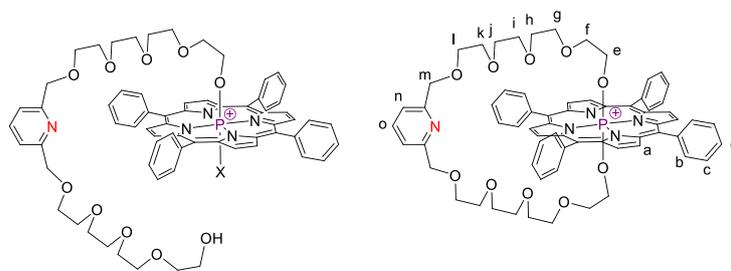
По сравнению с ручкой №1, было привнесено несколько изменений. Вместо триэтиленгликоля в качестве спейсера был использован тетраэтиленгликоль. Ручка №2 не содержит ароматического фрагмента, поэтому разница в длине была компенсирована с помощью добавления дополнительного гликолевого звена в цепь. Все стадии синтеза схожи с аналогичными для приготовления ручки №1, за исключением финальной стадии тозилрования. Реакция соединения **13** с тозилхлоридом в присутствии триэтиламина была проведена в сухом ТГФ при комнатной температуре в течение 5 часов. После очистки (т.е. отмытия с помощью  $\text{NaHCO}_3$  для удаления избытка тозилхлорида) ручка №2 была получена с низким выходом 25% на последней стадии. Общий же выход всего многостадийного синтеза ручки с двумя активными группами составил ~10%.

### 3.2.5 Синтез переключателей, содержащих ручку №2

#### 3.2.5.1 Синтез модельного переключателя №2

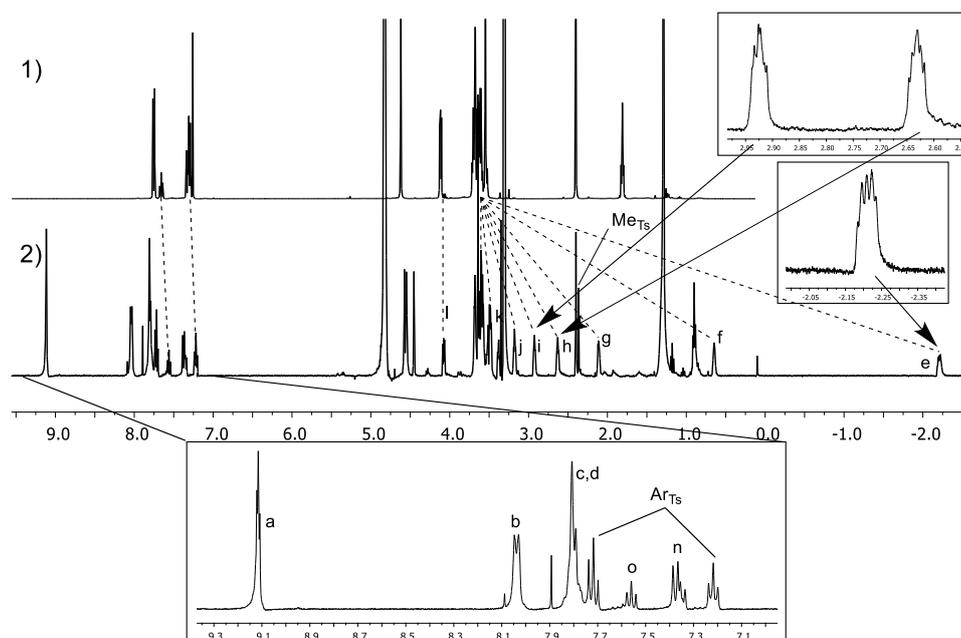
Процесс О-алкилирования, как следует из литературных данных, может быть проведён в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в кипящем ацетонитриле[104] или в ДМФА при комнатной температуре[103]. Т.к. по возможности мы пытались избегать высоких температур, несколько попыток заставить реагировать ручку №2 с  $[\text{P}(\text{MPyP})(\text{OH})_2]^+$  было проведено, но целевой продукт не был получен.

Ацетонитрил с двумя каплями ДМФА в присутствии  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (как более сильное основание, чем  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) был использован для синтеза. Конденсация была проведена в течение ночи при 60 °С. Для выделения использовалась двухступенчатая очистка, основанная на колоночной хроматографии на силикагеле и ГПХ. Но даже после многочисленных мероприятий по очистке, чистое соединение так и не было получено. В конечной смеси всегда присутствовали не идентифицированные соединения,  $[\text{P}(\text{TPP})\text{monohandle}\#2]^+$  и собственно целевой модельный переключатель №2  $[\text{P}(\text{TPP})\text{handle}\#2]^+$  (Схема 53).



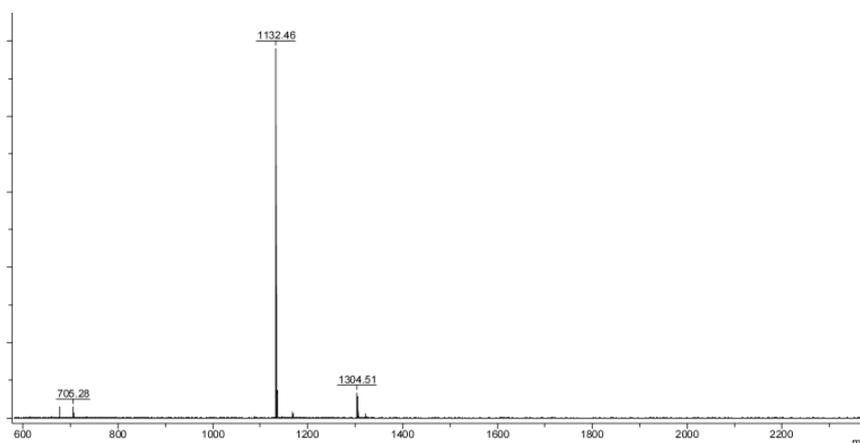
**Схема 53** [P(TPP)monohandle#2]<sup>+</sup> и модельный переключатель №2 [P(TPP)handle#2]<sup>+</sup>.

Модельный переключатель был охарактеризован с помощью <sup>1</sup>H- и <sup>31</sup>P-ЯМР спектроскопии (**Рис. 29**). <sup>31</sup>P-ЯМР спектра имеет только один сигнал - -181 мд. <sup>1</sup>H-ЯМР спектра достаточно запутанный и требует разъяснений. Сигналы протонов *e-l*, принадлежащие гликолевой цепи и проявляющиеся в спектре свободной ручки №2 в виде мультиплета, в случае модельного переключателя №2 образуют индивидуальные сигналы. Большая часть из них сильно смещена в область сильного поля из-за кольцевого тока в молекуле порфирина. Сигнал протонов *e* представляет собой дублет триплетов (<sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 10 Гц, <sup>3</sup>J = 5.7 Гц); он испытывает на себе наибольшее влияние ароматического кольца и сильнее всех сдвинут влево (Δδ ~ 5.5 мд). Сигнал протонов *f* сдвинут на ~ 3.3 мд. Сигналы остальных гликолевых протонов представляют собой мультиплеты в районе 2-4 мд. До конца не совсем ясно, является ли неэквивалентность двух гликолевых цепей причиной такой формы сигналов или нет. В первом случае образование мультиплетов можно объяснить перекрыванием триплетных сигналов. Также в полученном спектре наблюдаются сигналы тозилата (Ar<sub>Ts</sub> и Me<sub>Ts</sub> на **Рис. 29**). Интегрирование сигналов позволяет предполагать наличие TsO<sup>-</sup> в качестве противоиона комплекса.



**Рис. 29** <sup>1</sup>H-ЯМР спектры ручки №2 (1) (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц, 25 °С) и модельного переключателя №2 (MeOD, 400 МГц, 25 °С), отнесение протонов дано на **Схеме 53**.

Сильный сигнал примесей наблюдается в районе 3.5 мд, которые не может относиться к сигналам ручки присоединённой к порфирину, т.к. протоны *e-l* образуют индивидуальные сигналы. Скорее всего, этот пик соответствует к гликолевым фрагментам от разложившейся ручки. Несколько других неопределённых пиков были также обнаружены на спектре. В дополнение к ЯМР характеристики мы также регистрировали масс-спектр (MALDI-TOF) полученного переключателя (**Рис. 30**).

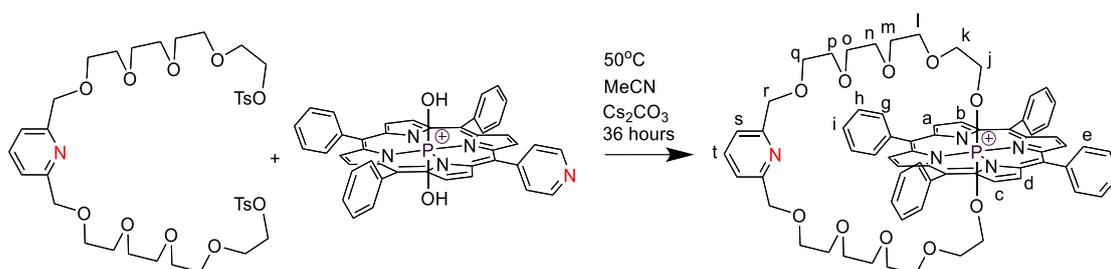


**Рис. 30** Масс-спектр (MALDI-TOF) модельного переключателя №2.

Сигнал  $m/z = 1132.46$  (рассчитанный  $[M-OTs]^+$  1132.47) соответствует молекулярному иону модельного переключателя №2. Т.о. оказалось возможным полностью подтвердить наличие  $[P(PPP)handle\#2]^+$ , при этом оказалось невозможным выделить его в чистом виде. Каждая последующая очистка вела к частичному разрушению комплекса, при этом количество примесей не уменьшалось. Мы предположили фотоокислительные процессы, присущие порфиринам фосфорам(V), ответственные за разложение во время процедур по выделению. Это явление было изучено нами подробнее и подробнее описано далее в тексте данной работы.

### 3.2.5.2 Синтез переключателя №2

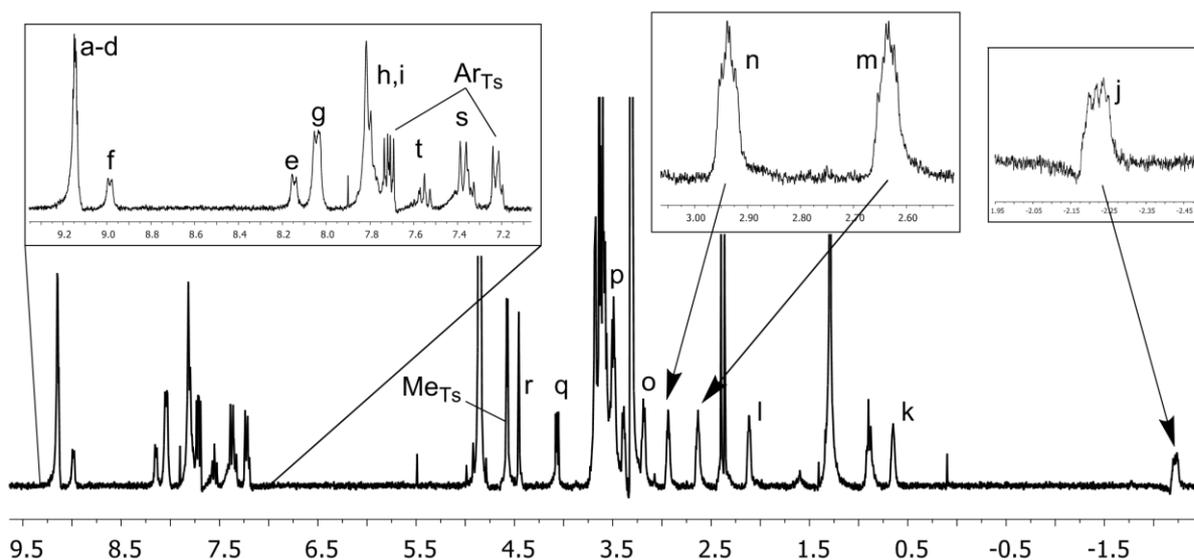
Параллельно с попытками получить модельный переключатель №2 мы пытались синтезировать и переключатель №2 на основе MPyP. Была проведена реакция между  $[P(MPyP)(OH)_2]^+$  и ручкой №2 в ацетонитриле при 50 °С в присутствии  $Cs_2CO_3$  под аргоном (**Схема 54**). Комплекс выделялся по той же методике, что и модельный переключатель №2. Как и в предыдущем случае, целевое вещество не было выделено.



**Схема 54** Синтез переключателя №2  $[P(MPyP)handle\#2]^+$ .

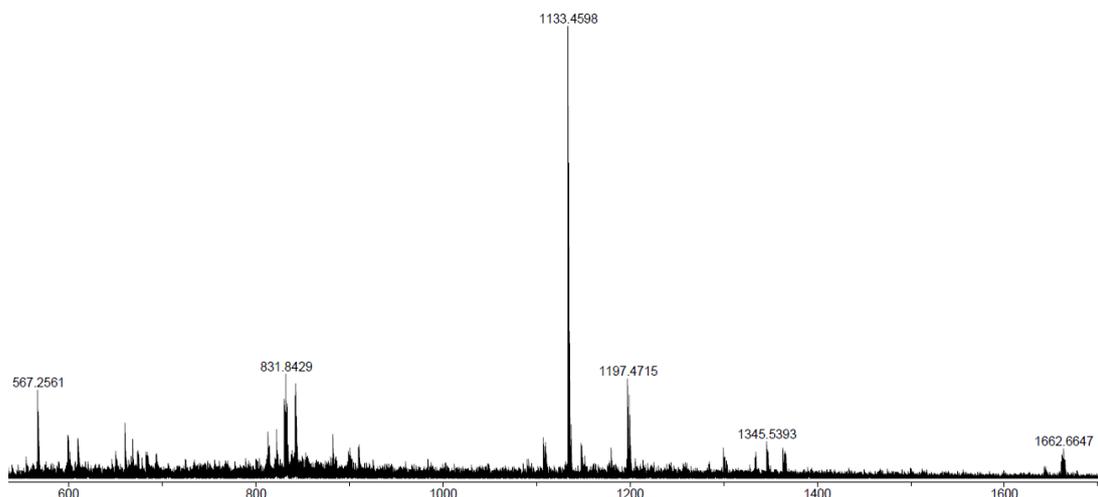
Как и модельный переключатель №2, комплекс подвергается фоторазложению во время ГПХ, что указывает на его низкую фотостабильность. Это явления более подробно изложено далее.

Строение и переключателя №2 была определена с помощью методов  $^1\text{H}$ - и  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектроскопии (Рис. 31). В  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектре наблюдается единственный сигнал -181 мд (совпадает для случая  $[\text{P}(\text{TPP})\text{handle}\#2]^+$ ). Сигнал протонов  $j$ , ближайших к атому фосфора представляет собой дублет триплетов ( $^3J_{\text{P-H}} = 10$  Гц,  $^3J = 5.7$  Гц), химический сдвиг не отличается от соответствующего сигнала в спектре модельного переключателя №2. Форма и положение остальных гликолевых сигналов  $k-r$  также совпадает с соответствующими сигналами  $[\text{P}(\text{TPP})\text{handle}\#2]^+$ . Сигнал  $\beta$ -пиррольных протонов  $a-d$  представляет собой мультиплет ( $\delta = 9.12-9.19$  мд), в то время как пиридинильные сигналы  $e$  и  $f$  появляются как два отдельных в ароматической области спектра. Сигналы примесей появляются там же, где и в случае модельного переключателя №2.



**Рис. 31**  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр переключателя №2 (MeOD, 400 МГц, 25 °С), отнесение протонов дано на Схеме 54.

Полученный комплекс был дополнительно охарактеризован с помощью масс-спектрометрии (HR-ESI TOF) (Рис. 32). Пик, соответствующий молекулярному переключателю, наблюдается в  $m/z = 1133.4598$  (рассчитанный пик для  $[\text{M-OTs}]^+$  1133.4573). В дополнение к основному пику также наблюдается несколько пиков высокой массы. Т.о., как и в случае с  $[\text{P}(\text{TPP})\text{handle}\#2]^+$ , переключатель №2 был получен, но не найден путь выделить его в чистом виде.



**Рис. 32** HR-ESI TOF спектр переключателя №2.

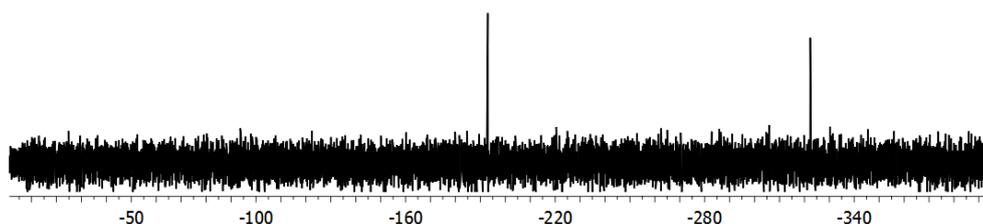
На данном этапе необходимо сделать несколько промежуточных выводов:

- реакция О-алкилирования показала свою эффективность для получения алифатических молекулярных переключателей,
- выделение целевых комплексов оказалось невозможным, в силу их низкой устойчивости возможно из-за фотодеструктивных процессов.

### 3.2.6 Синтез переключателя №1 через бромный комплекс

Как было указано ранее, стратегия синтеза, применяемая в случае TPP, оказалась бесполезна для МРyP. Также было обнаружено, что бромные аксиальные лиганды порфиринов фосфора(V) проявляют высокую реакционную способность и могут быть замещены сразу после реакции комплексообразования. Этот процесс требует большого избытка приходящего аксиального лиганда. Основываясь на опыте реакции OH-производных с  $\text{SOCl}_2$ , логично предположить, что реакция с  $\text{SOBr}_2$  будет давать на выходе дибромный комплекс.

Как мы и ожидали, перемешивание  $[\text{P}(\text{MPyP})(\text{OH})_2]^+$  с избытком  $\text{SOBr}_2$  в небольшом количестве хлороформа или ДХМ. Далее избыток  $\text{SOBr}_2$  удаляется под вакуумом. Однако, попытки выделить дибромный комплекс закончились неудачей. Следы влаги в растворителях и в воздухе моментально гидролизуют комплекс обратно в OH-форму. Смесь OH и Br была охарактеризована с помощью  $^{31}\text{P}$ -ЯМР. Два сигнала (-193 мд для  $[\text{P}(\text{MPyP})(\text{OH})_2]^+$  и -322 мд для  $[\text{P}(\text{MPyP})\text{Br}_2]^+$ ) были обнаружены (**Рис. 33**).



**Рис. 33**  $^{31}\text{P}$ -ЯМР спектр смеси  $[\text{P}(\text{MPyP})\text{Br}_2]^+$  и  $[\text{P}(\text{MPyP})(\text{OH})_2]^+$  (162 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °С).

Основываясь на этих результатах, было предложено провести реакцию синтеза переключателя №1 в две стадии (Схема 55). Первая стадия включает бромирование в течение 3х часов и последующую осушку под вакуумом в течение ночи для удаления избытка  $\text{SOBr}_2$ . Ручка №1 также выдерживалась под вакуумом в течение ночи для удаления следов влаги. Свежеперегнанный над  $\text{CaH}_2$  пиридин во избежание попадания воды был добавлен в обе колбы с  $[\text{P}(\text{MPyP})\text{Br}_2]^+$  и ручкой №1.

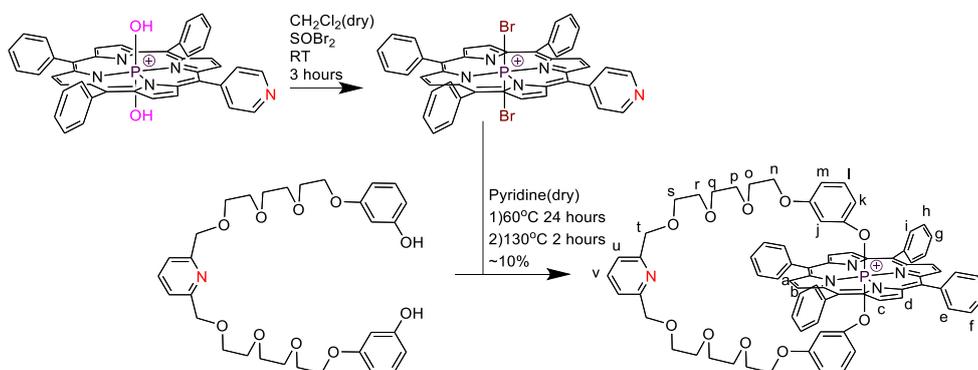


Схема 55 Новый синтетический подход для переключателя №1.

На второй стадии, два раствора смешивали и перемешивали при  $60^\circ\text{C}$  в течение 24 часов. При такой температуре процессы демеаллирования и разрушения порфирина фосфора (V) минимизированы. Однако, при этом ручка соединяется с фосфором только с одной стороны (Схема 56). Дальнейшее кипячение смеси в течение 2х часов ведёт к присоединению с другой стороны. К сожалению, высокая температура активирует процессы разрушения порфирина, что приводит к образованию переключателя №1 только лишь с 10% выходом. Также стоит отметить, что прямое кипячение (без первой стадии) ведёт только к разрушению исходного комплекса.

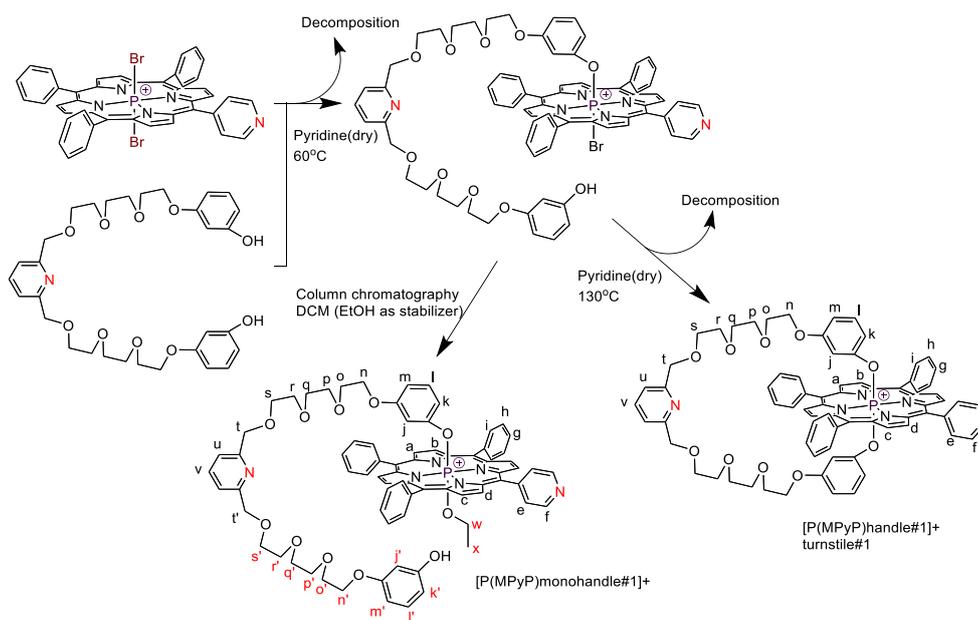


Схема 56 Превращения в ходе реакции синтеза переключателя №1.

Процесс выделения переключателя №1 выявил наличие нескольких соединений в реакционной смеси, который условно можно разделить на две группы: P(V) порфирилаты и продукты разложения порфиринов и ручки. Первая группа содержит переключатель №1; комплекс с ручкой, закреплённой только с одной стороны  $[P(MPyP)monohandle\#1]^+$  и порфирилаты с OH, OEt и OMe аксиальными лигандами. Вторая группа включает в себя свободный лиганд, свободную ручку, несколько неопределённых соединений (возможно корролов) и высокомолекулярные смолы. Методика выделения схожа с очисткой модельного переключателя №1. Две указанные группы разделяются с помощью колоночной хроматографии. Продукты разложения менее полярный и элюируются с помощью смеси ДХМ и MeOH (постепенное повышение доли MeOH с 0% до 5%). Эти фракции содержат также некоторое количество пиридина. Все фракции, содержащие порфирилаты фосфора(V) и высокомолекулярные смолы при этом остаются на старте колонки. Порфирилаты элюируются смесью ДХМ-MeOH (доля MeOH 12-15%). Логично предположить, что на этом этапе  $[P(MPyP)monohandle]^+$  заменяет бромный аксиальный лиганд на OEt, т.к. ДХМ для хроматографии содержит 0.1-0.4% этанола в качестве стабилизатора.

Предварительное разделение порфирилатов фосфора (V) проводилось на Bio-Beads S-X3 полимерном геле (98% хлороформ, 2% метанол). Комплексы, содержащие ручку, были отделены от остальных порфирилатов в силу большой разницы в размерах. Главной проблемой оказалось разделение переключателя №2 и  $[P(MPyP)monohandle\#2]^+$ . Необходимо не сколько Bio-Beads S-X1 последовательных колонок для выделения  $[P(MPyP)handle\#2]^+$ .  $[P(MPyP)monohandle\#2]^+$  немного больше по размеру, но разницы не хватает для приемлемого расхождения пятен комплексов на колонке. Так или иначе, конечный выход переключателя №1 составил 10%.

ЭСП растворов  $[P(MPyP)handle\#2]^+$  и  $[P(MPyP)monohandle\#2]^+$  очень похожи, но данный комплексы легко различимы с помощью ЯМР (как  $^1H$ , так и  $^{31}P$ ) (Рис. 34).

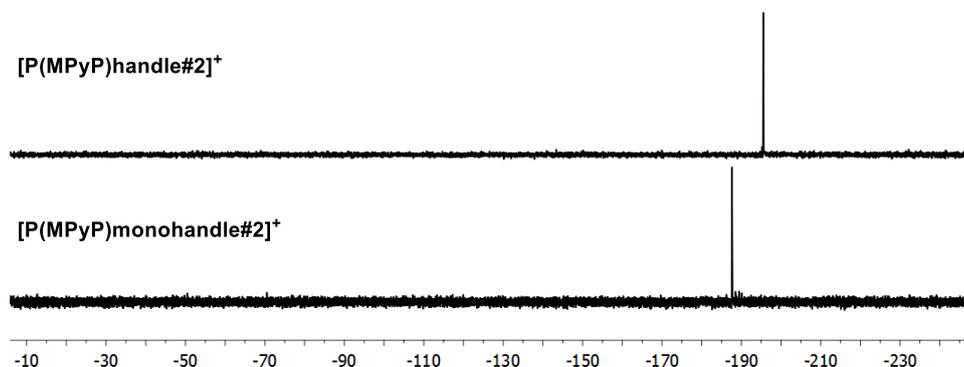
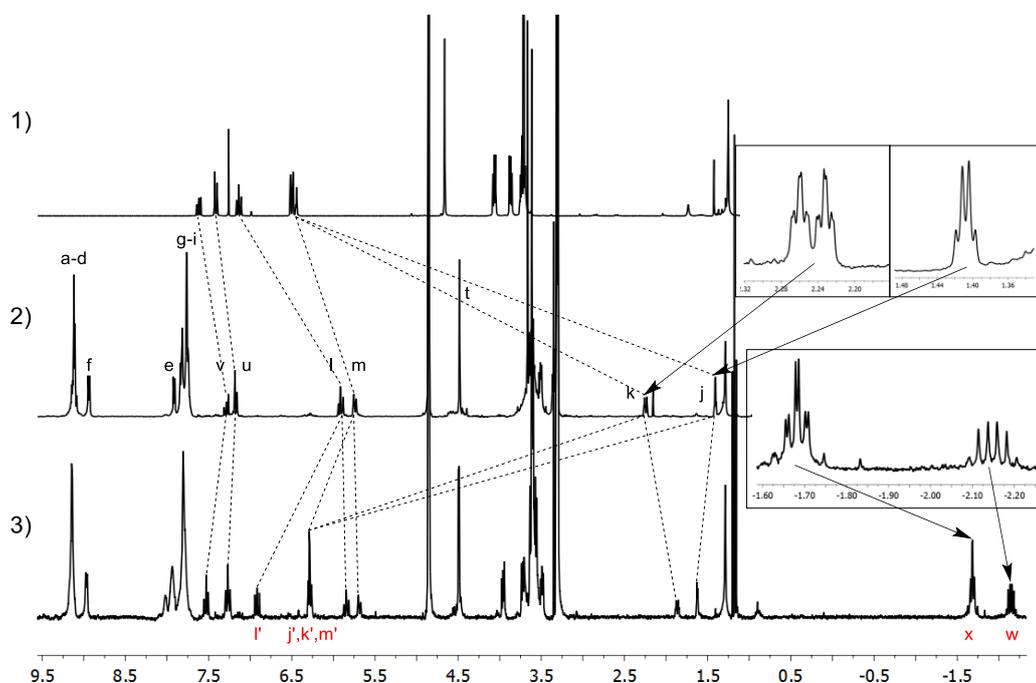


Рис. 34 Сравнение  $^{31}P$ -ЯМР спектров переключателя №1 и ациклического аналога (162 МГц, MeOD, 25 °C).

Сигналы ядер фосфора проявляются при -188 мд и -195 мд для незамкнутого  $[P(MPyP)monohandle\#2]^+$  и замкнутого  $[P(MPyP)handle\#2]^+$  соответственно (**Рис. 34**). Ранее было установлено, что сигнал  $[P(MPyP)(OEt)_2]^+$  появляется при -179 мд, т.о. сигнал ациклического комплекса лежит между этокси-комплексом и переключателем №1. Аксиальный этокси аксиальный лиганд можно легко увидеть в  $^1H$ -ЯМР спектре (**Рис. 35**). Резонансные сигналы протонов *w* и *x* сильно сдвинуты в область сильного поля из-за сильного экранирующего эффекта порфиринового кольца и совпадают с сигналами этоксильных аксиальных групп в  $[P(MPyP)(OEt)_2]^+$ .

Сигналы гликолевых протонов *n-s* представляют собой нечто среднее между спектром переключателя №1 и свободной ручки №1 (**Рис. 35**). Сигналы протонов резорцинового фрагмента *j-m* разделяются на две группы. Первая группа (*j'-m'*) соответствует части ручки, не закреплённой на атоме фосфора. Вторая группа соответствует закреплённому концу ручки.



**Рис. 35** Сравнение  $^1H$ -ЯМР спектров ручки №1 (1),  $CDCl_3$ ), переключателя №1 (2),  $MeOD$ ) и  $[P(MPyP)monohandle\#1]^+$  (3),  $MeOD$ ), 400 МГц, 25 °С; отнесение протонов дано на **Схеме 56**.

Сигналы протонов порфириновой части обоих комплексов практически идентичны.  $^1H$ -ЯМР спектр переключателя №1 в целом схож со спектром модельного переключателя №1. Все отличия относятся только к порфириновой части и обусловлены её различиями. Необходимо отметить, что резонансные сигналы протонов *j* и *k* переключателя №1 совпадают с соответствующими сигналами  $[P(TPP)handle\#1]^+$ . Отсутствие сигналов в отрицательной области  $^1H$ -ЯМР спектра подтверждает отсутствие алифатических цепей, соединённых с атомом фосфора напрямую.

В качестве промежуточных выводов можно заключить, что:

- был получен молекулярный переключатель с одним координирующим заместителем [P(MPyP)handle#1]<sup>+</sup>;
- полученное соединение вполне устойчиво, было выделено в чистом виде и охарактеризовано;
- был предложен механизм протекания реакции присоединения ручки к порфирилату
- возможно из-за искажения порфиринового кольца, ручка №1 предпочитает соединяться с центральным атомом фосфора(V) только с одной стороны.

### 3.3 Динамическое поведение молекулярного переключателя №1 в растворе

#### 3.3.1 Переключатель №1 в присутствии трифлата серебра(I)

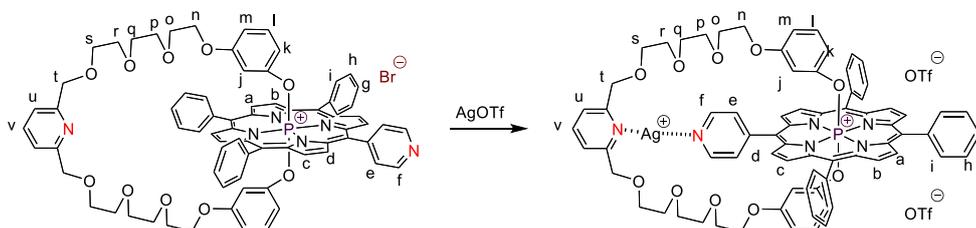
##### 3.3.1.1 1D ЯМР исследование

Изучение динамического поведения переключателя на основе P(V) порфирилате продолжило предыдущую работу, посвящённую Sn(IV) переключателям[42]. Как и ранее, динамическое поведение в растворе исследовалось с помощью методов ЯМР. Катион серебра был использован в качестве запирающего агента[41,42] исходя из следующих причин[106,107]:

- он обладает линейной геометрией;
- достаточно большая константа связывания с пиридинскими группами;
- его диамагнитная природа позволяет проводить ЯМР эксперименты.

Трифлат-анион был выбран для облегчения растворения соли в органических растворителях и низкой константой связывания с катионом серебра[42].

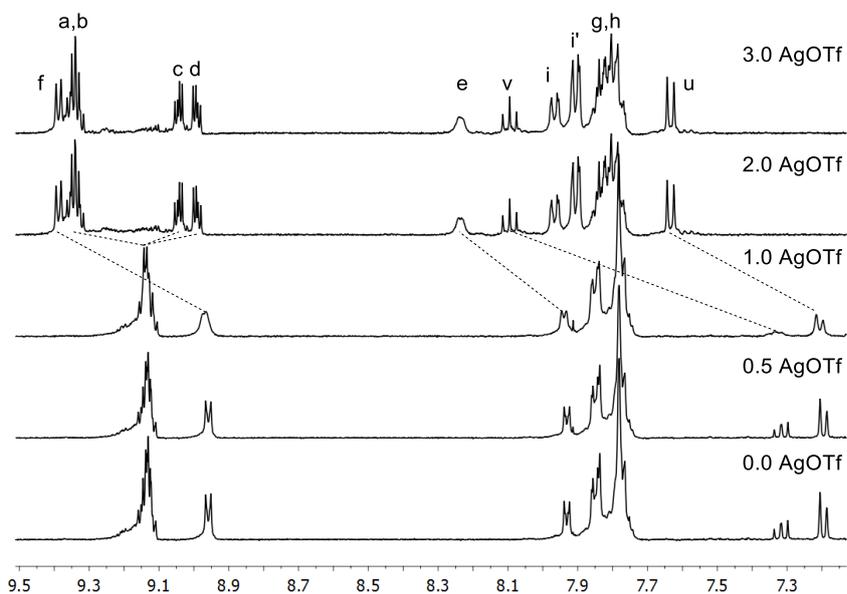
Эксперименты проводились в полярных растворителях, таких как метанол-d<sub>4</sub> и ацетонитрил-d<sub>3</sub>). Концентрация комплекса поддерживалась ~ 10<sup>-3</sup> М, если не указано иначе. Принимая во внимание одновременное связывание катиона серебра обоими пиридинскими фрагментами, Ag<sup>+</sup> должен выступать в роли запирающего агента (**Схема 57**).



**Схема 57** Закрытие переключателя с помощью катиона серебра (I).

Процесс закрытия исследовался при помощи ЯМР спектроскопии ( $c = 2.6 \cdot 10^{-3}$  М) при добавлении раствора трифлата серебра в MeOD к раствору переключателя №1 также в MeOD. В основном анализировались два участка спектров: ароматический и алифатический. Основываясь на данных по связыванию катиона серебра, мы ожидали увидеть сдвиг резонансных сигналов пиридинских протонов и изменения в симметрии комплекса.

Ароматическая часть спектра (7.1-9.5 мд) представлена на **Рис. 36**. Введение в систему 0.5 экв. AgOTf не вызывало никакого эффекта. Добавление 1 экв. вызвало еле заметные изменения спектра. Первый экв. трифлата серебра расходуется на связывание противоиона переключателя, которым является Br<sup>-</sup> и выпадает в виде осадка AgBr. Этим и объясняется отсутствие значительных изменений. Наличие в системе 2 экв. AgOTf введёт к заметным переменам в <sup>1</sup>H-ЯМР спектре.



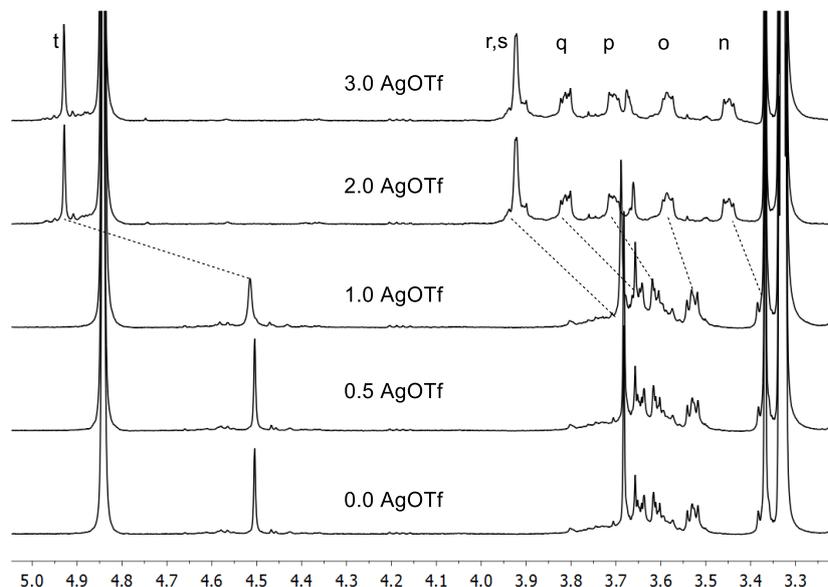
**Рис. 36** <sup>1</sup>H-ЯМР (MeOD, 400 МГц, 25 °С) спектр (7.1-9.5 мд) переключателя №1 в присутствии различных количеств AgOTf. Отнесение протонов дано на **Схеме 57**.

Резонансные сигналы порфириновых пиридинных протонов *e* и *f* сдвинуты в область слабого поля на 0.30 мд и 0.43 мд соответственно. Сигналы протонов ручки *v* и *u* следуют такому же тренду ( $\Delta\delta = 0.78$  мд и 0.43 мд соответственно). Также наблюдается расщепление общего сигнала  $\beta$ -пиррольных протонов *a-d* на две отдельные группы. Сигналы протонов *a* и *b* имеют близкие значения химических сдвигов и формируют мультиплет, в то время как протоны *c* и *d* формируют два отдельных дублета дублетов ( $^3J = 5.3$  Гц,  $^3J_{P-H} = 3.1$  Гц). Описанные изменения, очевидно, связаны со связыванием катиона серебра.

Сигналы гликолевых протонов *n-t* располагаются в районе 3.3-5.0 мд (**Рис. 37**). В присутствии двух эквивалентов AgOTf, сигнал протона *t* претерпевает сдвиг в область слабого поля на 0.42 мд. Общий мультиплет *n-s* распадается на пять отдельных сигналов (при этом протоны *r* и *s* формируют общий уширенный пик). Хотя форма сигналов *n-q* ожидалась в виде триплетов, наблюдаются мультиплеты, которые могут быть результатом наложения триплетов двух различных неэквивалентных гликолевых цепей комплекса.

Для подтверждения закрытия переключателя посредством катиона серебра(I) был добавлен избыток соли. Наблюдаемый спектр при 3 экв. трифлата ни чем не отличается от спектра в присутствии 2х экв.

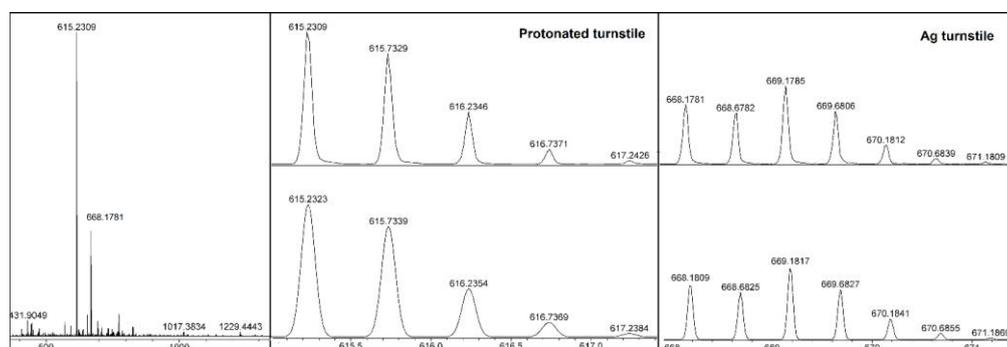
Константа связывания серебра с комплексом была посчитана с помощью программы ChemEqui[108,109]. Для расчётов использовались данные по резонансным сигналам *e*, *u*, *r*, *s*. Константа связывания  $\log K$  составила  $2.83 \pm 0.8$ .



**Рис. 37**  $^1\text{H}$ -ЯМР (MeOD, 400 МГц, 25 °С) спектр (3.3-5.0 мд) переключателя №1 в присутствии различных количеств AgOTf. Отнесение протонов дано на **Схеме 57**.

### 3.3.1.2 Исследование с помощью масс-спектрометрии

Закрытое состояние переключателя №1, полученное в присутствии 3х экв. AgOTf, также было проанализировано с помощью масс-спектрометрии. Использовалась масс-спектрометрия высокого разрешения с ионизацией электроспреем, как один из наиболее мягких методов. На полученном спектре есть два основных пика (**Рис. 38**). Большой из них ( $m/z$  615.2309, рассчитанный 615.2323) отвечает протонированному переключателю №1  $[\text{M}+\text{H}]^{2+}$ . Пик меньшей интенсивности ( $m/z$  668.1781, рассчитанный 668.1809) соответствует закрытому состоянию переключателя  $[\text{M}+\text{Ag}]^{2+}$  и демонстрирует 1:1 стехиометрию комплекса.

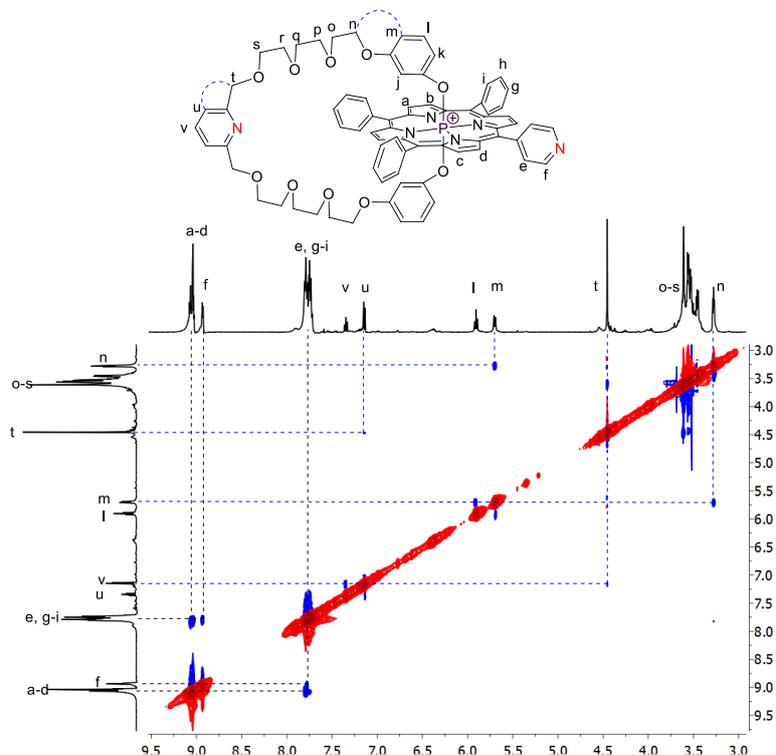


**Рис. 38** HR-ESI TOF спектр переключателя №1, закрытого с помощью  $\text{Ag}^+$ .

### 3.3.1.3 2D ЯМР исследование

2D ROESY и NOESY методы, основанные на эффекте Оверхаузера, являются мощными способами для изучения близости активных ядер, даже если они не связаны химически. Обычно

ROESY применяется для соединений с молярной массой около 1000 г/моль. Молярная масса переключателя без иона серебра, но с бромид-ионом составляет 1310 г/моль. Т.о. мы решили проверить оба метода. ROESY не показал корреляций на двумерном спектре, поэтому для дальнейшего исследования использовался NOESY. Стоит отметить, что максимальный предел обнаружения взаимодействий между двумя  $^1\text{H}$  ядрами составляет 5 Å.



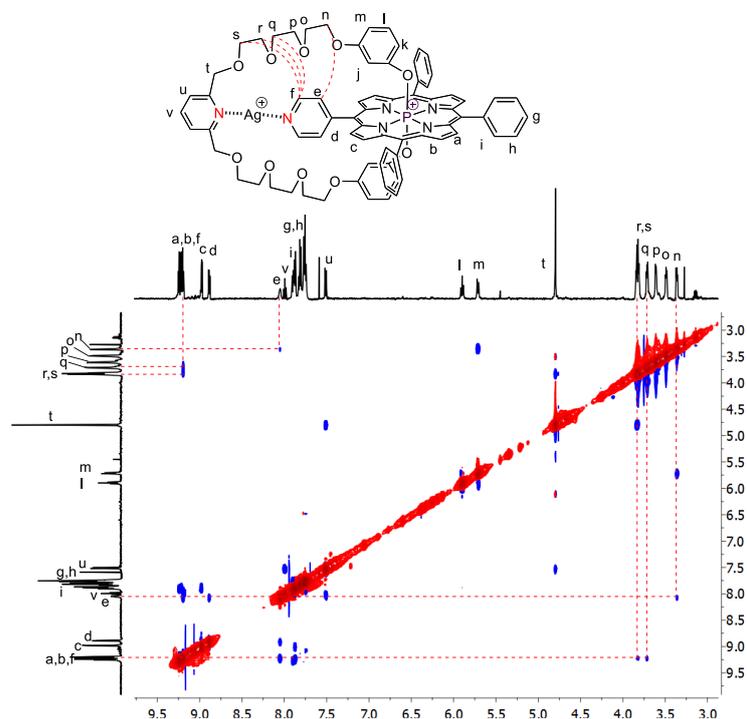
**Рис. 39** Спектр NOESY ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500 МГц, 25 °С) открытого состояния переключателя №1.

Хотя дейтерированный метанол всегда содержит остаточную воду, при регистрации 1D  $^1\text{H}$ -ЯМР спектров это не вызывало проблем. Однако в случае 2D NOESY её интенсивный пик приводит к появлению посторонних шумов в спектре. Искомые корреляции обладают невысокой интенсивностью и «забиваются» сигналом воды. Использование дейтерированного ацетонитрила позволяет преодолеть эту проблему.

Сначала мы исследовали переключатель №1 в отсутствие катионов серебра (открытое состояние) (**Рис. 39**), при этом наблюдаются несколько достаточно слабых корреляций. Взаимодействия между порфириновыми протонами обозначены чёрными пунктирными линиями.  $\beta$ -пиррольные протоны показывают кросс-пики как с фенильными, так и с пиридинильной группой. Также наблюдаются взаимодействия между пиридинильными и фенильными протонами. Кросс-пики между протонами *u* и *t*, *m* и *n* обозначают пространственные взаимодействия в ручке. Никаких специфических корреляций между протонами ручки и порфириновым фрагментом не было обнаружено.

Закрытое состояние переключателя ( $c = 2.6 \cdot 10^{-3}$  М) исследовалось с помощью такого же метода. Спектр регистрировался в присутствии 3 экв. трифлата серебра(I). Были обнаружены

схожие корреляции, как и в случае с открытой системой, между протонами ручки и протонами порфирина по отдельности. В дополнение к ним также наблюдались дополнительные взаимодействия (**Рис. 40**).



**Рис. 40** Спектр NOESY ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 500 МГц, 25 °С) переключателя №1, закрытого с помощью 3 экв.  $\text{AgOTf}$ .

Из-за связывания катиона  $\text{Ag}^+$  вращение ручки вокруг порфирина заблокировано. В таком положении пиридинный *мезо*-заместитель должен находиться между двумя гликолевыми цепями ручки. Достаточно короткая дистанция между ними должна позволить обнаружить  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  пространственные взаимодействия с помощью NOESY. Действительно, между *мета*-пиридинными протонами *f* и протонам ручки *s*, *r*, *q* на 2D спектре обнаружены кросс-пики. Также проявляется взаимодействие протонов *e* с протонами *n*. Т.о. наблюдаемые кросс-пики подтверждают наличие закрытой формы переключателя в растворе, вызванной катионом  $\text{Ag}^+$ .

#### 3.3.1.4 Обратимость процессов открытия/закрытия переключателя №1

Из предыдущих экспериментов следует несколько пунктов:

- в отсутствие внешних факторов ручка свободно вращается вокруг порфирина в растворе (открытое состояние переключателя);
- в присутствии  $\text{Ag}^+$  два пиридинный фрагмента связываются друг с другом через катион, формируя закрытое состояние переключателя, показанное ранее с помощью методов 1D, 2D ЯМР спектроскопии и HR-ESI масс-спектрометрии.

Т.к. в присутствии галоген-ионов катионы серебра формируют нерастворимые осадки, то эта особенность может быть использована для ре-открытия переключателя[42]. Тетраэтиламмоний

бромид ( $\text{Et}_4\text{NBr}$ ) использовался нами в роли открывающего агента. (Рис. 41). Для проведения эксперимента использовалась следующая процедура: сначала переключатель закрывался с помощью 2 экв.  $\text{AgOTf}$ , затем он ре-открывался с помощью 2 экв.  $\text{Et}_4\text{NBr}$ . Чтобы вернуться в закрытое состояние добавлялось ещё 2 экв.  $\text{AgOTf}$ . Было проведено 4.5 цикла открытия/закрытия системы в дейтерированном метаноле. Процесс отслеживался при помощи  $^1\text{H}$ -ЯМР спектроскопии (400 МГц, 25 °С) (Рис. 41). Хотя каждый цикл сопровождается осаждением  $\text{AgBr}$ , этот факт никак не влиял на качество получаемых спектров.

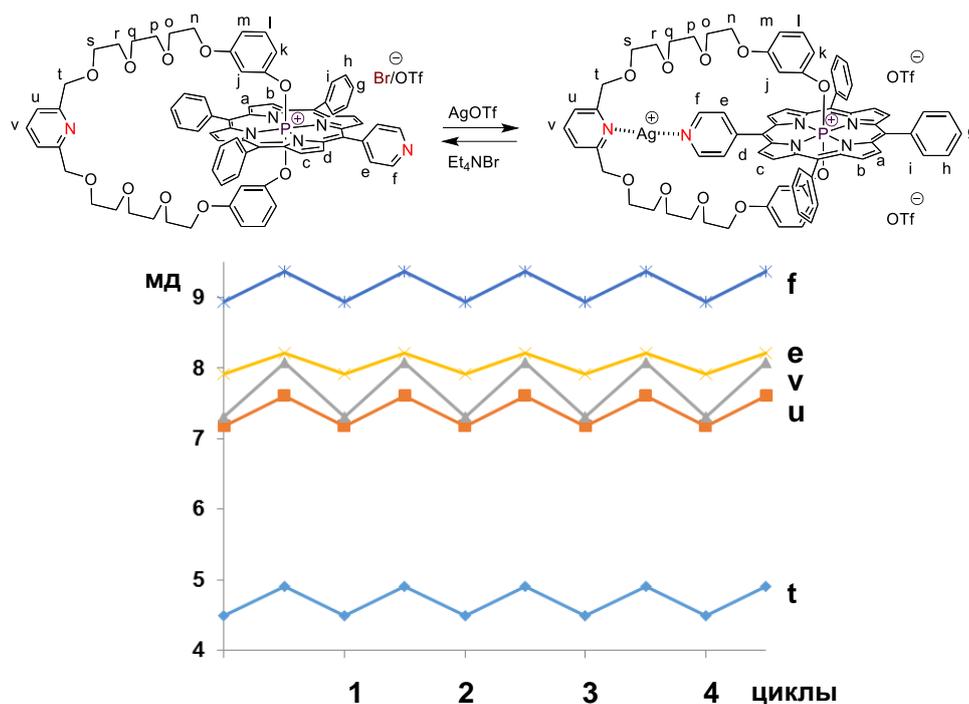


Рис. 41 Некоторые химические сдвиги сигналов переключателя №1 для 4.5 циклов открытия/закрытия.

Таким образом:

- мы продемонстрировали обратимость процессов в переключателе №1
- переключатель сохранял свою эффективность даже после нескольких циклов.

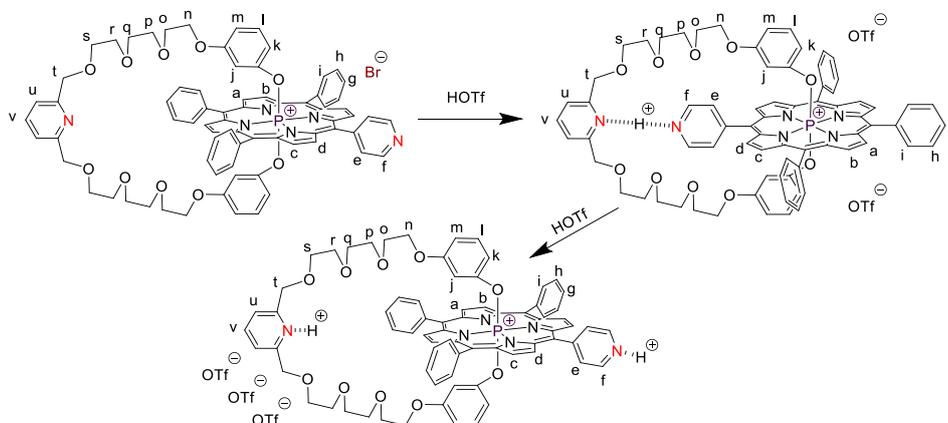
### 3.3.2 Переключатель №1 в присутствии трифторметансульфокислоты

#### 3.3.2.1 1D ЯМР исследование

Основываясь на дизайне переключателя №1, наличие двух координирующих и основных пиридинильных групп позволяет использование  $\text{H}^+$  для запираения системы вместо  $\text{Ag}^+$  (Схема 58). Из-за их наличия добавление 1 экв. сильной кислоты должно вызвать протонирование одной из двух групп (вероятно пиридила на ручке). Дальнейшее добавление кислоты должно приводить к дипротонированию системы. Принимая во внимание сравнительно низкую основность пиридинильной группы, необходимо использование сильной кислоты. Была выбрана

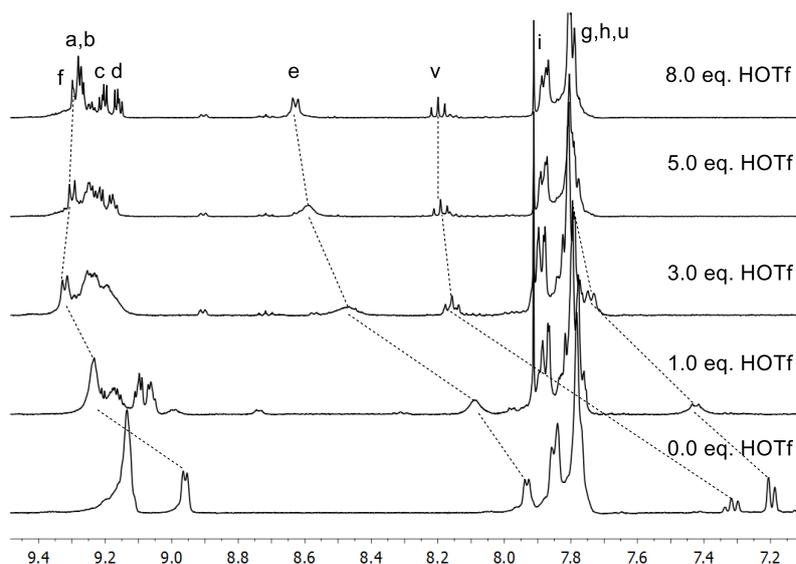
трифторметансульфоновая кислота (HOTf), как одна из наиболее сильных органических кислот ( $pK_a = -12$  в воде[110]).

постепенное добавление кислоты к раствору переключателя №1 отслеживалось по  $^1\text{H}$ -ЯМР спектрам.



**Схема 58** Предполагаемое поведение переключателя №1 в присутствии HOTf.

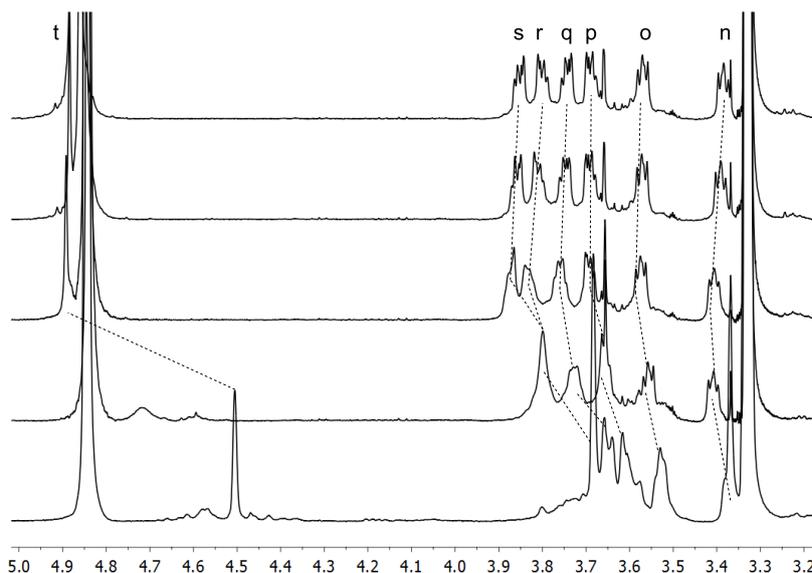
Эксперимент проводился в дейтерированном метаноле при комнатной температуре ( $c = 2.6 \cdot 10^{-3}$  М) с постепенным добавлением HOTf. Изменения в спектре наблюдались уже после добавления 1 экв. кислоты. Анализировались две области полученных спектров. Ароматическая область (7.1-9.5 мд) представлена на **Рис. 42**. В целом поведение наблюдаемых сигналов похоже на процесс закрытия катионом серебра. Однако для 100% завершения процесса необходимо 8 экв. кислоты. Дальнейшее добавление HOTf не ведёт более ни к каким изменениям в спектре. Эксперимент был остановлен при присутствии 30 экв. кислоты. Возможно, дальнейшее увеличение количества HOTf может приводить ко второму протонированию комплекса либо к его разрушению.



**Рис. 42**  $^1\text{H}$ -ЯМР (MeOD, 400 МГц, 25 °С) спектр (7.1-9.5 мд) переключателя №1 в присутствии различных количеств HOTf. Отнесение протонов дано на **Схеме 58**.

Резонансные сигналы протонов, принадлежащих *мезо*-пиридильной группе, испытывают смещение в слабое поле ( $\Delta\delta(f) = 0.33$  мд,  $\Delta\delta(e) = 0.70$  мд). Сигналы протонов ручки также сдвигаются в слабое поле:  $\Delta\delta(v) = 0.88$  мд, сигнал *u* перекрывается с сигналами фенильных протонов и его химический сдвиг не может быть определён точно. Сигналы  $\beta$ -пиррольных протонов напоминают соответствующие сигналы переключателя с ионом серебра: *a* и *b* формируют общий мультиплет (с которым частично перекрывается сигнал *f*), в то время как *c* и *d* формируют два отдельных дублета дублетов ( ${}^3J = 5.3$  гц,  ${}^4J_{P-H} = 3.3$  Гц).

Также, как и в предыдущем случае значительные изменения касаются и другого района (3.3-5.0 мд)  ${}^1\text{H}$ -ЯМР спектра переключателя №1 (Рис. 43). При 5 экв. HOTf сигнал протона *t* сдвигается в область слабого поля на 0.38 мд. Конечный химический сдвиг данного сигнала не может быть определён, в силу перекрывания его с пиком воды. Вода, в свою очередь, также несколько меняет положение сигнала из-за наличия кислоты в ампуле. Также большой общий мультиплет (протоны *n-s*) разбивается на шесть отдельных сигналов. Каждая группа протонов формирует свой собственный мультиплет. В отличие от переключателя с серебром, протоны *r* и *s* также образуют два отдельных сигнала.



**Рис. 43**  ${}^1\text{H}$ -ЯМР (MeOD, 400 МГц, 25 °С) спектр (3.3-5.0 мд) переключателя №1 в присутствии различных количеств HOTf. Отнесение протонов дано на **Схеме 58**.

Также были проведены эксперименты с более высокой концентрацией турникета в растворе MeOD ( $c = 9.8 \cdot 10^{-3}$  М), в которых было выяснено, что для остановки вращения достаточно 3 экв. трифторметансульфоновой кислоты.

Константа связывания переключателем №1 протона, ведущего к закрытию системы, была рассчитана с помощью программы ChemEqui. Для расчётов использовались значения химических сдвигов сигналов *e*, *v*, *r*, *s*. Полученное значение  $\log K$  составило  $3.69 \pm 0.06$ . Полученные результаты могут быть кратко обобщены следующим образом:

- переключатель №1 может быть закрыт с помощью протона в растворе (HOTf);
- процесс закрытия зависит от концентрации кислоты
- изменения в  $^1\text{H}$ -ЯМР спектре во многом схожи с изменениями, наблюдаемыми при добавлении серебра в систему.

### 3.3.2.2 2D ЯМР исследование

Спектр 2D NOESY ЯМР молекулярного переключателя №1 ( $c = 9.8 \cdot 10^{-3}$  М) был записан в присутствии 3 экв. HOTf в дейтерированном ацетонитриле при комнатной температуре. В целом наблюдаемые корреляции схожи с аналогичными в системе, закрытой с помощью  $\text{Ag}^+$  (Рис. 44).

Как и в случае  $\text{Ag}^+$ , связывание пиридинных групп комплекса через  $\text{H}^+$  ведёт к прекращению вращения ручки вокруг порфирина. При этом *мезо*-пиридил занимает положение между двумя гликолевыми цепями ручки. *Мета*-протон *f* располагается при этом рядом с протонами ручки *q*, *r*, *s*, как видно из наблюдаемых корреляций. Протон *e* также взаимодействует через пространство с ядром *n*. Стоит отметить, что наблюдаются также взаимодействия между ручкой и фенильными заместителями порфирина. Этот факт может объяснить большая разница в размерах между  $\text{H}^+$  и  $\text{Ag}^+$ . (0.31 пм против 145 пм соответственно).

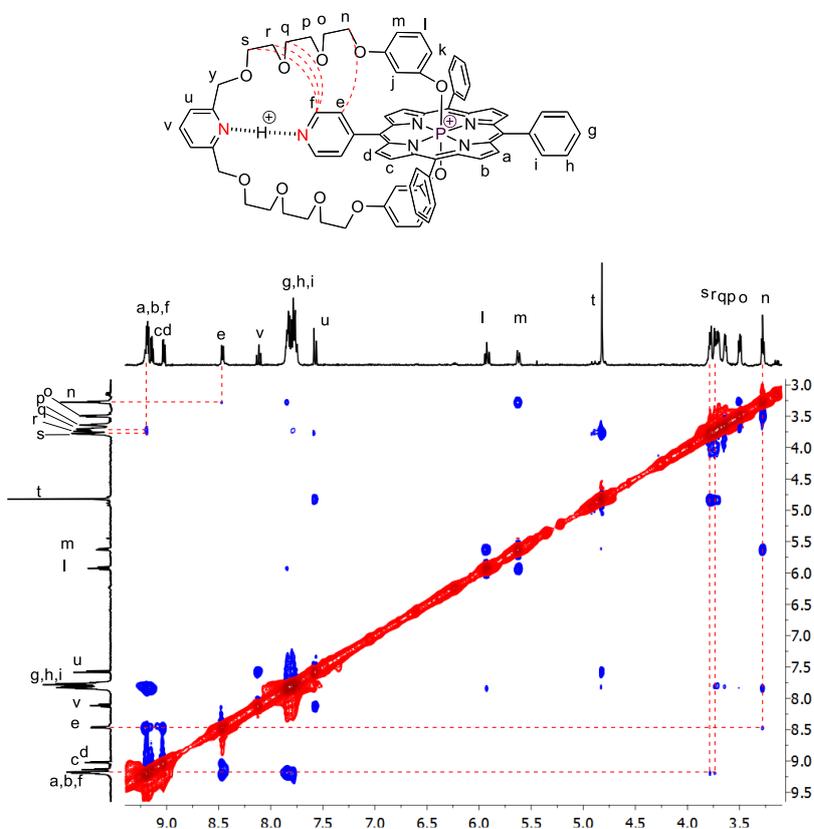


Рис. 44 Спектр NOESY ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 400 МГц, 25 °С) переключателя №1, закрытого с помощью 3 экв. HOTf.

В дополнение к ЯМР анализу было проведено HR-ESI изучение полученного закрытого состояния переключателя. Как и ожидалось, наблюдался пик монопротонированного комплекса.

### 3.3.2.3 Обратимость процессов открытия/закрытия переключателя №1

Начиная с открытого состояния переключателя №1, он был закрыт с помощью протона через водородные связи между протонированным пиридилом (скорее всего на ручке) и пиридилом на порфирине. Т.о. для повторного открытия системы необходимо депротонирование пиридильной группы, что было достигнуто введением триэтиламина в систему ( $\text{Et}_3\text{N}$ ), как более сильного основания, чем пиридин. Эксперимент проводился в дейтерированном метаноле при комнатной температуре ( $c = 9.8 \cdot 10^{-3}$ , 400 МГц) и отслеживался с помощью  $^1\text{H}$ -ЯМР.

Начиная с закрытия системы, вызванного добавлением 3 экв. HOTf, ре-открытие было достигнуто добавлением 4 экв.  $\text{Et}_3\text{N}$ . Повторное закрытие переключателя происходило при дальнейшем добавлении 2х экв. HOTf. Эксперимент продолжался с помощью попеременного добавления в систему 2 экв. триэтиламина и трифторметансульфоновой кислоты. Процесс открытия/закрытия показал себя прекрасно обратимым (Рис. 45). Эксперимент был прекращён после 4.5 циклов.

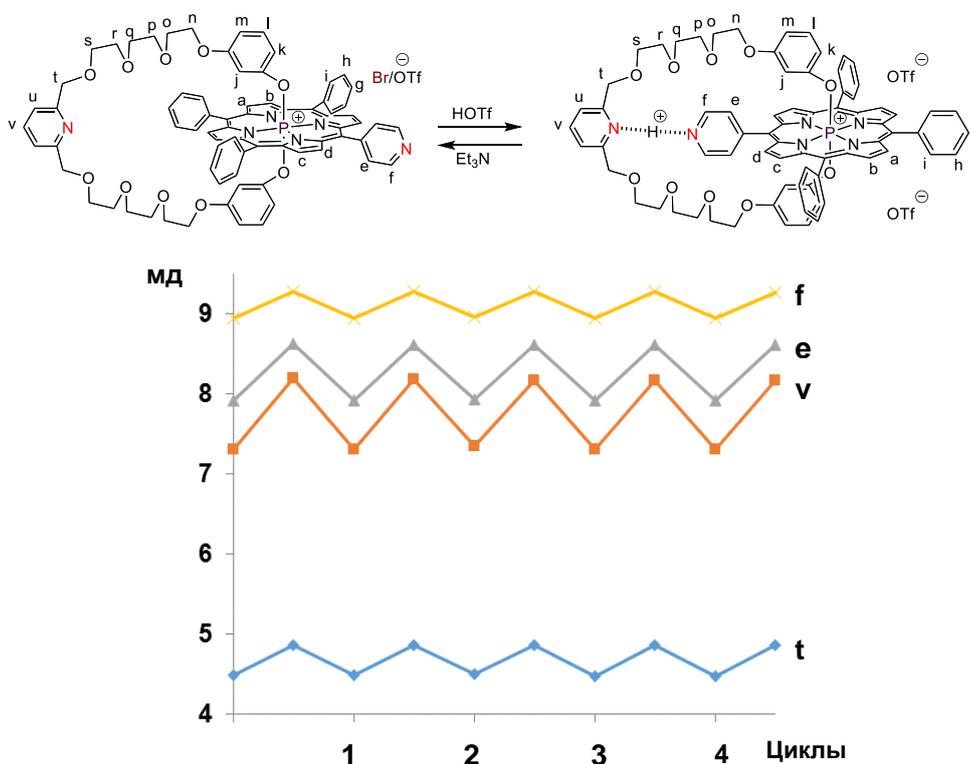


Рис. 45 Некоторые химические сдвиги сигналов переключателя №1 для 4.5 циклов открытия/закрытия.

Таким образом:

- была продемонстрирована обратимость кислотно-основного управления переключателя №1

- даже после 4.5 циклов переключатель полностью сохранил свою функциональность.

### 3.3.3 Конкуренция между $\text{Ag}^+$ и $\text{H}^+$ в качестве запирающих агентов

Далее мы изучали конкурентные процессы между протоном и катионом серебра (Схема 59).

Было проведено два различных эксперимента:

- переключатель ( $c = 7.6 \cdot 10^{-3}$  М, 400 МГц, MeOD, 25 °С) был вначале закрыт с помощью 3 эквивалентов трифторметансульфоновой кислоты и затем оттитрован раствором трифлата серебра;

- переключатель ( $c = 7.6 \cdot 10^{-3}$  М, 400 МГц, MeOD, 25 °С) был вначале закрыт с помощью 1 экв. трифлата серебра (изначальный противоион уже был трифлат к началу эксперимента) и затем был оттитрован раствором трифторметансульфоновой кислоты.

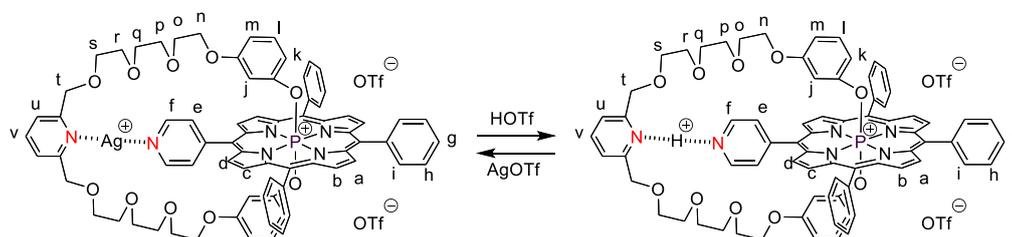


Схема 59 Конкуренция между ионом серебра и протоном.

Начиная с переключателя, закрытого протоном, замещение его на катион серебра было достигнуто с помощью постепенного добавления раствора  $\text{AgOTf}$ . Процесс отслеживался с помощью  $^1\text{H}$ -ЯМР спектроскопии. Добавление 1 экв.  $\text{AgOTf}$  не вызвало изменений в спектре комплекса (Рис. 46). Дальнейшее добавление трифлата серебра вплоть до 17 экв. «перезакрыло» переключатель с помощью серебра. В конце было добавлено 3 экв. триэтиламина для нейтрализации кислоты в системе.

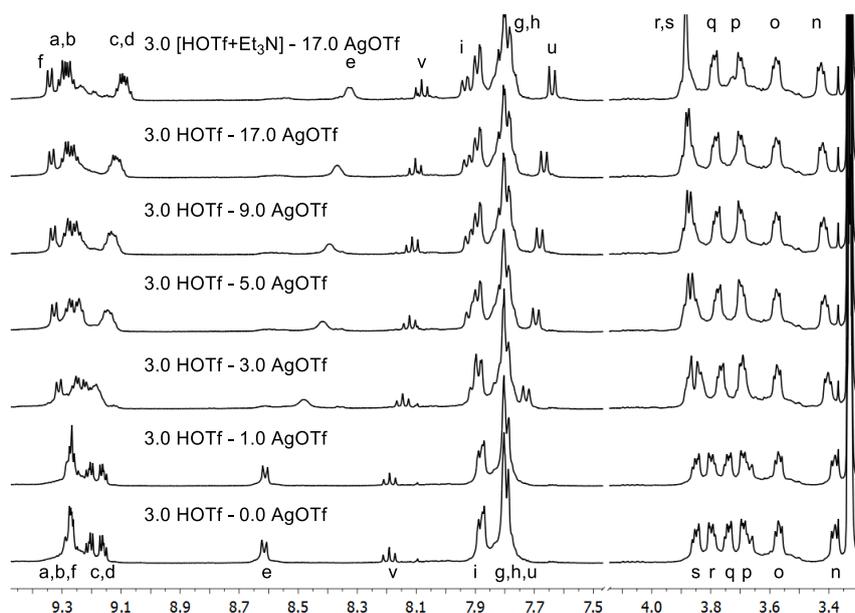


Рис. 46 Фрагменты  $^1\text{H}$ -ЯМР спектров эксперимента по конкуренции.

Для переключателя, закрытого протоном сигналы, *a*, *b* и *f* представляют собой мультиплеты. После добавления катиона серебра в систему данный мультиплет разбивается на отдельный сигнал *f* и мультиплет *a-b*. Также протоны *r* и *s*, представляющие собой два отдельных сигнала в закрытом протоном переключателе, с добавлением катиона серебра сливаются в один уширенный сигнал, характерный для комплекса с серебром. Также меняется положение химического сдвига сигнала, соответствующего протону *u*. Сигнал протонов *i* распадается на два отдельных с различными интенсивностями. Меньший сигнал соответствует двум *i* протонам фенильной группы, расположенной напротив пиридинильной группы порфирина. Другой более интенсивный сигнал соответствует двум другим фенилам.

Хотя ожидалось достаточно лёгкое замещение протона катионом серебра, для полной замены понадобился большой избыток трифлата (соотношение ~ 5:1). Также мы провели обратный эксперимент. Титрование начиналось с закрытого серебром (1 экв.) переключателя с помощью постепенного добавления трифторметансульфоновой кислоты до 9 экв. включительно. Затем мы добавили 1 экв. Et<sub>4</sub>NBr для осаждения серебра из раствора. Этот эксперимент также отслеживался при помощи <sup>1</sup>H-ЯМР спектроскопии (Рис. 47).

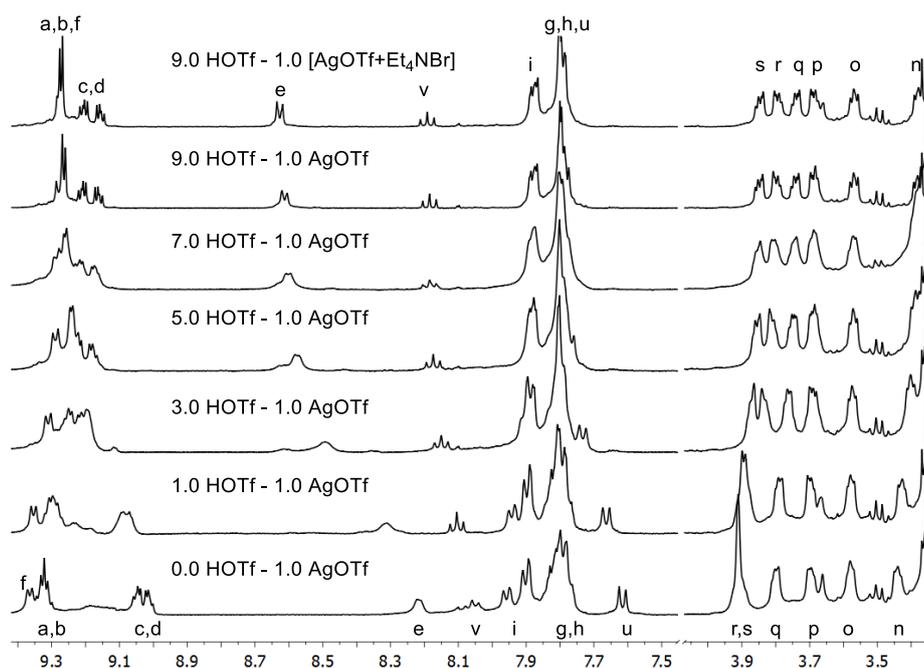


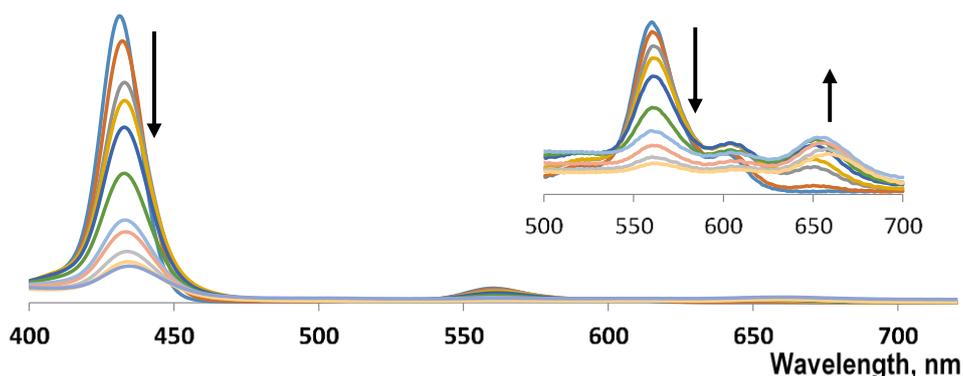
Рис. 47 Фрагменты <sup>1</sup>H-ЯМР спектров эксперимента по конкуренции.

Т.о. первоначально поставленная цель по синтезу кислотоустойчивого молекулярного переключателя была достигнута. Далее мы пробовали подробнее разобраться с причинами низкой фотоустойчивости некоторых порфиринов фосфора(V) и изучением их фотофизических свойств.

### 3.4 Исследование фотохимических свойств P(V) порфиринов

#### 3.4.1 P(V) порфирины в качестве фотосенсибилизаторов

Ранее в данной работе были описаны попытки синтезировать алифатические переключатели  $[P(ТРР)handle\#2]^+$  и  $[P(МРyP)handle\#2]^+$ , которые потерпели неудачу. Эти соединения разрушаются в процессе выделения и даже в твёрдом состоянии. Было предложено объяснение этому явлению – фотоактивность P(V) порфиринов в присутствии кислорода. Для проверки нашей гипотезы было проведено два сравнительных эксперимента: в присутствии и отсутствии кислорода. мы приготовили два раствора  $[P(МРyP)(OEt)_2]^+$  в хлороформе. Первый образец был оставлен на 4.5 часа под действием излучения УФ-лампы (BioBlock Scientific VL-4C, 254 нм) в открытой кварцевой кювете. Через второй образец в течение 15 мин пропускали ток аргона; затем кювету закрыли стоппером и в течение 4.5 часов облучали такой же лампой. За изменениями в образцах следили с помощью ЭСП. За 4.5 часа облучения первый образец практически полностью обесцветился (**Рис. 48**), в то время как второй остался без изменений.



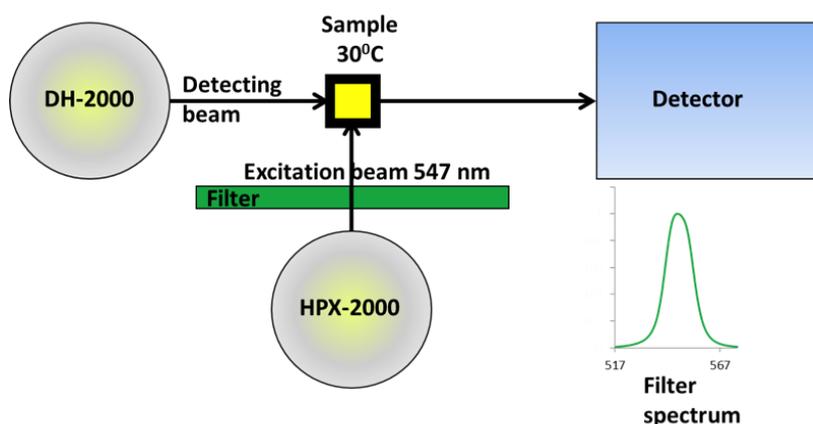
**Рис. 48** Обесцвечивание раствора  $[P(МРyP)(OEt)_2]^+$  в хлороформе под действием УФ-излучения на воздухе.

Т.о., можно заключить, что  $O_2$  вовлечён в процессы разрушения исследуемых веществ под действием света. Более того, выдерживание первого раствора (открытая кювета) в темноте не ведёт к быстрому обесцвечиванию. Т.о. можно предположить, что разрушение исследуемых P(V) порфиринов происходит из-за образования синглетного кислорода и его реакции с макроциклом порфирина. Для проведения экспериментов были выбраны комплексы на основе ТРР и МРyP. Роль аксиальных лигандов (гидроксиды, хлориды, этоксиды и феноляты) и растворителей (хлороформ, ДМСО и вода) также была изучена.

#### 3.4.2 Фотохимические свойства P(V) порфиринов в хлороформе

##### 3.4.2.1 Экспериментальная установка №1

Как было указано в литературном обзоре, существует два метода определения синглетного кислорода: метод наблюдения его флуоресценции (1268.7 нм) и метод использования специальных химических ловушек. В данной работе использовался стандартный метод с ДФБФ в качестве ловушки. Экспериментальная установка №1 изображена на **Рис. 49**.



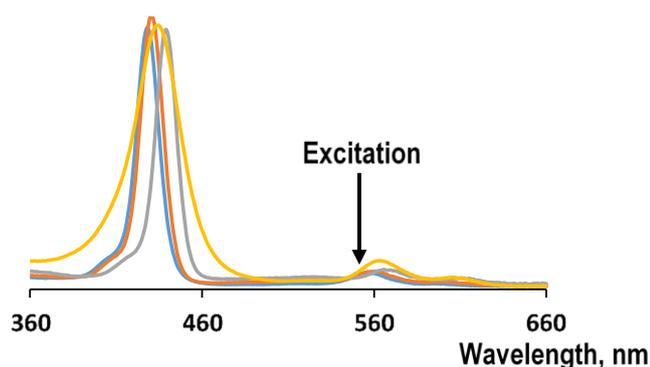
**Рис. 49** Экспериментальная установка №1 для определения синглетного кислорода.

Все части установки соединены с помощью гибких световодов, что позволяет легко модифицировать схему под каждое конкретное задание. В нашем случае в качестве источника излучения выступила ксеноновая лампа (HPX-2000, Ocean Optics), оборудованная узким зелёным светофильтром с максимумом пропускания в 547 нм, т.к. эта длина волны соответствует полосам поглощения порфиринов в первой области Q-полос. Под прямым углом к ксеноновому источнику света была подключена галогеновая лампа (DH-2000, Ocean Optics). Напротив неё к ячейке с образцом подключался детектор. Для уменьшения интенсивности луча галогеновой лампы использовался аттенюатор. Образец помещался в 4хстороннюю кварцевую кювету, оснащённую магнитным якорем и термостатируемую при 30 °С. Все образцы измерялись в открытых кюветах без стопперов. Использовался свежеперегранный над  $\text{CaH}_2$  хлороформ. Растворы не дегазировались и дополнительно не обогащались ни воздухом, ни кислородом. Концентрация в кислорода в растворах составляла, согласно литературным данным, 0.742 (мольная доля) при 30 °С и 100 кПа[111].

Образец облучается ксеноновой лампой через зелёный фильтр. Одновременно низкоинтенсивный луч галогеновой лампы (покрывающий весь видимый спектр) также пропускается сквозь образец и попадает на детектор, позволяющий регистрировать спектры каждые 50 мкс. В данной работе спектры записывались каждые 1-10 с, в зависимости от эксперимента. каждый образец готовился в 2.4 мл хлороформа. Концентрация порфирина поддерживается  $\sim 10^{-6}$  М, соответствующая поглощению в районе полосы Soret  $\sim 1$ . В каждый образец добавлялось по 7 мкл 0.017 М раствора ДФБФ в хлороформе. Т.о. концентрация ДФБФ в образце составляет  $5 \cdot 10^{-5}$  М, что соответствует его избытку примерно в один порядок.

### 3.4.2.2 Эксперименты с синглетным кислородом

Два типа порфиринов (ТРР и МРyР) были использованы в экспериментах. Для каждого из них изучались четыре вида комплексов:  $[P(ТРР)Cl_2]^+$ ,  $[P(ТРР)(ОН)_2]^+$ ,  $[P(ТРР)(OEt)_2]^+$ ,  $[P(ТРР)(OPhOMe)_2]^+$ ;  $[P(МРyР)Cl_2]^+$ ,  $[P(МРyР)(ОН)_2]^+$ ,  $[P(МРyР)(OEt)_2]^+$ ,  $[P(МРyР)(OPhOMe)_2]^+$ . Все соединения пропускались через колонку с Bio-Beads S-X3 для удаления примесей, образующихся во время хранения. Для каждого комплекса эксперименты проводились как минимум дважды.



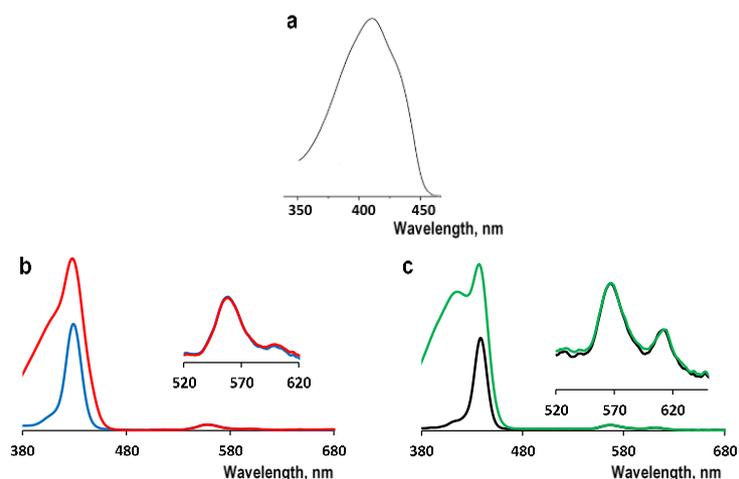
**Рис. 50** ЭСП комплексов  $[P(МРyР)(ОН)_2]^+$  (голубой),  $[P(МРyР)(OEt)_2]^+$  (оранжевый),  $[P(МРyР)Cl_2]^+$  (серый) и  $[P(МРyР)(OPhOMe)_2]^+$  (жёлтый) в хлороформе при комнатной температуре.

Спектры поглощения  $P(V)$  ТРР комплексов практически неотличимы от соответствующих спектров  $P(V)$  МРyР комплексов (**Рис. 50**).  $H_2ТРР$  был использован в качестве стандарта. Квантовый выход генерации синглетного кислорода для него  $\Phi = 0.50$ [112].

**Уравнение 1** использовалось для расчёта квантового выхода генерации синглетного кислорода.  $\Phi$ ,  $\Phi_{st}$  – квантовые выходы;  $R$ ,  $R_{st}$  – скорости обесцвечивания ДФБФ;  $I$ ,  $I_{st}$  – интегральные поглощения для измеряемого образца и стандарта соответственно:

$$\Phi = \Phi_{st} \frac{R I_{st}}{R_{st} I} \quad (1)$$

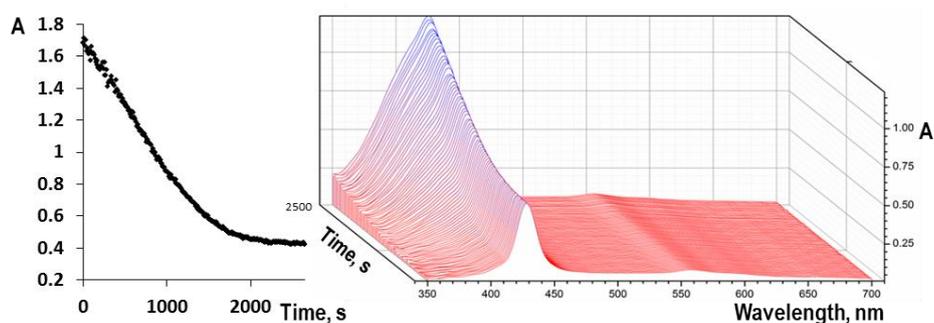
Спектр поглощения раствора ДФБФ показан на **Рис. 51a**. В большинстве случаев полоса Сорре перекрывается с полосой поглощения ловушки (**Рис. 51b**), за исключением  $[P(ТРР)Cl_2]^+$ , для которого наблюдалось два отдельных пика (417 нм и 440 нм) (**Рис. 51c**).



**Рис. 51** ЭСП: а) ДФБФ; б)  $[P(MPyP)(OEt)_2]^+$  (голубой), смешанного с ДФБФ (красный); с)  $[P(TRP)Cl_2]^+$ , смешанного с ДФБФ (зелёный) в хлороформе при 30 °С.

Облучение образца на 547 нм вызывает уменьшение интенсивности общего «перекрытого» пика (**Рис. 52**). После полного разрушения ДФБФ оставшийся спектр соответствует спектру порфирина. Т.о. для расчётов мы использовали скорость проседания «перекрытого» пика, находящегося в районе 425-430 нм. Плот интенсивности пика против времени формирует линейную зависимость обесцвечивания ДФБФ (**Рис. 52**). После ~ 2000 с зависимость перестаёт быть линейной, что указывает на нарастающую нехватку ловушки в растворе и невозможность использовать данный участок в расчётах.

В случае  $[P(TRP)Cl_2]^+$  наблюдается два различных пика (**Рис. 51b**). Поэтому разложение ловушки отслеживали по её индивидуальному пику поглощения (417 нм).



**Рис. 52** Плот обесцвечивания смеси ДФБФ+ $[P(MPyP)(OEt)_2]^+$  (428 нм) против времени в хлороформе при 30 °С (слева) и изменения в спектре поглощения со временем (справа).

Полученные данные приведены в **Таблице 4**. Хотя используемый метод не отличается высокой точностью, но т.к. данные были собраны в одинаковых условиях для всех соединений они могут быть использованы в дальнейшем.

В TRP производных в следующем ряду аксиальных лигандов происходит увеличение квантового выхода генерации синглетного кислорода:  $[P(TRP)(OPhOMe)_2]^+ < [P(TRP)(OH)_2]^+ < [P(TRP)(OEt)_2]^+ < [P(TRP)Cl_2]^+$ . Такая же последовательность наблюдается в ряду MPyP, но

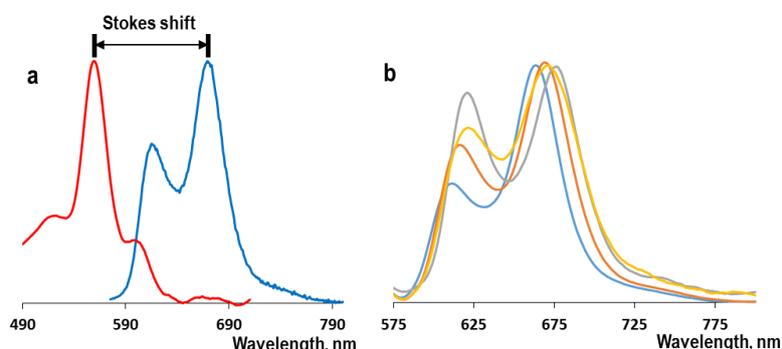
квантовые выходы выше на 10-20% в сравнении с соответствующими TPP соединениями. Такие высокие выходы означают отсутствие флуоресценции или крайне низкие её квантовые выходы. Также стоит отметить аномально низкую эффективность  $[P(TPP)(OPhOMe)_2]^+$  и  $[P(MPyP)(OPhOMe)_2]^+$  в качестве фотосенсибилизаторов (далее будет дано объяснение).

**Таблица 4** Квантовые выходы генерации синглетного кислорода P(V) порфиринами в хлороформе.

Название комплекса	$\Phi_{\Delta}$
$[P(TPP)(OH)_2]^+$	0.73
$[P(TPP)(OEt)_2]^+$	0.77
$[P(TPP)Cl_2]^+$	0.93
$[P(TPP)(OPhOMe)_2]^+$	0.19
$[P(MPyP)(OH)_2]^+$	0.99
$[P(MPyP)(OEt)_2]^+$	0.99
$[P(MPyP)Cl_2]^+$	1.00
$[P(MPyP)(OPhOMe)_2]^+$	0.16

### 3.4.2.3 Флуориметрические эксперименты

Флуоресценция исследуемых комплексов измерялась при комнатной температуре в свежеперегнанном хлороформе.  $H_2TPP$  был выбран в качестве стандарта ( $\Phi = 0.11$  в толуоле)[113]. Все образцы, возбуждаемые в 550 нм, проявили эмиссию в промежутке 620-700 нм, которая отвечает  $S_0-S_1$  электронному переходу с характеристичным Стоксовым сдвигом (**Рис. 53**). P(V)TPP спектры схожи по виду на спектры P(V)MPyP и не представлены на рисунке. В ходе регистрации спектров флуоресценции также были записаны спектры возбуждения. Их сходство с ЭСП подтверждает чистоту исследуемых комплексов.



**Рис. 53** (а) Сравнение нормированных спектров поглощения (красный) и испускания (синий) комплекса  $[P(MPyP)(OEt)_2]^+$  в хлороформе ( $\lambda_{ex} = 500$  нм); (b) спектры флуоресценции ( $\lambda_{ex} = 500$  нм) комплексов  $[P(MPyP)(OH)_2]^+$  (синий),  $[P(MPyP)(OEt)_2]^+$  (оранжевый),  $[P(MPyP)Cl_2]^+$  (серый),  $[P(MPyP)(OPhOMe)_2]^+$  (жёлтый) в хлороформе при комнатной температуре.

Квантовый выход флуоресценции был рассчитан с использованием **уравнения 2**:

$$\Phi = \Phi_{st} \frac{FA_{st}n^2}{F_{st}A_{st}n_{st}^2} \quad (2)$$

где  $\Phi$ ,  $\Phi_{st}$  – квантовые выходы флуоресценции;  $F$ ,  $F_{st}$  – площади под кривыми спектров эмиссии;  $A$ ,  $A_{st}$  – величины поглощения на частоте возбуждения (550 нм);  $n$ ,  $n_{st}$  – коэффициенты преломления растворителей для исследуемого вещества и стандарта соответственно.

Как указано в **таблице 5**, полученные квантовые выходы достаточно малы. Наименьшее значение (менее 1%) наблюдалось для арилокси-комплексов. Полученные значения находятся в хорошем соответствии с литературными данными [114].

**Таблица 5** Фотофизические данные P(V) порфиринов в хлороформе.

Название комплекса	$\lambda_F$ , нм	$\Phi_F$	Стоксов сдвиг, нм
[P(TPP)(OH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	609, 664	0.027	106
[P(TPP)(OEt) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	610, 663	0.036	106
[P(TPP)Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	622, 677	0.014	109
[P(TPP)(OPhOMe) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	619, 672	0.009	107
[P(MPyP)(OH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	611, 663	0.029	107
[P(MPyP)(OEt) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	616, 669	0.060	110
[P(MPyP)Cl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	621, 676	0.012	110
[P(MPyP)(OPhOMe) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	621, 671	0.005	107

Низкий квантовый выход флуоресценции указывает на эффективную интеркомбинационную конверсию (intersystem crossing - ISC) в порфиринах фосфора (V). Фотохимические свойства [P(TPP)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> в этаноле были подробно описаны А. Харриманом в 1983 [114]. Было установлено, что 80% поглощённой энергии расходуется на ISC для образования триплетного состояния порфирина.

Основываясь на проведённых исследованиях, можно сделать несколько промежуточных заключений:

- порфирилаты фосфора (V) являются эффективными фотосенсибилизаторами в хлороформе,
- их поведение, как фотосенсибилизаторов, зависит как от *мезо*-заместителей порфирина, так и от аксиальных лигандов комплексов,
- комплексы с арилокси аксиальными лигандами проявляют низкие квантовые выходы флуоресценции и генерации синглетного кислорода,
- потенциально исследуемые соединения могут быть применимы в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии (ФДТ) в силу их растворимости в воде,

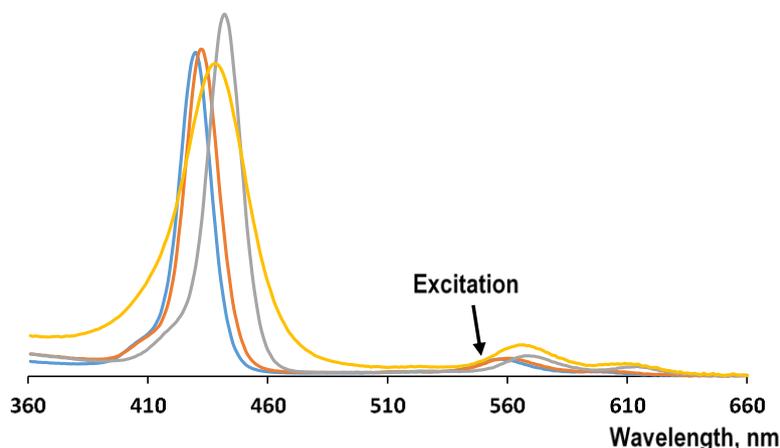
- дополнительные эксперименты по время разрешённой спектроскопии необходимы для лучшего понимания процессов переноса энергии в исследуемых комплексах.

### 3.4.3 Фотохимические свойства P(V) порфиринов в ДМСО

#### 3.4.3.1 Эксперименты с синглетным кислородом

Для экспериментов в ДМСО (в качестве растворителя) была использована такая же установка, как и в предыдущем случае с хлороформом. В качестве ловушки также использовался ДФБФ. Методика проведения эксперимента также идентична предыдущей. ДМСО ( $t_{пл} = 18.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) был заморожен в холодильнике ( $+6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). незамороженная вода при этом была слита. Процедура повторялась до отсутствия жидкости при заморозке. Оставшийся твёрдый ДМСО был разморожен для дальнейших экспериментов. Выбор ДМСО в качестве растворителя обусловлен в силу его нетоксичности и применимости в медицине. Более того, потенциальные фотосенсибилизаторы для ФДТ также тестируются в ДМСО[115]. В данной серии экспериментов использовался тот же набор комплексов, что и в серии с хлороформом. ЭСП комплексов МРyP в ДМСО представлены на **Рис. 54** (комплексы TRP имеют идентичные спектры и не представлены).

$\text{H}_2\text{TRP}$ , как и в предыдущем случае, был использован в качестве стандарта. В литературных данных квантовый выход генерации синглетного кислорода для  $\text{H}_2\text{TRP}$  в ДМСО различается от 5% до 50% [116,117] в зависимости от концентрации кислорода в растворителе. Т.о. мы измерили квантовый выход генерации синглетного кислорода  $\text{H}_2\text{TRP}$  в ДМСО, используя такой же метод как и для порфиринов фосфора (V). Полученное значение составило 17%. Используя это значение были рассчитаны квантовые выходы генерации синглетного кислорода для всех восьми исследуемых комплексов. в ДМСО. Расчёты были проведены с использованием **уравнения 2**. Полученные данные представлены в **таблице 6**.



**Рис. 54** ЭСП комплексов  $[\text{P}(\text{MPyP})(\text{OH})_2]^+$  (синий),  $[\text{P}(\text{MPyP})(\text{OEt})_2]^+$  (оранжевый),  $[\text{P}(\text{MPyP})\text{Cl}_2]^+$  (серый),  $[\text{P}(\text{MPyP})(\text{OPhOMe})_2]^+$  (жёлтый) в ДМСО при комнатной температуре.

**Таблица 6** Квантовые выходы генерации синглетного кислорода P(V) порфиринами в ДМСО.

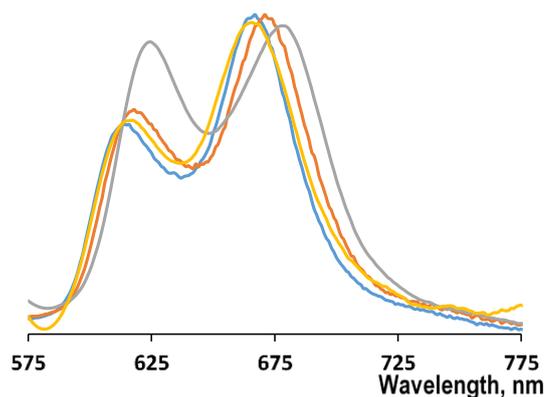
Название комплекса	$\Phi_{\Delta}$
$[P(TPP)(OH)_2]^+$	0.24
$[P(TPP)(OEt)_2]^+$	0.34
$[P(TPP)Cl_2]^+$	0.36
$[P(TPP)(OPhOMe)_2]^+$	0.00
$[P(MPyP)(OH)_2]^+$	0.31
$[P(MPyP)(OEt)_2]^+$	0.37
$[P(MPyP)Cl_2]^+$	0.40
$[P(MPyP)(OPhOMe)_2]^+$	0.00

В присутствии комплексов  $[P(TPP)(OPhOMe)_2]^+$  и  $[P(MPyP)(OPhOMe)_2]^+$  не наблюдается обесцвечивания раствора ДФБФ в ДМСО.

Значительное снижение квантового выхода генерации синглетного кислорода после замены хлороформа на ДМСО может быть объяснено значительно меньшим временем жизни синглетного кислорода в ДМСО [118–120]. Интересно, что MPyP комплексы проявляют лучшую эффективность чем их TPP со следующей зависимостью  $(OPhOMe) < (OH) < (OEt) < Cl$ . Уменьшение квантовых выходов генерации синглетного кислорода также может объясняться низкой стабильностью хлороформа под воздействием возбуждающего излучения. В самом деле, его разрушение ведёт к образованию радикалов, которые могут способствовать разрушению ловушки.

#### 3.4.3.2 Флуориметрические эксперименты

Как и в случае с хлороформом, флуориметрические эксперименты проводились при комнатной температуре ( $\lambda_{ex} = 550$  нм). Изучаемые комплексы также продемонстрировали спектры эмиссии в районе 620-700 нм с характеристичными Стоксовыми сдвигами (**Рис. 55**).



**Рис. 55** Спектры флуоресценции ( $\lambda_{ex} = 550$  нм) комплексов  $[P(MPyP)(OH)_2]^+$  (синий),  $[P(MPyP)(OEt)_2]^+$  (оранжевый),  $[P(MPyP)Cl_2]^+$  (серый),  $[P(MPyP)(OPhOMe)_2]^+$  (жёлтый) в ДМСО при комнатной температуре.

Квантовые выходы флуоресценции были рассчитаны с использованием **уравнения 2**. Полученные значения представлены в **таблице 7**.

**Таблица 7** Фотофизические данные P(V) порфиринов в ДМСО.

Название комплекса	$\lambda_{Fmax}$ , нм	$\Phi_F$	Стоксов сдвиг, нм
$[P(PPP)(OH)_2]^+$	614, 667	0.126	109
$[P(PPP)(OEt)_2]^+$	614, 666	0.125	109
$[P(PPP)Cl_2]^+$	625, 679	0.016	111
$[P(PPP)(OPhOMe)_2]^+$	618, 668	0.005	103
$[P(MPyP)(OH)_2]^+$	612, 667	0.119	110
$[P(MPyP)(OEt)_2]^+$	618, 671	0.104	111
$[P(MPyP)Cl_2]^+$	624, 678	0.029	111
$[P(MPyP)(OPhOMe)_2]^+$	617, 666	0.006	100

Квантовые выходы флуоресценции значительно увеличены для комплексов с гидроксидными и этокси аксиальными лигандами по сравнению с экспериментами в хлороформе. Очень слабая флуоресценция наблюдалась для хлоро и арилокси-производных. Спектры возбуждения практически совпадают со спектрами поглощения.

Несколько промежуточных итогов:

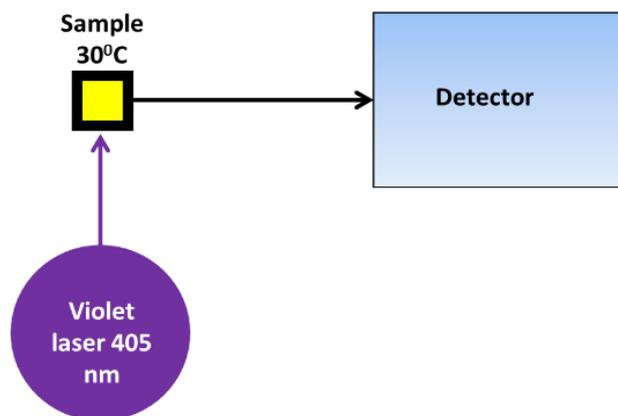
- растворитель имеет весомое значение на фотохимические свойства P(V) порфиринов;
- квантовые выходы генерации синглетного кислорода выше в хлороформе в противоположность квантовым выходам флуоресценции;
- комплексы с ароматическими аксиальными лигандами в ДМСО не производят синглетный кислород;

- необходимы эксперименты в водной среде, т.к. P(V) порфирилаты рассматриваются как потенциальные фотосенсибилизаторы для ФДТ.

### 3.4.4 Фотохимические свойства P(V) порфирилатов в воде

#### 3.4.4.1 Экспериментальная установка №2

Для экспериментов в воде установка претерпела некоторые изменения в силу замены ДФБФ на SOSG. В экспериментальной установке №1 образец возбуждался длиной волны 547 нм, но в данном случае это невозможно, т.к. SOSG имеет пик испускания на 530 нм. Т.о. ксеноновая лампа была заменена на полупроводниковый фиолетовый лазер (405 нм, STAR405F10, Roithner Laser Technik). Данный лазер возбуждает как порфирин, так и SOSG. Экспериментальная установка №2 не нуждается во втором источнике света, т.к. детектируется эмиссия SOSG. Схема оптоволоконной установки представлена на **Рис. 56**.

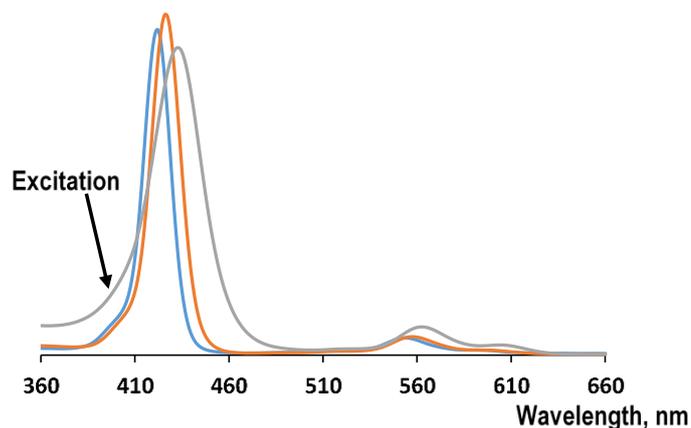


**Рис. 56** Экспериментальная установка №2 для определения синглетного кислорода в водных растворах с использованием SOSG.

Каждый образец перемешивался при 30 °С. Возможно только использование магнитных якоря покрытых фторопластом, в противном случае они быстро ржавеют. Детектор, подключённый перпендикулярно к лазеру, использовался для измерения величины эмиссии.

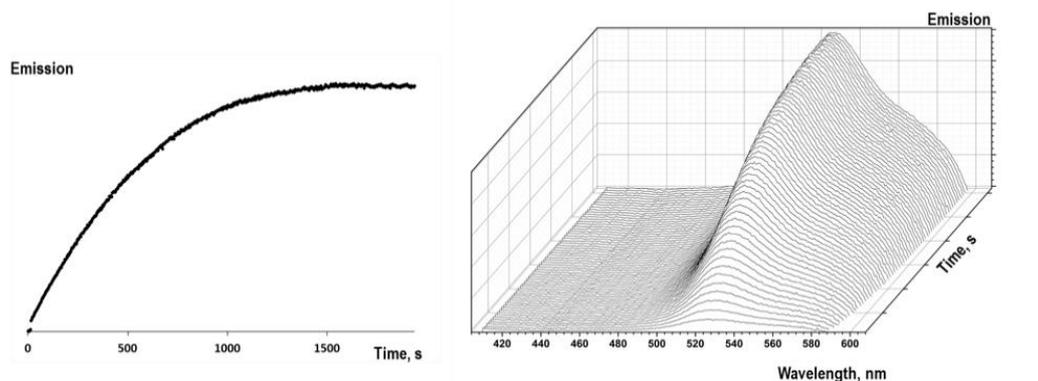
#### 3.4.4.2 Эксперименты с синглетным кислородом

Увеличение *мезо*-пиридильных заместителей в P(V) порфирилатах улучшает их растворимость в воде. H<sub>2</sub>TPP абсолютно нерастворим в воде и не может более использоваться в качестве стандарта. Поэтому на замену ему мы выбрали 5,10,15,20-тетра(4-сульфофенил)порфирин (H<sub>2</sub>TSP). Его квантовый выход генерации синглетного кислорода равен 0.64 [121]. ЭСП комплексов представлены на **Рис. 57**.



**Рис. 57** ЭСП комплексов  $[P(MPyP)(OH)_2]^+$  (синий),  $[P(MPyP)(OEt)_2]^+$  (оранжевый),  $[P(MPyP)(OPhOMe)_2]^+$  (серый) в дистиллированной воде при комнатной температуре.

Т.к. комплексы  $[P(TPP)Cl_2]^+$  и  $[P(MPyP)Cl_2]^+$  легко гидролизуются водой, они не исследовались в таких условиях. Т.о. в данной серии экспериментов принимали участие только шесть P(V) порфиринов.



**Рис. 58** Плот разгорания флуоресценции SOSG-EP во времени.

Для вычисления квантового выхода генерации синглетного кислорода мы использовали скорость роста пика флуоресценции SOSG (530 нм) (**Рис. 58**). Полученные данные представлены в **таблице 8**.

**Таблица 8** Квантовые выходы генерации синглетного кислорода P(V) порфиринами в воде.

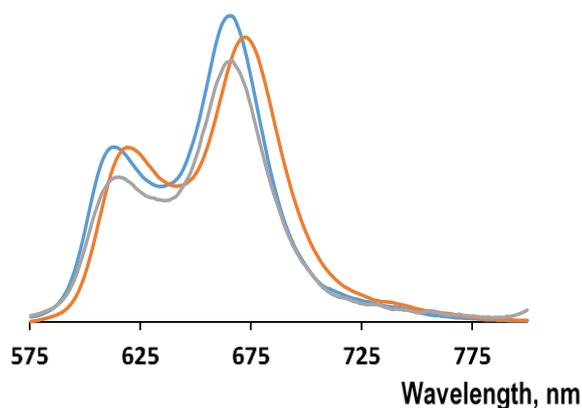
Название комплекса	$\Phi_{\Delta}$
$[P(TPP)(OH)_2]^+$	0.11
$[P(TPP)(OEt)_2]^+$	0.12
$[P(TPP)(OPhOMe)_2]^+$	0.00
$[P(MPyP)(OH)_2]^+$	0.25
$[P(MPyP)(OEt)_2]^+$	0.46
$[P(MPyP)(OPhOMe)_2]^+$	0.00

Тренды, обнаруженный в хлороформе и ДМСО также наблюдались и в воде. Действительно, фотосенсибилизирующие способности МРyP комплексов выше их TPP аналогов и разница гораздо более ощутима в воде, нежели в органических растворителях. Квантовые выходы генерации синглетного кислорода для  $[P(TPP)(OH)_2]^+$  и  $[P(TPP)(OEt)_2]^+$  составили только 0.11 и 0.12 соответственно, в то время как значения, полученные для аналогичных МРyP производных – 0.25 и 0.46 соответственно. Соединения  $[P(TPP)(OPhOMe)_2]^+$  и  $[P(MPyP)(OPhOMe)_2]^+$  не проявили фотосенсибилизирующих качеств в воде.

Исследованные P(V) порфирилаты сохраняют устойчивость в водной среде под облучением даже в отсутствие ловушки SOSG. После 12-часового облучения  $[P(TPP)(OH)_2]^+$ ,  $[P(TPP)(OEt)_2]^+$ ,  $[P(MPyP)(OH)_2]^+$ ,  $[P(MPyP)(OEt)_2]^+$  405 нм лазером не было обнаружено обесцвечивания образцов.

### 3.4.4.3 Флуориметрические эксперименты

Для исследования флуоресценции мы использовали такие условия и технику, как и для экспериментов в ДМСО и хлороформе ( $\lambda_{ex} = 550$  нм, комнатная температура). Спектры эмиссии для TPP и МРyP практически одинаковы, поэтому на **Рис. 59** представлены только спектры МРyP производных.



**Рис. 59** Спектры флуоресценции ( $\lambda_{ex} = 550$  нм) комплексов  $[P(MPyP)(OH)_2]^+$  (синий),  $[P(MPyP)(OEt)_2]^+$  (оранжевый),  $[P(MPyP)(OPhOMe)_2]^+$  (серый) в воде при комнатной температуре.

Полученные данные приведены в **таблице 9**. Этоксиды и гидроксиды комплексы показали квантовые выходы ~10%. Порфирилаты с ароматическими аксиальными лигандами проявили опять крайне низкие значения.

**Таблица 9** Фотофизические данные P(V) порфиринов в воде.

Название комплекса	$\lambda_{Fmax}$ , нм	$\Phi_F$	Стоксов сдвиг, нм
$[P(TPP)(OH)_2]^+$	614, 667	0.119	112
$[P(TPP)(OEt)_2]^+$	621, 673	0.073	115
$[P(TPP)(OPhOMe)_2]^+$	619, 671	0.008	107
$[P(MPyP)(OH)_2]^+$	614, 667	0.113	113
$[P(MPyP)(OEt)_2]^+$	618, 674	0.083	117
$[P(MPyP)(OPhOMe)_2]^+$	616, 667	0.007	104

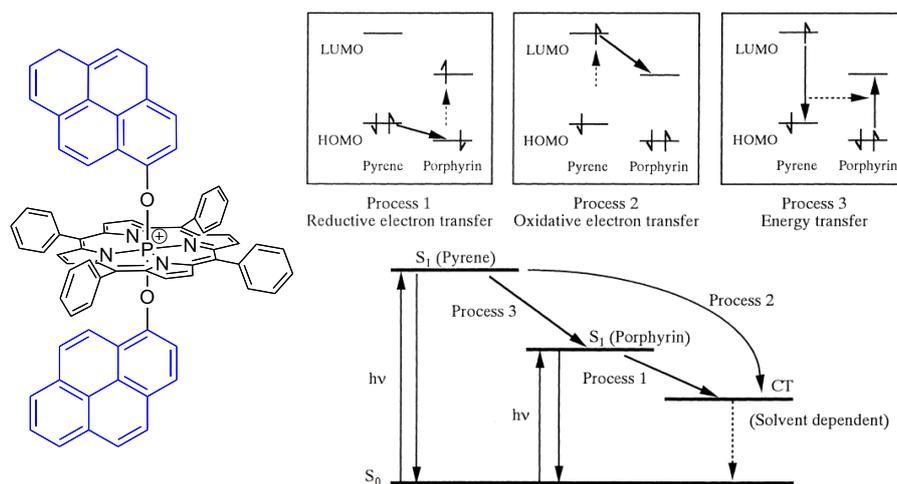
Несколько промежуточных итогов:

- P(V) порфиринов являются эффективными фотосенсибилизаторами в воде;
- эффективность фотосенсибилизирующих способностей исследуемых веществ зависит от следующих факторов:
  - от аксиальных лигандов со следующей зависимостью  $Cl > OEt > OH > OPhOMe$ ,
  - от природы мезо-заместителей порфирина – MPyP лучше, чем TPP,
  - от растворителя – хлороформ лучше, чем ДМСО и вода;
- P(V) порфиринов водорастворимы и могут быть применены в ФДТ;
- P(V) порфиринов могут быть применены в качестве фотокатализаторов (см. далее);
- комплексы с ароматическими аксиальными лигандами проявляют абсолютно иное поведение, попытка его объяснения приведена далее.

### 3.4.5 Электронное строение арилокси-комплексов

Комплексы  $[P(TPP)(OPhOMe)_2]^+$  и  $[P(MPyP)(OPhOMe)_2]^+$  проявили фотофизическое поведение, отличное от сходных веществ. В самом деле, им свойственно практически полное отсутствие флуоресценции и генерации синглетного кислорода. Схожие комплексы были использованы в качестве переключателей ранее, и мы попытались дать разумное объяснение их особым свойствам.

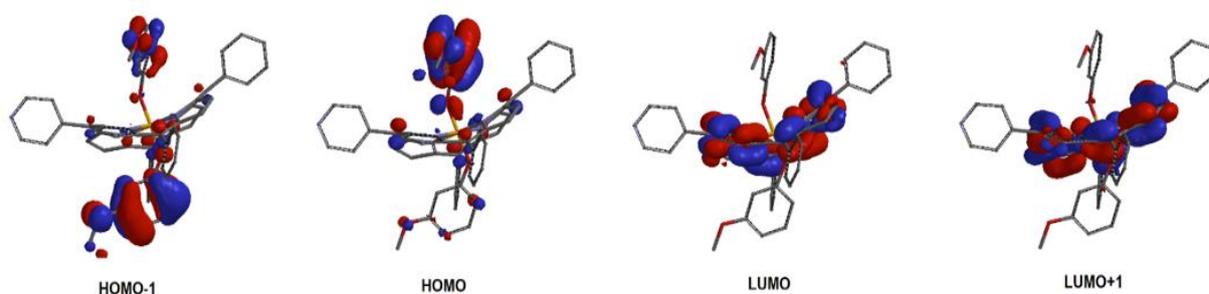
Схожие соединения с пиреновыми заместителями в аксиальных позициях были ранее описаны в литературе [122]. Благодаря положительно заряженному атому фосфора в центральной полости порфирина, макроцикл проявляет электроакцепторные свойства. С другой стороны ароматические аксиальными лигандами являются электроноизбыточными структурами. Для описанных пиреновых порфиринов фотоиндуцированный перенос электрона (PET) был вполне ожидаем, т.к. энергии ВЗМО пиреновых лигандов лежат выше чем ВЗМО порфирина. После возбуждения комплекса возможно три возможных пути развития ситуации (**Рис. 60**).



**Рис. 60** Пирен-замещённый P(V) порфирилат и возможные пути релаксации молекулы.

После возбуждения пиреновых лигандов (337 нм) могут происходить процессы 2 или 3. Было показано, что в случае непосредственного соединения ароматических аксиальных лигандов к центральной O-P группировке, только 2й процесс имеет место. В случае возбуждения порфиринового фрагмента 1й процесс является единственным. Оба процесса (1 и 2) ведут к состоянию комплекса, в котором электрон переходит с пиреновой части на центральное порфириновое кольцо. Такой перенос электрона ведёт к тушению флуоресценции, как показано на **Рис. 60**. Схожие комплексы (с N-присоединёнными ароматическими аксиальными лигандами) также были описаны [123]. PET между центральной частью и аксиальными лигандами также был выявлен.

Мы предположили, что схожие процессы должны происходить в исследуемых комплексах  $[P(TRP)(OPhOMe)_2]^+$  и  $[P(MPyP)(OPhOMe)_2]^+$  при их возбуждении. Основываясь на литературных данных вполне разумно ожидать PET с аксиального фенильного кольца на центральную часть комплекса. Для подтверждения нашей гипотезы мы провели квантово-химические расчёты с помощью пакета программ Spartan'14 (Wavefunction Inc., CA, USA). Для расчётов использован набор базовых функций B3LYP(6-31G\*) для  $[P(MPyP)(OPhOMe)_2]^+$  (**Рис. 61**).



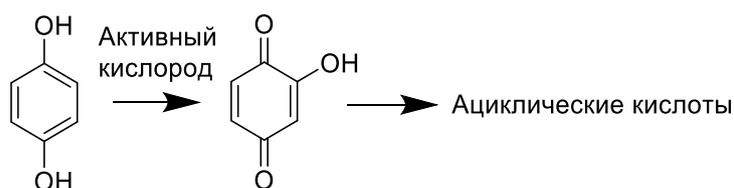
**Рис. 61** Рассчитанные молекулярные орбитали для комплекса  $[P(MPyP)(OPhOMe)_2]^+$ .

Как можно увидеть ВЗМО и ВЗМО-1 преимущественно локализованы на ароматических аксиальных лигандах, в то время как НСМО и НСМО+1 – на центральном порфириновом кольце. Это подтверждает возможность электронного перехода в соответствии с литературными данными и даёт возможное объяснение особому поведению  $[P(TRP)(OPhOMe)_2]^+$  и  $[P(MPyP)(OPhOMe)_2]^+$  под воздействием возбуждающего излучения. Большая часть поглощённой энергии расходуется на РЕТ. По этой причине эти два комплекса являются плохими фотосенсибилизаторами. Как описано ранее, ручка №1 содержит в себе ароматические фрагменты, присоединённые напрямую к порфирину. Т.о. РЕТ стабилизирует P(V) порфирилаты под воздействием возбуждающего излучения. И действительно молекулярные переключатели №1 оказались куда устойчивее, чем их аналоги №2, имеющие только лишь алифатическую ручку №2. Данная особенность позволила выделить переключатель №1 в чистом виде и провести его детальное изучение.

### 3.5 Применение P(V) порфирилатов для фотокатализа

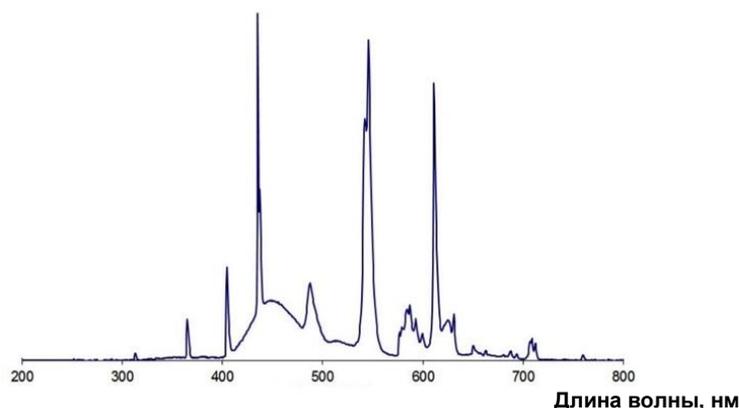
#### 3.5.1 Описание эксперимента

В силу того, что P(V) порфирилаты проявили себя в качестве эффективных фотосенсибилизаторов, интересно попробовать их в фотоокислительных процессах. Порфирины уже использовались для таких целей (как свободные лиганды, так и Zn(II) комплексы) [124,125]. Была выявлена достаточно высокая эффективность в окислении ненасыщенных замкнутых органических соединений. Для изучения поведения P(V) порфирилатов мы выбрали реакцию окисления гидрохинона (HQ) в качестве модельной, т.к. её механизм достаточно описан [126–128]. Процесс окисления отслеживался средствами ЭСП, т.к. главный продукт окисления – гидроксibenзохинон (BQ) (Схема 60).



**Схема 60** Окисление HQ с помощью активных форм кислорода.

Для исключения влияния pH среды на эксперимент реакция проводилась в 0.1 М калий фосфатном буфере (pH = 7). Были использованы четыре комплекса:  $[P(TRP)(OH)_2]^+$ ,  $[P(TRP)(OEt)_2]^+$ ,  $[P(MPyP)(OH)_2]^+$ ,  $[P(MPyP)(OEt)_2]^+$ . Было достаточно сложно предсказать результаты, т.к. HQ чувствителен не только к синглетному кислороду, но и к другим активным его формам и возможно к другим фотодеструктивным механизмам. Эксперименты проводились под воздействием видимого света в специальной камере BS-02 (Opsytec Dr. Gröbel). Спектр лампы D-65 представлен на **Рис. 63**.

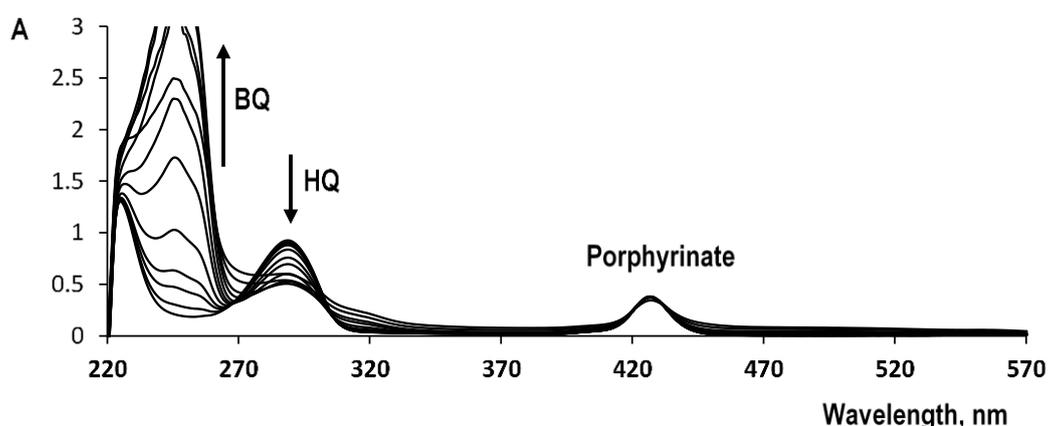


**Рис. 62** Спектр лампы D-65, использованной для фотоокислительных экспериментов.

Окисление HQ отслеживалось с помощью ЭСП. Принимая во внимание большую ионную силу буфера, растворимость P(V) порфиринов заметно снизилась по сравнению с чистой водой. Эксперименты проводились при концентрации порфиринов  $1.4 \cdot 10^{-6}$  М. 10 мкл раствора HQ в фосфатном буфере (0.09 М) добавлялись в 2.4 мл порфиринового раствора в открытой кварцевой кюветах. Финальное соотношение HQ:порфирин составило 270:1. Образец облучался при комнатной температуре и затем анализировался с помощью ЭСП. Процентное соотношение HQ и порфирина определялось из интенсивности соответствующих пиков.

### 3.5.2 Фотоокисление гидрохинона

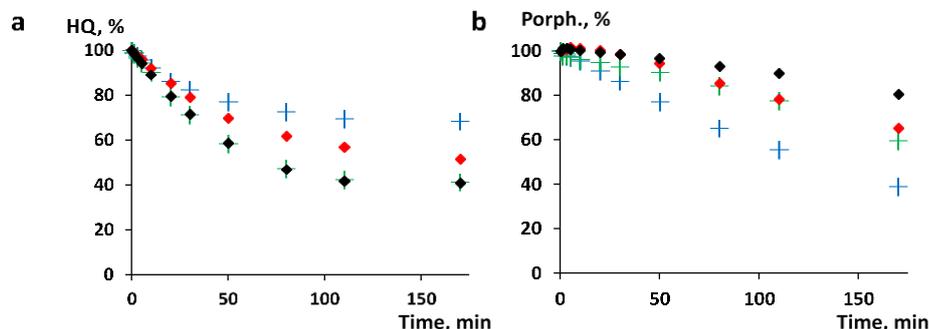
Все четыре образца облучались одновременно в камере. Значительные изменения в УФ области спектров были обнаружены. Все порфириновые комплексы проявили схожие свойства. Спектральные изменения для  $[P(MPyP)(OEt)_2]^+$  представлены на **Рис. 64** в качестве примера.



**Рис. 63** Фотоокисление HQ в присутствии комплекса  $[P(MPyP)(OEt)_2]^+$  в фосфатном буфере.

Полоса 290 нм соответствует начальному HQ, полоса 246 нм – образующемуся BQ. Ввиду существенно разницы в коэффициентах экстинкции ( $\epsilon_{HQ}(290nm) = 2500$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>,  $\epsilon_{BQ}(246nm) = 25000$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>), интенсивность полосы BQ очень быстро возрастает и становится выше 3.

Для визуализации эффективности  $[P( TPP)(OH)_2]^+$ ,  $[P( TPP)(OEt)_2]^+$ ,  $[P( MPyP)(OH)_2]^+$  и  $[P( MPyP)(OEt)_2]^+$  были построены зависимости кривых деградации P(V) порфиринов и HQ от времени (Рис. 65).



**Рис. 64** Фоторазложение HQ в присутствии P(V) порфиринов в фосфатном буфере:  $[P( TPP)(OH)_2]^+$  (синие кресты),  $[P( TPP)(OEt)_2]^+$  (зелёные кресты),  $[P( MPyP)(OH)_2]^+$  (красные ромбы),  $[P( MPyP)(OEt)_2]^+$  (чёрные ромбы) (a) и одновременное разложение соответствующих порфиринов (b).

Комплексы с этоксильными аксиальными лигандами показали лучшую эффективность в сравнении с гидроксильными аналогами. После 170 мин облучения осталось лишь порядка 40% HQ (Рис.). Дальнейшее облучение ведёт к дальнейшему окислению уже BQ до карбоновых кислот, что становится ясно из проседания полосы BQ и появления других полос в спектре. Следовательно, становится достаточно проблематично оценивать процесс после 170 мин эксперимента.  $[P( TPP)(OH)_2]^+$  проявил себя как худший фотокатализатор. После окисления ~30% HQ процесс прекратился. В то же время интенсивность полосы самого порфирина упала на 60% по сравнению с начальной. Наилучший результат показал  $[P( MPyP)(OEt)_2]^+$  - после 170 мин облучения в растворе находилось более 80% от начальной концентрации комплекса.

- MPyP оказались устойчивее TPP аналогов;
- $[P( MPyP)(OEt)_2]^+$  оказался наилучшим фотокатализатором из четырёх комплексов и проявил наилучшую устойчивость к саморазложению;
- как и ожидалось, гидроксильные P(V) порфириновы показали худшую резистивность к фотоокислению.

## 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все химические реактивы и стартовые соединения были получены от Acros® и Aldrich® и использованы без предварительной очистки, если не указано иначе.

Пиррол был очищен с помощью хроматографии на окиси алюминия. Сухой пиридин получали перегонкой над CaH<sub>2</sub>. ТГФ сушили над металлическим натрием и перегоняли, либо использовали колонку на окиси алюминия в осушительной станции. Et<sub>3</sub>N сушили над молекулярными ситами.

Окись алюминия (Merck) и оксид кремния (Geduran, Silica Si 60, Merck) использовались для колоночной хроматографии. Полимерные гели BioRad Bio-Beads S-X1 и S-X3 использовались для гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Аналитическая тонкослойная хроматография (ТСХ) выполнялась на алюминиевых пластинках с покрытием из силикагеля (толщина 0.2 мм, флуоресцентный индикатор F254, производства Merck). Все реакции выполнялись в инертной атмосфере аргона, если не указано иначе. Некоторые реакции выполнялись с помощью микроволнового нагрева с использованием микроволновой печи Discover BenchMate (CEM Corporation). Реакции проводились в специальных стеклянных ампулах, оснащённых магнитным якорем.

<sup>1</sup>H-ЯМР, <sup>13</sup>C-ЯМР, <sup>31</sup>P-ЯМР и <sup>19</sup>F-ЯМР спектры были записаны при 25 °C с помощью спектрометров Bruker Avance NMR: AV300 (300 МГц), AV400 (400 МГц), AV500 (500 МГц), AV600 (600 МГц). Сигналы ЯМР спектров отнесены к остаточным пикам растворителей.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) были получены при комнатной температуре либо на спектрофотометре Lambda 650S (PerkinElmer), либо на спектрофотометре Evolution 210 (Thermo Scientific) в 1 см прямоугольных кварцевых кюветах. Длины волн ( $\lambda$ ) даны в нанометрах (нм). Молярные коэффициенты экстинкции ( $\epsilon$ ) даны в л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

Квантовые выходы генерации синглетного кислорода ( $\Phi_{\Delta}$ ,  $\lambda_{ex} = 405$  нм или 547 нм) были измерены с применением оптоволоконной экспериментальной установки (Ocean Optics), описанной в деталях в обсуждении результатов. В качестве стандартов с известными квантовыми выходами были использованы H<sub>2</sub>TPP и H<sub>2</sub>TSP. В органических растворителях в качестве ловушки для синглетного кислорода использовался ДФБФ, в водной среде – SOSG. Для расчётов использовалось уравнение 1:

$$\Phi = \Phi_{st} \frac{R I_{st}}{R_{st} I} \quad (1)$$

где  $\Phi$ ,  $\Phi_{st}$  – квантовые выходы;  $R$ ,  $R_{st}$  – скорости обесцвечивания ДФБФ (или разгорания флуоресценции SOSG);  $I$ ,  $I_{st}$  – интегральные поглощения для измеряемого образца и стандарта

соответственно. Во избежание цепных реакций, индуцированных ДФБФ в присутствии синглетного кислорода, концентрация ловушки составила  $5 \cdot 10^{-5}$  М.

**Спектры фотолуминесценции** ( $\Phi_F$ ,  $\lambda_{ex} = 550$  нм) были записаны при комнатной температуре с помощью флуориметра Horiba Scientific Fluorolog. Квантовые выходы флуоресценции были рассчитаны с помощью сравнительного метода с использованием **уравнения 2**:

$$\Phi = \Phi_{st} \frac{F A_{st} n^2}{F_{st} A n_{st}^2} \quad (2)$$

где  $\Phi$ ,  $\Phi_{st}$  – квантовые выходы флуоресценции;  $F$ ,  $F_{st}$  – площади под кривыми спектров эмиссии;  $A$ ,  $A_{st}$  – величины поглощения на частоте возбуждения (550 нм);  $n$ ,  $n_{st}$  – коэффициенты преломления растворителей для исследуемого вещества и стандарта соответственно.  $H_2TPP$  (в толуоле) использовался в качестве стандарта с известным квантовым выходом ( $\Phi_F = 0.11$  [113]).

**Фотоокислительные эксперименты** проводились в специальной камере BS-02 (Opsytec Dr. Gröbel) с помощью ламп D-65 в режиме контроля времени.

**MALDI TOF** масс-спектры записывались с помощью спектрометра Bruker Daltonics Ultraflex(III) без матрицы.

**HR-ESI TOF** масс-спектры записывались с помощью спектрометра Bruker Daltonics MicroTOF-Q LC.

**Элементный анализ** был выполнен с помощью установки Thermo Scientific Flash 2000.

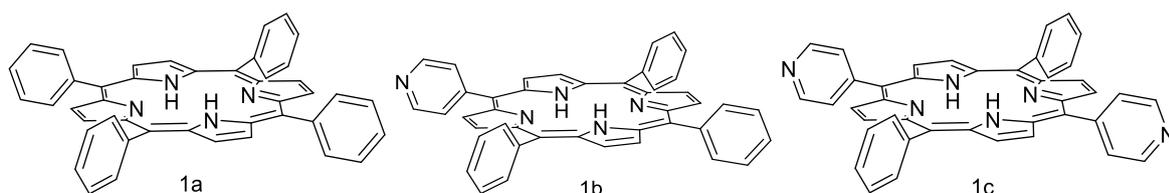
**Квантово-химические расчёты** были выполнены с помощью программы Spartan'14 (Wavefunction Inc., CA, USA) с базовым набором функций B3LYP(6-31G\*).

**Рентгеноструктурный анализ монокристаллов** был выполнен с помощью дифрактометра Bruker APEX8 CCD, оснащённого азотной криосистемой при 173(2) К. Структуры были рассчитаны с помощью SHELX-97. Атомы водорода были рассчитаны теоретически и добавлены в модель.

**5,10,15,20-тетрафенилпорфирин,  $H_2TPP$  (1a)**

**5-монопиридил-(10,15,20)-трифенилпорфирин,  $H_2MPyP$  (1b)**

**(5,15)-дипиридил-(10,20)-дифенилпорфирин,  $H_2DPyP$  (1c)**



$H_2MPyP$  был синтезирован в соответствии с описанной методикой[129], которая ведёт к образованию также сторонних продуктов, таких как  $H_2TPP$  и  $H_2DPyP$ .

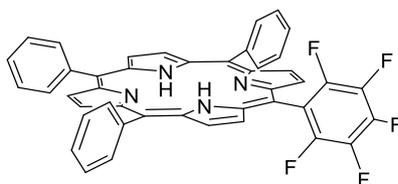
Пиррол (4 мл, 57.65 ммоль, 4 экв.), 4-пиридинкарбоксальдегид (1.35 мл, 14.33 ммоль, 1 экв.) и бензальдегид (4.40 мл, 43.29 ммоль, 3 экв.) были добавлены к 250 мл пропионовой кислоты в 0.5 л круглодонной колбе при комнатной температуре в токе аргона. Далее смесь пробулькивали аргоном в течение 15 мин. Затем смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч, остужали до комнатной температуры и доливали этанолом (400 мл). Колбу оставляли в холодильнике на ночь. Образовавшийся фиолетовый осадок отфильтровывали и промывали несколько раз этанолом до бесцветного фильтрата. Полученный осадок сушили под вакуумом и разделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле.  $H_2TPP$  (**1a**) был собран первой фракцией (500 мг, 2.5 % выход, элюент – *ц*-гексан-ДХМ (1:1)).  $H_2MPyP$  (**1b**) был выделен второй фракцией (440 мг, 5% выход, элюент – ДХМ). Увеличение полярности элюента (ДХМ-МеОН (99:1)) позволило выделить  $H_2DPyP$  (**1c**) третьей фракцией (130 мг, 3%).

$H_2TPP$  -  $^1H$ -ЯМР ( $CDCl_3$ , 600 МГц)  $\delta$ , мд: -2.77 (s, 2H, NH), 7.77 (m, 12H, *m*- и *n*-фенил), 8.22 (d,  $^3J = 6.8$  Гц, 8H, *o*-фенил), 8.84 (s, 8H,  $\beta$ -пирр.).

$H_2MPyP$  -  $^1H$ -ЯМР ( $CDCl_3$ , 600 МГц)  $\delta$ , мд: -2.80 (s, 2H, NH), 7.77 (m, 9H, *m*- и *n*-фенил), 8.18 (m, 2H, *o*-пиридил), 8.21 (m, 6H, *o*-фенил), 8.80 (d,  $^3J = 4.4$  Гц, 2H,  $\beta$ -пирр), 8.86 (s, 4H,  $\beta$ -пирр), 8.89 (d,  $^3J = 4.4$  Гц, 2H,  $\beta$ -пирр), 9.04 (m, 2H, *m*-пиридил).

$H_2DPyP$  -  $^1H$ -ЯМР ( $CDCl_3$ , 600 МГц)  $\delta$ , мд: -2.84 (s, 2H, NH), 7.78 (m, 6H, *m*- и *n*-фенил), 8.18 (m, 4H, *o*-пиридил), 8.21 (d,  $^3J = 6.9$  Гц, 4H, *o*-фенил), 8.81 (d,  $^3J = 4.3$  Гц, 4H,  $\beta$ -пирр), 8.91 (d,  $^3J = 4.3$  Гц, 4H,  $\beta$ -пирр), 9.04 (m, 4H, *m*-пиридил).

### 5-(пентафторфенил)-(10,15,20)-трифенилпорфирин, $H_2MpFP$ (**2**)



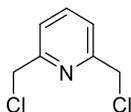
Порфирин **2** был синтезирован в соответствии с ранее описанной методикой [130].

Пиррол (5 мл, 72.07 ммоль, 4 экв.), пентафторбензальдегид (3.53 г, 18.02 ммоль, 1 экв.) и бензальдегид (5.5 мл, 54.05 ммоль, 3 экв.) были добавлены к 300 мл пропионовой кислоты в круглодонной 0.5 л колбе. Далее смесь пробулькивали аргоном в течение 15 мин. Затем смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч, остужали до комнатной температуры и доливали этанолом (300 мл). Колбу оставляли в холодильнике на ночь. Образовавшийся фиолетовый осадок отфильтровывали и промывали несколько раз этанолом до бесцветного фильтрата. Полученный осадок сушили под вакуумом и разделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, используя в качестве элюента смесь толуол-петролейный эфир

(3:7). Пятая фракция была собрана, растворитель упарен на роторном испарителе. Получено 270 мг фиолетового порошка вещества **2** (выход 2.5%).

<sup>1</sup>H-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 500 МГц) δ, мд: -2.73 (s, 2H, NH), 7.79 (m, 9H, *m*- и *n*-фенил), 8.23 (m, 6H, *o*-фенил), 8.79 (d, <sup>3</sup>J = 4.9 Гц, 2H, β-пирр), 8.87 (s, 4H, β-пирр), 8.96 (d, <sup>3</sup>J = 4.9 Гц, 2H, β-пирр).

### 2,6-бис(хлорометил)пиридин (**3**)

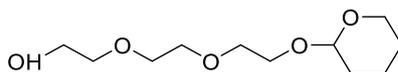


Данное соединение было получено следуя ранее описанной методике [43].

2,6-бис(оксиметил)пиридин (4 г, 28.75 ммоль, 1 экв.) был растворён в сухом ТГФ (100 мл). Смесь пробулькивали аргоном в течение 15 минут. Затем SOCl<sub>2</sub> (5.5 мл, 71.87 ммоль, 2.5 экв.), предварительно растворённый в сухом ТГФ (30 мл), был по капле добавлен в течение 1 ч. Смесь примешивали сутки при комнатной температуре. Далее растворитель был отогнан на роторном испарителе и полученное твёрдое вещество растворено в ДХМ. Раствор отмывали 0.1 М NaHCO<sub>3</sub> (4 x 300 мл) и водой (5 x 600 мл). Органический слой был опять упарен на роторном испарителе и полученное вещество было высушено под вакуумом. 4.91 г соединения **3** было получено с 93% выходом.

<sup>1</sup>H-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 300 МГц) δ, мд 4.67 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.44 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Гц, 2H, *m*-пиридил), 7.77 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Гц, 1H, *n*-пиридил).

### 2-(2-(2-((тетрагидро-2H-пиран-2-ил)этокси)этокси)этанол (**4**)



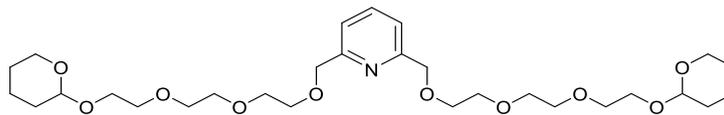
Данное соединение было получено следуя ранее описанной методике [43].

Триэтиленгликоль (20 мл, 146.50 ммоль, 3 экв.) и 3,4-дигидро-2H-пиран (DHP) (4.46 мл, 48.83 ммоль, 1 экв.) были смешаны в 25 мл круглодонной колбе. 7 капель концентрированной HCl были добавлены при перемешивании. Реакционная смесь перемешивалась в течение 24 ч при комнатной температуре. Затем было добавлено 300 мл хлороформа. Полученный раствор отмывали 0.1 М NaHCO<sub>3</sub> (4 x 700 мл). Органический слой был упарен на роторном испарителе и очищен с помощью колоночной хроматографии (элюент MeOH-этилацетат (1:9)). Получено 6.40 г бесцветного масла с 56% выходом.

<sup>1</sup>H-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 600 МГц) δ, мд: 1.43 (m, 4H, CH<sub>2</sub><sub>THP</sub>), 1.62 (m, 1H, CH<sub>2</sub><sub>THP</sub>), 1.74 (m, 1H, CH<sub>2</sub><sub>THP</sub>), 3.41 (m, 2H, CH<sub>2</sub>O), 3.54 (m, 10H, CH<sub>2</sub>O), 3.77 (m, 2H, CH<sub>2</sub>O), 4.54 (s, 1H, CH).

<sup>13</sup>C-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 75 МГц) δ, мд: 19.5 (CH<sub>2</sub><sub>THP</sub>), 25.3 (CH<sub>2</sub><sub>THP</sub>), 30.5 (CH<sub>2</sub><sub>THP</sub>), 61.7 (CH<sub>2</sub>O), 62.1 (CH<sub>2</sub>O), 62.4 (CH<sub>2</sub>O), 66.6 (CH<sub>2</sub>O), 66.8 (CH<sub>2</sub>O), 70.4 (CH<sub>2</sub>O), 72.4 (CH<sub>2</sub>O), 99.1 (CH<sub>THP</sub>).

## 2,6-бис((2-(2-(2-((тетрагидро-2Н-пиран-2-ил)окси)этокси)этокси)метил)пиридин (5)



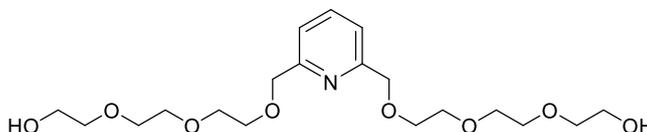
Данное соединение было получено следуя ранее описанной методике [43].

Суспензия NaH (1.09 г (60% дисперсия в минеральном масле), 27.32 ммоль, 2.2 экв.) в сухом ТГФ (200 мл) была дегазирована и охлаждена до 0 °С. Затем соединение **4** (6.4 г, 27.32 ммоль, 2.2 экв) (предварительно растворённое в 50 мл сухого ТГФ) было добавлено в реакционную смесь. 1 ч смесь перемешивалась при 0 °С. Далее соединение **3** (2.2 г, 12.42 ммоль, 1 экв.), предварительно растворённое в сухом ТГФ (50 мл) было по каплям добавлено к смеси при перемешивании. Получившуюся смесь кипятили с обратным холодильником под аргоном в течение 5 дней. Далее растворитель был отогнан на роторном испарителе. Полученное коричневое твёрдое вещество растворили в хлороформе и отмывали водой (4 x 300 мл). Органический слой был упарен и полученное коричневое масло было очищено с помощью колоночной хроматографии на окиси алюминия. Смесь этилацетата и н-гексана (1:1) использовалась в качестве элюента. Получено 4.10 г вещества **5** в виде бесцветного масла с выходом 58%.

<sup>1</sup>H-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 300 МГц) δ, мд 1.44-1.81 (m, 12H, CH<sub>2</sub> ТНР), 3.42-3.86 (m, 28H, CH<sub>2</sub>O и CH<sub>2</sub>O<sub>ТНР</sub>), 4.59 (m, 2H, CH), 4.63 (s, 4H, PyCH<sub>2</sub>), 7.34 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Гц, 2H, *m*-пиридил), 7.66 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Гц, *n*-пиридил).

<sup>13</sup>C-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 75 МГц) δ, мд: 19.4 (CH<sub>2</sub> ТНР), 25.3 (CH<sub>2</sub> ТНР), 30.4 (CH<sub>2</sub> ТНР), 62.1 (CH<sub>2</sub>O), 66.5 (CH<sub>2</sub>O), 70.2 (CH<sub>2</sub>O), 70.4 (CH<sub>2</sub>O), 70.5 (CH<sub>2</sub>O), 70.6 (CH<sub>2</sub>O), 73.9 (PyCH<sub>2</sub>), 98.8 (CH ТНР), 119.8 (CH<sub>Py</sub>), 137.1 (CH<sub>Py</sub>), 157.8 (C).

## 2,2'-((((пиридин-2,6-диилбис(метилен))бис(окси))бис(этан-2,1-диил))бис(окси))бис(этан-2,1-диил))бис(окси)диэтанол (6)



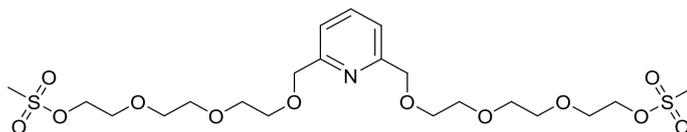
Данное соединение было получено следуя ранее описанной методике [43].

Раствор соединения **5** (4.10 г, 7.18 ммоль, 1 экв.) в метаноле (500 мл) перемешивался 7 ч в присутствии 10 капель концентрированной соляной кислоты. Далее в смесь добавляли твёрдый NaHCO<sub>3</sub> до тех пор пока pH не достиг 7. Растворитель был отогнан на роторном испарителе, полученное твёрдое вещество было растворено в диэтиловом эфире и отфильтровано. Растворитель был упарен. Получено 2.90 г соединения **6** в виде светло-жёлтого масла с количественным выходом.

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta$ , мд: 3.53-3.78 (m, 24H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.67 (s, 4H,  $\text{PyCH}_2$ ), 7.36 (d,  $^3J = 7.6$  Гц, 2H, *m*-пиридил), 7.72 (t,  $J=7.8$  Гц, *n*-пиридил).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 150 МГц)  $\delta$ , мд: 61.5 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.0 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.2 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.5 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 72.6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 73.7 ( $\text{PyCH}_2$ ), 120.4 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 137.4 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 157.5 (C).

**((((Пиридин-2,6-диилбис(метилен))бис(окси)бис(этан-2,1-диил))бис(окси)бис(этан-2,1-диил))бис(окси)бис(этан-2,1-диил)диметансульфонат (7)**



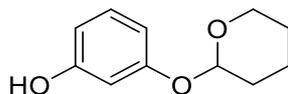
Данное соединение было получено следуя ранее описанной методике [43].

Раствор соединения **6** (2.90 г, 7.18 ммоль, 1 экв.) в сухом ТГФ (200 мл) пробулькивали аргоном в течение 30 мин. Затем добавили триэтиламин (3.50 мл, 25.17 ммоль, 3.5 экв.) и метансульфонил хлорид (1.95 мл, 25.17 ммоль, 3.5 экв.) под током аргона. Смесь перемешивали 5 ч при комнатной температуре. 200 мл хлороформа было добавлено. Далее органический слой отмывали 0.1 М  $\text{NaHCO}_3$  (4 x 400 мл) и водой (4 x 400 мл). Хлороформ был отогнан на ротаторном испарителе и полученное жёлтое масло сушили под вакуумом. Соединение **7** было получено с количественным выходом (4.03 г).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta$ , мд: 2.99 (s, 6H,  $\text{SCH}_3$ ), 3.57-3.72 (m, 20H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.30 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.61 (s, 4H,  $\text{PyCH}_2$ ), 7.33 (d,  $^3J = 7.8$  Гц, 2H, *m*-пиридил), 7.70 (t,  $^3J = 7.8$  Гц, *n*-пиридил).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 150 МГц)  $\delta$ , мд: 37.3 ( $\text{SCH}_3$ ), 69.0 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 69.2 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.2 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.5 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.7 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 74.0 ( $\text{PyCH}_2$ ), 120.0 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 137.3 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 157.8 (C).

**3-((тетрагидро-2H-пиран-2-ил)окси)фенол (8)**



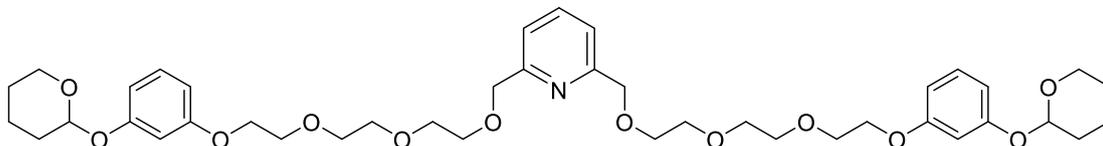
Данное соединение было получено следуя ранее описанной методике [98].

Резорцин (5 г, 45.41 ммоль, 1 экв.) был растворён в 3,4-дигидро-2H-пиране (DHP) (4.55 мл, 49.95 ммоль, 1.1 экв.). Затем добавили в смесь  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (121 мг, 45.40 ммоль, 0.01 экв.) и перемешивали при комнатной температуре 20 ч. Реакционная масса была разделена с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: смесь этилацетата и н-гексана (1:9)). Соединение **8** получено в виде белого твёрдого вещества (2.11 г, выход 24%).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta$ , мд: 1.67 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  THP), 1.84 (m, 1H,  $\text{CH}_2$  THP), 1.99 (m, 1H,  $\text{CH}_2$  THP), 3.62 (m, 1H,  $\text{OCH}_2$  THP), 3.93 (m, 1H,  $\text{OCH}_2$  THP), 5.38 (t,  $^3J = 3.2$  Гц, 1H,  $\text{CH}_{\text{THP}}$ ), 6.46 (dd  $^3J = 8.0$  Гц,  $^4J = 2.2$  Гц, 1H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 6.58 (dd,  $^4J = 2.6$  Гц,  $^4J = 2.6$  Гц, 1H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 6.60 (dd,  $^3J = 7.8$  Гц,  $^4J = 2.2$  Гц, 1H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 6.67 (s, 1H, OH), 7.09 (dd,  $^3J = 8.1$  Гц,  $^3J = 8.1$  Гц, 1H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 150 МГц)  $\delta$ , мд: 18.8 ( $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 25.2 ( $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 30.4 ( $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 62.2 ( $\text{OCH}_2_{\text{THP}}$ ), 96.5 ( $\text{CH}_{\text{THP}}$ ), 104.1 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 108.7 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 109.0 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 130.1 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 157.1 (C), 158.2 (C)

**2,6-бис((2-(2-(2-(3-((тетрагидро-2H-пиран-2-ил)окси)фенокси)этокси)этокси)этокси)метил)пиридин (9)**



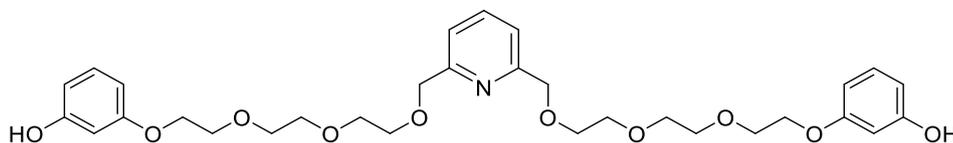
Данное соединение было получено следуя ранее описанной методике [43].

Суспензия NaH (0.87 г, 21.73 ммоль, 4.4 экв. (60% дисперсия в минеральном масле) в 150 мл сухого ТГФ была дегазирована и охлаждена до 0 °С. Дегазированный раствор соединения **8** (2.11 г, 10.87 ммоль, 2.2 экв.) в сухом ТГФ (75 мл) был по капле добавлен в колбу. Смесь перемешивалась в течение 1 ч при 0 °С. Затем дегазированный раствор соединения **7** (2.76 г, 4.94 ммоль, 1 экв.) в 80 мл сухого ТГФ был добавлен по капле. Полученная смесь кипятилась с обратным холодильником 3 дня. После упаривания растворителей коричневый остаток был очищен с помощью колоночной хроматографии на окиси алюминия (н-гексан-этилацетат (1:1)). Соединение **9** выделено в виде светло-жёлтого масла (2.63 г) с выходом 70%.

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta$ , мд: 1.66 (m, 8H,  $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 1.83 (m, 2H,  $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 1.99 (m, 2H,  $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 3.55-3.92 (m, 24H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.10 (m, 4H,  $\text{OCH}_2_{\text{THP}}$ ), 4.65 (s, 4H,  $\text{PyCH}_2$ ), 5.37 (t,  $^3J = 3.4$  Гц, 2H,  $\text{CH}_{\text{THP}}$ ), 6.53 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 6.64 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 7.14 (dd,  $^3J = 8.6$  Гц,  $^3J = 8.6$  Гц, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 7.36 (d,  $^3J = 7.7$  Гц, 2H, *m*-пиридил), 7.66 (t,  $^3J = 7.8$  Гц, 1H, *n*-пиридил).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 150 МГц)  $\delta$ , мд: 18.8 ( $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 25.2 ( $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 30.9 ( $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 62.1 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 67.4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 69.8 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.3 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.7 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.8 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 74.1, 96.4 ( $\text{PyCH}_2$ ), 103.6 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 107.9 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 109.0 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 119.9 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 129.7 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 137.3 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 157.9 (C), 158.3 (C), 159.9 (C).

**Ручка №1 (10)**



Данное соединение было получено следуя ранее описанной методике [43].

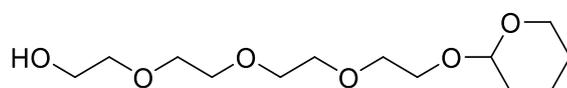
Раствор соединения **9** (2.63 г, 3.48 ммоль, 1 экв.) в метаноле (250 мл) перемешивался 6 ч в присутствии 25 капель концентрированной соляной кислоты. Далее в смесь добавляли твёрдый  $\text{NaHCO}_3$  до тех пор, пока pH не достиг 7. Растворитель был отогнан на ротаторном испарителе. Полученный остаток был очищен с помощью колоночной хроматографии (силикагель, метанол-

этилацетат (1:9)). Соединение **10** было выделено в виде светло-жёлтого масла (1.94 г) с выходом 95%.

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц)  $\delta$ , мд: 3.64-3.70 (m, 16H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.80 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.06 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.70 (s, 4H,  $\text{PyCH}_2$ ), 6.41 (dd,  $^3J = 8.1$  Гц,  $^4J = 2.2$  Гц, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 6.44 (dd,  $^3J = 8.1$  Гц,  $^4J = 2.2$  Гц, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 6.42 (dd,  $^4J = 2.3$  Гц,  $^4J = 2.3$  Гц, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 7.07 (dd,  $^3J = 8.1$  Гц,  $^3J = 8.1$  Гц, 2H,  $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 7.40 (d,  $^3J = 7.7$  Гц, 2H, *m*-пиридил), 7.67 (t,  $^3J = 7.8$  Гц, 1H, *n*-пиридил).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 150 МГц)  $\delta$ , мд 67.4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 69.7 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.7 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.8 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.9 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 73.0 ( $\text{PyCH}_2$ ), 102.8 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 106.4 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 108.5 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 121.1 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 130.0 ( $\text{CH}_{\text{res}}$ ), 157.2 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 157.6 (C), 159.9 (C), 159.9 (C)

### 2-(2-(2-(2-(тетрагидро-2H-пиран-2-ил)окси)этокси)этокси)этокси)этанол (11)

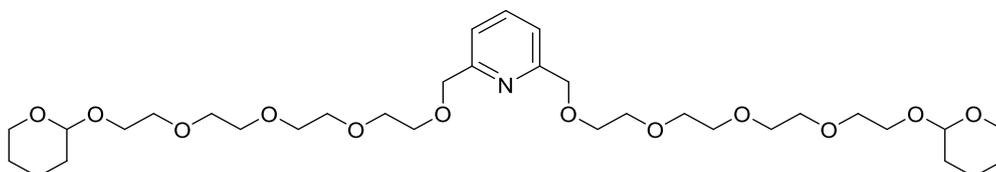


Данное соединение было получено следуя ранее описанной методике [51].

Тетраэтиленгликоль (41.4 мл, 239.80 ммоль, 3 экв.) и 3,4-дигидро-2H-пиран (DHP) (7.30 мл, 79.93 мл, 1 экв.) были смешаны в 25 мл круглодонной колбе. 10 капель концентрированной соляной кислоты были добавлены. Реакционная смесь перемешивалась в течение 20 ч при комнатной температуре. Затем было добавлено 120 мл хлороформа. Полученный раствор отмывали 0.1 М  $\text{NaHCO}_3$  (4 x 700 мл). Органический слой был упарен на роторном испарителе и оставлен под вакуумом на ночь при 60 °С. Получено 17 г бесцветного масла **11** с 73% выходом.

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 300 МГц)  $\delta$ , мд: 1.20-1.72 (m, 6H,  $\text{CH}_2_{\text{THP}}$ ), 3.10-3.75 (m, 16H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.40 (s, 1H,  $\text{OCH}_{\text{THP}}$ ).

### 2,6-бис(13-((тетрагидро-2H-пиран-2-ил)окси)-2,5,8,11-тетраокситридецил)пиридин (12)



Данное соединение было получено следуя ранее описанной методике [51].

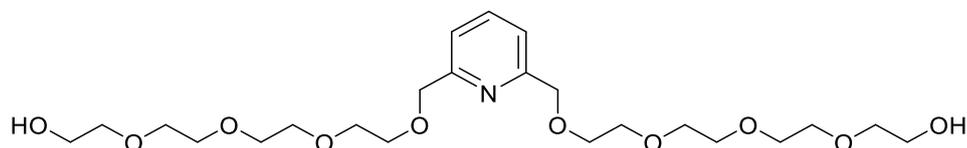
Суспензия  $\text{NaN}$  (2.44 г (60% дисперсия в минеральном масле), 61.08 ммоль, 2.2 экв.) в сухом ТГФ (300 мл) была дегазирована и охлаждена до 0 °С. Затем соединение **11** (17 г, 61.08 ммоль, 2.2 экв) (предварительно растворённое в 100 мл сухого ТГФ) было добавлено в реакционную смесь. 1 ч смесь перемешивалась при 0 °С. Далее соединение **3** (4.89 г, 27.76 ммоль, 1 экв.), предварительно растворённое в сухом ТГФ (100 мл) было по каплям добавлено к смеси при перемешивании. Получившуюся смесь кипятили с обратным холодильником под аргоном в

течение 5 дней. Далее растворитель был отогнан на ротормном испарителе. Полученное коричневый остаток растворили в хлороформе и отмывали водой (4 x 500 мл). Органический слой был упарен и полученное коричневое масло было очищено с помощью колоночной хроматографии на окиси алюминия. Смесь этилацетата и н-гексана (6:4) использовалась в качестве элюента. Получено 11.82 г вещества **12** в виде бесцветного масла с выходом 64%.

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta$ , мд 1.43-1.88 (m, 12H,  $\text{CH}_2\text{THP}$ ), 3.43-3.90 (m, 32H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.62 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{THP}}$ ), 4.66 (s, 4H,  $\text{PyCH}_2$ ), 7.37 (d,  $^3J = 7.7$  Гц, 2H, *m*-пиридил), 7.70 (t,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H, *n*-пиридил).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 150 МГц)  $\delta$ , мд 19.5 ( $\text{CH}_2\text{ THP}$ ), 25.4 ( $\text{CH}_2\text{ THP}$ ), 30.6 ( $\text{CH}_2\text{ THP}$ ), 62.2 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 66.6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.3 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.5 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.7 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 74.0 ( $\text{PyCH}_2$ ), 98.9 ( $\text{CH}_{\text{THP}}$ ), 119.9 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 137.2 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 157.9 (C).

### 1,1'-(пиридин-2,6-диил)бис(2,5,8,11-тетраокситридекан-13-ол) (**13**)

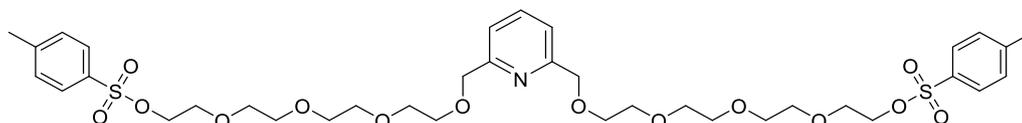


Данное соединение было получено следуя ранее описанной методике [51].

Раствор соединения **12** (11.32 г, 17.91 ммоль, 1 экв.) в метаноле (1000 мл) перемешивался 36 ч в присутствии 10 мл концентрированной соляной кислоты. Далее в смесь добавляли твёрдый  $\text{NaHCO}_3$  до тех пор, пока pH не достиг 7. Растворитель был отогнан на ротормном испарителе, полученный остаток был растворён в диэтиловом эфире и отфильтрован. Растворитель был упарен. Получено 7.37 г соединения **13** в виде светло-жёлтого масла с выходом 88%.

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 300 МГц)  $\delta$ , мд 3.51-3.73 (m, 32H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.63 (s, 4H,  $\text{PyCH}_2$ ), 7.36 (d,  $^3J = 7.7$ , 2H, *m*-пиридил), 7.69 (t,  $^3J = 7.7$  Гц, 1H, *n*-пиридил).

### Ручка №2 (**14**)



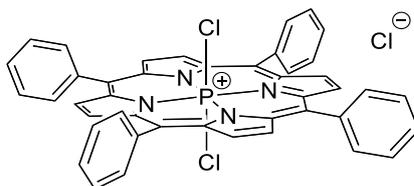
Раствор соединения **13** (7.07 г, 14.38 ммоль, 1 экв.) в сухом ТГФ (300 мл) пробулькивали аргоном в течение 30 мин. Затем добавили триэтиламин (6.80 мл, 48.90 ммоль, 3.4 экв.) и тозил хлорид (8.22 г, 43.15 ммоль, 3.0 экв.) под током аргона. Смесь перемешивали 5 ч при комнатной температуре. 600 мл хлороформа было добавлено. Далее органический слой отмывали 0.1 М  $\text{NaHCO}_3$  (4 x 500 мл) и водой (4 x 500 мл). Хлороформ был отогнан на ротормном испарителе и полученное жёлтое масло сушили под вакуумом. Соединение **14** было получено с выходом 25% (2.77 г).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 300 МГц)  $\delta$ , мд: 2.40 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.64 (m, 28H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.12 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.62 (s, 4H,  $\text{ArCH}_2$ ), 7.30 (d,  $^3J = 8.0$  Гц, 4H,  $\text{CH}_{\text{tosyl}}$ ), 7.33 (d,  $^3J = 7.8$  Гц, 2H, *m*-пиридил), 7.66 (t,  $^3J = 7.9$ , 1H, *n*-пиридил), 7.75 (d,  $^3J = 8.4$ , 4H,  $\text{CH}_{\text{tosyl}}$ ).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 125 МГц)  $\delta$ , мд 21.6 ( $\text{CH}_3$ ), 68.1 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 68.6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 69.3 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 69.4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.1 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.5 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.7 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 72.4 ( $\text{PyCH}_2$ ), 125.9 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 127.9 ( $\text{CH}_{\text{Ts}}$ ), 128.8 ( $\text{CH}_{\text{Py}}$ ), 129.9 ( $\text{CH}_{\text{Ts}}$ ), 133.7 (C), 144.9 (C), 154.2 (C).

Элементный анализ, %: расчёт для  $\text{C}_{37}\text{H}_{55}\text{NO}_{15}\text{S}_2 \cdot 0.71(\text{CH}_2\text{Cl}_2) \cdot 0.71(\text{H}_2\text{O}) \cdot 0.29(\text{N}_3\text{Et})$ : C, 52.48; H, 6.72; N, 2.00. эксп. C, 52.43; H, 6.76; N, 2.00

### Дихлоро(5,10,15,20-тетрафенилпорфириinato)фосфор(V) хлорид, $[\text{P}(\text{TPP})\text{Cl}_2]^+\text{Cl}^-$ (**15**)



Комплекс **15** был получен следуя ранее описанной методике[62] с некоторыми модификациями.

Свободный лиганд  $\text{H}_2\text{TPP}$  (**1a**) (0.1 г, 0.16 ммоль, 1 экв) был растворён в 18 мл пиридина под током аргона. Далее  $\text{POCl}_3$  (2 мл, 21.96 ммоль, 135 экв.) был по каплям добавлен в смесь при перемешивании. Раствор  $\text{PCl}_5$  (0.1 г, 0.48 ммоль, 3 экв.) в пиридине (2 мл) был также добавлен по каплям. Смесь кипятили с обратным холодильником под аргоном в течение 24 ч. После охлаждения до комнатной температуры и упаривания пиридина на роторном испарителе, зелёный остаток был растворён в ДХМ (50 мл) и отмывался дистиллированной водой (3 x 400 мл) для удаления остатков пиридина. Органический слой был упарен и полученный зелёный остаток разделялся с помощью колоночной хроматографии на окиси алюминия (элюент: ДХМ- $\text{MeOH}$  (95:5)). Полученный грязный продукт был дополнительно пропущен через Bio-Beads S-X3 колонку (элюент – хлороформ). Комплекс **15** был выделен в виде твёрдого зелёного вещества (0.1 г) с выходом 82%.

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 300 МГц)  $\delta$ , мд: 7.80 (m, 12H, *m*- и *n*-фенил), 7.99 (m, 8H, *o*-фенил), 9.14 (d,  $^4J_{\text{P-H}} = 4.5$  Гц, 8H,  $\beta$ -пирр).

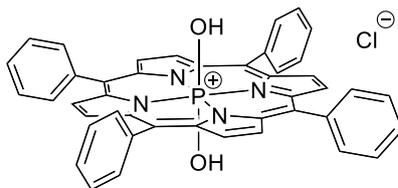
$^{31}\text{P}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 121 МГц)  $\delta$ , мд: -229

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 125 МГц)  $\delta$ , мд: 117.7 (C,  $^3J_{\text{P-C}} = 3.3$  Гц), 128.8 (CH), 130.5 (CH), 132.8 (CH,  $^3J_{\text{P-C}} = 6.5$  Гц), 133.3 (CH), 134.2 (C), 140.0 (C).

HR-ESI MS:  $m/z$  расчёт для  $[\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{P}]^+$ : 713.1423; эксп: 713.1407 [**15**-Cl] $^+$ .

ЭСП ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda$ , нм (log  $\epsilon$ ) 440 (5.44), 568 (4.13), 613 (4.00).

**Дигидрокси(5,10,15,20-тетрафенилпорфиринато)фосфор(V) хлорид, [P(TPP)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (16a)**



Комплекс **16a** был получен следуя ранее описанной методике[62].

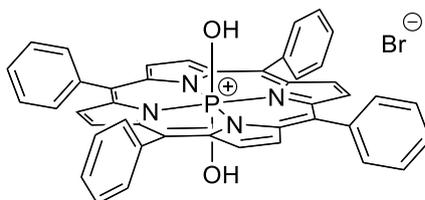
Порфиринат **15** (0.05 г, 0.07 ммоль, 1 экв.) растворили в смеси дистиллированной воды (15 мл) и пиридина (25 мл). Смесь кипятили с обратным холодильником одну ночь. Растворители упарили на роторном испарителе. Полученный сухой остаток растворили в ДХМ (80 мл) и отмывали дистиллированной водой (3 x 400 мл) для удаления остатков пиридина. Органический слой был упарен и сухой остаток очищен с помощью колоночной хроматографии на окиси алюминия со смесью ДХМ-МеОН в качестве элюента (постепенное увеличение доли метанола от 0% до 5%). Комплекс **16a** был выделен в виде фиолетового твёрдого вещества (0.031 г, выход 65%).

<sup>1</sup>H-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 400 МГц) δ, мд: 7.69 (m, 12H, *m*- и *p*-фенил), 8.01 (m, 8H *o*-фенил), 8.89 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-H</sub> = 2.7 Гц, 8H, β-пирр).

<sup>31</sup>P-ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, 162 МГц) δ, мд: -193.

ЭСП (CHCl<sub>3</sub>) λ, нм (logε): 428 (5.42), 556 (4.21), 596 (3.92).

**Дигидрокси(5,10,15,20-тетрафенилпорфиринато)фосфор(V) бромид, [P(TPP)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> (16b)**



Метод, описанный для фталоцианинов[91], был модифицирован и адаптирован для порфиринов.

Свободный лиганд H<sub>2</sub>TPP (**1a**) (0.1 г, 0.16 ммоль, 1 экв.) был растворён в пиридине (60 мл) под током аргона. POBr<sub>3</sub> (1.1 г, 4.06 ммоль, 25 экв.), предварительно растворённый в пиридине (20 мл), был по каплям добавлен к смеси при перемешивании. Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником под аргоном 80 мин и затем была охлаждена до комнатной температуры. Зелёная реакционная масса была растворена в 150 мл ДХМ и смешана с 2 л дистиллированной воды и затем перемешивалась 2 дня при комнатной температуре. После завершения гидролиза [P(TPP)Br<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> до комплекса [P(TPP)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> органический слой был отобран и разбавлен петролейным эфиром (150 мл). Полученная смесь была вылита в хроматографическую колонку на силикагеле. Постепенное увеличение полярности элюента

(ДХМ-МеОН, увеличение доли метанола от 0% до 10%) привело к получению не очень чистого продукта, который был доочищен с помощью ГПХ (Bio-Beads S-X1, элюент: хлороформ-метанол 98:2). Чистый комплекс **16b** был получен в виде фиолетового порошка (0.115 г, 95% выход).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta$ , мд: 7.69 (m, 12H, *m*- и *p*-фенил), 8.01 (m, 8H *o*-фенил), 8.89 (d,  $^4J_{P-H} = 2.7$  Гц, 8H,  $\beta$ -пирр).

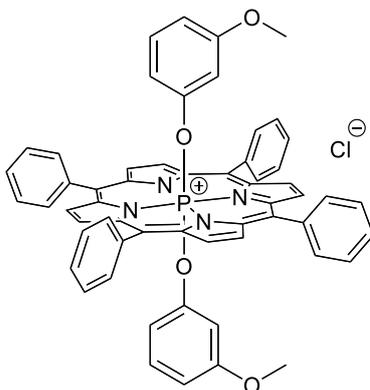
$^{31}\text{P}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 162 МГц)  $\delta$ , мд: -193.

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 125 МГц)  $\delta$ , мд: 115.9 (C), 127.7 (CH), 128.7 (CH), 132.0 (CH), 133.7 (CH), 134.7 (C), 139.5 (C).

HR-ESI MS:  $m/z$  расчёт для  $[\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}]^+$ : 677.2101; эксп: 677.2084 [**16b**-Br] $^+$ .

ЭСП ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda$ , нм ( $\log \epsilon$ ): 428 (5.42), 556 (4.21), 596 (3.92).

### Ди(3-метоксифенокси)-(5,10,15,20-тетрафенилпорфиринато)фосфор(V) хлорид, $[\text{P}(\text{TRP})(\text{OPhOMe})_2]^+\text{Cl}^-$ (**17**)



Порфиринат **15** (0.04 г, 0.053 ммоль, 1 экв.) растворили в пиридине (10 мл). Далее 3-метоксифенол (17 мкл, 0.155 ммоль, 3 экв.), предварительно растворённый в 5 мл пиридина был добавлен к смеси. Затем смесь кипятили с обратным холодильником под аргоном одну ночь. Пиридин был отогнана на роторном испарителе и сухой остаток был очищен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси ДХМ-МеОН в качестве элюента (постепенное увеличение доли метанола от 0% до 10%). Дополнительная очистка была проведена с помощью ГПХ (Bio-Beads S-X1, элюент: хлороформ-метанол (98:2)). Чистый комплекс **17** был получен в виде зелёного твердого вещества (24 мг, 50% выход).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 500 МГц)  $\delta$ , мд: 1.25 (br., 2H, *o*-фенокси), 1.80 (d,  $^3J = 8.2$  Гц, 2H, *o*-фенокси), 3.11 (s, 6H, O-CH<sub>3</sub>), 5.68 (d,  $^3J = 8.3$  Гц, 2H, *n*-фенокси), 5.84 (dd,  $^3J = 8.2$  Гц,  $^3J = 8.2$  Гц, 2H, *m*-фенокси), 7.76 (m, 20H, фенил), 9.04 (d,  $^4J_{P-H} = 2.7$  Гц, 8H,  $\beta$ -пирр).

$^{31}\text{P}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 162 МГц)  $\delta$ , мд: -196.

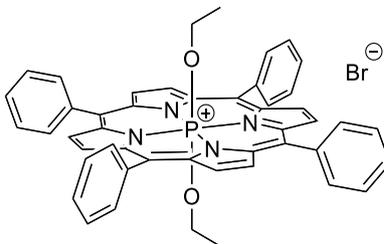
$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 125 МГц)  $\delta$ , мд: 54.9 (CH<sub>3</sub>), 101.5 (CH фенокси,  $^3J_{P-C} = 8.8$  Гц), 106.8 (CH фенокси.,  $^3J_{P-C} = 8.6$  Гц), 107.6 (CH), 117.2 (C), 128.4 (CH), 128.6 (CH), 130.1 (CH), 133.4 (CH),

$^3J_{P-C} = 6.1$  Гц), 133.6 (CH), 134.9 (C), 139.6 (C), 150.1 (C фенокси.,  $^2J_{P-C} = 17.4$  Гц), 158.7 (C фенокси.).

HR-ESI MS:  $m/z$  расчёт для  $[C_{58}H_{42}N_4O_4P]^+$ : 889.2938; эксп: 889.2944 [**17-Cl**] $^+$ .

ЭСП ( $CHCl_3$ )  $\lambda$ , нм ( $\log \epsilon$ ): 435 (5.00), 565 (4.10), 606 (3.79).

### Диэтокси(5,10,15,20-тетрафенилпорфиринато)фосфор(V) бромид, $[P(TPP)(OEt)_2]^+Br^-$ (**18**)



Свободный лиганд  $H_2TPP$  (**1a**) (0.1 г, 0.16 ммоль, 1 экв.) был растворён в пиридине (60 мл) под током аргона.  $POBr_3$  (1.1 г, 4.06 ммоль, 25 экв.), предварительно растворённый в пиридине (20 мл), был по каплям добавлен к смеси при перемешивании. Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником под аргоном 80 мин и затем была охлаждена до комнатной температуры и разбавлена 100 мл этанола. Смесь перемешивалась 48 ч при комнатной температуре до тех пор, пока из зелёной не превратилась в фиолетовую. Далее она была разбавлена 200 мл ДХМ и отмывалась дистиллированной водой от пиридина и этанола (3 x 500 мл). Органический слой был отделён, разбавлен 200 мл петролейного эфира и вылит в хроматографическую колонку на силикагеле. Постепенное увеличение полярности элюента (ДХМ- $MeOH$ , увеличение доли метанола от 0% до 10%) привело к получению не очень чистого продукта, который был доочищен с помощью ГПХ (Bio-Beads S-X1, элюент: хлороформ-метанол 98:2). Чистый комплекс **18** был получен в виде фиолетового порошка (0.084 г, 64% выход).

$^1H$ -ЯМР ( $CDCl_3$ , 300 МГц)  $\delta$ , мд: -2.34 (dq,  $^3J_{P-H} = 14.0$  Гц,  $^3J = 7.0$  Гц, 4H,  $CH_2$ ), -1.79 (td,  $^3J = 7.3$  Гц,  $^4J_{P-H} = 2.1$  Гц, 6H,  $CH_3$ ), 7.79 (m, 12H, *m*- and *n*-фенил), 7.95 (m, 8H, *o*-фенил), 9.07 (d,  $^4J_{P-H} = 2.7$  Гц, 8H,  $\beta$ -пирр).

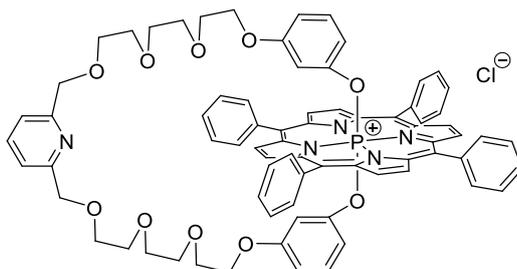
$^{31}P$ -ЯМР ( $CDCl_3$ , 162 МГц)  $\delta$ , мд: -179.

$^{13}C$ -ЯМР ( $CDCl_3$ , 125 МГц)  $\delta$ , мд: 13.1 ( $CH_3$ ,  $^3J_{P-C} = 16.4$  Гц), 56.9 ( $CH_2$ ,  $^2J_{P-C} = 15.0$  Гц), 115.4 (C,  $^3J_{P-C} = 2.0$  Гц), 128.6 (CH), 129.9 (CH), 132.2 (CH,  $^3J_{P-C} = 5.0$  Гц), 133.3 (CH), 135.4 (C), 139.2 (C).

HR-ESI MS:  $m/z$  расчёт для  $[C_{48}H_{38}N_4O_2P]^+$ : 733.2727; эксп: 733.2737 [**18-Br**] $^+$ .

ЭСП ( $CHCl_3$ )  $\lambda$ , нм ( $\log \epsilon$ ): 431 (5.44), 560 (4.23), 599 (4.02).

## Модельный переключатель №1, [P(TPP)handle#1]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (**19**)



Комплекс **15** (0.02 г, 0.027 ммоль, 1 экв.) и ручку №1 (**10**) (0.018 г, 0.029 ммоль 1.1 экв.) были помещены в ампулу для микроволновой печи. Под током аргона в неё был добавлен свежеперегранный пиридин (3 мл). Смесь нагревали до 150 °С при мощности 120 Вт в течение 2 ч в микроволновой печи при использовании охлаждения сжатым воздухом. Затем реакционная масса была охлаждена до комнатной температуры и растворена в 20 мл хлороформа. Полученный раствор был вылит в хроматографическую колонку на силикагеле (элюент – ДХМ). Третья коричнево-зелёная фракция (10% метанола) была отобрана и упарена. Далее она была доочищена с помощью серии ГПХ колонок (Bio-Beads S-X1, элюент: хлороформ-метанол (98:2)). Было получено 10 мг коричнево-зелёного твердого комплекса **19** с выходом 30%.

<sup>1</sup>H-ЯМР (CD<sub>3</sub>OD, 400 МГц) δ, мд: 1.40 (td, <sup>4</sup>J<sub>P-H</sub> = 2.2 Гц, <sup>4</sup>J = 2.2 Гц, 2H, *o*-фенокси), 2.27 (br. d, <sup>3</sup>J = 8.2 Гц, 2H, *o*-фенокси), 3.34 (t, <sup>3</sup>J = 5.0 Гц, 4H, CH<sub>2</sub>O), 3.51 (t, <sup>3</sup>J = 5.0 Гц, 4H, CH<sub>2</sub>O), 3.56-3.69 (m, 16H, CH<sub>2</sub>O), 4.51 (s, 4H, CH<sub>2</sub>O), 5.74 (br. d, <sup>3</sup>J = 8.2 Гц, 2H, *n*-фенокси), 5.90 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.3 Гц, <sup>3</sup>J = 8.3 Гц, <sup>4</sup>J = 1.7 Гц, 2H, *m*-фенокси), 7.22 (d, <sup>3</sup>J = 7.6 Гц, 2H, *m*-пиридил<sub>handle</sub>), 7.31 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Гц, 1H, *n*-пиридил<sub>handle</sub>), 7.75 (m, 12H, *m*- и *n*-фенил), 7.81 (m, 8H, *o*-фенил), 9.08 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-H</sub> = 3.6 Гц, 8H, β-пирр).

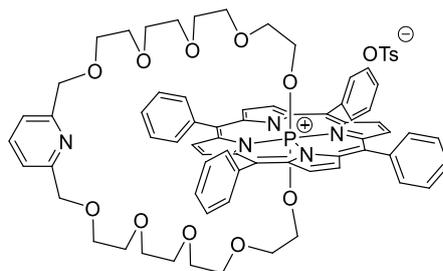
<sup>31</sup>P-ЯМР (CD<sub>3</sub>OD, 162 МГц): δ, мд, -195.

<sup>13</sup>C-ЯМР (CD<sub>3</sub>OD, 100 МГц): δ, мд 68.3 (CH<sub>2</sub>O), 70.3 (CH<sub>2</sub>O), 71.7 (CH<sub>2</sub>O), 71.8 (CH<sub>2</sub>O), 72.0 (CH<sub>2</sub>O), 74.5 (CH<sub>2</sub>O), 79.5 (CH<sub>2</sub>O), 101.7 (CH<sub>фенокси</sub>, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 8.1 Гц), 108.9 (CH), 109.7 (CH), 118.4 (CH), 121.7 (C), 129.5 (CH), 130.9 (CH) 134.7 (CH), 134.8 (CH, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 6.0 Гц), 136.3 (CH), 138.9 (C), 140.8 (CH), 151.6 (C) 151.7 (C), 159.0 (C), 159.2 (C).

HR-ESI MS: *m/z* расчёт для [C<sub>75</sub>H<sub>68</sub>N<sub>5</sub>O<sub>10</sub>P]<sup>2+</sup>: 614.7346; эксп: 614.7394 [19H-Cl]<sup>2+</sup>, *m/z* расчёт для [C<sub>75</sub>H<sub>67</sub>N<sub>5</sub>O<sub>10</sub>P]<sup>+</sup>: 1228.4620; эксп: 1228.4481 [19-Cl]<sup>+</sup>.

ЭСП (CHCl<sub>3</sub>) λ, нм (logε): 436 (4.96), 565 (3.95), 607 (3.57).

## Модельный переключатель №2, [P(TPP)handle#2]<sup>+</sup>OTs<sup>-</sup> (20)



Для синтеза был использован модифицированный метод, применяемый ранее для схожих соединений [103,104].

Комплекс **16b** (0.04 г, 0.053 ммоль, 1 экв.) и ручка №2 (**14**) (0.046 г, 0.058 ммоль, 1.1 экв.) были растворены в ацетонитриле (150 мл). Смесь пробулькивали аргоном 30 мин и затем Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.023 г, 0.07 ммоль, 1.32 экв.) и ДМФА (2 капли) были добавлены. Реакционная масса перемешивалась одну ночь при 60 °С. Примерно 100 мл ацетонитрила было упарено и смесь разбавлена 100 мл ДХМ. Полученная смесь была вылита в хроматографическую колонку на силикагеле с ДХМ. Увеличение доли метанола до 15% позволило элюировать красно-коричневую фракцию, которая была упарена и переочищена несколько раз с помощью ГПХ (Bio-Beads S-X1, элюент – хлороформ). Было получено 9 мг красно-коричневого твердого комплекса **20**, содержащего примеси.

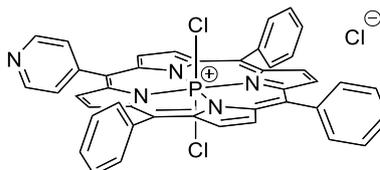
<sup>1</sup>H-ЯМР (CD<sub>3</sub>OD, 400 МГц) δ, мд: -2.20 (dt, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 10.1 Гц, <sup>3</sup>J = 5.5 Гц, 4H, P-O-CH<sub>2</sub>), 0.65 (br., 4H, CH<sub>2</sub>O), 2.38 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 2.63 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 2.93 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 3.18 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 3.38 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 3.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 4.45 (s, 4H, CH<sub>2</sub>O), 7.22 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Гц, 2H, *m*-пиридил<sub>handle</sub>), 7.56 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Гц, 1H, *n*-пиридил<sub>handle</sub>), 7.81 (m, 12H, *m*- и *n*-фенил), 8.04 (m, 8H, *o*-фенил), 9.12 (m, 8H, β-пирр). Спектры более подробно описаны в обсуждении результатов.

<sup>31</sup>P-ЯМР (CD<sub>3</sub>OD, 162 МГц) δ, мд: -181 (s).

MALDI-TOF MS: *m/z* расчёт для [C<sub>67</sub>H<sub>67</sub>N<sub>5</sub>O<sub>10</sub>P]<sup>+</sup>: 1132.47; эксп: 1132.46 [20-OTs]<sup>+</sup>.

ЭСП (CHCl<sub>3</sub>) λ, нм: 433, 562, 603.

## Дихлоро(5-пиридил-(10,15,20)-трифенилпорфириinato)фосфор(V) хлорид, [P(MPyP)Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (21)



### Метод А.

Порфирин H<sub>2</sub>MPyP (**1b**) (0.1 г, 0.16 ммоль, 1 экв) был растворён в 18 мл пиридина под током аргона. Далее POCl<sub>3</sub> (2 мл, 21.96 ммоль, 135 экв.) был по каплям добавлен в смесь при перемешивании. Раствор PCl<sub>5</sub> (0.1 г, 0.48 ммоль, 3 экв.) в пиридине (2 мл) был также добавлен

по каплям. Смесь кипятили с обратным холодильником под аргоном в течение 72 ч. После охлаждения до комнатной температуры и упаривания пиридина на роторном испарителе зелёный остаток разделялся с помощью колоночной хроматографии на окиси алюминия (элюент: ДХМ-МеОН (95:5)). Полученный грязный продукт был дополнительно пропущен через Bio-Beads S-X1 колонку (элюент – хлороформ). Комплекс **21** был выделен в виде твёрдого зелёного вещества (48 мг) с выходом 40%.

#### Метод В.

Комплекс **22** (19 мг, 0.038 ммоль, 1 экв.) (см. далее) был растворён в хлороформе (5 мл) под аргоном. Затем  $\text{SOCl}_2$  (2 мл, 27 ммоль, 720 экв.) был добавлен. Смесь перемешивалась 12 ч при комнатной температуре. Далее хлороформ и избыток  $\text{SOCl}_2$  был удалён под вакуумом. Полученный зелёный остаток растворили в хлороформе (5 мл) и пропустили через ГПХ (Bio-Beads S-X1, элюент – хлороформ). Чистый комплекс **21** был выделен в виде зелёного твёрдого вещества (19 мг, количественный выход).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3 + \text{DMCO-d}_6$ , 300 МГц)  $\delta$ , мд: 7.48 (m, 9H, *m*- и *p*-фенил), 7.63 (d,  $^3J = 6.7$  Гц, 6H *o*-фенил), 7.79 (m, 2H *o*-пиридил), 8.78-8.88 (m, 10H,  $\beta$ -пирр, *m*-пиридил).

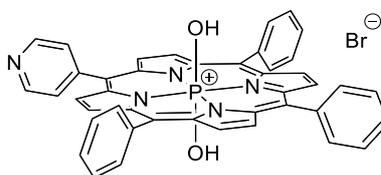
$^{31}\text{P}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3 + \text{DMCO-d}_6$ , 121 МГц)  $\delta$ , мд: -229.

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3 + \text{DMCO-d}_6$ , 125 МГц)  $\delta$ , мд: 111.5 (C), 118.4 (C,  $^3J_{\text{P-C}} = 3.0$  Гц), 118.7 (C,  $^3J_{\text{P-C}} = 3.0$  Гц), 127.7 (C), 128.1 (C), 128.9 (CH), 130.6 (CH,  $^3J_{\text{P-C}} = 3.4$  Гц), 133.1 (CH,  $^3J_{\text{P-C}} = 6.6$  Гц), 133.3 (CH,  $^3J_{\text{P-C}} = 6.6$  Гц), 133.4 (CH), 133.5 (CH), 134.0 (CH), 134.1 (CH), 134.6 (CH,  $^3J_{\text{P-C}} = 6.5$  Гц), 138.7 (C), 139.8 (C), 140.3 (C), 140.4 (C).

HR-ESI MS:  $m/z$  расчёт для  $[\text{C}_{43}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{P}]^+$ : 714.1376; эксп: 714.1341 [**21-Cl**] $^+$ .

ЭСП ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda$ , нм ( $\log \epsilon$ ): 439 (5.32), 570 (4.02), 608 (3.81).

#### Дигидрокси(5-пиридил-(10,15,20)-трифенилпорфириinato)фосфор(V) бромид, $[\text{P}(\text{MPyP})(\text{OH})_2]^+\text{Br}^-$ (**22**)



Свободный лиганд  $\text{H}_2\text{MPyP}$  (**1b**) (0.063 г, 0.1 ммоль, 1 экв.) был растворён в пиридине (30 мл) под током аргона.  $\text{POBr}_3$  (1.17 г, 4.09 ммоль, 40 экв.), предварительно растворённый в пиридине (20 мл), был по каплям добавлен к смеси при перемешивании. Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником под аргоном 90 мин и затем была охлаждена до комнатной температуры. Зелёная реакционная масса была растворена в 150 мл ДХМ и смешана с 2 л дистиллированной воды и затем перемешивалась 1 день при комнатной температуре. После завершения гидролиза  $[\text{P}(\text{MPyP})\text{Br}_2]^+\text{Br}^-$  до комплекса  $[\text{P}(\text{MPyP})(\text{OH})_2]^+\text{Br}^-$  органический слой

был отобран и вылит в хроматографическую колонку на силикагеле. Постепенное увеличение полярности элюента (ДХМ-МеОН, увеличение доли метанола от 0% до 15%) привело к получению не очень чистого продукта, который был доочищен с помощью ГПХ (Bio-Beads S-X1, элюент: хлороформ-метанол 98:2). Чистый комплекс **22** был получен в виде фиолетового порошка (0.065 г, 85% выход).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta$ , мд: -3.85 (br., 2H, OH), 7.71 (m, 9H, *m*- и *n*-фенил), 7.95 (m, 2H, *o*-пиридил), 8.00 (m, 6H *o*-фенил), 8.68 (dd,  $^3J = 5.1$  Гц,  $^4J_{P-H} = 1.3$  Гц, 2H,  $\beta$ -пирр), 8.76 (d,  $^4J_{P-H} = 1.3$  Гц, 4H,  $\beta$ -пирр), 8.78 (dd,  $^3J = 5.1$  Гц,  $^4J_{P-H} = 1.3$  Гц, 2H,  $\beta$ -пирр), 8.92 (m, 2H, *m*-пиридил).

$^{31}\text{P}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 162 МГц)  $\delta$ , мд: -193.

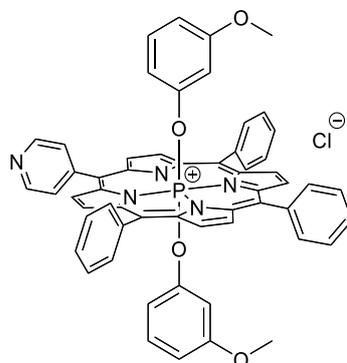
$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 125 МГц)  $\delta$ , мд: 111.8 (C), 116.2 (C), 116.4 (C), 126.9 (CH), 127.8 (CH), 128.3 (CH), 129.0 (CH), 129.5 (CH), 131.4 (CH), 132.4 (C), 132.5 (CH), 132.9 (CH), 133.6 (CH), 134.7 (CH), 138.3 (C), 139.4 (C), 139.5 (C), 147.6 (CH), 148.6 (CH).

HR-ESI MS:  $m/z$  расчёт для  $[\text{C}_{43}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{O}_2\text{P}]^{2+}$ : 339.6063; эксп: 339.6031  $[\mathbf{22}+\text{H}-\text{Br}]^{2+}$ ;

$m/z$  расчёт для  $[\text{C}_{43}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_2\text{P}]^+$ : 678.2053; эксп: 678.2036  $[\mathbf{22}-\text{Br}]^+$ .

ЭСП ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda$ , нм ( $\log \epsilon$ ): 428 (5.24), 556 (4.02), 598 (3.32).

### Ди(3-метоксифенокси)-(5-пиридил-(10,15,20)-трифенилпорфиринато)фосфор(V) хлорид, $[\text{P}(\text{MPyP})(\text{OPhOMe})_2]^+\text{Cl}^-$ (**23**)



Порфиринат **21** (0.05 г, 0.067 ммоль, 1 экв.) растворили в пиридине (10 мл). Далее 3-метоксифенол (22 мкл, 0.20 ммоль, 3 экв.), предварительно растворённый в 5 мл пиридина был добавлен к смеси. Затем смесь кипятили с обратным холодильником под аргоном одну ночь. Пиридин был отогнана на роторном испарителе и сухой остаток был очищен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси ДХМ-МеОН в качестве элюента (постепенное увеличение доли метанола от 0% до 15%). Дополнительная очистка была проведена с помощью ГПХ (Bio-Beads S-X1, элюент: хлороформ-метанол (98:2)). Чистый комплекс **23** был получен в виде зелёного твердого вещества (30 мг, 50% выход).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta$ , мд: 1.24 (br., 2H, *o*-фенокси), 1.75 (br., 2H *o*-фенокси), 3.11 (s, 6H, O-CH<sub>3</sub>), 5.68 (d,  $^3J = 8.0$  Гц, 2H, *n*-фенокси), 5.84 (dd,  $^3J = 8.0$  Гц,  $^3J = 8.0$  Гц, 2H, *m*-фенокси), 7.69-7.81 (m, 17H, фенил + *o*-пиридил), 9.06 (m, 8H,  $\beta$ -пирр), 9.12 (m, 2H, *m*-пиридил).

$^{31}\text{P}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 162 МГц)  $\delta$  мд: -195.

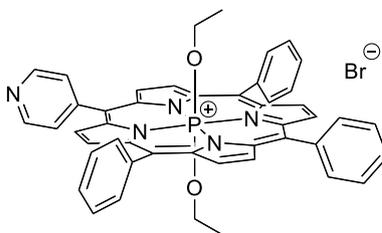
$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 125 МГц)  $\delta$ , мд: 55.0 (CH<sub>3</sub>), 101.7 (CH,  $^3J_{P-C} = 9.0$  Гц), 106.8 (CH,  $^3J_{P-C} = 9.1$  Гц), 107.6, (CH), 117.8 (C) 128.5 (CH), 128.6 (CH), 130.2 (CH), 132.7 (CH), 133.6 (CH), 133.8 (CH), 134.4 (CH), 134.7 (CH), 139.5 (C), 139.7 (C), 139.8 (C), 150.0 (C), 158.7 (C).

HR-ESI MS:  $m/z$  расчёт для  $[\text{C}_{57}\text{H}_{42}\text{N}_5\text{O}_4\text{P}]^{2+}$ : 445.6482; эксп: 445.6458  $[\text{23H-Cl}]^{2+}$ :

$m/z$  расчёт для  $[\text{C}_{57}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_4\text{P}]^+$ : 890.2891; эксп: 890.2873  $[\text{23-Cl}]^+$ .

ЭСП ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda$ , нм ( $\log \epsilon$ ): 434 (5.00), 564 (4.00), 606 (3.61).

### Диэтокси(5-пиридил-(10,15,20)-трифенилпорфиринато)фосфор(V) бромид, $[\text{P}(\text{MPyP})(\text{OEt})_2]^+\text{Br}^-$ (**24**)



#### Метод А.

Синтез был осуществлён с помощью описанной методики[104] с привнесёнными модификациями.

Комплекс **22** (10 мг, 0.013 ммоль, 1 экв.) растворили в ацетонитриле (30 мл), затем этил тозилат (6 мг, 0.03 ммоль, 2.3 экв.) и  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (5.4 мг, 0.016 ммоль, 1.3 экв.) были добавлены. Реакционная смесь перемешивалась 12 ч при 50 °С под аргоном. После охлаждения до комнатной температуры растворитель был отогнан на роторном испарителе. Сухой остаток был разделен с помощью колоночной хроматографии (силикагель, ДХМ-МеОН). Постепенное увеличение полярности элюента до 20% метанола позволило выделить фиолетовую фракцию, которая затем была переочищена с помощью ГПХ (Bio-Beads S-X1, элюент: хлороформ-метанол (98:2)). Было получено 4 мг фиолетового комплекса **24** с выходом 30%.

#### Метод В.

Свободный лиганд  $\text{H}_2\text{MPyP}$  (**1b**) (0.095 г, 0.15 ммоль, 1 экв.) был растворён в пиридине (30 мл) под током аргона.  $\text{POBr}_3$  (1.77 г, 6.17 ммоль, 40 экв.), предварительно растворённый в пиридине (20 мл), был по каплям добавлен к смеси при перемешивании. Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником под аргоном 90 мин и затем была охлаждена до комнатной температуры и разбавлена 200 мл этанола. Смесь перемешивалась 24 ч при комнатной температуре до тех пор, пока из зелёной не превратилась в фиолетовую. Далее она

была разбавлена 500 мл ДХМ и отмывалась дистиллированной водой от пиридина и этанола (3 x 500 мл). Органический слой был отделён и вылит в хроматографическую колонку на силикагеле. Постепенное увеличение полярности элюента (ДХМ-МеОН, увеличение доли метанола от 0% до 15%) привело к получению не очень чистого продукта, который был доочищен с помощью ГПХ (Bio-Beads S-X1, элюент: хлороформ-метанол 98:2). Чистый комплекс **24** был получен в виде фиолетового порошка (0.084 г, 66% выход).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 300 МГц)  $\delta$ , мд: -2.35 (dq,  $^3J_{P-H} = 13.7$  Гц,  $^3J = 7.3$  Гц, 4H,  $\text{CH}_2$ ), -1.74 (td,  $^3J = 7.0$  Гц,  $^4J_{P-H} = 2.1$  Гц, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 7.55-7.75 (m, 9H, *m*- и *p*-фенил), 7.82 (m, 8H, *o*-фенил + *o*-пиридил), 8.81-9.02 (m, 10H,  $\beta$ -пирр + *m*-пиридил).

$^{31}\text{P}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 162 МГц)  $\delta$ , мд: -179.

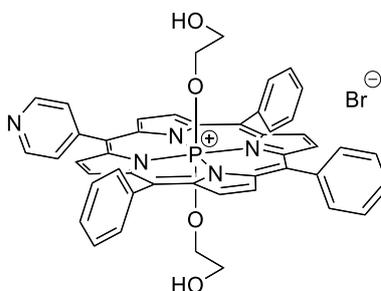
$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 125 МГц)  $\delta$ , мд: 13.1 ( $\text{CH}_3$ ,  $^2J_{P-C} = 16.2$  Гц), 56.9 ( $\text{CH}_2$ ), 112.2 (C), 116.7 (C), 117.0 (C), 128.0 (CH), 128.7 (CH), 129.9 (CH), 130.0 (CH), 132.5 (CH,  $^3J_{P-C} = 5.0$  Гц), 133.4 (CH), 133.5 (CH,  $^3J_{P-C} = 5.2$  Гц), 133.6 (CH,  $^3J_{P-C} = 5.4$  Гц), 134.1 (CH,  $^3J_{P-C} = 5.1$  Гц), 135.1 (CH), 135.2 (C), 138.1 (C), 139.2 (C), 139.3 (C), 139.5 (C), 149.6 (CH).

HR-ESI MS:  $m/z$  расчёт для  $[\text{C}_{47}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_2\text{P}]^{2+}$ : 367.6376; эксп: 367.6361  $[\mathbf{24H-Br}]^{2+}$ ;

$m/z$  расчёт для  $[\text{C}_{47}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{O}_2\text{P}]^+$ : 734.2679; эксп: 734.4825  $[\mathbf{24-Br}]^+$ .

ЭСП ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda$ , нм ( $\log \epsilon$ ): 431 (5.16), 559 (3.92), 602 (3.50).

### Ди-(этан-1,2-диолато)-(5-пиридил-(10,15,20)-трифенилпорфириinato)фосфор(V) бромид, $[\text{P}(\text{MPyP})(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH})_2]^+\text{Br}^-$ (**25**)



Свободный лиганд  $\text{H}_2\text{MPyP}$  (**1b**) (0.18 г, 0.292 ммоль, 1 экв.) был растворён в пиридине (120 мл) под током аргона.  $\text{POBr}_3$  (3.35 г, 11.7 ммоль, 40 экв.), предварительно растворённый в пиридине (30 мл), был по каплям добавлен к смеси при перемешивании. Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником под аргоном 90 мин и затем была охлаждена до комнатной температуры и разбавлена 250 мл этиленгликоля. Смесь перемешивалась 6 ч при комнатной температуре до тех пор, пока из зелёной не превратилась в фиолетовую. Примерно 80% растворителей было отогнано на роторном испарителе. Далее реакционная смесь была разбавлена 200 мл ДХМ и отмывалась дистиллированной водой (4 x 400 мл). Органический слой был отделён и вылит в хроматографическую колонку на окиси алюминия. Постепенное увеличение полярности элюента (ДХМ-МеОН, увеличение доли метанола от 0% до 8%)

привело к получению не очень чистого продукта, который был доочищен с помощью ГПХ (Bio-Beads S-X3, элюент: хлороформ-метанол 98:2). Чистый комплекс **25** был получен в виде фиолетового порошка (0.180 г, 73% выход).

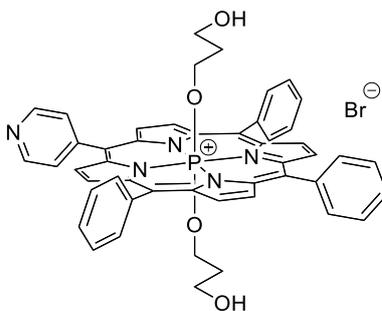
$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta$ , мд: -2.34 (dt,  $^3J_{P-H} = 12.1$  Гц,  $^3J = 6.0$  Гц, 4H, P-O-CH<sub>2</sub>), 0.60 (td,  $^3J = 5.7$  Гц,  $^4J_{P-H} = 2.0$  Гц, 4H, -CH<sub>2</sub>-OH), 7.61-7.75 (m, 9H, *m*- и *n*-фенил), 7.93 (m, 6H, *o*-фенил), 7.99 (m, 2H, *o*-пиридил), 8.77 (m, 2H, *m*-пиридил), 8.84 (m, 2H,  $\beta$ -пирр), 8.94 (m, 6H,  $\beta$ -пирр).

$^{31}\text{P}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 162 МГц)  $\delta$ , мд: -180.

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 100 МГц)  $\delta$ , мд: 57.9 (CH<sub>2</sub>,  $^2J_{P-C} = 17.0$  Гц), 63.1 (CH<sub>2</sub>,  $^2J_{P-C} = 14.5$  Гц), 112.9 (C), 116.7 (C), 128.2 (C), 128.3 (CH), 128.3 (CH), 132.3 (CH), 133.2 (CH), 133.4 (CH), 133.5 (CH), 133.6 (CH), 135.4 (C), 138.5 (C), 139.5 (C), 143.8 (CH), 149.4 (CH).

ЭСП ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda$ , нм ( $\log \epsilon$ ) 432 (5.20), 559 (3.98), 600 (3.46).

**Ди-((3-оксипропил)окси)-(5-пиридил-(10,15,20)-трифенилпорфириinato)фосфор(V) бромид, [P(MPyP)(O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> (**26**)**



Свободный лиганд H<sub>2</sub>MPyP (**1b**) (0.18 г, 0.292 ммоль, 1 экв.) был растворён в пиридине (120 мл) под током аргона. POBr<sub>3</sub> (3.35 г, 11.7 ммоль, 40 экв.), предварительно растворённый в пиридине (30 мл), был по каплям добавлен к смеси при перемешивании. Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником под аргоном 90 мин и затем была охлаждена до комнатной температуры и разбавлена 250 мл пропан-1,3-диола. Смесь перемешивалась 6 ч при комнатной температуре до тех пор, пока из зелёной не превратилась в фиолетовую. Примерно 80% растворителей было отогнано на роторном испарителе. Далее реакционная смесь была разбавлена 200 мл ДХМ и отмывалась дистиллированной водой (4 x 400 мл). Органический слой был отделён и вылит в хроматографическую колонку на окиси алюминия. Постепенное увеличение полярности элюента (ДХМ-МеОН, увеличение доли метанола от 0% до 8%) привело к получению не очень чистого продукта, который был доочищен с помощью ГПХ (Bio-Beads S-X3, элюент: хлороформ-метанол 98:2). Чистый комплекс **26** был получен в виде фиолетового порошка (0.172 г, 67% выход).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta$ , мд: -2.26 (dt,  $^3J_{\text{P-H}} = 12.0$  Гц,  $^3J = 5.9$  Гц, 4Н, P-O-CH<sub>2</sub>), -1.27 (m, 4Н, CH<sub>2</sub>), 1.54 (t,  $^3J = 5.8$  Гц, 4Н, -CH<sub>2</sub>-OH), 7.75 (m, 9Н, *m*- и *n*-фенил), 8.00 (m, 6Н, *o*-фенил), 8.08 (m, 2Н, *o*-пиридил), 8.95 (m, 2Н, *m*-пиридил), 8.98 (m, 2Н,  $\beta$ -пирр), 9.03 (m, 6Н,  $\beta$ -пирр).

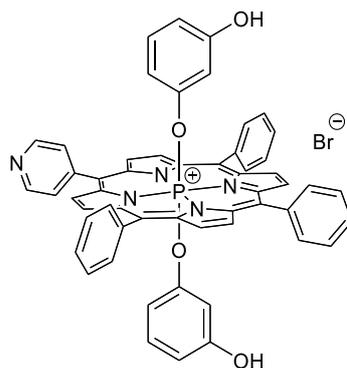
$^{31}\text{P}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 162 МГц)  $\delta$ , мд: -180.

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 125 МГц)  $\delta$ , мд: 33.3 (CH<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{P-C}} = 16.6$  Гц), 57.0 (CH<sub>2</sub>), 59.4 (CH<sub>2</sub>,  $^2J_{\text{P-C}} = 15.3$  Гц), 113.6 (C), 117.9 (C), 118.3 (C), 129.4 (CH), 129.9 (CH), 130.9 (CH), 133.8 (CH), 134.6 (CH), 134.7 (CH), 135.0 (CH), 136.8 (C), 139.6 (C), 140.7 (C), 140.8 (C), 140.9 (C), 146.1 (C), 150.1 (CH)

HR ESI MS:  $m/z$  расчёт для  $[\text{C}_{49}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_4\text{P}]^+$ : 794.2891; эксп: 794.2821 [**26-Br**]<sup>+</sup>.

ЭСП ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda$ , нм ( $\log \epsilon$ ): 431 (5.26), 560 (4.00), 603 (3.39).

### Ди-(3-оксифенокси)-(5-пиридил-(10,15,20)-трифенилпорфириinato)фосфор(V) бромид, $[\text{P}(\text{MPyP})(\text{OPhOH})_2]^+\text{Br}^-$ (**26**)



Свободный лиганд  $\text{H}_2\text{MPyP}$  (**1b**) (0.10 г, 0.162 ммоль, 1 экв.) был растворён в пиридине (50 мл) под током аргона.  $\text{POBr}_3$  (1.86 г, 6.50 ммоль, 40 экв.), предварительно растворённый в пиридине (20 мл), был по каплям добавлен к смеси при перемешивании. Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником под аргоном 90 мин и затем была охлаждена до комнатной температуры. Резорцин (5 г, 45 ммоль, 454 экв.) и хлороформ (200 мл) были добавлены к реакционной смеси. Она перемешивалась 48 ч при комнатной температуре. Далее реакционная смесь отмывалась дистиллированной водой (3 x 500 мл). Органический слой был отделён и вылит в хроматографическую колонку на силикагеле. Постепенное увеличение полярности элюента (ДХМ-МеОН, увеличение доли метанола от 0% до 15%) привело к получению не очень чистого продукта, который был доочищен с помощью ГПХ (Bio-Beads S-X3, элюент: хлороформ-метанол 98:2). Чистый комплекс **27** был получен в виде зелено-коричневого твёрдого вещества (0.172 г, 67% выход).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta$ , мд: 1.46 (br. d,  $^3J = 8.2$  Гц, 2Н, *o*-фенокси), 1.97 (m, 2Н, *o*-фенокси), 5.57 (ddd,  $^3J = 8.3$  Гц,  $^3J = 8.3$  Гц,  $^4J = 1.4$  Гц, 2Н, *m*-фенокси), 5.79 (br. d,  $^3J = 8.2$  Гц,

2H, *n*-фенокси), 7.62 (m, 9H, *m*-фенил + *n*-фенил), 7.83 (m, 8H, *o*-фенил + *o*-пиридил), 8.13 (s, 2H, OH), 8.67 (m, 2H, *m*-пиридил), 8.76 (dd,  $^3J = 5.2$  Гц,  $^4J_{P-H} = 3.2$  Гц, 2H,  $\beta$ -пирр), 8.87 (dd,  $^3J = 5.2$  Гц,  $^4J_{P-H} = 3.2$  Гц, 2H,  $\beta$ -пирр), 8.94 (d,  $^4J_{P-H} = 3.2$  Гц, 4H,  $\beta$ -пирр).

$^{31}\text{P}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 162 МГц)  $\delta$ , мд: -194.

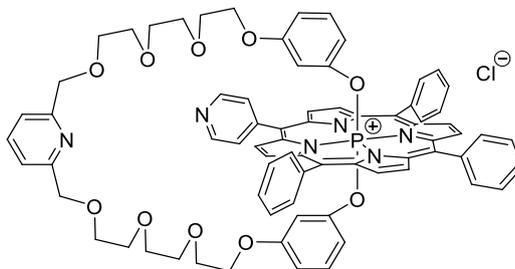
$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 125 МГц)  $\delta$ , мд: 103.1 (CH,  $^3J_{P-C} = 8.6$  Гц), 104.6 (CH,  $^3J_{P-C} = 8.2$  Гц), 110.8 (C), 113.4 (C), 117.5 (CH), 127.5 (CH), 128.3 (CH), 128.5 (CH), 129.7 (CH), 132.3 (CH), 133.3 (CH), 133.4 (CH), 133.6 (CH), 133.7 (CH), 135.1 (C), 138.6 (C), 139.5 (C), 139.7 (C), 139.8 (C), 143.7 (C), 149.2 (CH), 149.7 (C), 149.8 (C), 157.2 (C).

HR-ESI MS:  $m/z$  расчёт для  $[\text{C}_{55}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{O}_4\text{P}]^{2+}$ : 431.6283; эксп: 431.6283 [**27H-Br**] $^{2+}$ ;

$m/z$  расчёт для  $[\text{C}_{55}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{O}_4\text{P}]^+$ : 862.2578; эксп: 862.2525 [**27-Br**] $^+$ .

ЭСП ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda$ , нм ( $\log \epsilon$ ): 436 (4.95), 565 (3.94), 607 (3.56).

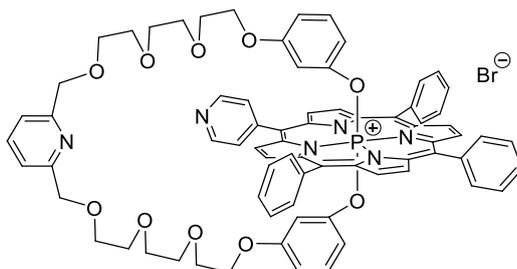
### Переключатель №1а, $[\text{P}(\text{MPyP})\text{handle\#1}]^+\text{Cl}^-$ (**28a**)



Комплекс **21** (0.021 г, 0.028 ммоль, 1 экв.) и ручку №1 (**10**) (0.018 г, 0.03 ммоль 1.1 экв.) были помещены в ампулу для микроволновой печи. Под током аргона в неё был добавлен свежеперегранный пиридин (3 мл). Смесь нагревали до 140 °С при мощности 120 Вт в течение 45 мин в микроволновой печи при использовании охлаждения сжатым воздухом. Затем реакционная масса была охлаждена до комнатной температуры и растворена в 20 мл хлороформа. Полученный раствор был вылит в хроматографическую колонку на силикагеле (элюент – ДХМ). Третья коричнево-зелёная фракция (15% метанола) была отобрана и упарена. Далее она была доочищена с помощью серии ГПХ колонок (Bio-Beads S-X1, элюент: хлороформ-метанол (98:2)). Было получено 1.5 мг коричнево-зелёного твердого комплекса **28a** с выходом 5%. Данный синтез оказался невоспроизводимым.

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 МГц)  $\delta$ , мд: 1.41 (ddd,  $^4J = 2.2$  Гц,  $^4J = 2.2$  Гц,  $^4J_{P-H} = 2.2$  Гц, 2H, *o*-фенокси), 2.24 (ddd,  $^3J = 8.2$  Гц,  $^4J = 2.2$  Гц,  $^4J_{P-H} = 2.2$  Гц, 2H *o*-фенокси), 3.35 (m,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.51 (m,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.56-3.68 (m, 16H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.48 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 5.74 (dt,  $^3J = 8.2$  Гц,  $^4J = 1.4$  Гц, 2H, *n*-фенокси), 5.92 (td,  $^3J = 8.2$  Гц,  $^4J = 1.7$ , 2H, *m*-фенокси), 7.17 (d,  $^3J = 7.7$  Гц, 2H, *m*-пиридил<sub>handle</sub>), 7.30 (t,  $^3J = 7.8$  Гц, 1H, *n*-пиридил<sub>handle</sub>), 7.75 (m, 9H, *m*- и *n*-фенил), 7.82 (m, 6H, *o*-фенил), 7.90 (m, 2H, *o*-пиридил), 8.95 (m, 2H, *m*-пиридил), 9.13 (m, 8H,  $\beta$ -пирр).

## Переключатель №1, [P(MPyP)handle#1]<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> (28b)



В двугорлую круглодонную колбу (50 мл) под током аргона был помещён комплекс **22** и растворён в 5 мл сухого ДХМ. Затем также в инертной атмосфере при перемешивании был добавлен SOBr<sub>2</sub> (0.39 мл, 5.03 ммоль, 38 экв.). Смесь перемешивалась 3 ч. ДХМ и избыток SOBr<sub>2</sub> был упарен. Реакционную массу оставили под вакуумом на ночь. На следующий день добавили свежеперегнанного пиридина (25 мл) через полую иглу. Таким же способом полученный раствор перенесли в заранее приготовленную (отвакуумированную и заполненную аргоном) 0.5 л двугорлую колбу, соединённую с обратным холодильником. Ручка №1 (**10**) (0.09 г, 0.153 ммоль, 1.16 экв.), предварительно растворённая также в 25 мл свежеперегнанного пиридина, была добавлена через полую иглу в токе аргона при перемешивании также в 0.5 л колбу. После добавления к смеси ещё 100 мл свежеперегнанного пиридина её перемешивали при 50 °С в течение 24 ч, а затем кипятили ещё 2 ч. Реакционную массу охладили до комнатной температуры и растворили в 200 мл циклогексана. Полученную взвесь постепенно приливали в хроматографическую колонку (силикагель, ДХМ-циклогексан (1:1)). Постепенное увеличение полярности элюента (ДХМ-МеОН (88:12)) позволило собрать фракцию, включающую в себя смесь комплексов. Дальнейшая очистка с помощью ГПХ (Bio-Beads S-X3, хлороформ-метанол (98:2)), позволила отделить комплексы, не содержащие ручку №1. Дополнительная серия ГПХ колонок (Bio-Beads S-X1, хлороформ-метанол (98:2)) позволила выделить чистый комплекс **28b** в виде зелёно-коричневого твёрдого вещества (18 мг, 10%).

<sup>1</sup>H-ЯМР (CD<sub>3</sub>OD, 400 МГц) δ, мд: 1.41 (ddd, <sup>4</sup>J = 2.2 Гц, <sup>4</sup>J = 2.2 Гц, <sup>4</sup>J<sub>P-H</sub> = 2.2 Гц, 2H, *o*-фенокси), 2.24 (ddd, <sup>3</sup>J = 8.2 Гц, <sup>4</sup>J = 2.2 Гц, <sup>4</sup>J<sub>P-H</sub> = 2.2 Гц, 2H *o*-фенокси), 3.35 (m, CH<sub>2</sub>O), 3.51 (m, CH<sub>2</sub>O), 3.56-3.68 (m, 16H, CH<sub>2</sub>O), 4.48 (s, 4H, CH<sub>2</sub>O), 5.74 (dt, <sup>3</sup>J = 8.2 Гц, <sup>4</sup>J = 1.4 Гц, 2H, *n*-фенокси), 5.92 (td, <sup>3</sup>J = 8.2 Гц, <sup>4</sup>J = 1.7, 2H, *m*-фенокси), 7.17 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Гц, 2H, *m*-пиридил<sub>handle</sub>), 7.30 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Гц, 1H, *n*-пиридил<sub>handle</sub>), 7.75 (m, 9H, *m*- и *n*-фенил), 7.82 (m, 6H, *o*-фенил), 7.90 (m, 2H, *o*-пиридил), 8.95 (m, 2H, *m*-пиридил), 9.13 (m, 8H, β-пирр).

<sup>31</sup>P-ЯМР (CD<sub>3</sub>OD, 162 МГц) δ, мд: -195.

<sup>13</sup>C-ЯМР (CD<sub>3</sub>OD, 125 МГц) δ, мд: 68.3 (CH<sub>2</sub>O), 70.2 (CH<sub>2</sub>O), 71.6 (CH<sub>2</sub>O), 71.7 (CH<sub>2</sub>O), 72.0 (CH<sub>2</sub>O), 74.4 (CH<sub>2</sub>O), 74.4 (CH<sub>2</sub>O), 101.8 (CH, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 8.2 Гц), 106.7 (CH), 108.8 (CH, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 8.3 Гц), 109.0 (CH), 109.7 (CH), 118.8 (C), 119.1 (C), 121.6 (CH), 129.6 (CH), 129.7 (CH), 131.0 (CH), 134.2 (CH, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 5.2 Гц), 134.7 (CH), 135.0 (CH, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 5.4 Гц), 135.2, (CH, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 5.6 Гц), 135.4

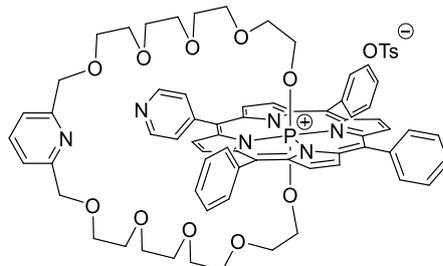
(CH,  $^3J_{P-C} = 5.3$  Гц), 136.1 (C), 138.9 (CH), 139.7 (C), 140.7 (C), 140.8 (C), 141.0 (C), 145.2 (C), 150.3 (CH), 151.5 (C), 151.6 (C), 159.0 (C), 159.2(C).

HR-ESI MS:  $m/z$  расчёт для  $[C_{74}H_{67}N_6O_{10}P]^{2+}$ : 615.2323; эксп: 615.2312 [**28bH-Br**] $^{2+}$ ;

$m/z$  расчёт для  $[C_{74}H_{66}N_6O_{10}P]^+$ : 1229.4573; эксп 1229.4590 [**28b-Br**] $^+$ .

ЭСП (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda$ , нм (log $\epsilon$ ): 434 (4.92), 565 (3.86), 607 (3.45).

### Переключатель №2, [P(MPyP)handle#2] $^+$ OTs $^-$ (**29**)



Комплекс **22** (0.054 г, 0.07 ммоль, 1 экв.) и ручка №2 (**14**) (0.068 г, 0.085 ммоль, 1.2 экв.) были растворены в ацетонитриле (80 мл). Смесь пробулькивали аргоном 30 мин и затем Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.082 г, 0.25 ммоль, 3.5 экв.) был добавлен. Реакционная масса перемешивалась 36 ч при 50 °С. Примерно половина ацетонитрила была упарена и смесь разбавлена 100 мл ДХМ. Полученная смесь была вылита в хроматографическую колонку на силикагеле с ДХМ. Увеличение доли метанола до 15% позволило элюировать красно-коричневую фракцию, которая была упарена и переочищена несколько раз с помощью ГПХ (Bio-Beads S-X1, элюент – хлороформ). Было получено 10 мг красно-коричневого твердого комплекса **29**, содержащего примеси.

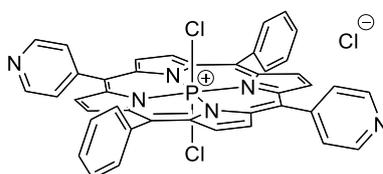
$^1H$ -ЯМР (CD<sub>3</sub>OD, 400 МГц)  $\delta$ , мд: -2.23 (m, 4H, P-O-CH<sub>2</sub>), 0.65 (br., 4H, CH<sub>2</sub>O), 2.12 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 2.63 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 2.94 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 3.18 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 3.38 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 3.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 4.46 (s, 4H, CH<sub>2</sub>O), 7.23 (d,  $^3J = 7.9$  Гц, 2H, *m*-пиридил<sub>handle</sub>), 7.55 (t  $^3J = 7.6$  Гц, 1H, *n*-пиридил<sub>handle</sub>), 7.82 (m, 9H, *m*- и *n*-фенил), 8.04 (m, 6H, *o*-фенил), 8.15 (m, 2H, *o*-пиридил), 8.98 (m, 2H, *m*-пиридил), 9.14 (m, 8H,  $\beta$ -пирр). Спектры более подробно описаны в обсуждении результатов.

$^{31}P$ -ЯМР (CD<sub>3</sub>OD, 162 МГц)  $\delta$ , мд: -181.

MALDI-TOF MS:  $m/z$  расчёт для  $[C_{67}H_{67}N_5O_{10}P]^+$ : 1132.47; эксп 1133.48 [**29-OTs**] $^+$ .

ЭСП (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda$ , нм: 433, 563, 602.

### Дихлоро-((5,15)-дипиридил-(10,20)-дифенилпорфиринато)фосфор(V) хлорид, [P(DPyP)Cl<sub>2</sub>] $^+$ Cl $^-$ (**30**)



Порфирин  $\text{H}_2\text{DPyP}$  (**1c**) (0.075 г, 0.12 ммоль, 1 экв.) был растворён в 25 мл пиридина под током аргона. Далее  $\text{POCl}_3$  (1.8 мл, 19.37 ммоль, 160 экв.) был по каплям добавлен в смесь при перемешивании. Раствор  $\text{PCl}_5$  (0.1 г, 0.48 ммоль, 3 экв.) в пиридине (2 мл) был также добавлен по каплям. Смесь кипятили с обратным холодильником под аргоном в течение 7 дней. После охлаждения до комнатной температуры и упаривания пиридина на роторном испарителе зелёный остаток разделялся с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: ДХМ- $\text{MeOH}$  (90:10)). Полученный грязный продукт был дополнительно пропущен через Bio-Beads S-X1 колонку (элюент – хлороформ). Комплекс **30** был выделен в виде твёрдого зелёного вещества (5 мг) с выходом 5%. Данное соединение склонно к очень быстрому гидролизу на воздухе и требует хранения в инертной атмосфере в отсутствие следов влаги и света.

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{DMCO-d}_6 + \text{CDCl}_3$ , 300 МГц)  $\delta$ , мд: 7.78 (m, 6H, *m*- и *p*-фенил), 7.93 (m, 4H, *o*-фенил), 8.07 (m, 4H, *o*-пиридил), 9.00 - 9.30 (m, 12H, *o*-пиридил +  $\beta$ -пирр).

$^{31}\text{P}$ -ЯМР ( $\text{DMCO-d}_6 + \text{CDCl}_3$ , 162 МГц)  $\delta$ , мд: -229.

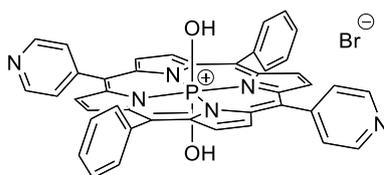
$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{DMCO-d}_6 + \text{CDCl}_3$ , 125 МГц)  $\delta$ , мд: 113.4 (C), 116.5 (C), 117.5 (C), 127.8 (CH), 128.2 (CH), 129.7 (CH), 129.9 (CH), 132.9 (CH), 133.3 (CH), 138.2 (C), 139.6 (C), 142.8, (C), 148.2 (CH).

HR-ESI MS:  $m/z$  расчёт для  $[\text{C}_{42}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{P}]^{2+}$ : 358.0700; эксп: 358.0716  $[\text{30H-Cl}]^{2+}$ ;

$m/z$  расчёт для  $[\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{P}]^+$ : 715.1328; эксп: 715.1315  $[\text{30-Cl}]^+$ .

ЭСП ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda$ , нм: 438, 570, 608.

### Дигидрокси-((5,15)-дипиридил-(10,20)-дифенилпорфиринато)фосфор(V) бромид, $[\text{P}(\text{DPyP})(\text{OH})_2]^+\text{Br}^-$ (**31**)



Свободный лиганд  $\text{H}_2\text{DPyP}$  (**1c**) (0.073 г, 0.118 ммоль, 1 экв.) был растворён в пиридине (50 мл) под током аргона.  $\text{POBr}_3$  (1.8 г, 6.3 ммоль, 53 экв.), предварительно растворённый в пиридине (20 мл), был по каплям добавлен к смеси при перемешивании. Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником под аргоном 90 мин и затем была охлаждена до комнатной температуры. Зелёная реакционная масса была растворена в 200 мл ДХМ и смешана с 2 л дистиллированной воды и затем перемешивалась 1 день при комнатной температуре. После завершения гидролиза  $[\text{P}(\text{DPyP})\text{Br}_2]^+\text{Br}^-$  до комплекса  $[\text{P}(\text{DPyP})(\text{OH})_2]^+\text{Br}^-$  органический слой был отобран и вылит в хроматографическую колонку на силикагеле. Постепенное увеличение полярности элюента (ДХМ- $\text{MeOH}$ , увеличение доли метанола от 0% до 25%) привело к получению не очень чистого продукта, который был доочищен с помощью ГПХ (Bio-

Beads S-X3, элюент: хлороформ-метанол 98:2). Чистый комплекс **31** был получен в виде фиолетового порошка (0.062 г, 69% выход).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 500 МГц)  $\delta$ , мд: 7.65-7.76 (m, 6H, *m*- и *n*-фенил), 7.89 (d,  $^3J = 5.4$  Гц, 2H, *o*-пиридил), 7.97 (d,  $^3J = 7.4$  Гц, 2H, *o*-фенил), 8.53 (d,  $^3J = 4.8$  Гц, 2H, *m*-пиридил), 8.72 (dd,  $^3J = 5.3$  Гц,  $^4J_{P-H} = 1.9$  Гц, 4H,  $\beta$ -пирр.), 8.89 (dd,  $^3J = 5.3$  Гц,  $^4J_{P-H} = 1.8$  Гц, 4H,  $\beta$ -пирр.).

$^{31}\text{P}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 121 МГц)  $\delta$ , мд: -180.

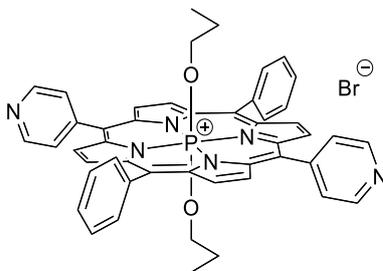
$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 125 МГц)  $\delta$ , мд: 112.4 (C), 116.5 (C), 128.0 (CH), 128.2 (CH), 129.2 (CH), 131.6 (CH), 133.0 (CH), 133.5 (CH), 137.0 (C), 138.3 (C), 139.6 (C), 145.8 (C), 148.6 (CH).

HR-ESI MS:  $m/z$  расчёт для  $[\text{C}_{42}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}]^{2+}$ : 340.1039; эксп: 340.1026 [**31H-Br**] $^{2+}$ ;

$m/z$  расчёт для  $[\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}]^+$ : 679.2006; эксп: 679.2008 [**31-Br**] $^+$ .

ЭСП ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda$ , нм ( $\log \epsilon$ ): 428 (5.07), 557 (3.93), 598 (3.48).

### Дипропокси-((5,15)-дипиридил-(10,20)-дифенилпорфириinato)фосфор(V) бромид, $[\text{P}(\text{DPrP})(\text{OPr})_2]^+\text{Br}^-$ (**32**)



Синтез был осуществлён с помощью описанной методики[104] с привнесёнными модификациями.

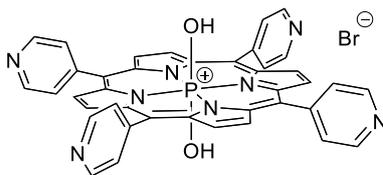
Комплекс **31** (7 мг, 0.009 ммоль, 1 экв.) растворили в ацетонитриле (15 мл), затем 1-йодпропан (6 мг, 0.03 ммоль, 2.3 экв.) и  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (7.5 мг, 0.0023 ммоль, 2.5 экв.) были добавлены. Реакционная смесь перемешивалась 24 ч при 50 °C под аргоном. После охлаждения до комнатной температуры растворитель был отогнан на роторном испарителе. Сухой остаток был разделен с помощью колоночной хроматографии (силикагель, ДХМ-МеОН). Постепенное увеличение полярности элюента до 20% метанола позволило выделить фиолетовую фракцию, которая затем была переочищена с помощью ГПХ (Bio-Beads S-X1, элюент: хлороформ-метанол (98:2)). Было получено 1.5 мг фиолетового комплекса **32** с выходом 20%.

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц)  $\delta$ , мд -2.48 (br., 4H, P-O-CH<sub>2</sub>), -1.49 (br., 4H CH<sub>2</sub>), -1.14 (br., 6H, CH<sub>3</sub>) 7.81 (m, 6H, *m*- и *n*-фенил), 8.00 (m, 8H, *o*-фенил + *o*-пиридил), 9.13 (m, 10H, *m*-пиридил +  $\beta$ -пирр).

$^{31}\text{P}$ -ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ , 162 МГц)  $\delta$ , мд, -179.

ЭСП ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda$ , нм: 432, 560, 600.

**Дигидрокси(5,10,15,20-тетрапиридилпорфиринато)фосфор(V) бромид, [P(TPyP)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> (33)**



Свободный лиганд H<sub>2</sub>TPyP (0.105 г, 0.17 ммоль, 1 экв.) был растворён в пиридине (50 мл) под током аргона. POBr<sub>3</sub> (4.80 г, 17 ммоль, 100 экв.), предварительно растворённый в пиридине (20 мл), был по каплям добавлен к смеси при перемешивании. Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником под аргоном 2.5 ч и затем была охлаждена до комнатной температуры. Зелёная реакционная масса была растворена в 200 мл ДХМ и смешана с 2 л дистиллированной воды и затем перемешивалась 1 день при комнатной температуре. После завершения гидролиза [P(TPyP)Br<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> до комплекса [P(TPyP)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> органический слой был отобран и вылит в хроматографическую колонку на силикагеле. Постепенное увеличение полярности элюента (ДХМ-МеОН, увеличение доли метанола от 0% до 50%) привело к получению не очень чистого продукта, который был доочищен с помощью ГПХ (Bio-Beads S-X1, элюент: хлороформ-метанол 98:2). Чистый комплекс **33** был получен в виде фиолетового порошка (0.016 г, 13% выход).

<sup>1</sup>H-ЯМР (CD<sub>3</sub>OD, 500 МГц) δ, мд: 8.17 (m, 8H, *o*-пиридил), 8.97 (m, 8H *m*-пиридил), 9.04 (d, <sup>4</sup>J<sub>P-H</sub> = 1.7 Гц, 8H β-пирр).

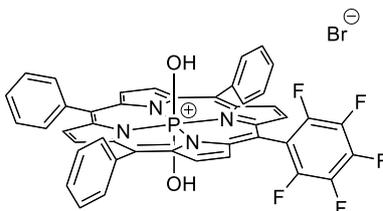
<sup>31</sup>P-ЯМР (CD<sub>3</sub>OD, 121 МГц) δ, мд: -175.

<sup>13</sup>C-ЯМР (CD<sub>3</sub>OD, 125 МГц) δ, мд: 114.3 (C), 130.0 (CH), 133.5 (CH, <sup>3</sup>J<sub>P-C</sub> = 3.3 Гц), 139.9 (C), 147.9 (C), 149.7 (CH).

HR-ESI MS: *m/z* расчёт для [C<sub>40</sub>H<sub>26</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>P]<sup>+</sup>: 681.1911; эксп: 681.1821 [**33**-Br]<sup>+</sup>.

ЭСП (CHCl<sub>3</sub>) λ, нм (logε): 427 (5.13), 557 (3.92), 594 (3.50)

**Дигидрокси(5-(пентафторфенил)-(10,15,20)-трифенилпорфиринато)фосфор(V) бромид, [P(MpFP)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> (34)**



Свободный лиганд H<sub>2</sub>MpFP (0.27 г, 0.38 ммоль, 1 экв.) был растворён в пиридине (150 мл) под током аргона. POBr<sub>3</sub> (4.39 г, 15.3 ммоль, 40 экв.), предварительно растворённый в пиридине (20 мл), был по каплям добавлен к смеси при перемешивании. Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником под аргоном 1.5 ч и затем была охлаждена до комнатной

температуры. Зелёная реакционная масса была растворена в 200 мл ДХМ и смешана с 2 л дистиллированной воды и затем перемешивалась 1 день при комнатной температуре. После завершения гидролиза  $[\text{P}(\text{MrFP})\text{Br}_2]^+\text{Br}^-$  до комплекса  $[\text{P}(\text{MrFP})(\text{OH})_2]^+\text{Br}^-$  органический слой был отобран и разбавлен 200 мл петролейного эфира, а затем вылит в хроматографическую колонку на силикагеле. Постепенное увеличение полярности элюента (ДХМ-МеОН, увеличение доли метанола от 0% до 15%) привело к получению не очень чистого продукта, который был доочищен с помощью ГПХ (Bio-Beads S-X3, элюент: хлороформ-метанол 98:2). Чистый комплекс **34** был получен в виде фиолетового порошка (0.17 г, 55% выход).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 500 МГц)  $\delta$ , мд: 7.80 (m, 9H, *m*- и *n*-фенил), 8.04 (m, 6H *o*-фенил), 9.06 (m, 4H,  $\beta$ -пирр), 9.08 (m, 2H,  $\beta$ -пирр), 9.14 (m, 2H,  $\beta$ -пирр).

$^{31}\text{P}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 121 МГц)  $\delta$ , мд: -189.

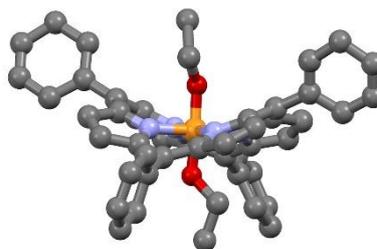
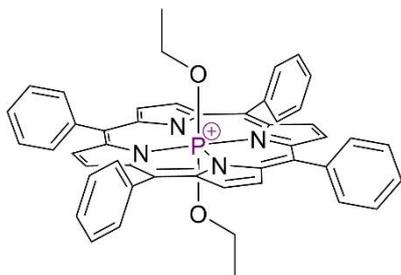
$^{19}\text{F}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 282 МГц)  $\delta$ , мд: -164.3 (td,  $^3J_{\text{F-F}} = 21.7$  Гц,  $^4J_{\text{F-F}} = 6.5$  Гц, 2F, *o*-фенил), -151.1 (t,  $^3J_{\text{F-F}} = 21.0$  Гц, 1F, *n*-фенил), -140.6 (m, 2F, *m*-фенил).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 125, МГц)  $\delta$ , мд: 117.6 (C,  $^3J_{\text{P-C}} = 1.8$  Гц), 118.5 (C,  $^3J_{\text{P-C}} = 1.8$  Гц), 120.0 (CH), 120.1 (CH), 130.5 (CH), 132.8 (CH,  $^3J_{\text{P-C}} = 4.1$  Гц), 133.9 (CH,  $^3J_{\text{P-C}} = 4.7$  Гц), 134.3 (CH,  $^3J_{\text{P-C}} = 4.7$  Гц), 134.6 (CH), 134.7 (CH), 135.0 (CH,  $^3J_{\text{P-C}} = 4.7$  Гц), 137.7 (CH), 137.8 (C), 140.0 (C), 140.2 (C), 140.6 (C), 140.9 (C).

HR-ESI MS:  $m/z$  расчёт для  $[\text{C}_{44}\text{H}_{25}\text{F}_5\text{N}_4\text{O}_2\text{P}]^+$ : 767.1630; эксп: 767.1563 [**34**-Br] $^+$ .

ЭСП ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda$ , нм ( $\log \epsilon$ ): 425 (5.29), 555 (4.13), 593 (3.79).

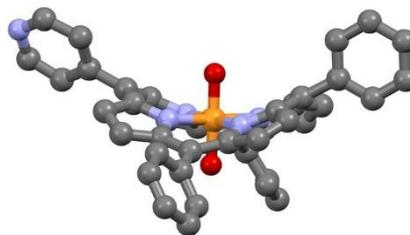
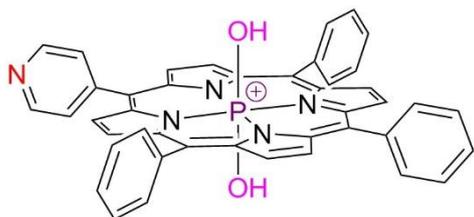
## [P( TPP)(OEt)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (не завершена)



**Условия кристаллизации:** монокристаллы были получены с помощью диффузии паров n-пентана в раствор порфирина в хлороформе в присутствии нескольких капель метанола.

Identification code	e3463a
Empirical formula	C <sub>70</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> P
Formula weight	1009.04 g/mol
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 10.2750(4)      α = 83.6210(15) b = 16.5072(6)      β = 79.5842(15) c = 17.5546(6)      γ = 78.0722(15)
Volume	2856.75(18) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.173 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.231 mm <sup>-1</sup>
F (000)	1004
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.06 mm
Theta range for data collection	1.664° to 30.123°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -23 ≤ k ≤ 22, -24 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	57989
Independent reflections	15375
Completeness to theta = 30.123°	91.2 %
Absorption corrections	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmissions	0.9908 and 0.9817
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	15375 / 0 / 622
Goodness-of-fit F <sup>2</sup>	3.926
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.2634, wR2 = 0.5489
R indices (all data)	R1 = 0.2114, wR2 = 0.5719
Largest diff. peak and hole	2.952 and -1.386 eÅ <sup>-3</sup>

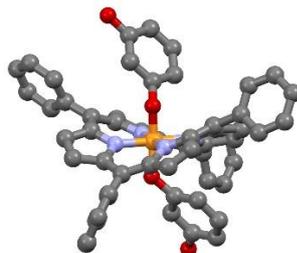
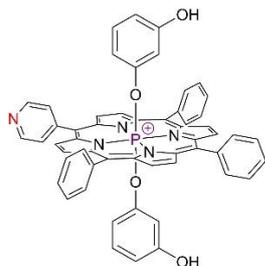
## [P(MPyP)(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>



**Условия кристаллизации:** монокристаллы были получены с помощью диффузии паров н-пентана в раствор порфирина в хлороформе.

Identification code	e3714a_a
Empirical formula	C44.62 H28.62 Br0.62 Cl5.24 N5 O2 P
Formula weight	932.72 g/mol
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	P 1 21/c 1
Unit cell dimensions	a = 17.106(2) Å      α = 90° b = 14.2223(18) Å    β = 102.067(4)° c = 17.709(2) Å      γ = 90°
Volume	4213.2(10) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.470 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.029 mm <sup>-1</sup>
F (000)	1892.3
Crystal size	0.040 x 0.040 x 0.050 mm
Theta range for data collection	1.85° to 27.55°
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 19, -18 ≤ k ≤ 18, -22 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	9485
Independent reflections	9485 [R(int) = 0.0534]
Completeness to theta = 27.55°	97.4 %
Absorption corrections	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmissions	0.9510 and 0.9310
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9485 / 3 / 539
Goodness-of-fit F <sup>2</sup>	1.004
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0812, wR2 = 0.2242
R indices (all data)	R1 = 0.1710, wR2 = 0.2522
Largest diff. peak and hole	1.121 and -0.634 eÅ <sup>-3</sup>

## [P(MPyP)(OPhOH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>



**Условия кристаллизации:** монокристаллы были получены с помощью медленной диффузии н-гексана в раствор порфирина в хлороформе в присутствии следов метанола и толуола

Identification code	RMI224
Empirical formula	C <sub>56</sub> H <sub>38</sub> Br <sub>0.50</sub> Cl <sub>3.50</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub> P
Formula weight	1039.73 g/mol
Temperature	100 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 11.2720(6) Å      α = 76.446(6)° b = 11.8839(8) Å      β = 80.822 (4)° c = 18.7479(11) Å     γ = 78.554(4)°
Volume	2376.0(3) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.453 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.731 mm <sup>-1</sup>
F (000)	1066.0
Crystal size	0.200 x 0.020 x 0.400 mm
Theta range for data collection	4.11° to 25.00°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	16695
Independent reflections	8268 [R(int) = 0.0786]
Completeness to theta = 25.00°	98.8 %
Absorption corrections	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmissions	0.7590 and 0.9860
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8268 / 2 / 660
Goodness-of-fit F <sup>2</sup>	1.021
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0765, wR2 = 0.1791
R indices (all data)	R1 = 0.1557, wR2 = 0.2170
Largest diff. peak and hole	1.642 and -1.063 eÅ <sup>-3</sup>

## 5. ВЫВОДЫ

1. Разработан новый универсальный высокоэффективный метод синтеза порфиринов фосфора(V), позволяющий получать комплексы даже четырьмя *мезо*-пиридинными заместителями, что оказалось невозможным при использовании классических методик.
2. Выявлены ранее неизвестные особенности замещения аксиальных лигандов порфиринов фосфора(V), что привело к разработке нового метода по введению бидентатной ручки в комплекс.
3. Получено четыре новых молекулярных переключателя, два из которых оказались фотоактивными и неустойчивыми.
4. Для переключателя №1 разработано два метода управления. Методами ЯМР (1D и 2D) и масс-спектрометрии подтверждены процессы открывания/закрывания. Также переключатель показал устойчивость в кислой среде. Обратимость процессов открытия/закрытия также была доказана.
5. Были получены монокристаллы *мезо*-пиридилзамещённых порфиринов фосфора(V). Методом РСА были расшифрованы их структуры. Выявлено сильное искажение порфириновых макроциклов, установлена упаковка и характер межмолекулярных связей.
6. Впервые была системно оценена эффективность порфиринов фосфора(V) в качестве фотосенсибилизаторов. Были получены многообещающие результаты для дальнейшего их возможного применения для ФДТ и фотокатализа.
7. Выявлены стабилизирующий эффект фотоиндуцированного переноса электрона с ароматических аксиальных лигандов на центральное ядро порфирина, позволивший выделить переключатель №1.

## 6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feynman R.P. There's Plenty of Room at the Bottom // *Eng. Sci.* 1960. Vol. 23. P. 22–36.
2. Toumey C. The man who understood the Feynman machine // *Nat. Nanotechnol.* 2007. Vol. 2. P. 9–10.
3. Eigler D.M., Schweizer E.K. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope // *Nature.* 1990. Vol. 344. P. 524–526.
4. Heinrich A., Lutz C., Baumann S., Rau I. A Boy And His Atom [Electronic resource]. 2012. URL: [www.research.ibm.com/articles/madewithatoms.shtml](http://www.research.ibm.com/articles/madewithatoms.shtml).
5. Vale R.D., Milligan R.A. The Way Things Move: Looking Under the Hood of Molecular Motor Proteins // *Science.* 2000. Vol. 288. P. 88–95.
6. Harrison I.T., Harrison S. The Synthesis of a Stable Complex of a Macrocyclic and a Threaded Chain // *J. Am. Chem. Soc.* 1967. Vol. 89, № 22. P. 5723–5724.
7. Schalley C.A., Beizai K., Vögtle F. On the Way to Rotaxane-Based Molecular Motors: Studies in Molecular Mobility and Topological Chirality // *Acc. Chem. Res.* 2001. Vol. 34. P. 465–476.
8. Sauvage J.-P. Transition Metal-Containing Rotaxanes and Catenanes in Motion: Toward Molecular Machines and Motors // *Acc. Chem. Res.* 1998. Vol. 31. P. 611–619.
9. Ashton P.R., Ballardini R., Balzani V., Baxter I., Credi A., Fyfe M.C.T., Gandolfi M.T., Gómez-López M., Martínez-Díaz M.V., Piersanti A., Spencer N., Fraser Stoddart J., Venturi M., White A.J.P., Williams D.J. Acid-Base Controllable Molecular Shuttles // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. Vol. 120. P. 11932–11942.
10. Green J.E., Wook Choi J., Boukai A., Bunimovich Y., Johnston-Halperin E., DeIonno E., Luo Y., Sheriff B.A., Xu K., Shik Shin Y., Tseng H.-R., Stoddart J.F., Heath J.R. A 160-kilobit molecular electronic memory patterned at  $10^{11}$  bits per square centimetre // *Nature.* 2007. Vol. 445. P. 414–417.
11. Badjic J.D., Balzani V., Credi A., Silvi S., Stoddart J.F. A Molecular Elevator // *Science.* 2004. Vol. 303. P. 1845–1849.
12. Badjic J.D., Ronconi M., Stoddart J.F., Balzani V., Silvi S., Credi A. Operating Molecular Elevators // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 99. P. 1489–1499.
13. Tron A., Jacquot de Rouville H.-P., Ducrot A., Tucker J.H.R., Baroncini M., Credi A., McClenaghan N.D. Photodriven [2]rotaxane–[2]catenane interconversion // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. P. 2810–2813.
14. Leigh D.A., Moody K., Smart J.P., Watson K.J., Slawin A.M.Z. Catenane Chameleons: Environment-Sensitive Translational Isomerism in Amphiphilic Benzylic Amide [2]Catenanes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1996. Vol. 35, № 3. P. 306–310.

15. Dietrich-Buchecker C.O., Sauvage J.-P., Kern J.-M. Templated Synthesis of Interlocked Macrocyclic Ligands: The Catenands // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. Vol. 106. P. 3045–3046.
16. Cesario M., Dietrich C.O., Edel A., Guilhem J., Kintzinger J.-P., Pascard C., Sauvage J.-P. Topological Enhancement of Basicity: Molecular Structure and Solution Study of a Monoprotonated Catenand // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. Vol. 108. P. 6250–6262.
17. Mohr B., Weck M., Sauvage J.-P., Grubbs R.H. High-Yield Synthesis of [2]Catenanes by Intramolecular Ring-Closing Metathesis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997. Vol. 36, № 12. P. 1308–1310.
18. Koizumi M., Dietrich-Buchecker C., Sauvage J.-P. A [2]Catenane Containing 1,1'-Binaphthyl Units and 1,10-Phenanthroline Fragments: Synthesis and Intermolecular Energy Transfer Processes // *Eur. J. Org. Chem.* 2004. Vol. 2004, № 4. P. 770–775.
19. Leigh D.A., Wong J.K.Y., Dehez F., Zerbetto F. Unidirectional rotation in a mechanically interlocked molecular rotor // *Nature*. 2003. Vol. 424. P. 174–179.
20. Stevens A.M., Richards C.J. A Metallocene Molecular Gear // *Tetrahedron Lett.* 1997. Vol. 38, № 44. P. 7805–7808.
21. Kelly R.T. Progress toward a Rationally Designed Molecular Motor // *Acc. Chem. Res.* 2001. Vol. 34. P. 514–522.
22. Kelly R.T., Silva R.A., De Silva H., Jasmin S., Zhao Y. A Rationally Designed Prototype of a Molecular Motor // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122. P. 6935–6949.
23. Kelly R.T., De Silva H., Silva R.A. Unidirectional rotary motion in a molecular system // *Nature*. 1999. Vol. 401. P. 150–152.
24. Aprahamian I. Molecules bearing robotic arms // *Nat. Chem.* Nature Publishing Group, 2015. P. published online 21 December.
25. Takeuchi M., Imada T., Shinkai S. A Strong Positive Allosteric Effect in the Molecular Recognition of Dicarboxylic Acids by a Cerium (IV) Bis[tetrakis(4-pyridyl)-porphyrinate] Double Decker // *Angew. Chemie.* 1998. Vol. 37. P. 2096–2099.
26. Sugasaki A., Ikeda M., Takeuchi M., Robertson A., Shinkai S. Efficient chirality transcription utilizing a cerium(IV) double decker porphyrin: a prototype for development of a molecular memory system // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 1999. Vol. 1. P. 3259–3264.
27. Sugasaki A., Sugiyasu K., Ikeda M., Takeuchi M., Shinkai S. First Successful Molecular Design of an Artificial Lewis Oligosaccharide Binding System Utilizing Positive Homotropic Allosterism. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123. P. 10239–10244.
28. Sugasaki A., Ikeda M., Takeuchi M., Shinkai S. Novel Oligosaccharide Binding to the Cerium(IV) Bis(porphyrinate) Double Decker: Effective Amplification of a Binding Signal Through Positive Homotropic Allosterism // *Angew. Chemie.* 2000. Vol. 39, № 21. P. 3839–

3842.

29. Ikeda M., Tanida T., Takeuchi M., Shinkai S. Allosteric Silver(I) Ion Binding with Peripheral pi Clefts of a Ce(IV) Double Decker Porphyrin // *Org. Lett.* 2000. Vol. 2, № 13. P. 1803–1805.
30. Robertson A., Ikeda M., Takeuchi M., Shinkai S. Allosteric Binding of K<sup>+</sup> to Crown Ether Macrocycles Appended to a Lanthanum Double Decker System // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2001. Vol. 74. P. 883–888.
31. Liu S., Kondratuk D. V., Rousseaux S.A.L., Gil-Ramírez G., O'Sullivan M.C., Cremers J., Claridge T.D.W., Anderson H.L. Caterpillar Track Complexes in Template-Directed Synthesis and Correlated Molecular Motion // *Angew. Chemie.* 2015. Vol. 54. P. 5355–5359.
32. Zheng X., Mulcahy M.E., Horinek D., Galeotti F., Magnera T.F., Michl J. Dipolar and Nonpolar Altitudinal Molecular Rotors Mounted on an Au(111) Surface // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 4540–4542.
33. Jian H., Tour J.M. En Route to Surface-Bound Electric Field-Driven Molecular Motors // *J. Org. Chem.* 2003. Vol. 68. P. 5091–5103.
34. Carella A., Rapenne G., Launay J.-P. Design and synthesis of the active part of a potential molecular motor // *New J. Chem.* 2005. Vol. 29. P. 288–290.
35. Rapenne G. Synthesis of technomimetic molecules: towards rotation control in single-molecular machines and motors // *Org. Biomol. Chem.* 2005. Vol. 3. P. 1165–1169.
36. Ernst K.-H. A turn in the right direction // *Nat. Nanotechnol.* Nature Publishing Group, 2013. Vol. 8. P. 7–8.
37. Perera U.G.E., Ample F., Kersell H., Zhang Y., Vives G., Echeverria J., Grisolia M., Rapenne G., Joachim C., Hla S.-W. Controlled clockwise and anticlockwise rotational switching of a molecular motor // *Nat. Nanotechnol.* Nature Publishing Group, 2012. Vol. 8. P. 46–51.
38. Feringa B.L. In Control of Motion : From Molecular Switches to Molecular Motors // *Acc. Chem. Res.* 2001. Vol. 34. P. 504–513.
39. Koumura N., Zijlstra R.W., van Delden R.A., Harada N., Feringa B.L. Light-driven monodirectional molecular rotor // *Nature.* 1999. Vol. 401. P. 152–155.
40. van Delden R.A., Koumura N., Harada N., Feringa B.L. Unidirectional rotary motion in a liquid crystalline environment: Color tuning by a molecular motor // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2002. Vol. 99, № 8. P. 4945–4949.
41. Guenet A. Un portail moléculaire basé sur une porphyrine à anse: synthèse, étude et premiers pas vers le développement de machines moléculaires // Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur. Strasbourg, soutenue le 4 décembre, 2007. 1-260 p.
42. Guenet A., Graf E., Kyritsakas N., Allouche L., Hosseini M.W. A molecular gate based on a porphyrin and a silver lock // *Chem. Commun.* 2007. P. 2935–2937.

43. Guenet A., Graf E., Kyritsakas N., Hosseini M.W. Design and Synthesis of Sn-Porphyrin Based Molecular Gates // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49. P. 1872–1883.
44. Lang T. Synthèse et caractérisation de machines moléculaires à base de porphyrines // Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg. Strasbourg, soutenue le 7 décembre, 2010. 1-189 p.
45. Lang T., Guenet A., Graf E., Kyritsakas N., Hosseini M.W. Porphyrin based molecular turnstiles // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46. P. 3508–3510.
46. Guenet A., Graf E., Kyritsakas N., Hosseini M.W. Porphyrin-Based Switchable Molecular Turnstiles // *Chem. Eur. J.* 2011. Vol. 17. P. 6443–6452.
47. Lang T., Graf E., Kyritsakas N., Hosseini M.W. An oscillating molecular turnstile // *Dalt. Trans.* 2011. Vol. 40. P. 5244–5248.
48. Lang T., Graf E., Kyritsakas N., Hosseini M.W. Open and closed states of a porphyrin based molecular turnstile // *Dalt. Trans.* 2011. Vol. 40. P. 3517–3523.
49. Lang T., Graf E., Kyritsakas N., Hosseini M.W. Strapped-Porphyrin-Based Molecular Turnstiles. // *Chem. Eur. J.* 2012. Vol. 18. P. 10419–10426.
50. Zigon N. Synthèse et étude de tourniquets moléculaires et conception de MOFs à base de Pt(II) // Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg. Strasbourg, soutenue le 16 décembre, 2013. 1-252 p.
51. Zigon N., Guenet A., Graf E., Hosseini M.W. A platinum based organometallic turnstile // *Chem. Commun.* 2013. Vol. 49. P. 3637–3639.
52. Lang T., Graf E., Kyritsakas N., Hosseini M.W. Zinc– and palladium–porphyrin based turnstiles // *New J. Chem.* 2013. Vol. 37. P. 112–118.
53. Zigon N., Larpent P., Jouaiti A., Kyritsakas N., Hosseini M.W. Optical reading of the open and closed states of a molecular turnstile // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50. P. 5040–5042.
54. Zigon N., Kyritsakas N., Hosseini M.W. Organometallic turnstiles: acid and base locking and unlocking // *Dalt. Trans.* 2014. Vol. 43. P. 152–157.
55. Zigon N., Larpent P., Jouaiti A., Kyritsakas N., Hosseini M.W. A luminescent molecular turnstile // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2014. Vol. 43. P. 15779–15784.
56. Zigon N., Hosseini M.W. A bi-stable Pt(II) based molecular turnstile // *Chem. Commun. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 51. P. 12486–12489.
57. Sayer P., Gouterman M., Connell C.R. Phosphorus Complexes of Octaethylporphyrin // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. Vol. 99. P. 1082–1087.
58. Gouterman M., Sayer P., Shankland E., Smith J.P. Phosphorus Mesoporphyrin and Phthalocyanine // *Inorg. Chem.* 1981. Vol. 20. P. 87–92.
59. Yamamoto Y., Nadano R., Itagaki M., Akiba K. Synthesis and Structure of Phosphorus(V) Octaethylporphyrins That Contain a sigma-Bonded Element-Carbon Bond: Characterization of

- a Porphyrin Bearing an R-P=O Bond and Relation of the Ruffling of the Porphyrin Core with the Electronegativity of the Axial // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. Vol. 117. P. 8287–8288.
60. Yamamoto A., Satoh W., Yamamoto Y., Akiba K. Phosphorus octaethyltetraphenylporphyrins [(oetpp)P(Me)(X)]PF<sub>6</sub> (X=Me, OH, F) having saddle (X=Me) or ruffled (X=OH, F) conformations // *Chem. Commun.* 1999. Vol. 6. P. 147–148.
  61. Akiba K.Y., Nadano R., Satoh W., Yamamoto Y., Nagase S., Ou Z., Tan X., Kadish K.M. Synthesis, Structure, Electrochemistry, and Spectroelectrochemistry of Hypervalent Phosphorus(V) Octaethylporphyrins and Theoretical Analysis of the Nature of the PO Bond in P(OEP)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(O) // *Inorg. Chem.* 2001. Vol. 40. P. 5553–5567.
  62. Carrano C.J., Tsutsui M. Unusual Metalloporphyrins. Phosphorus Complexes of Tetraphenylporphyrine // *J. Coord. Chem.* 1977. Vol. 7. P. 79–83.
  63. Marrese C.A., Carrano C.J. Synthesis, Characterization, and Electrochemistry of (5, 10, 15, 20-Tetraphenylporphinato)dichlorophosphorus(V) Chloride // *Inorg. Chem.* 1983. Vol. 22. P. 1858–1862.
  64. Susumu K., Tanaka K., Shimidzu T., Takeuchi Y., Segawa H. Synthesis and photophysical properties of “center-to-edge” type phosphorus(V) porphyrin arrays // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* 1999. P. 1521–1529.
  65. Gajewski M.P., Czuchajowski L. Phosphorus(V) porphyrin diaxially substituted with Leu-enkephalin // *Cent. Eur. J. Chem.* 2004. Vol. 2. P. 446–455.
  66. Hirakawa K., Fukunaga N., Nishimura Y., Arai T., Okazaki S. Photosensitized protein damage by dimethoxyphosphorus(V) tetraphenylporphyrin // *Bioorganic Med. Chem. Lett.* 2013. Vol. 23. P. 2704–2707.
  67. Mangani S., Meyer E.F., Cullen D.L., Tsutsui M., Carrano C.J. Crystal and Molecular Structure of Dihydroxo(5,10,15,20-tetraphenylporphinato) phosphorus(V) Hydroxide Dihydrate // *Inorg. Chem.* 1983. Vol. 22. P. 400–404.
  68. Ryan A.A., Ebrahim M.M., Petitdemange R., Vaz G.M., Paszko E., Sergeeva N.N., Senge M.O. Lead structures for applications in photodynamic therapy. 5. Synthesis and biological evaluation of water soluble phosphorus(V) 5,10,15,20-tetraalkylporphyrins for PDT // *Photodiagnosis Photodyn. Ther.* Elsevier B.V., 2014. Vol. 11. P. 510–515.
  69. Gouterman M. Study of the Effects of Substitution on the Absorption Spectra of Porphin // *J. Chem. Phys.* 1959. Vol. 30, № 5. P. 1139–1161.
  70. Gouterman M., Wagnière G.H. Spectra of Porphyrins, Part II. Four Orbital Model // *J. Mol. Spectrosc.* 1963. Vol. 11. P. 108–127.
  71. Gouterman M. Spectra of porphyrins // *J. Mol. Spectrosc.* 1961. Vol. 6. P. 138–163.
  72. Sternberg E.D., Dolphin D., Brückner C. Porphyrin-based Photosensitizers for Use in

- Photodynamic Therapy // *Tetrahedron*. 1998. Vol. 54, № 447. P. 4151–4202.
73. Karolczak J., Kowalska D., Lukaszewicz A., Maciejewski A. Photophysical Studies of Porphyrins and Metalloporphyrins: Accurate Measurements of Fluorescence Spectra and Fluorescence Quantum Yields for Soret Band Excitation of Zinc Tetraphenylporphyrin // *J. Phys. Chem A*. 2004. Vol. 108. P. 4570–4575.
74. DeRosa M.C., Crutchley R.J. Photosensitized singlet oxygen and its applications // *Coord. Chem. Rev.* 2002. Vol. 233–234. P. 351–371.
75. Amat-Guerri F., Lempe E., Lissi E. a, Rodriguez F.J., Trull F.R. Water-soluble 1,3-diphenylisobenzofuran derivatives. Synthesis and evaluation as singlet molecular oxygen acceptors for biological systems // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 1996. Vol. 93. P. 49–56.
76. Kuznetsova N.A., Gretsova N.S., Yuzhakova O.A., Negrimovskii V.M., Kaliya O.L., Luk'yanets E.A. New Reagents for Determination of the Quantum Efficiency of Singlet Oxygen Generation in Aqueous Media // *Russ. J. Gen. Chem.* 2001. Vol. 71, № 1. P. 36–41.
77. Gollmer A., Arnbjerg J., Blaikie F.H., Pedersen B.W., Breitenbach T., Daasbjerg K., Glasius M., Ogilby P.R. Singlet Oxygen Sensor Green®: Photochemical Behavior in Solution and in a Mammalian Cell // *Photochem. Photobiol.* 2011. Vol. 87. P. 671–679.
78. Kim S., Fujitsuka M., Majima T. Photochemistry of Singlet Oxygen Sensor Green // *J. Phys. Chem. B*. 2013. Vol. 117, № 45. P. 13985–13992.
79. Lala D., Rabek J.F., Ranby B. The Effect of 1,3-Diphenylisobenzofuran on the Photo-Oxidative Degradation of Cis-1,4-Polybutadiene // *Eur. Polym. J.* 1980. Vol. 16. P. 735–744.
80. Lin H., Shen Y., Chen D., Lin L., Wilson B.C., Li B., Xie S. Feasibility Study on Quantitative Measurements of Singlet Oxygen Generation Using Singlet Oxygen Sensor Green // *J. Fluoresc.* 2013. Vol. 23, № 1. P. 41–47.
81. Lindig B.A., Rodgers M.A.J., Schaap P.A. Determination of the Lifetime of Singlet Oxygen in D<sub>2</sub>O using 9,10-Anthracenedipropionic Acid, a Water-Soluble Probe // *J. Am. Chem. Soc.* 1980. Vol. 102. P. 5590–5593.
82. Nardello V., Aubry J.-M. Synthesis and Properties of a New Cationic Water-Soluble Trap of Singlet Molecular Oxygen // *Tetrahedron Lett.* 1997. Vol. 38, № 42. P. 7361–7364.
83. Nardello V., Brault D., Chavalle P., Aubry J.-M. Measurement of photogenerated singlet oxygen in aqueous solution by specific chemical trapping with sodium 1,3-cyclohexadiene-1,4-diethanoate // *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 1997. Vol. 39. P. 146–155.
84. Nyffeler P.T., Boyle N.A., Eltepu L., Wong C.H., Eschenmoser A., Lerner R.A., Wentworth P. Dihydrogen Trioxide (HOOH) Is Generated during the Thermal Reaction between Hydrogen Peroxide and Ozone // *Angew. Chemie*. 2004. Vol. 43, № 35. P. 4656–4659.
85. Greer A. Christopher Foote's Discovery of the Role of Singlet Oxygen in Photosensitizwd

- Oxidation Reactions // *Acc. Chem. Res.* 2006. Vol. 39, № 11. P. 797–804.
86. Nyokong T., Ahsen V. *Photosensitizers in Medicine, Environment and Security.* Springer, 2012. 1-662 p.
  87. Gajewski M.P., Czuchajowski L. p-nitrobenzamide substituted phosphorus(V) porphyrins: synthesis and interactions with DNA // *J. Porphyr. Phthalocyanines.* 2005. Vol. 9. P. 453–462.
  88. Hirakawa K., Kawanishi S., Hirano T., Segawa H. Guanine-specific DNA oxidation photosensitized by the tetraphenylporphyrin phosphorus(V) complex via singlet oxygen generation and electron transfer // *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 2007. Vol. 87. P. 209–217.
  89. Matsumoto J., Shinbara T., Tanimura S.I., Matsumoto T., Shiragami T., Yokoi H., Nosaka Y., Okazaki S., Hirakawa K., Yasuda M. Water-soluble phosphorus porphyrins with high activity for visible light-assisted inactivation of *Saccharomyces cerevisiae* // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* Elsevier B.V., 2011. Vol. 218. P. 178–184.
  90. Sanders J.K.M., Bampos N., Clyde-Watson Z., Darling S.L., Hawley J.C., Kim H.-J., Mak C.C., Webb S.J. *Axial Coordination Chemistry of Metalloporphyrins // The porphyrin handbook. Volume 3. Inorganic, Organometallic and Coordination Chemistry.* 2000. P. 3–40.
  91. Breusova M.O., Pushkarev V.E., Tomilova L.G. Synthesis of alkyl substituted phosphorus phthalocyanines and triazatetrabenzocorroles // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2007. Vol. 56. P. 1456–1460.
  92. Barbour T., Belcher W.J., Brothers P.J., Rickard C.E.F., Ware D.C. Preparation of Group 15 (Phosphorus, Antimony, and Bismuth) Complexes of meso-Tetra-p-tolylporphyrin (TPP) and X-ray Crystal Structure of  $[\text{Sb}(\text{TPP})(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2]\text{Cl}$  // *Inorg. Chem.* 1992. Vol. 31. P. 746–754.
  93. Rao T.A., Maiya B.G. Aryloxo Derivatives of Phosphorus(V) Porphyrins. Synthesis, Spectroscopy, Electrochemistry, and Singlet State Properties // *Inorg. Chem.* 1996. Vol. 35. P. 4829–4836.
  94. Langford S.J., Lee M.A.P., Macfarlane K.J., Weigold J.A. Self-Assembly and X-ray Crystal Structures of Novel Sn(IV)Porphyrin Phenolates // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2001. Vol. 41. P. 135–139.
  95. Lin Y.-H., Sheu M.-T., Lin C.-C., Chen J.-H., Wang S.-S. Molecular Structure of Dimethoxo(tetraphenylporphyrinato)phosphorus(V) chloride and One-Step Hydrolysis of Its Derivative Hydroxomethoxo(tetraphenylporphyrinato)phosphorus(V) Ion:  $[\text{P}(\text{TPP})(\text{OMe})(\text{OH})]^+$  // *Polyhedron.* 1994. Vol. 13, № 22. P. 3091–3097.
  96. Cheng P.-C., Liu I.-C., Hong T.-N., Chen J.-H., Wang S.-S., Wang S.-L., Lin J.-C. Synthesis and Characterization of Phosphorus Complexes of Meso-tetraphenyl (TPP), and X-ray crystal structure of  $[\text{P}(\text{TPP})(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2]\text{Cl}$  // *Polyhedron.* 1996. Vol. 15, № 16. P. 2733–2740.

97. Lin Y.-H., Tang S.-S., Lin C.-C., Chen J.-H., Zeng W.-F., Wang S.-S., Lin H.-J. Molecular Structure of Bis(ethane-1,2-diolato)(tetraphenylporphyrinato)phosphorus(V) Chloride: [P(TPP)(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>]Cl // *Aust. J. Chem.* 1995. Vol. 48. P. 1367–1372.
98. Namboodiri V. V., Varma R.S. Solvent-free tetrahydropyranylation (THP) of alcohols and phenols and their regeneration by catalytic aluminum chloride hexahydrate // *Tetrahedron Lett.* 2002. Vol. 43. P. 1143–1146.
99. Chopa A.B., Silbestri G.F., Lockhart M.T. Strategies for the synthesis of bi- and triarylic materials starting from commercially available phenols // *J. Organomet. Chem.* 2005. Vol. 690, № 17. P. 3865–3877.
100. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Purification of Organic Chemicals. 2009. 1-752 p.
101. Hayes B.L. Microwave Synthesis. Chemistry at the Speed of Light. 2002. 1-296 p.
102. Gorbunova Y.G., Martynov A.G., Tsivadze A.Y. Crown-Substituted Phthalocyanines: From Synthesis Towards Materials // *Handb. Porphyr. Sci.* 2012. P. 271–388.
103. Kunimoto K., Segawa H., Shimidzu T. Selective Synthesis of Unsymmetrical Dialkoxyphosphorus(V)tetraphenylporphine Derivatives by Stepwise Substitution of Axial Position // *Tetrahedron Lett.* 1992. Vol. 33, № 42. P. 6327–6330.
104. Andou Y., Ishikawa K., Shima K., Shiragami T., Yasuda M. O-Alkylation of Dihydroxo(tetraarylporphyrinato)phosphorus(V) and Antimony(V) Complexes with Alkyl Halides // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2002. Vol. 75. P. 1757–1760.
105. Matsumoto J., Kubo T., Shinbara T., Matsuda N., Shiragami T., Fujitsuka M., Majima T., Yasuda M. Spectroscopic Analysis of the Interaction of Human Serum Albumin with Tricationic Phosphorus Porphyrins Bearing Axial Pyridinio Groups // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2013. Vol. 86, № 11. P. 1240–1247.
106. Carlucci L., Ciani G., Proserpio D.M., Porta F. Open Network Architectures from the Self-Assembly of AgNO<sub>3</sub> and 5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl)porphyrin (H<sub>2</sub>tpyp) Building Blocks: The Exceptional Self-Penetrating Topology of the 3D Network of [Ag<sub>8</sub>(ZnIItpyp)<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>8</sub> // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. Vol. 42, № 3. P. 317–322.
107. Bosch E., Barnes C.L. Design and Synthesis of a Sterically Hindered Pyridine and Its Encapsulation of Silver(I) Cation // *Inorg. Chem.* 2001. Vol. 40. P. 3234–3236.
108. Solov'ev V. P. [Electronic resource]. URL: <http://www.vpsolovev.ru/programs/>.
109. Solov'ev V.P., Baulin V.E., Strakhova N.N., Kazachenko V.P., Belsky V.K., Varnek A.A., Volkova T.A., Wipff G. Complexation of phosphoryl-containing mono-, bi- and tri-podands with alkali cations in acetonitrile. Structure of the complexes and binding selectivity // *J. Chem. Soc. Trans. 2.* 1998. P. 1489–1498.
110. Raamat E., Kaupmees K., Ovsjannikov G., Trummal A., Kütt A., Saame J., Koppel I.,

- Kaljurand I., Lipping L., Rodima T., Pihl V., Koppel I.A., Leito I. Acidities of strong neutral Brønsted acids in different media // *J. Phys. Org. Chem.* 2013. Vol. 26. P. 162–170.
111. Shirono K., Morimatsu T., Takemura F. Gas Solubilities (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, and He) in Liquid Chlorinated Methanes // *J. Chem. Eng. Data.* 2008. Vol. 53. P. 1867–1871.
112. Schmidt R., Seikel K., Brauer H.-D. Determination of the Phosphorescence Quantum Yield of Singlet Molecular Oxygen in Five Different Solvents // *J. Phys. Chem.* 1989. Vol. 93. P. 4507–4511.
113. Strachan J.P., Gentemann S., Seth J., Kalsbeck W.A., Lindsey J.S., Holten D., Bocian D.F. Effects of Orbital Ordering on Electronic Communication in Multiporphyrin Arrays // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119, № 46. P. 11191–11201.
114. Harriman A. Luminescence of porphyrins and metalloporphyrins VII: luminescence of phosphorus tetraphenylporphyrins // *J. Photochem.* 1983. Vol. 23. P. 37–43.
115. Lapkina L.A., Gorbunova Y.G., Gil D.O., Ivanov V.K., Konstantinov N.Y., Tsivadze A.Y. Synthesis, spectral properties, cation-induced dimerization and photochemical stability of tetra-(15-crown-5)-phthalocyaninato indium(III) // *J. Porphyr. Phthalocyanines.* 2013. Vol. 17, № 06n07. P. 564–572.
116. Korínek M., Dědic R., Molnár A., Svoboda A., Hála J. A comparison of photosensitizing properties of meso-tetraphenylporphyrin in acetone and in dimethyl sulfoxide // *J. Mol. Struct.* 2005. Vol. 744–747. P. 727–731.
117. Silva A.R., Pelegrino A.C., Tedesco A.C., Jorge R.A. Photodynamic Activity of Chloro(5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)indium(III) // *J. Braz. Chem. Soc.* 2008. Vol. 19, № 3. P. 491–501.
118. Merkel P.B., Kearns D.R. Direct measurement of the lifetime of singlet oxygen in solution // *Chem. Phys. Lett.* 1971. Vol. 12, № 1. P. 120–122.
119. Kajiwarra T., Kearns D.R. Direct Spectroscopic Evidence for a Deuterium Solvent Effect on the Lifetimes of Singlet Oxygen in Water // *J. Am. Chem. Soc.* 1973. Vol. 95. P. 5886–5890.
120. Merkel P.B., Kearns D.R., Effects S. Remarkable Solvent Effects on the Lifetime of Singlet Oxygen // *J. Am. Chem. Soc.* 1972. Vol. 94, № 3. P. 1029–1030.
121. Davila J., Harriman A. Photoreactions of macrocyclic dyes bound to human serum albumin. // *Photochem. Photobiol.* 1990. Vol. 51, № 1. P. 9–19.
122. Hirakawa K., Segawa H. Excitation energy transfer and photo-induced electron transfer in axial bispyrenyl phosphorus porphyrin derivatives: factors governing the competition between energy and electron transfer processes under the existence of intramolecular pi-pi interaction // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 1999. Vol. 123. P. 67–76.
123. Fujitsuka M., Cho D.W., Tojo S., Inoue A., Shiragami T., Yasuda M., Majima T. Electron

- Transfer from Axial Ligand to S1- and S2-Excited Phosphorus Tetraphenylporphyrin // *J. Phys. Chem. A*. 2007. Vol. 111. P. 10574–10579.
124. Cai J.-H., Huang J.-W., Zhao P., Zhou Y.-H., Yu H.-C., Ji L.-N. Photodegradation of 1,5-dihydroxynaphthalene catalyzed by meso-tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin in aerated aqueous solution // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2008. Vol. 292. P. 49–53.
  125. Nagasawa T., Allakhverdiev S.I., Kimura Y., Nagata T. Photooxidation of alcohols by a porphyrin/quinone/TEMPO system. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2009. Vol. 8. P. 174–180.
  126. Li X., Cubbage J.W., Tetzlaff T. a., Jenks W.S. Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. 1. The Hydroquinone Pathway // *J. Org. Chem.* 1999. Vol. 64. P. 8509–8524.
  127. von Sonntag J., OMvula E., Hildenbrand K., von Sonntag C. Photohydroxylation of 1,4-Benzoquinone in Aqueous Solution Revisited // *Chem. Eur. J.* 2004. Vol. 10. P. 440–451.
  128. Bohuslavsek J., Chanama S., Crawford R.L., Xun L.Y. Identification and characterization of hydroxyquinone hydratase activities from *Sphingobium chlorophenicum* ATCC 39723 // *Biodegradation*. 2005. Vol. 16. P. 353–362.
  129. Barton M.T., Rowley N.M., Ashton P.R., Jones C.J., Spencer N., Tolleya M.S., Yellowleesb L.J. Synthesis, electrochemistry and spectroelectrochemistry of a porphyrin-viologen donor-acceptor diad // *New J. Chem.* 2000. Vol. 24. P. 555–560.
  130. Jurow M., Farley C., Pabon C., Hageman B., Dolor A., Drain C.M. Facile synthesis of a flexible tethered porphyrin dimer that preferentially complexes fullerene C70 // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48. P. 4731–4733.