

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ.
А.Н. ФРУМКИНА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИФХЭ РАН)

УНИВЕРСИТЕТ БУРГУНДИИ
ИНСТИТУТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ

На правах рукописи

ВОЛОСТНЫХ МАРИНА ВЛАДИМИРОВНА

ПОРФИРИНИЛФОСФОНАТЫ: ОТ СИНТЕЗА К МАТЕРИАЛАМ

02.00.04 – Физическая химия

02.00.01 – Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

академик РАН, Цивадзе Аслан Юсупович

к.х.н. Лемен Алла Георгиевна

Москва – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1. Мезопористые фосфонаты с упорядоченной структурой.....	11
1.1.1. Слоистые фосфонаты.....	11
1.1.2. Бестемплатная самоорганизация	22
1.1.3. Самоорганизация с использованием структурирующих агентов (темплатный метод).....	45
1.2. Мезопористые органофосфонаты, полученные модифицированием поверхности неорганических подложек	48
1.3. Супрамолекулярные материалы на основе порфиринилфосфонатов	56
ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	59
2.1. Получение моно-фосфорилзамещенных порфиринов	59
2.2. Координационные соединения на основе металлов и фосфорилзамещенных порфиринов.....	63
2.3. Химическая модификация мезо-диэтоксифосфорилпорфиринов и их металлокомплексов.....	67
2.4. Исследование строения металлокомплексов на основе фосфорсодержащих порфиринов.....	80
2.4.1. Исследование строения в растворе методами ЯМР-, ЭСП- спектроскопии, и HRMS-ESI масс-спектрометрии	80
2.4.2. Особенности супрамолекулярной сборки порфиринилфосфонатов в твердом виде	96
2.5. Гибридные органо-неорганические материалы на основе мезо-порфиринилфосфонатов	112
2.5.1. Модификация поверхности мезопористого диоксида титана мезо-порфиринилфосфонатами.....	112
2.5.2. Имобилизация порфиринилфосфонатов в пространственную сетку диоксида титана по золь-гель процессу.	135
2.5.3. Применение марганецсодержащих гибридных органо-неорганических материалов в катализе.....	143

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	151
3.1. Общие условия, реагенты и растворители.....	151
3.1.1. Приборное обеспечение	151
3.1.2. Общие условия проведения реакций	152
3.1.3. Растворители и реагенты	152
3.1.4. Синтез исходных соединений	153
3.2. Синтез 10-бромопорфиринов и их металлокомплексов с цинком(II).....	154
3.2.1. Синтез 10-бромопорфиринов (2H-2).....	154
3.2.2. Синтез 10-бромопорфиринов цинка(II) (Zn-2).....	156
3.3. Синтез 10-диэтоксифосфорилпорфиринов и их металлокомплексов цинка(II)..	158
3.3.1. Синтез 10-диэтоксифосфорилпорфиринов цинка(II) (Zn-3)	158
3.3.2. Синтез 10-диэтоксифосфорилпорфиринов (2H-3)	162
3.4. Синтез 10,20-бис(диэтоксифосфорил)порфиринов и их металлокомплексов цинка(II)	164
3.5. Синтез металлокомплексов M(II), M(III) и M(IV) с 10-диэтоксифосфорилпорфиринами	165
3.6. Синтез металлокомплексов M(II) с 10,20-бис(диэтоксифосфорил)порфиринами	175
3.7. Синтез металлокомплексов M(III) с 5,10,15,20-тетраakis[п-(диэтоксифосфорил)фенил]порфиринами (M-11d).....	177
3.8. Синтез карбокси-замещенных фосфорилпорфиринов	178
3.9. Синтез моноэфиров порфиринилфосфонатов	179
3.10. Синтез карбоксизамещенных моноэфиров порфиринилфосфонатов	189
3.11. Синтез металлопорфиринилфосфоновых кислот	190
3.12. Условия выращивания монокристаллов	192
3.13. Гибридные органо-неорганические материалы.....	193
3.13.1. Получение гибридных органо-неорганических материалов путем модификации гидратированного мезопористого оксида титана <i>мезо</i> -порфиринилфосфонатами	193
3.13.2. Получение золь-гель материалов на основе 5,10,15,20-тетраakis[п-(диэтоксифосфорил)фенил]порфирина и его металлокомплекса марганца(III)	197
3.13.3. Применение гибридных материалов в катализе	198

ВЫВОДЫ	199
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	200

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

AcAc⁻ –ацетилацетонат

уш.с –уширенный синглет

Bu – бутил

C – концентрация

д – дублет

м – мультиплет

т – триплет

квин - квинтет

dipy – дипирилметан

dppf – 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен

ϵ – коэффициент экстинкции

Et – этил

Me – метил

λ – длина волны

m – мультиплет

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

NBS – N-бромосукцинимид

OAc⁻ – ацетат

Ph – фенил

TMS – тетраметилсилан

Et₃N – триэтиламин

Pyr – пиридин

ESI - HR MS – масс-спектрометрия высокого разрешения с электрораспылительной ионизацией

DMCO – диметилсульфоксид

DMFA – N,N-диметилформамид

ДХБ – *o*-дихлорбензол

ИК – инфракрасная спектроскопия

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной

плазмой

КР – спектроскопия комбинационного рассеивания

СДО – спектроскопия диффузного отражения

КЧ – координационное число

РСА – рентгеноструктурный анализ

ТГФ – тетрагидрофуран

ЭСП – электронная спектроскопия поглощения

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

Порфирины и супрамолекулярные системы на их основе широко распространены в природе участвуют во многих жизненно важных процессах, например, в переносе электронов и энергии (хлорофилл, феофитин), транспорте малых молекул (гемоглобин и миоглобин), каталитических реакциях (цитохром P450). Создание синтетических порфириновых ансамблей ограничивается сложностью подходов к получению соответствующих молекулярных «строительных блоков». Так, наиболее доступными являются симметричные *мезо*-замещенные порфирины типа A₄ и A₂. Однако в природе более распространены несимметричные производные, поэтому разработка методов их получения привлекает большое внимание исследователей.

Среди значительного разнообразия функциональнозамещенных порфиринов (пиридил-, имидазол-, карбоксилато-, amino-, гидроксид-, нитро-, циано-, сульфонило-) порфиринилфосфоновые кислоты и их производные мало изучены. Однако, эти соединения представляют особый интерес, так как могут быть использованы для получения молекулярных материалов разного типа. Ранее в совместных работах, проводимых нашей группой и коллегами из университета Бургундии были найдены условия Pd-катализируемого фосфонирования *мезо*-дибромпорфиринов и получена серия *мезо*-бис(диалкоксифосфорил)порфиринов типа A₂B₂. Комплексы на их основе являются удобными и эффективными строительными блоками для создания координационных полимеров за счет образования связей P=O...M в процессе самосборки. В свою очередь, *мезо*-диалкоксифосфорилпорфирины типа A₂B и их производные (моноэфиры, силиловые эфиры и кислоты) перспективны в качестве компонентов полифункциональных материалов, так как фосфонатный заместитель может участвовать не только в образовании супрамолекулярных ансамблей, но и выступать в роли якорной группы при модификации поверхности оксидов металлов. За счет образования прочной ковалентной связи (P)O–M с неорганической подложкой такие материалы могут сочетать в себе свойства порфирина со стабильностью (механической, химической и термической) неорганической матрицы. Например, при иммобилизации каталитически активных порфиринатов металлов на поверхность оксидов металлов возможно получение гетерогенных катализаторов, применение которых упростит выделение и очистку продуктов реакции, а также позволит их многократное использование. Это очень важно с экономической точки зрения и экологичности промышленных процессов.

Для получения функциональных гибридных органо-неорганических материалов интересны и симметричные полифосфорильные молекулы (типов A₄ и A₂B₂). Эти

соединения содержат несколько фосфонатных групп и могут служить молекулярными блоками для получения пористых кристаллических или аморфных материалов путем супрамолекулярной сборки на металлических кластерах или с использованием золь-гель процесса.

Таким образом, получение порфиринилфосфонатов различного типа актуально для создания новых функциональных материалов на их основе, которые могут найти применение в качестве сенсоров, катализаторов или в фотовольтаике.

Цель работы.

Разработка методов направленного синтеза нового класса мезо-порфиринилфосфонатов типа A₂B, исследование самосборки металлокомплексов этих порфиринов и получение гибридных органо-неорганических материалов на основе этих соединений и диоксида титана.

Глава 1. Литературный обзор

Гибридные органо-неорганические материалы получают при непосредственном взаимодействии органических и неорганических строительных блоков на молекулярном уровне, таким образом, комбинируя свойства обеих частей внутри одной структуры: механическую и структурную стабильность, характерную для неорганической части и гибкость и функциональность, характерную для органических соединений¹. С точки зрения типов взаимодействий, за счет которых связываются органическая и неорганическая части, все гибридные материалы можно разделить на два класса². К первому классу относят гибридные системы, полученные за счёт слабых, нековалентных взаимодействий (водородные, Ван-дер-Ваальсовы и электростатические). Ко второму классу принадлежат гибридные материалы, образованные ковалентными связями между неорганической матрицей и органическими строительными блоками³. В течение последних десятилетий отдельной задачей исследователей является получение гибридных материалов с развитой удельной поверхностью, содержащей систему однородных по форме и размерам пор. Такие пористые материалы широко применяются в качестве резистивных покрытий, контактных линз, зубных пломб, сенсоров, мембран, ионных экстрагентов⁴. Например, цеолиты, содержащие однородные микропоры применяются для разделения молекул по принципу соответствия размерам пор, при этом из смеси молекул различной природы происходит адсорбция молекул, соответствующих размерам микропор. В свою очередь, выбор металлоцентра и органического линкера определяет свойства гибридной системы, а именно магнитные, электронные и оптические или даже их совокупность, а также влияет на химическую, электрохимическую и биохимическую активность материала, а также устойчивость⁵. Пиридино-, сульфonato- и карбоксилатосодержащие органические соединения используются для получения органо-неорганических гибридов, так как такие молекулы могут образовывать прочные координационные связи с металлоцентрами неорганической матрицы⁶. По сравнению с этими материалами, металлофосфонаты проявляют большую термическую и химическую стабильность, вследствие тетраэдрической природы фосфонатной группы и ее высокого сродства к ионам металлов. Эти преимущества делают материалы на основе фосфонатов потенциально интересными в области катализа, преобразования энергии, адсорбции, биотехнологии и т.д.^{1, 6}.

С 1999 г. большое внимание исследователей было приковано к периодическим мезопористым органосиликатам (PMOs), в которых силоксановые группы находятся в кремниевой матрице, поскольку гидролитическая устойчивость связи Si-C позволяет

легко вводить органические группы в кремниевую матрицу с помощью золь-гель метода. Органо-функционализованные силаны (обычно $\text{RSi}(\text{OEt})_3$) широко используются в золь-гель процессах как в роли единственного предшественника, так и сополимера наряду с другими алкоксидными прекурсорами (обычно тетраэтоксисилан). Такие материалы как «ORMOSILS» (органомодифицированные силикаты) и «ORMOCER» (органомодифицированная керамика) получены согласно этому методу. Перспективной альтернативой органосиликатам являются фосфоновые, фосфиновые кислоты, а также их производные (соли, эфиры). Химическая и термическая стабильности связи $\text{Si} - \text{C}$ к гидролизу сопоставима со стабильностью $\text{P} - \text{C}$, а богатые возможности химии фосфонатов позволяют получать различные по своей природе функциональные группы. Более того, в отличие от $\text{Si} - \text{O} - \text{C}$ связи, разрыв $\text{P} - \text{O} - \text{C}$ происходит только в жестких условиях гидролиза, кипячении в концентрированном растворе HCl , что делает возможным использование моноалкил и диалкилфосфорных кислот в качестве би- и тридентанных реагентов, наряду с производными фосфоновой и фосфиновой кислоты (Рисунок 1) ⁴. Еще одним отличием от силанольных групп является отсутствие самоконденсации в растворе, что исключает образование в растворе связи $\text{P} - \text{O} - \text{P}$.

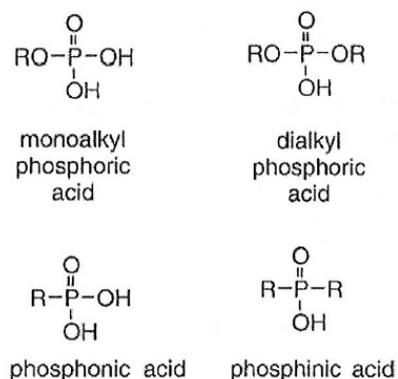


Рисунок 1. Тридентатные и бидентатные органофосфоновые кислоты.

Все фосфонаты можно разделить на два класса. В первый входят металлофосфонаты, металлофосфинаты и их алкильные производные, которые образуют повторяющиеся структурные единицы в 1D, 2D или 3D направлениях при взаимодействии органического и неорганического фрагментов. Ко второму классу принадлежат соединения, в которых органический фрагмент связан с поверхностью неорганического субстрата (оксид металла или соль) через фосфонатную якорную группу. К мезопористым материалам относят пористый материал, структура которого характеризуется наличием полостей или каналов с диаметром в интервале 20–500 Å. Фосфонаты такого типа с упорядоченной, повторяющейся структурой можно получить тремя основными методами:

увеличение размерности слоистых материалов за счёт введения фосфонатных групп, бестемплатная самоорганизация (золь-гель технология и Металлоорганические Каркасные структуры (МОК)) и самоорганизация с использованием структурирующих агентов (Рисунок 2). Далее основные типы пористых фосфонатных материалов будут описаны более подробно.

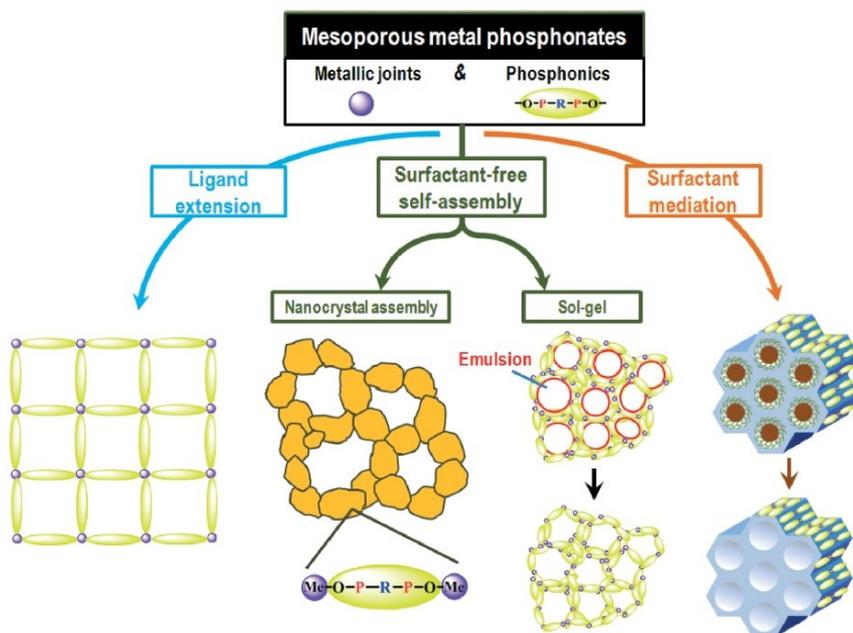


Рисунок 2. Схематическое представление трех основных методов синтеза мезопористых фосфонатов металлов.

1.1. Мезопористые фосфонаты с упорядоченной структурой

1.1.1. Слоистые фосфонаты

Тетраэдрическая геометрия фосфонатной группы в металлофосфонатах (три атома кислорода в трех углах и в четвертом гидрофобный органический фрагмент) обуславливает образование слоистых (2D) структур, хотя в зависимости от природы металла и органической группы, а также параметров синтеза возможно получение 1D, 3D и даже 0D (молекулярные соединения) структур⁴. На протяжении многих лет исследований наиболее универсальным среди слоистых неорганических солей был признан фосфат циркония (ZrP). Обычно его получают нагреванием при 60-80 °C водного раствора соли Zr(IV) (например, ZrOCl_2) с фосфорной кислотой в присутствии HF, так как установлено, что она способствует увеличению кристалличности конечного материала. Стоит отметить, что даже в мягких низкотемпературных гидротермальных условиях в межслойное пространство такого фосфоната можно иммобилизовывать органические молекулы, образуя 3D структуры^{7 8}.

ZrP существует в нескольких аллотропных модификациях. Наиболее распространенными являются две формы, называемые α и γ -ZrP.⁹ В α -ZrP содержится фосфат только одного типа $[\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2]$, связанный тремя атомами кислорода с тремя различными гекса-координированными атомами металла. В свою очередь, в γ -ZrP присутствует два типа фосфатов $[\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)]$. Одна внутренняя $(\text{PO}_4)^{3-}$ группа связана с четырьмя разными Zr^{4+} , и другая внешняя, повернутая к двум плоскостям каждого слоя, $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ группа связана только с двумя катионами Zr^{4+} , и ее две кислотные OH^- группы направлены в межслойное пространство. γ - фаза ZrP является наиболее универсальной, так как ее поверхностные фосфатные группы могут быть замещены другими фосфорсодержащими функциональными группами с заданными химическими свойствами, например, органическими фосфонатами: жесткими или гибкими, полярными или неполярными, хиральными или нехиральными или любыми другими (Рисунок 3).

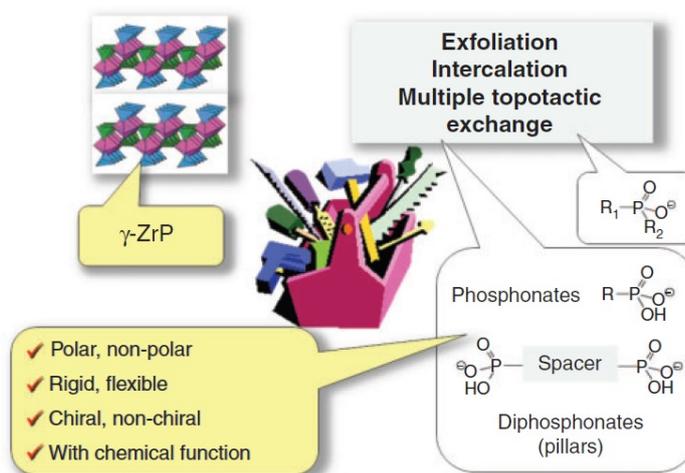


Рисунок 3. Схематическое представление получения органо-неорганических материалов на основе ZrP методом иммобилизации органического фрагмента.

Важный факт, что такой фосфат/фосфонатный обмен является топотактическим, то есть с сохранением слоистой структуры. Причем топотактичность может сохраняться даже при последовательном введении нескольких разных фосфорсодержащих производных.

Исторически, химия слоистых M(IV)-фосфатов началась в 1964 г, в момент когда Клеарфилд и Стайнс получили первый кристаллический образец из этого класса соединений α -Zr $(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и определили его слоистую структуру¹⁰. Важный шаг в развитии этого класса соединений был сделан в 1978 г. в лаборатории Алберти, когда были получены первые примеры M(IV)-фосфонатов и M(IV)-алкилфосфатов со слоистой структурой, сходной с α -ZrP¹¹. Дальнейшее развитие химии слоистых фосфатов и

фосфонатов M(IV) было сделано в период 1987-1990 гг., когда было установлено, что γ -ZrP отличается по составу от α -Zr(HPO₄)₂·H₂O и имеет формулу Zr(PO₄)(H₂PO₄)·2H₂O, а также, что его межслойные H₂PO₄⁻ группы могут быть заменены на фосфонатные или фосфинатные анионы простой реакцией с сохранением структуры¹². Первые органические производные γ -ZrP впервые были получены уже в 1975 г. в группе Яманака¹³¹⁴. Однако, так как считалось, что γ -ZrP это изоаморфная модификация α -ZrP, с разницей лишь в расположении слоев и содержанию гидратной воды, то было дано неверное представление о составе и структуре полученных на основе γ -ZrP органических производных. Полученные позже рентгеноструктурные данные слоев γ -типа¹² показали, что химия этих соединений гораздо богаче, чем химия α -производных. Далее стало известно, что γ -слой состоит из жесткого каркаса M(IV)O₆ октаэдров, находящихся в двух разных плоскостях, соединенных между собой PO₄³⁻ тетраэдрами внутри и (H₂PO₄)⁻ снаружи этих плоскостей (Рисунок 4).

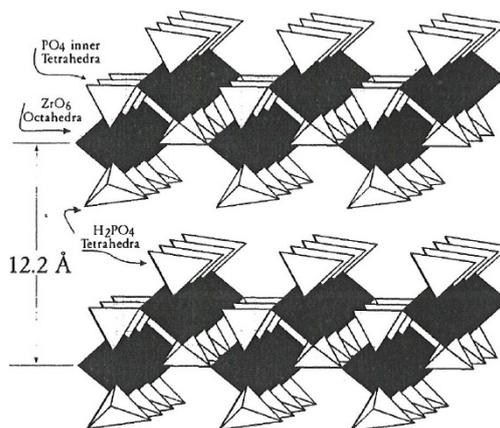


Рисунок 4. Схематическое представление структуры γ -ZrP. Гидратированные молекулы воды не показаны.

Исходя из факта, что в фосфонатных группах доступны только три атома кислорода, в чистом виде γ -ZrP существовать не может, а может существовать в виде смешанных органических производных γ -ZrP, таких как γ -цирконий фосфат-фосфонат, фосфат-фосфит и фосфат-фосфинат. Такие γ -соединения можно представить общей формулой ZrPO₄O₂PRR'⁻·nS, где R и R' могут быть H, OH или органическая группы, а S это интеркалированный растворитель. Все попытки получить такие смешанные производные γ -ZrP прямым синтезом не привели к желаемому результату. Однако, на основе работ Яманака¹⁴¹³, было установлено, что межслойные H₂PO₄⁻ группы могут быть легко заменены другой O₂PR'R'⁻ посредством топотактической реакции при взаимодействии микрокристаллов ZrP с раствором соответствующей фосфоновой кислоты.¹⁵¹⁶

Не смотря на то, что γ -ZrP является более изученным с точки зрения создания пористых слоистых материалов, в литературе есть примеры получения столбчатых материалов на основе и α -ZrP.¹⁷ Чтобы подчеркнуть возможность широкого потенциального применения таких материалов даже был введен акроним МССС (Молекулярно Сконструированные Слоистые Структуры Molecularly Engineered Layered Structures). Первые попытки использовать в качестве столбчатых групп бифенилбисфосфонатные группы не привели к желаемому результату. Хотя в полученных $M(IV)(O_3P-R-PO_3)$ структурах неорганические слои α -типа ковалентно связаны дивалентными органическими группами, микропористость в образце не появилась из-за тесного расположения фениленовых столбов в α слоях (5.3Å) (Рисунок 5).

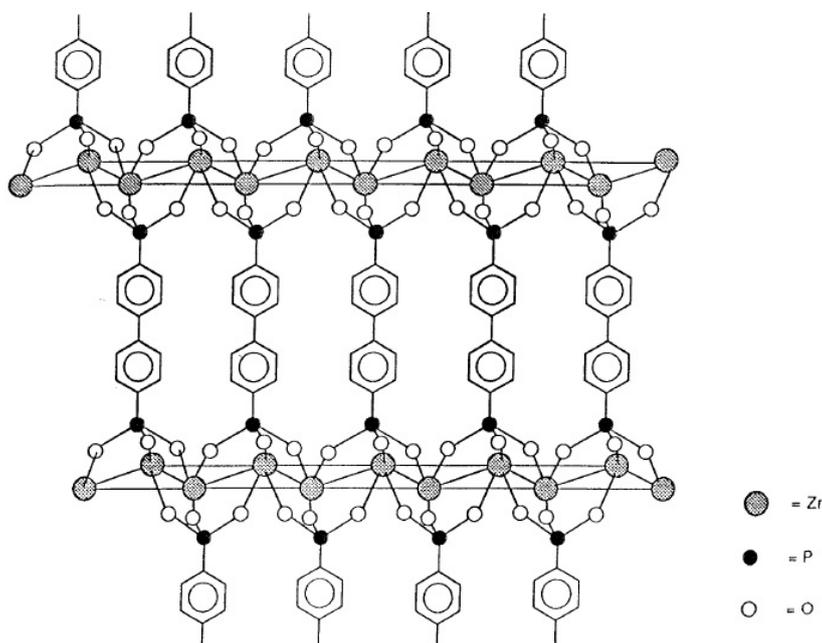


Рисунок 5. Схематическое представление структуры $Zr(O_3PC_6H_4C_6H_4PO_3)$, показывающее поперечную сшивку слоев, при которой не может быть образована микропористость.

Для того, чтобы создать межслойную микропористость был предложен новый подход, а именно использование столбчатых групп с поперечным сечением более 24\AA^2 . В этом случае две соседние α -позиции не могут быть заняты большими столбами, и шесть фосфитных групп R' будут располагаться вокруг каждого столба (Рисунок 6)

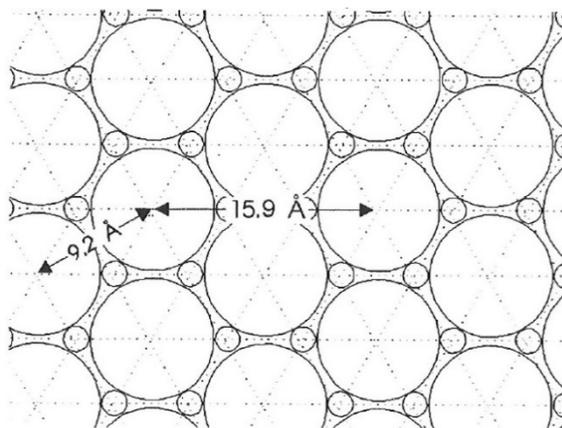


Рисунок 6. Предполагаемая структура α -ZrP, в которой на одной стороне α -слоя содержится 33.3% больших R групп ($>24\text{\AA}^2$) и 66.6% маленьких групп R'.

Если поперечное сечение большого столба гомогенно на всем направлении, то межслойная пористость не может образоваться. Однако, если поперечное сечение не однородно, в центре меньше, чем на концах (столбчатые группы с основаниями), то можно получить межслойную пористость (Рисунок 7).

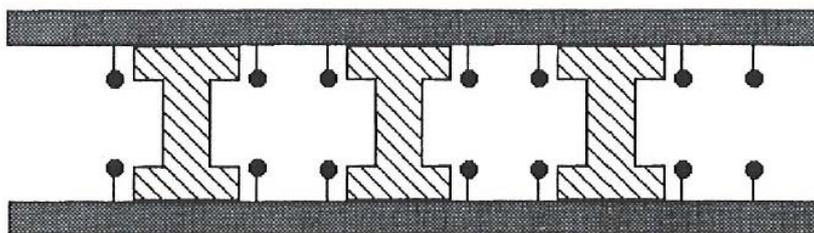


Рисунок 7. Схематическое представление пористой структуры, в которой столбчатые группы содержат большие основные группы. Черными точками изображены маленькие группы (фосфитные), расположенные вокруг больших оснований.

Полученные структуры, содержащие столбчатые группы с основаниями на концах, подтвердили это предположение. В таких материалах были достигнуты следующие параметры: высокий процент содержания фосфитных групп, хорошая степень кристалличности и межслойная микропористость $375\text{ м}^2/\text{г}$ с размерным распределением микропор в интервале $5\text{-}6\text{ \AA}$.¹⁸ Однако, конечный размер пор так и остался ограничен в микро- интервале. Последующее модифицирование столбчатых дифосфоновых кислот различными функциональными группами может привести к увеличению площади поверхности гибридного материала, вследствие образования внутрислойных пустот.^{19,20} Расширение размерности за счет введения дополнительных лигандов помогает улучшить пористость материала, что очень важно, так как большинство мультиразмерных

фосфонатных структур коммерчески недоступны и синтетические методика для их получения достаточно сложные. Между тем в некоторых работах сообщают, что расширение неорганического остова за счет введения соединительных линкеров может приводить к уменьшению площади поверхности и уменьшению размеров пор впоследствии взаимного проникания структур, что существенным образом также уменьшает стабильность таких гибридных систем.^{21,22}

Стоит отметить, что использование дифосфонатов ведет к образованию столбчатых 3D суперструктур, в которых слои ковалентно связаны друг с другом органическими молекулами. (Рисунок 8). При этом столбчатые группы могут быть как жесткой, так и лабильной конформации. В случае использования жестких групп, в первых полученных столбчатых γ -соединениях не было обнаружено значительной пористости,²³ и сразу было сделано предположение, согласно которому отсутствие межслойной пористости происходит из-за применения короткоцепочных дифосфонатных групп, а также из-за тесного расположения столбов в межслойном пространстве. Соответственно, на следующем этапе было проведено систематическое изучение степени замещения исходных H_2PO_4^- групп на более длинные жесткие дифосфонаты.²⁴ Более детальные исследования были проведены при использовании бифенилдифосфонатных групп. Если степень замены была в интервале 28-44%, то межслойное расстояние незначительно изменялось после дегидратации. Приняв во внимание тот факт, что микропористость может быть увеличена при разбавлении содержания столбчатых групп, максимальная микропористость должна была быть получена при минимальной концентрации столбов (25-28%) при сохранении стабильности неводной фазы. Таким образом, был получен образец со значением удельной поверхности $320 \text{ м}^2/\text{г}$ с узким распределением микропор со средним диаметром 5.8 \AA .

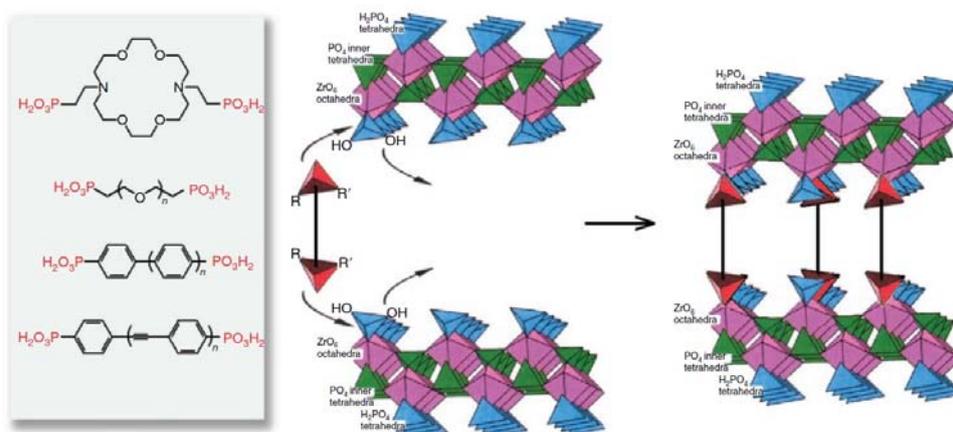


Рисунок 8. Схематическое представление образования столбчатых структур с использованием различных дифосфонатов.

С точки зрения применения полученных слоистых структур в молекулярном распознавании в растворах, в качестве столбчатых групп были выбраны фосфонаты на основе краун-эфиров. При взаимодействии γ -ZrP с 4-дигидроксифосфорил бензо-15-краун-5 в растворе вода: ацетон (1:1) были получены структуры в которых из-за стерических затруднений около 50% H_2PO_4^- были заменены. Полученные слоистые соединения оказались кристаллическими, и межслойное расстояние в безводном состоянии оказалось 25 Å, что соответствует двойному слою краун-эфирных молекул в межслойном пространстве (Рисунок 9).²⁵

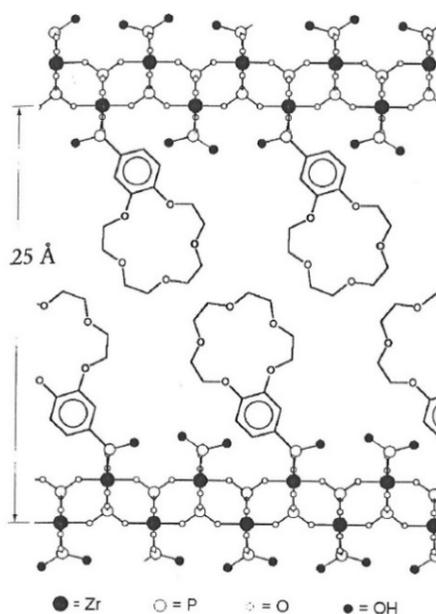


Рисунок 9. Схематическое представление безводного производного γ -ZrP, содержащего бислой краун-эфиров в межслойной области.

При использовании в качестве столбчатой группы 4,4'(5')-бис(дигидроксофосфорил)добензо-18-краун-6 моно гидрат была произведена топотактическая замена исходных H_2PO_4^- групп также на 50%. Итоговая формула полученного материала оказалась $\text{Zr}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_{0,5}[\text{HO}_3\text{P}-\text{R}_c-\text{PO}_3\text{H}]_{0,25}$, где R_c это добензо-18-краун-6. Межслойное расстояние гидратированного соединения (2.5 моль H_2O на моль $\text{Zr}(\text{IV})$) согласно данным порошковой рентгеновской дифракции составило 22.2 Å и 20.1 Å для безводного соединения (Рисунок 10).

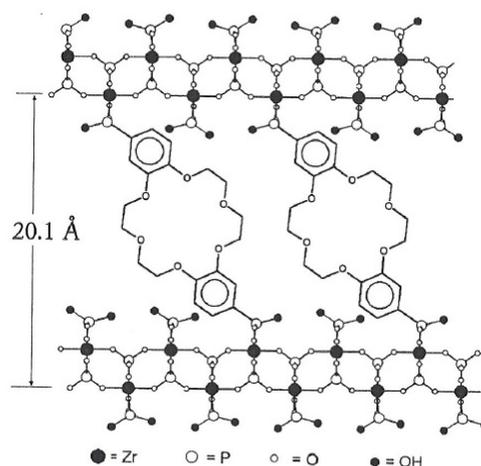


Рисунок 10. Схематическое представление столбчатого γ -ZrP с дифосфонатными группами, содержащими краун-эфир.

Отдельное внимание исследователей уделялось разработке материалов на основе γ -ZrP, в которых в качестве столбчатых групп использовались нежесткие алкильные цепи, которые могут менять свои конформации в зависимости от присутствия других молекул, например, растворителя в межстолбовом пространстве, а также от содержания самих дифосфонатных групп. Так были получены столбчатые соединения следующего состава $Zr(PO_4)(H_2PO_4)_{1-x}[HO_3P-(CH_2)_mPO_3H]_{x/2} \cdot n H_2O$, где $m=4,6,8,10$ и 12 , n в пределах от 0.5 до 3 и x от $0.1-0.9$.²⁶ На основе столбчатого соединения состава $Zr(PO_4)[HO_3P-(CH_2)_{10}PO_3H]_{0.5}$ была смоделирована структура такого соединения с помощью компьютерных расчетов (Рисунок 11).

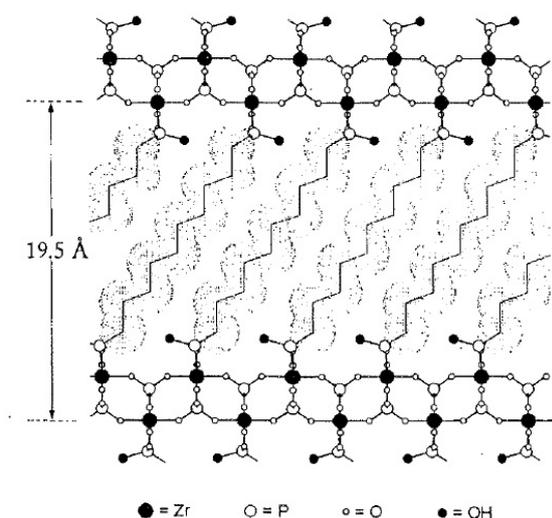


Рисунок 11. Схематическое представление слоистой γ -структуры состава $Zr(PO_4)[HO_3P-(CH_2)_{10}PO_3H]_{0.5}$ содержащего нежесткие столбчатые группы.

Межслойное расстояние гидратированных образцов с высоким содержанием воды зависело от количества углеродных атомов в алкильных цепочках. Для безводных образцов зависимость межслойного расстояния от m отслеживалась только для образцов с высоким содержанием столбчатых групп ($\geq 50\%$), а для образцов с низким содержанием столбчатых групп зависимости от m не было. Это явление объяснялось разрушением алкильных цепей при удалении молекул воды в процессе проведения дегидратации образца. Например, межслойное расстояние образца состава $Zr(PO_4)(H_2PO_4)_{0.8}[HO_3P-(CH_2)_{10}PO_3H]_{0.1} \cdot 3H_2O$ уменьшилось от 17.2 Å к 14.0 Å после дегидратации образца. Причем это явление удлинения и укорачивания межслойного расстояния оказалось обратимым и было названо «эффект аккордеона» (Рисунок 12).

Также есть работы по получению материал столбчатого типа на основе полиэтиленгликолевых цепочек разной длины (от двух до шести-этиленгликолевых) при этом около 25% $H_2PO_4^-$ групп было заменено.²⁷, образованный материал имел формулу $Zr(PO_4)(H_2PO_4)_{0.75}[HO_3P(CH_2)_2(OCH_2CH_2O)_n(CH_2)_2PO_3H]_{0.125}$ ($n=2$ до 6).

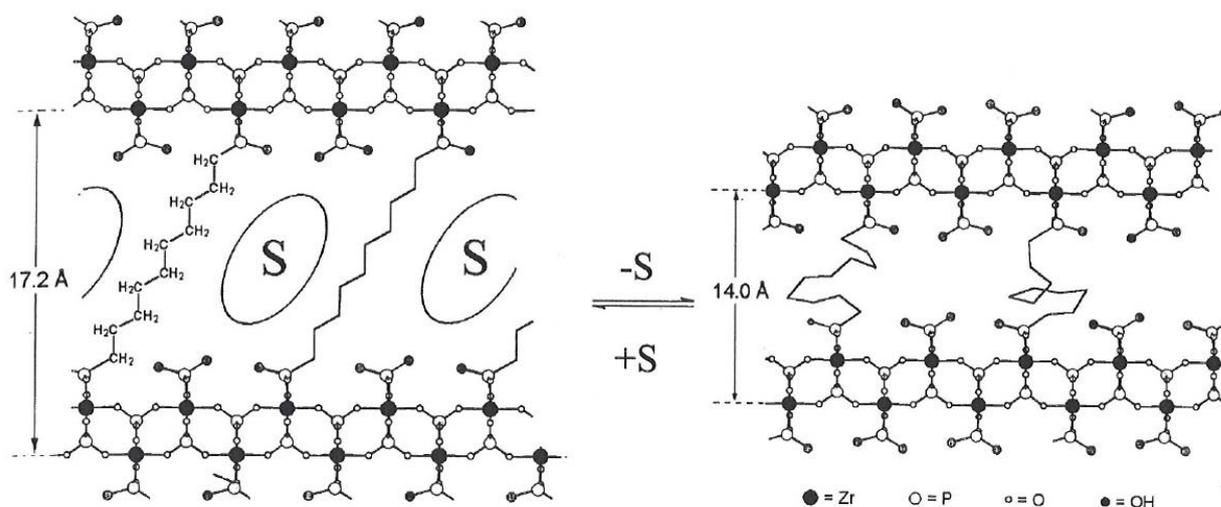


Рисунок 12. Схематическое представление обратимого уширения и укорачивания межслойного расстояния столбчатой структуры с малым (25%) содержанием нежестких алкильных групп.

Таким образом, можно получить материал с низким процентным содержанием нежестких столбчатых групп, например, очень длинных алкильных цепочек, в котором можно увеличить объем межслойного пространства вплоть до $30 \times 20 \times 10 \text{ Å}^3$ после интеркаляции молекул растворителя. Такие столбчатые материалы можно применять в

качестве молекулярных реакторов и использовать их межслойное пространство как «молекулярные сосуды» для проведения селективных реакций.

Одной из трудностей при получении столбчатых или слоистых M(IV) фосфонатов является их нерастворимость, что приводит к замедлению Оствальдовского созревания осадка. Поэтому в методиках в качестве солубилизирующего агента часто используют HF, что способствует образованию комплексов MF_6^{2-} . При нагревании ион металла медленно высвобождается из такого комплекса, давая эффект гомогенного осадка. Хотя с помощью этого метода удастся значительно улучшить кристалличность, во многих случаях этой кристалличности все-таки не хватает для определения структуры. В противоположность M(IV) фосфонатам, производные двухвалентных металлов обычно хорошо растворимы в кислых средах и монокристаллы таких соединений получаются чаще. Соответственно, исследователям было интересно получить и закристаллизовать столбчатые материалы на основе двухвалентных металлов. Так были получены структуры фениленбис(фосфоната) меди²⁸ и цинка²⁹, $Zn_2(O_3PC_6H_4PO_3) \cdot 2H_2O$ (Рисунок 13), бифенилбис(фосфонат) меди²⁸ и цинка³⁰, $Zn_2(O_3PC_{12}H_8PO_3) \cdot 2H_2O$ (Рисунок 13).

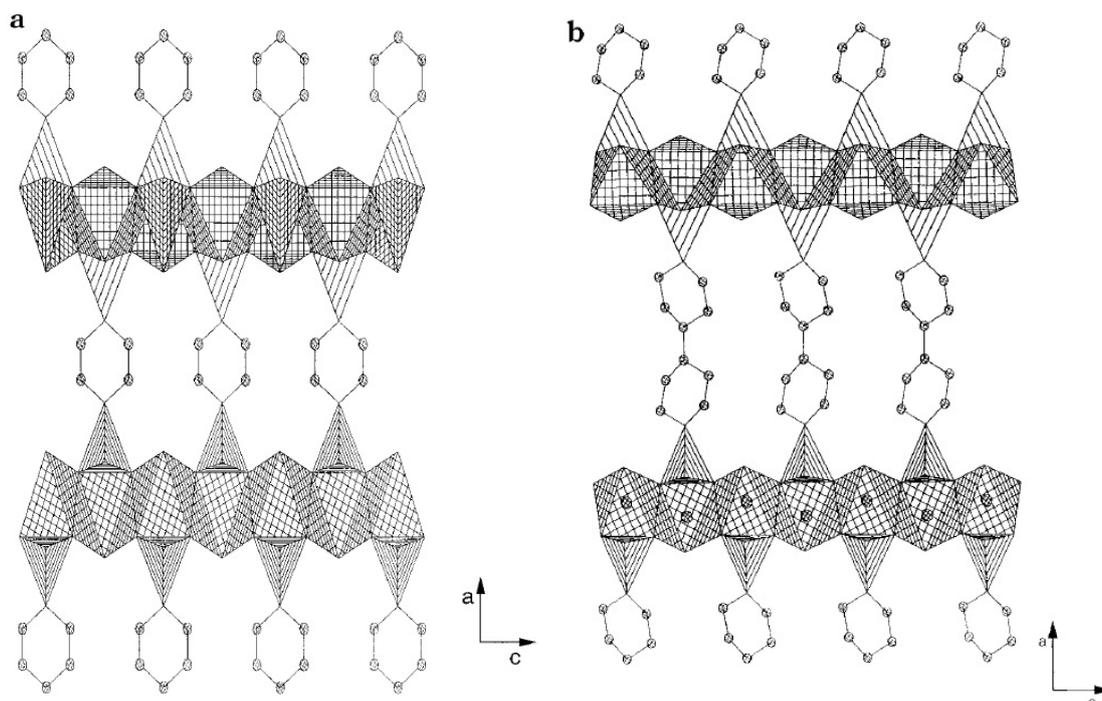


Рисунок 13. Структура $Zn_2(O_3PC_6H_4PO_3) \cdot 2H_2O$ (а, слева) и $Zn_2(O_3PC_{12}H_8PO_3) \cdot 2H_2O$ (b, справа).

Микропористость в органо-фосфонатах цинка авторам обнаружить не удалось. Следующим этапом было получение смешанных фосфат/фосфонатных производных. Было показано, что в результате частичного замещения фосфатных групп на фосфонатные в образце появляется мезопористость.³⁰ В столбчатых соединениях цинка, в которых слои

сшиваются алкильными цепями даже с небольшим числом углеродных атомов ($n=2,4$) образуются щелеобразные полости. Однако, в пропилендифосфонатном производном атомы цинка четырех-координированы и расстояние между пропиленовыми цепями слишком узкое, чтобы образовать пористость. При переходе же на медные соединения такого же состава, $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{PC}_3\text{H}_6\text{PO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ были образованы 1D туннелеобразные каналы (Рисунок 14).⁸

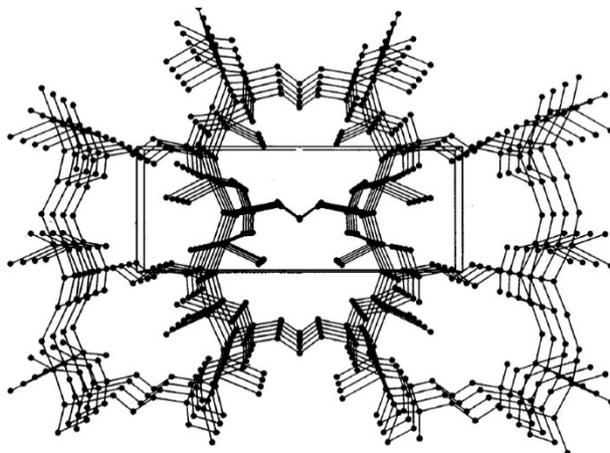


Рисунок 14. Структура $\text{Cu}_2[(\text{O}_3\text{PC}_3\text{H}_6\text{PO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ как вид снизу, демонстрирующий одномерные поры. Молекулы воды опущены для ясности.

Атом меди пятикоординирован, с искаженной пирамидальной конфигурацией, которая обычна характерна для фосфонатов меди.³¹ При этом атомы меди разделены пропиленовыми мостиками на расстояние 6.76 Å и координированы молекулами воды, выступающими в тоннели. Молекулы воды, находящиеся по краям тоннеля связаны водородными связями с молекулами воды, расположенными в центре тоннеля. Такое соединение можно полностью дегидратировать при 200 °С с сохранением структуры, в которой присутствуют ионы Cu^{2+} со свободными координационными местами и свободные полости, достаточно большие для проникновения маленьких молекул, что можно применять в области молекулярного распознавания и сенсоров.

Интересная тенденция влияния размера органического заместителя на слоистую структуру отмечена на фосфонатах кобальта(II). Такие соединения, содержащие в качестве органического заместителя фенильные или алкильные группы образуют плоскую слоистую структуру, введение же объемной терт-бутильной группы приводит к образованию волнистой слоистой структуры, в которой атомы кобальта находятся как в октаэдральном, так и тетраэдральном окружении (Рисунок 15).³²

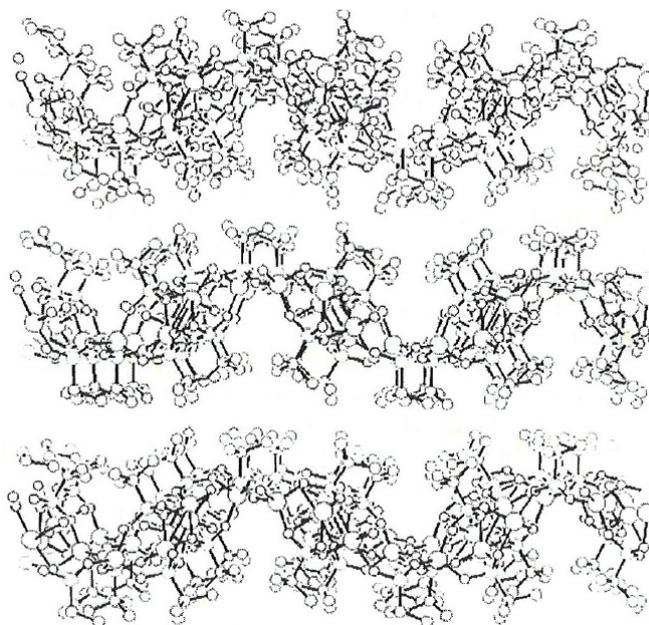


Рисунок 15. Волнистые слои $\text{Co}(\text{O}_3\text{Ptert-Bu})\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Одним из способов увеличения дентатности фосфонатной группы является введение функциональных групп другой природы, таких как гидроксильные, аминные, амидные, карбоксилатные и карбоксильные, которые тоже могут координировать атомы металлов. Во многих случаях, такой метод приводит к образованию двумерных неорганических слоев, соединенными органическими мостиковыми группами, что придает трехмерный характер структуре. Чаще всего для получения таких столбчатых групп используют карбоксифосфоновые кислоты. Так в случае $\text{Zn}_3(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{CO}_2)_2$ ³³ и $\text{Co}_3(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{CO}_2)_2$ ³⁴ атомы металлов находятся как в тетраэдрическом, так и октаэдрическом координационном окружении, в $\text{Mn}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CO}_2)_2$ ³⁵ атомы марганца находятся в октаэдрическом, квадратно-пирамидальном и тетраэдрическом окружении, а в $\text{Pb}_3(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{CO}_2)_2$ ³⁶ дивалентные атомы свинца находятся в трех-, четырех- и пятикоординированном состояниях. Введение других функциональных групп, например аминных $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)$,³⁷ гидроксильных $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{OH})$ ³⁸ и амидных $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ³⁹ привело к образованию микропор в открытых 3D структурах, подобных структуре, описанной ниже для $\beta\text{-Cu}(\text{O}_3\text{PCH}_3)$. В некоторых работах исследователи пошли дальше и вводили в фосфатные группы аминокислоты⁴⁰ или иминодиацетаты⁴¹.

1.1.2. Бестемплатная самоорганизация

Помимо 1D и 3D кристаллических материалов на основе фосфонатов металлов, отдельное внимание хотелось бы уделить фосфонатным молекулярным (0D) соединениям, так как они интересны с точки зрения использования в качестве модельных соединений

или в качестве предшественников для создания материалов более высокой размерности. С помощью такого подхода были получены (cage-like) структуры в которых атомы металлов соединены фосфорсодержащими органическими группами: фосфатными,^{42,43} фосфинатными⁴⁴ и диалкилфосфатными^{45,46}. Фосфонаты элементов 13 группы (Рис.15) охарактеризованные рентгеноструктурным анализом можно использовать как модели вторичных строительных блоков (ВСБ SBUs) при получении микропористых металлофосфатов, особенно одномерные четырехчленные кольцевые блоки (4R или 4), двумерные четырехчленные кольцевые блоки (D4R или 4-4) и двумерные шестичленные кольцевые блоки (D6R или 6-6)^{43,47}. Органическая группа, находящаяся в полиэдрическом ядре делает такие молекулярные соединения растворимыми в органических растворителях. Интересный факт, что соединения кубического строения, содержащие алкильные группы у атомов металла (Рисунок 16), стабильны на воздухе и к влаге. Однако такие соединения с активными амидными функциональными группами [*tert*-BuPO₃M(NMe₂)₄] (M=Al, Ga) высоко активные к реагентам, содержащим кислый атом водорода.⁴⁸

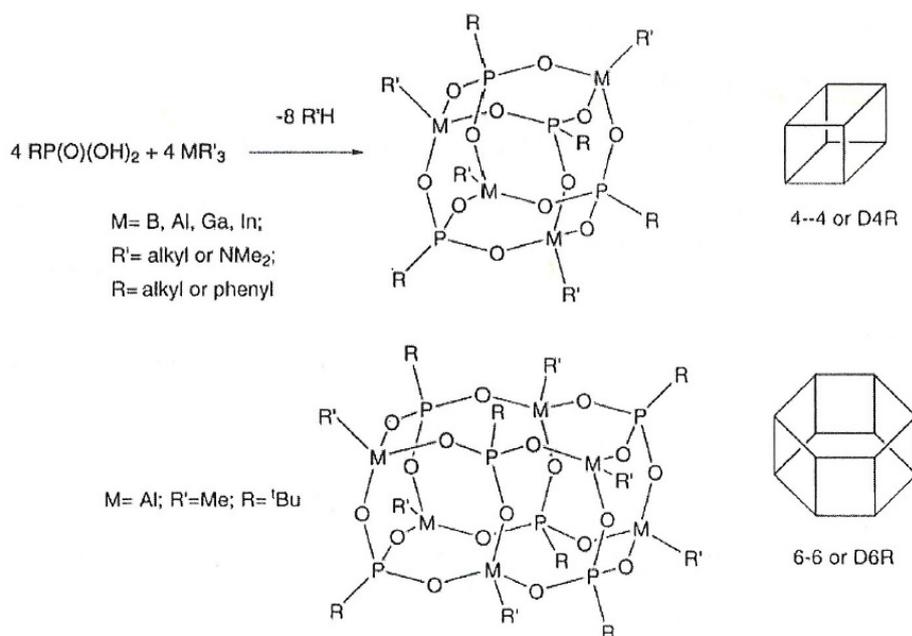


Рисунок 16. Синтез ящико-подобных фосфонатов металлов 13 группы.

Оксо-алкоксид титана, связанный фосфонатными мостиками (Рисунок 17) часто используют в качестве предшественника для золь-гель процесса⁴⁹. Также можно получать перспективные прекурсоры на основе терт-бутилфосфатных групп (Рисунок 16 и Рисунок 17), в которых затем можно удалить изобутиленовые фрагменты нагреванием при 100-150 °С, что приведет к образованию Р-ОН групп.

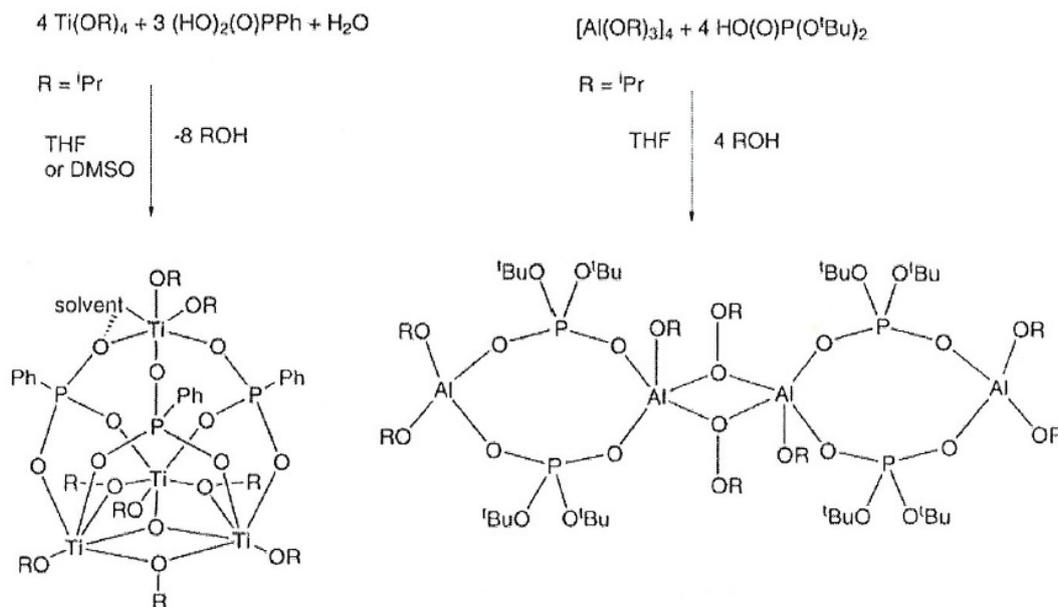


Рисунок 17. Синтез полиядерных комплексов алкоксидов металлов.

1.1.2.1. Металлоорганические каркасные полимеры на основе фосфонатов (МОК)

Примеров МОКов на основе фосфонатов в литературе значительно меньше по сравнению с карбоксилат-содержащими аналогами. Во многих работах было показано, что карбоксилат-содержащие МОКы можно получить с высоким значением удельной поверхности и однородным распределением пор по размерам, однако отсутствие стабильности на воздухе и к влаге создает большую проблему при их использовании в промышленности или в коммерческих целях. Дивалентные карбоксилаты металлов подвергаются гидролизу и обычно хорошо растворимы в кислых растворах. Фосфонаты же более прочно, чем карбоксилаты связывают атом металла, что делает их перспективными потенциальными прекурсорами при создании МОКов. Однако, в зависимости от валентности связываемого металла, фосфонаты имеют разную растворимость. Так, моновалентные фосфонаты металлов имеют хорошую растворимость, что не мешает им кристаллизоваться в виде супрамолекулярных ансамблей. С увеличением валентности металла растворимость уменьшается. Дивалентные фосфонаты обладают растворимостью, достаточной для получения монокристаллов в сольво- и гидротермальных условиях. Тривалентные фосфонаты получают совсем слабо кристаллические, так как практически не растворимы, что приводит к образованию слабо упорядоченных слоистых материалов. Фосфонаты тетравалентных металлов не растворимы даже в растворах сильных кислот.⁵⁰ Это объясняется наличием трех атомов

кислорода, способных к связыванию атома металла, также фосфонатная группа может координировать металл будучи в протонированном состоянии. Все это приводит к непредсказуемой координационной химией фосфонатных линкеров и большому разнообразию структур, большая часть которых не пористая, и следовательно не относится к МОКа. ⁵¹. В области фосфонатсодержащих МОКов существует своя система классификации, а именно добавляется новая группа, называемая Неклассические Металло-органические каркасы (НМОК). Такие материалы слабо кристаллические, но обладают высокой термической стабильностью и нерастворимы даже в растворах сильных кислот. Их можно пред- и пост-синтетически модифицировать, и применять в качестве ионнообменников, протонных проводников, катализаторов или сорбентов. К таким НМОКа относятся слоистые и столбчатые материалы, в основном на основе Zr(IV), подробно описанные в главе 1.1. Так как фосфонатсодержащие МОКы обладают более низкой растворимостью, по сравнению с карбоксилатными аналогами, то это приводит к получению менее кристаллических образцов, что создает большую проблему с точки зрения характеристики структуры. Поэтому во многих случаях структуру в фосфонатсодержащих МОКах определяют не с помощью метода рентгеноструктурного анализа монокристаллов, а с помощью порошкового рентгеноструктурного анализа. Выделяют три основных класса лигандов, которые используют для получения фосфонатсодержащих МОКов: алкилфосфонаты, пиперазинилфосфонаты и арилфосфонаты.

Первый 3D фосфонатный каркасный полимер был получен в 1994 г. в группе Бужоли. Были синтезированы β -Cu(O₃PCN₃), состоящий из 24-членных колец, соединенных выступающими метильными группами (Рисунок 18) ⁵².

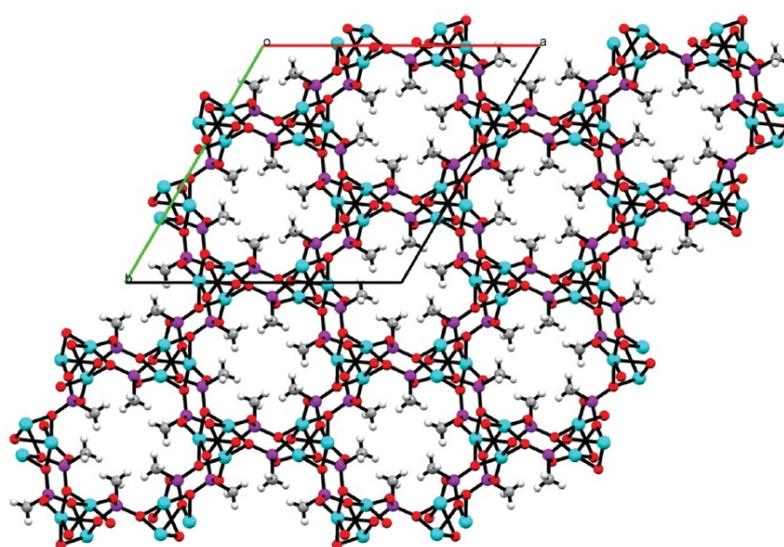


Рисунок 18. Структура β -Cu(O₃PCN₃) с гидрофобными каналами, метильные группы повернуты в центр каналов (C=серый, O=красный, H=белый, P=фиолетовый).

Диаметр, образованных каналов, варьировался в пределах от 6 до 10 Å, при этом метильные группы направлены в центр каналов, придавая им гидрофобный характер. Вслед за этим в группе Маеда была получена первая микропористая цеолито-подобная фосфонатная структура метилфосфоната алюминия α - и β - $\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3$ ⁵³⁵⁴. Синтез проводился в присутствии 1,4-диоксана, который частично остался в итоговой структуре, однако при нагревании его молекулы удалялись, при этом дальнейшее нагревание в присутствии воды приводило к переходу в α - $\text{Al}_2(\text{O}_3\text{PCH}_3)$. В этих материалах трехвалентные катионы алюминия находятся как тетраэдрическом, так и в октаэдрическом окружении, соединяясь между собой фосфатными группами, что приводит к образованию гексагональных каналов, вдоль которых располагаются метильные группы (Рисунок 19). Диаметр образованных каналов порядка 5 Å в обоих соединениях. Изотерма адсорбции азота для α -формы оказалась двухступенчатая, а для β -формы 1 типа. Эти материалы могут адсорбировать маленькие молекулы газов и углеводородов. Было даже показано, что материал на основе α - $\text{Al}_2(\text{O}_3\text{PCH}_3)$ селективно адсорбирует этилхлорид и может быть использован в коммерческих целях для очистки поливинилхлоридной фракции⁵⁵. После работ Маеда область пористых металлофосфонатов начала расширяться. Были получены пористые металлокаркасы на основе комплексов метилфосфоновой кислоты со скандием⁵⁶ и железом⁵⁷. Железный комплекс проявляет интересные магнитные свойства, а скандиевый содержит в своей структуры катионы натрия, поддерживающие баланс зарядов, которые не удалось удалить из структуры. Одномерные структуры был получены также на основе ванадила $(\text{H}_3\text{O})(\text{V}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_3) 2\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁸.

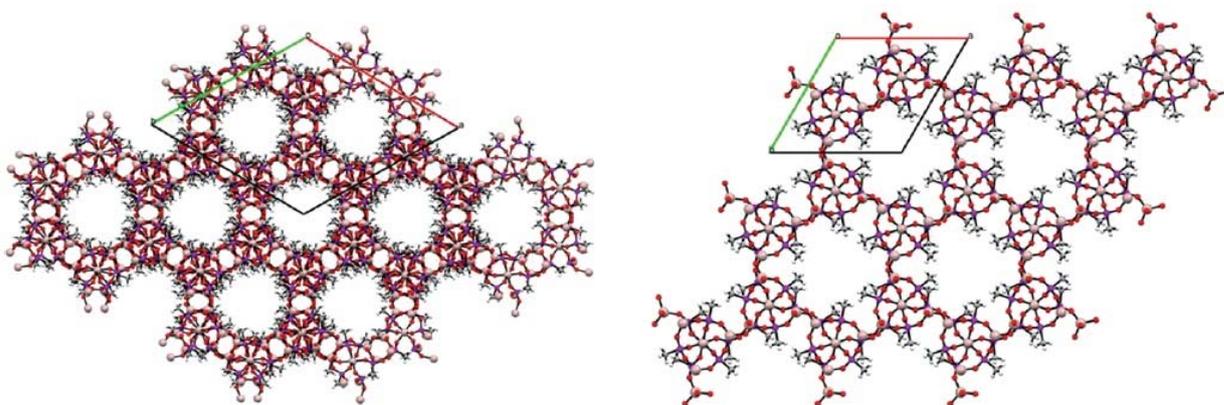


Рисунок 19. Структура β - $\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3$ (слева) и α - $\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3$ (справа).

В этих случаях образованные каналы имели гидрофильный характер, так как фенильные кольца направлены во внешние стороны от каналов и молекулы воды располагаются в центре. Диаметр трубок в этих соединениях порядка 12 Å.

Позже стали появляться работы с использованием алкилбис(фосфоновых) кислот. В 1997 г. Лозе и Севов сообщили о получении материала с 3D структурой, состоящим из 1D каналов, на основе метиленбис(фосфоновой) кислоты и кобальта(II)⁵⁹. Этот результат повлек за собой множество работ по получению метиленбисфосфонатных материалов. В исследовательской группе Ферея были получены стабильные материалы VSB-3 и VSB-4 на основе никелевых комплексов (Рисунок 20).⁶⁰ В 2010 г. в группе Нельсона и Алберт-Шмидта были получены интересные металлокаркасные полимеры на основе актинидов: плутония и уранила⁶¹, обладающие хорошей флуоресценцией⁶².

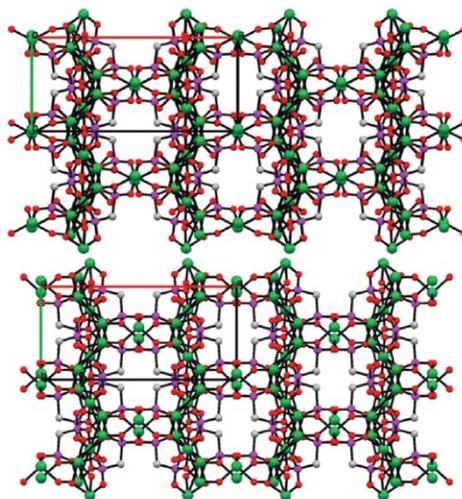


Рисунок 20. VSB-3 (сверху) и VSB-4 (снизу) вид по оси с.

При увеличении длины углеродной цепочки в алкилбис(фосфоновых) кислотах структура образованных материалов меняется от плотно упакованных повторяющихся слоев к открытым каркасам⁶³, и в некоторых случаях, даже к спиралевидным стержням.

Использование цинка в металлофосфонатах часто приводит к интересным результатам, так как он легко принимает ряд координационных конфигураций, а именно тетраэдрическую или октаэдрическую, хотя пяти-координированное состояние не совсем характерно для цинка. Таким образом, алкилбисфосфонаты цинка были разделены на несколько групп по принципу разных изоретикулярных структурных архитипов, а именно соединения алкилбисфоната цинка в форме ворот (ZAG), катионов (ZAC) и туннелей (ZAT). В 2003 г. Фу и сотрудники получили серию дивалентных фосфонатов на основе бутилбис(фосфоновой)кислоты.⁶⁴ В этой статье было получен материал группы ZAG-4 $Zn(NO_3P(CH_2)_4PO_3H) \cdot H_2O$, в котором связанные 1D неорганические цепи образуют 1D

каналы, содержащие как молекулы воды, так и протонированные фосфонатные группы (Рисунок 21). Эти группы образуют сетку прочных водородных связей, что делает эти каналы закрытыми для других молекул. Цепи образованы тетраэдрически координированными катионами цинка, связанными с четырьмя фосфонатными атомами кислорода, замыкаясь в 8-членные кольца. Также было получена изоретикулярная структура ZAG-6 на основе $Zn(HO_3P(CH_2)_6PO_3H) \cdot H_2O$, каналы в которой были больше, так как алкильные цепочки, разделяющие неорганические фрагменты были длиннее.

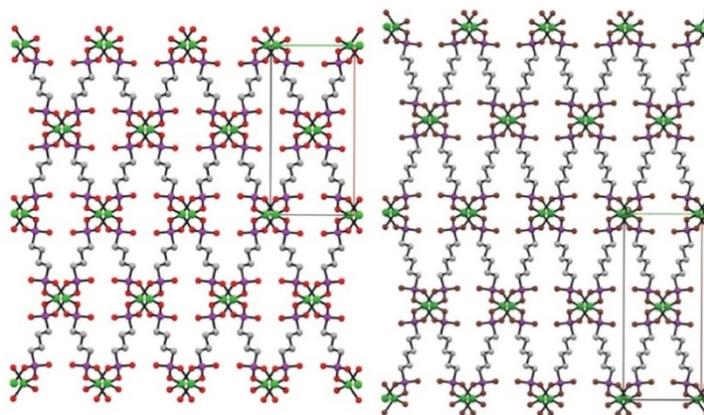


Рисунок 21. Структуры ZAG-4 (слева) и ZAG-6 (справа).

В подобной работе Фу и сотрудники получили структуру катионного типа ZAC-4 на основе $(C_5H_{14}N_2)Zn_4(O_3P(CH_2)_4PO_3)_2(HO_3P(CH_2)_4PO_3H)$ с применением 2-метилпиперазина в качестве темплата.⁶⁵ В такой структуре двойной слой тетраэдрически координированных цинковых центров связан с фосфонатными линкерами, образуя 8-членные и 16-членные кольца, края которых перекрываются образуя большие 24-членные кольца. Двойные слои сшиты между собой бутилбис(фосфоновыми) кислотами, а 24-членные кольца содержат молекулы полностью протонированного 2-метилпиперазина для поддержания баланса зарядов (Рисунок 22). В структуре содержатся два кристаллографически разных алкильных фрагмента: один полностью депротонирован, а в другом имеется один протон на фосфонатную кислоту. Полностью депротонированный находится в нормальной прямо-цепочной конформации, а другой в искаженной, энергетически более высокой конформации.

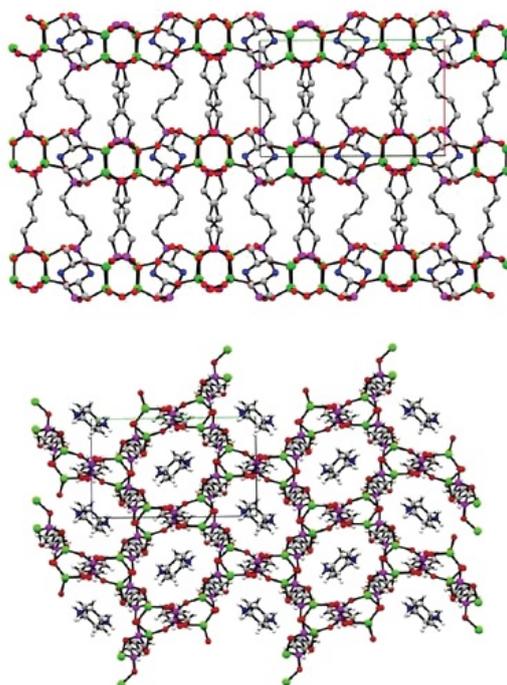


Рисунок 22. Структура ZAC-4, содержащая катионы 2-метилпиперазина.

Туннелеобразная структура была получена на основе $Zn_3(HO_3P(CH_2)_nPO_3H)_2(O_3P(CH_2)_nPO_3)(H_2O)_4 \cdot xH_2O$, где $n=3$ и 5 , ZAT-3 и ZAT-5 соответственно. Эти соединения содержат 1D неорганические цепи, состоящие из тетраэдрически координированных цинковых центров, связанных в одном направлении октаэдрически координированными атомами цинка, а в другом алкильными фрагментами. В случае ZAT-5 цепи соединяются с образованием туннелей с двумя разными размерами, в большем свободный диаметр составляет 12.6 \AA (Рисунок 23). К сожалению, при удалении молекул воды такая структура разрушается.

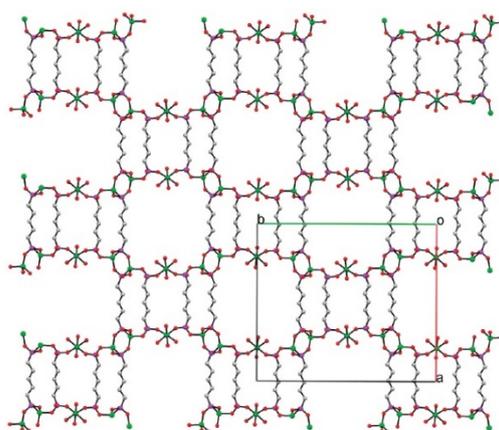


Рисунок 23. Структура ZAT-5 вид по оси с. Разориентированные молекулы воды опущены для ясности.

Много фосфонатсодержащих МОКов получено на основе N,N'-пиперазинбис(метиленфосфоновой кислоты) и ее производных, которая интересна исследователям с точки зрения расширения вариантов потенциальных структур, так как содержит две фосфоновые кислоты на концах, каждая из которых может переходить в трижды протонированное состояние, а также имеет два атома азота, которые могут переходить в дважды протонированное состояние (Рисунок 24).

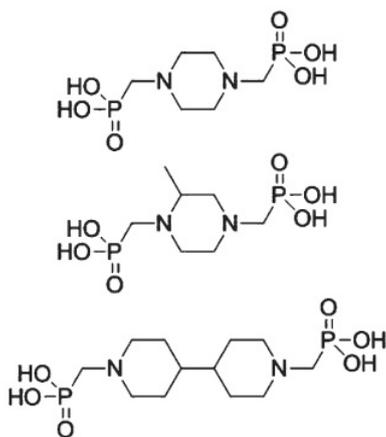


Рисунок 24. N,N' -пиперазинбис(метиленфосфоновая кислота)(сверху), N,N'-2-метилпиперазинбис(метиленфосфоновая кислота)(середина) и N,N'-4,4'-бипиперидинбис(метиленфосфоновая кислота) (снизу).

Первое соединение, полученное на основе пиперазин-производного лиганда был непористый фосфонат ванадила.⁶⁶ Вскоре после этой работы появились сообщения о получении пористых каркасных материалов на основе такого же лиганда и солей Mn(II) или Co(II).⁶⁷ Такие материалы представляли собой плотноупакованные каркасы с маленькими каналами, заполненными молекулами воды. Не смотря на то, что эти структуры можно было обратимо гидратировать, постоянной пористости в них не наблюдалось. Наиболее интересными представителями структур этого типа являются STA-12⁶⁸ и MIL-91⁶⁹. STA-12 имеет формулу $M_2(H_2O)_2(O_3PCH_2N(C_2H_4)_2NCH_2PO_3)$ (M= Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺) и образован 1D цепями из октаэдров состава MO₅N. В цепочках находятся выступающие пиперазинильные лиганды, которые перекрываясь образуют большие гексагональные каналы (Рисунок 25). Атомы металла находятся в октаэдрическом окружении и координированы четырьмя фосфонатными атомами кислорода, атомом азота от пиперазина и молекулой воды. В процессе дегидратации структура искажается и переходит из ромбоэдрической симметрии к триклинной и конечный диаметр пор становится равным 0.8 нм.

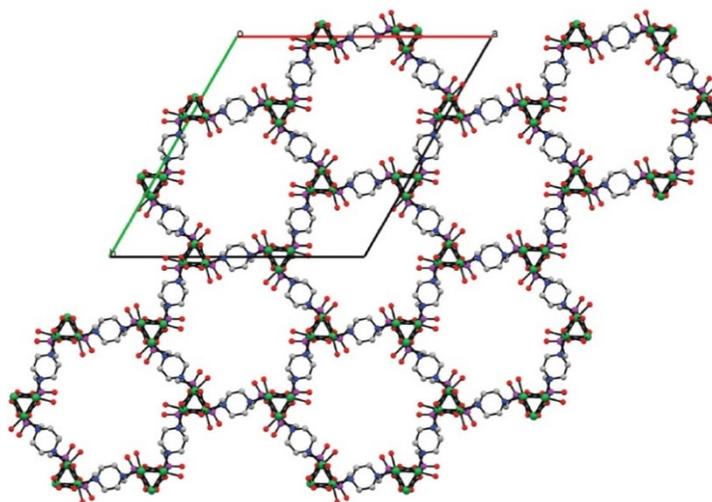


Рисунок 25. STA-12(Ni) вид по оси с, демонстрирующий большие гексагональные каналы. Молекулы воды не показаны.

STA-12 представляет особый интерес для исследователей по трем причинам. Во-первых, после дегидратации структура остается пористой. Во-вторых, в порах содержатся выступающие P=O группы, которые могут взаимодействовать с молекулами газа или воды. В-третьих, молекулы воды, связанные с катионом металла, могут быть удалены, создавая координационно ненасыщенные места Льюисовских кислот. Поэтому далее были проведены тесты по адсорбции CO для анализа льюисовских кислотных центров, и было показано, что молекулы CO садятся как по металлу, так и по выступающим P=O группам. Интересный факт, что STA-12 показал намного больший захват CO₂, чем метана при давлении 1 бар и температуре 300 К (ΔH 30-35 vs 14-15 кДж/моль), что можно использовать при разделении газовых смесей.⁷⁰ MIL-91 состава MOH(NO₃PCH₂NC₄H₈NCH₂PO₃H)·nH₂O (M= Al³⁺, V³⁺, In³⁺, Fe³⁺) имеет пористую структуру, состоящую из октаэдров MO₆ с общими углами и связанные вместе в двух направлениях пиперазинильными лигандами (Рисунок 26)⁶⁹.

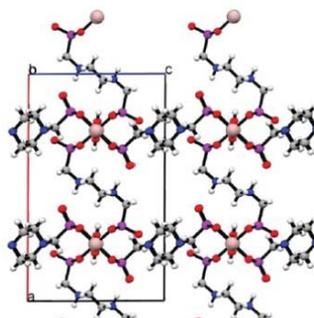


Рисунок 26. Структура MIL-91 (Al) вид снизу по оси b. Молекулы воды не показаны.

Из-за большого разнообразия координационного окружения лантанидов, а также их интересных магнитных и люминесцентных свойств целый ряд пористых каркасных полимеров получен на их основе с пиперазинилбисфосфонатными лигандами. Гривс и сотрудники получили серию изоструктурных соединений, содержащих Gd^{3+} , Y^{3+} и Yb^{3+} , в структуре которых содержатся молекулы воды, которые могут быть обратимо удалены из каркаса без его разрушения.⁷¹ Они предполагали, что существует зависимость между размером катиона и типом структуры. Так на основе Nd была получена структура, содержащая поперечно сшитые лантанидные цепи. С увеличением размера катиона (Ce^{3+} , La^{3+}) также получались структуры другим строением каркаса.⁷² Добавление основания к этим реакциям приводило к получению пористых полимеров на основе La, Ce и Nd, содержащих также катионы Na, K и Cs. Далее, Райт и сотрудники расширили эти системы применением новых лигандов, полученных введением метильной группы в пиперазиновое кольцо. В 2010 г. они сообщили о получении полимерного каркаса с постоянной пористостью на основе лантанидного фосфоната STA-13 состава $M_2(NO_3PCH_2NC_5H_{10}NCH_2PO_3H)_3 \cdot 7H_2O$, который был синтезирован из рацемической смеси N,N'-2-метилпиперазинбис(метиленфосфононовой кислоты).⁷³ Структура STA-13 была образована 1D M^{3+} фосфонатными цепями, связанными через бисфосфонатные лиганды к трем другим цепям. Таким образом, образуется гексагональная структура из 1D тоннелей вдоль оси *c*, заполненных молекулами воды (Рисунок 27).

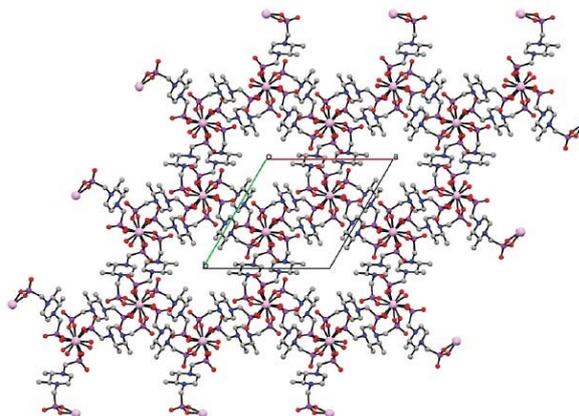


Рисунок 27. Структура STA-13 (Y) вид снизу по оси *c*. Молекулы воды не показаны.

После дегидратации свободный диаметр этих тоннелей стал 3Å при объеме пор 0.12 см³/г. Использование чистого R энантиомерного лиганда приводит к получению непористой структуры.⁷¹ Исследователи предполагают, что только чистые энантиомеры стерически предрасположены к образованию непористых структур, однако из

рацемической смеси образуется смешанно-фазный продукт, в котором присутствует 3D пористый каркасный полимер STA-13. Также в группе Райта был получен изоретикулярный пористый фосфонатный полимерный каркас STA-16 (Рисунок 28) на основе N,N'-4,4'-биперидинбис(метилефосфоновой кислоты), использованной для расширения размера стенок в подобной изоретикулярной структуре STA-12.⁷⁴ Были синтезированы изоструктурные комплексы Ni²⁺ и Co²⁺ и определены такие структурные параметры как объем пор (0.68 см³/г) и диаметр пор (1.85 нм).

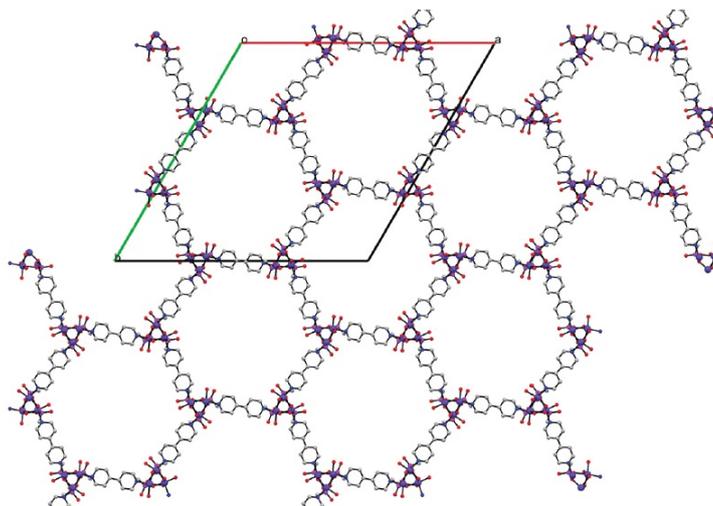


Рисунок 28. Структура STA-16 (Co) вид снизу по оси *c*. Молекулы воды не показаны. Структура, подобная структуре STA-12.

Первый каркасный полимер открытого строения на основе арилфосфонатов был получен на основе фосфоната уранила $\text{UO}_2(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5) \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ (Рисунок 29)⁷⁵. Его структура была расшифрована с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции. Ионы уранила имеют пентагональную бипирамидальную координацию и связаны друг с другом, образуя каналы в форме 12-членных колец, идущих вдоль оси *c*. Одна фосфонатная группа хелатирует атом урана и также содержит два донорных атома кислорода, дающие электронную пару соседнему атому урана, что приводит к образованию цепи. Третий атом кислорода хелатной группы связывает атом урана над и под плоскостью цепи, формируя стены каналов. Атомы кислорода от уранила занимают аксиальные позиции в пентагональной бипирамиде, препятствуя таким образом образованию слоев. Диаметр 12-членного кольца составляет 12.2 Å, но торчащие во внутреннее пространство трубок U=O связи уменьшают свободное пространство до 7.3 Å

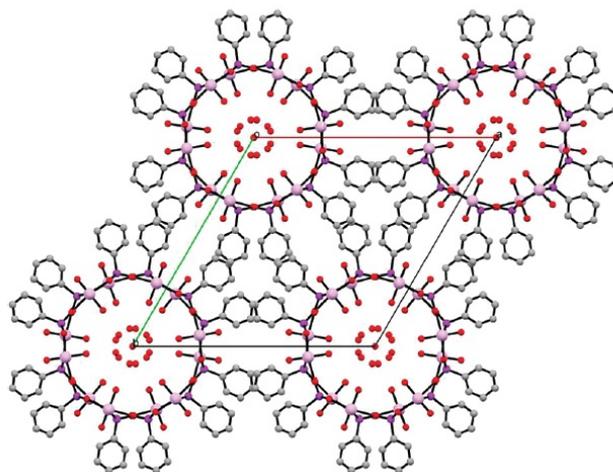


Рисунок 29. Структура $\text{UO}_2(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5) \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$, вид снизу по оси c .

В исследовательской группе Шимизу при использовании аминотриазольного солиганда был получен пористый материал на основе меди и монофенилбис(фосфоновой кислоты) (Рисунок 30).⁷⁶ Было показано, что можно получать разнообразные по строению материалы на основе 4-карбоксифенилфосфоновых кислот (4-cppH_3) или аминов и цинка.⁷⁷ Многие из этих материалов, которые должны были оказаться пористыми, после определения кристаллической структуры не оказались таковыми, так как поры или каналы были заполнены катионами для поддержания баланса зарядов, либо молекулами растворителя, которые не удалось удалить без разрушения структуры. Женг и сотрудники получили соединение состава $[\text{Zn}_8(4\text{-cpp})_6(4,4'\text{-bipy})][\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]$, в котором заряд анионного каркаса сбалансирован гексааква катионами цинка, которые находятся в каналах вдоль оси c .⁷⁸ При использовании диазобициклооктана (dabco) в качестве солиганда удалось получить нейтральный изоструктурный каркасный полимер $(\text{dabcoH})_2[\text{Zn}_8(4\text{-cpp})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который содержит только молекулы воды внутри каналов. К сожалению, площадь поверхности БЭТ этого материала после удаления молекул воды стала равной $6 \text{ м}^2/\text{г}$. Однако, присутствие молекул воды в порах фосфонатных каркасных полимеров может привести к уникальным свойствам относительно протонной проводимости. Было показано, что соединение состава $\text{Zn}_3(1,3,5\text{-ВТР})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,3,5-ВТРН6= 1,3,5-бензолтри(фосфоновая кислота)) обладает низкой энергией активации к переносу протона (0.17 eV)⁷⁹.

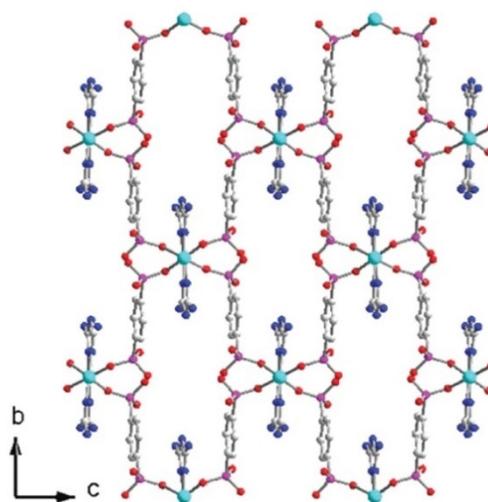


Рисунок 30. Структура $\text{Cu}(\text{амино-1,3,5-триазол})(\text{NO}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{PO}_3\text{H})$, вид по оси a , показывающий открытые каналы, связанные аминогруппами.

Подобный фосфонатный лиганд, а именно трис-1,3,5-(4-фосфонофенил)бензол (H_6L) был использован Вэйдинатаном для синтеза пористого материала $\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4$, который оказался хорошим адсорбентом CO_2 и имел удельную поверхность $146\text{ м}^2/\text{г}$, не смотря на то, что структура была взаимопроникающая.⁵⁰ Расширение «ножек» такого лиганда должно было привести к увеличению удельной поверхности и размеров пор, что было проверено на такой большой многомерной полифосфоновой молекуле как 1,3,5,7-тетракис(4-фенилфосфоновая кислота)адамantan (Рисунок 31).^{80,81} Материал, полученный не гидролитической конденсацией алкоксида ванадия(V) с таким сложным фосфонатсодержащим лигандом, оказался пористым и имел значение удельной поверхности $118\text{ м}^2/\text{г}$, а также оказался каталитически активным в реакции аэробного окисления бензиловых спиртов до соответствующих альдегидов.⁸² Кроме того, на основе жесткого адамантанового лиганда был получен гибридный материал с титаном(IV), который оказался паракристаллическим, с высоким значением удельной поверхности около $557\text{ м}^2/\text{г}$ и размером пор $22 \times 9\text{ \AA}$.⁸³ (Рисунок 31).

В группе Бруно Бужоли были получены гибридные материалы на основе порфиринов марганца, функционализированных фенилфосфоновыми группами в четырех мезо-позициях, и солей цинка.⁸⁴ Порфирин кипятили в течение 5 дней в воде в случае хлорида цинка или в метаноле в случае нитрата гексагидрата цинка. Полученный материал оказался аморфным, однако имел высокое значение удельной поверхности (порядка $300\text{ м}^2/\text{г}$) и оказался каталитически активным в реакции эпоксирирования алкенов PhIO. В случае, когда порфириновое кольцо и фосфоновую группу разделял не фенильный фрагмент, а более длинный и нежесткий спейсер (тетрафторфенил- $\text{NH}-(\text{CH}_2)_3$)

материал получился с низким значением удельной поверхности ($5 \text{ м}^2/\text{г}$), однако каталитическую активность он также проявлял. Позднее эта же группа авторов получила гибридный материал на основе солей цинка и порфиринов марганца, содержащих бифенил-фосфоновые фрагменты.⁸⁵ Введение более длинного жесткого спейсера по мнению авторов должно было улучшить характеристики материала, в том числе и его каталитическую селективность. Полученный фосфонат обладал более высоким значением удельной поверхности $560 \text{ м}^2/\text{г}$, при этом объем пор составил $0.24 \text{ см}^3/\text{г}$, со средним диаметром пор 5 \AA , что говорит о микропористом характере образца. Для сравнения каталитической селективности между гомогенным и полученным гетерогенным катализатором была проведена конкурентное гидроксирование смеси алканов разных размеров (циклододекан-циклогексан) и было показано, что в гомогенной реакции скорость гидроксирования для C_{12} была выше, чем для C_6 , а в случае иммобилизованного катализатора циклогексанол оказался основным продуктом. Это явление авторы объясняют стерическим фактором недоступности каталитических мест для объемного субстрата.

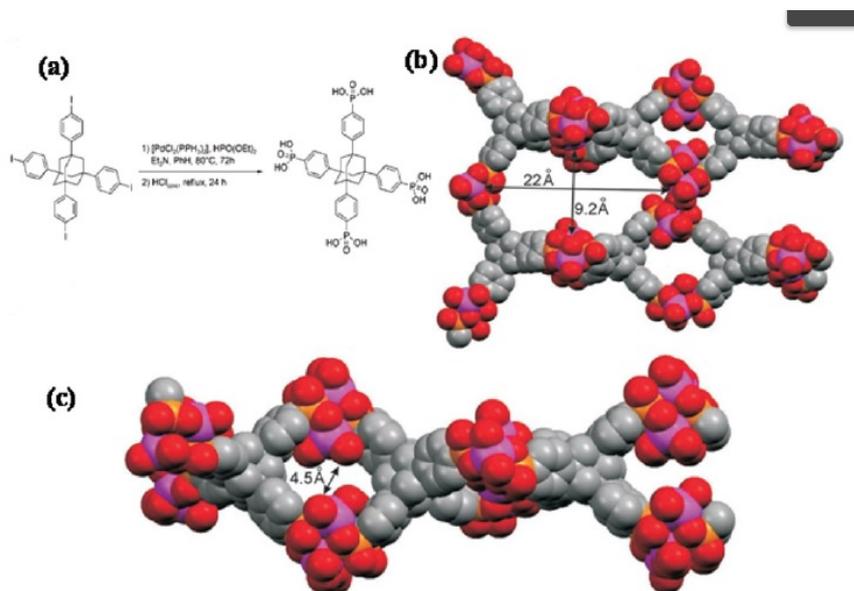


Рисунок 31. Синтез тетракис-1,3,5,7-(4-фосфонатофенил)адамантин (а), компьютерно-смоделированная модель материала, полученного на основе тетрафосфоната титана (b,c).

Суммируя вышесказанное, можно сказать, что химия фосфонатных МОКов значительно отличается от химии карбоксилатных МОКов. Термическая стабильность и крайне низкая растворимость делает фосфонатные каркасные полимеры

многообещающими кандидатами при получении пористых материалов. Однако их плюс одновременно является и минусом, так как создает сложности при работе с такими материалами, а именно усложняет процесс получения монокристаллов, определение структуры без которых становится непростой задачей для исследователей. Только благодаря самым современным техникам структурного моделирования на базе порошковой рентгеновской дифракции, можно значительно повысить количество структурно-охарактеризованных фосфонатных МОКов. Стоит отметить, что смешанные карбоксилатно-фосфонатные каркасные полимеры могут служить как мостик между этими двумя типами МОКов, объединяя особенности каждого.

1.1.2.2. Бестемплатный золь-гель метод

Размеры доступных мест в плотноупакованных или микропористых кристаллических металлофосфонатах ограничиваются нанометровым масштабом, который и определяет возможность их применения только для маленьких молекул. Параллельно с работами по получению плотноупакованных металлофосфонатов и относительно открытых каркасных полимеров на их основе, проводились исследования по получению мезопористых материалов с однородными по размерам каналами и порами, которые можно адаптировать под более широкую линейку размеров. Мезопористые материалы по сравнению с микропористыми из-за большего размера и объема пор проявляют исключительные физико-химические свойства и имеют целый спектр потенциальных применений. Возможности золь-гель химии позволяют смешивать органические и неорганические компоненты в нанометровом масштабе, приводя к получению мезопористых органо-неорганических композитов гомогенного строения.⁸⁶ Одним из ключевых преимуществ золь-гель технологии является возможность внедрения органических фрагментов в объем неорганической подложки. На начальном этапе много работ было посвящено получению кремниевых органо-неорганических гибридов с использованием кремний органических предшественников. В качестве прекурсоров часто выбирают алкоксиды кремния, так как их крайне низкая скорость гидролиза позволяет в деталях анализировать процесс образования золя, поликонденсацию и образование геля с помощью различных методов, а именно ИК-, Раман-, ЯМР- спектроскопии (для контроля на молекулярном уровне), а также рентгеноструктурный, метод рассеивания нейтронов и света (для характеристики структуры).⁸⁷ В общем виде золь-гель процесс, как в темплатном, так и в бестемплатном синтезе состоит из нескольких этапов (Рисунок 32), а именно гидролиз неорганического прекурсора, образование геля и сопутствующее

разделение фаз, старение и смена растворителя, сушка и тепловая обработка при высоких температурах.

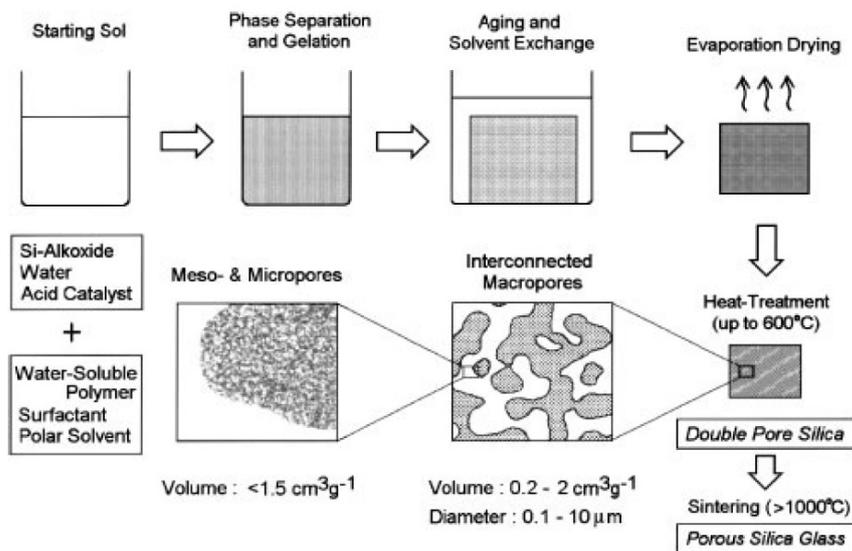


Рисунок 32. Схематическое изображение золь-гель процесса.

Золь-гель переход в растворе алкоксида металла обычно происходит в ходе двух типов реакций, а именно гидролиза и поликонденсации. Две эти реакции протекают параллельно с начального момента и в течение всего процесса. Обычно гидролиз инициируется добавлением воды к раствору алкоксида в присутствии спирта как соразтворителя. Гидролиз M-OR групп приводит к образованию M-OH, которые далее конденсируются с другими M-OH с образованием поликонденсированных цепей, содержащих M-O-M связи и воды. Последующая конденсация приводит к росту металоксановых олигомеров, которые связываются друг с другом, образуя гелиевую структуру (Рисунок 33).

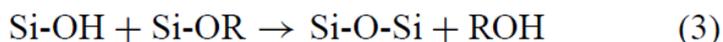
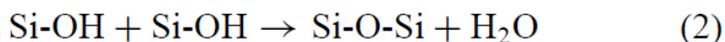
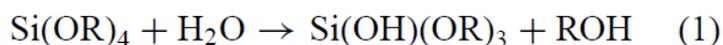


Рисунок 33. Суммарное представление золь-гель процесса на примере алкоксида кремния.

Кинетика реакций (1) -(3) сильно зависит от концентрации воды, от природы алкоксида, а также от концентрации кислотного катализатора, который часто используют

в таких системах. В кислых условиях свойства полученного геля изменяются при варьировании концентрации воды, особенно в интервале, в котором соотношение вода/алкоксид находится от 2 до 4 (низкая концентрация воды ≤ 2 или высокая концентрация ≥ 4). Время гелеобразования сильно зависит от pH реакционного раствора и обычно отсчитывается с момента начала гидролиза и переходом золь-гель, когда основная масса образца перестает быть текучей. Для кремния это время самое длинное, то есть поликонденсация идет очень медленно, при pH=2-3 (в изоэлектрической точке аморфного кремния), и становится короче при повышении или дальнейшем понижении pH. Большинство других алкоксидов металлов таких как Ti, Zr, Al быстро превращаются в дисперсию или агрегаты оксидного порошка при контакте с большим количеством воды, так как по сравнению с алкоксидами кремния кинетика их гидролиза и поликонденсации гораздо выше. В литературе работ по получению гибридных материалов из фосфорорганики с помощью золь-гель метода по сравнению с количеством работ по получению материалов из кремнийорганики, опубликовано не так много и это работы по внедрению оргонофосфорных групп в объем оксидов титана, циркония и алюминия.⁸⁸⁸⁹⁹⁰ Для получения фосфор-содержащих гибридных материалов исследователи использовали одно- или двух-стадийный золь-гель метод. В двух-стадийном подходе алкоксид металла сначала смешивали с раствором фосфоновой или фосфиновой кислоты (на этом этапе образуется связи P-O-M в ходе реакции конденсации), затем добавляли нейтральную воду для гидролиза оставшихся алкоксидных групп (Рисунок 34). Детальное изучение этого подхода проводили на $Ti(O^iPr)_4$, используя дифенилфосфиновую и фенилфосфоновую кислоты в качестве химических модификаторов.⁹¹⁹²

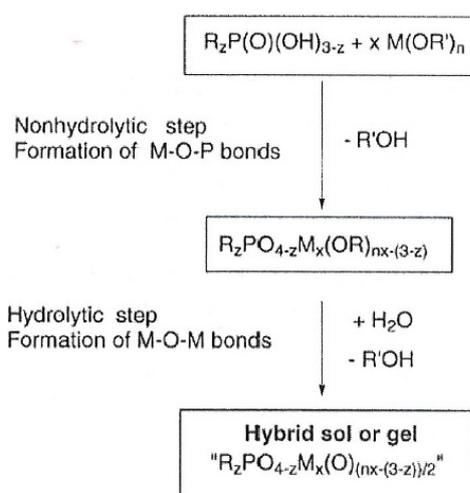


Рисунок 34. Схема двух-стадийного золь-гель подхода к получению гибридных оргоно-неоргоанических материалов на основе фосфор-оргоанических производных.

В зависимости от соотношения P/Ti и H₂O/Ti, от природы модификатора были получены молекулярные оксо-алкокси-фосфонаты или фосфинаты, золи, гели или осадки. Гели, содержащие фенилфосфонаты, были также получены на основе алкоксидов циркония и алюминия.⁸⁸ Во всех случаях твердофазная ³¹P MAS ЯМР спектроскопия показала гомогенное распределение фосфонатных групп внутри оксидной матрицы, при этом образование фосфонатов металлов было незначительным. Одностадийный метод (Рисунок 35) применяли для иммобилизации родиевых и иридиевых 2,2'-бипиридиновых комплексов в объем диоксида титана, и использовали такие гетерогенные катализаторы в реакциях гидрогенизации.⁸⁹ При этом авторы сообщают, что при прямом нанесении комплексов на диоксид титана, полученный катализатор содержал низкий процент иммобилизованного комплекса и показывал очень низкую активность.

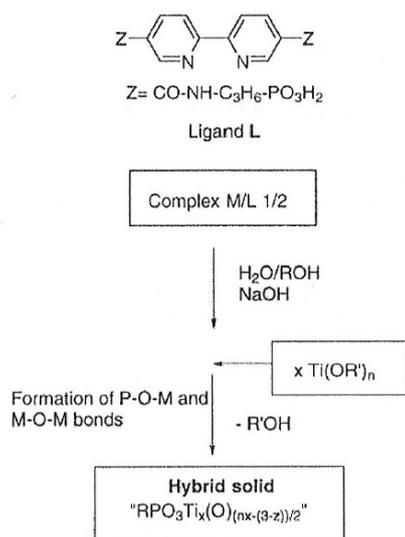


Рисунок 35. Схема одностадийного золь-гель подхода к получению гибридных органо-неорганических материалов на основе фосфорорганических производных.

Согласно оптимизированной экспериментальной процедуре, 2,2'-бипиридиновый лиганд L был суспензирован в водо-органической смеси вода-2-пропанол и растворен при добавлении NaOH pH 9 (в качестве органического растворителя были также опробованы метанол, этанол, тетрагидрофуран и ацетон, однако лучшим по количеству инкапсулированного комплекса и каталитической активности материала был выбран изопропанол). Затем соль [M(cod)Cl₂]₂ (M=Rh, Ir) была добавлена к раствору лиганда, и реакцию смесь перемешивали в течение 48 ч при комнатной температуре. Прекурсор титана Ti(OⁱPr)₄ был добавлен в определенной пропорции (молярное соотношение Ti/P 5,6 было выбрано оптимальным). В качестве прекурсоров титана авторы пробовали этоксид и n-бутоксид титана, которые, как было показано, обладают олигомерной природой, в

отличие от мономерной $Ti(O^iPr)_4$, что оказывает влияние на скорость гидролиза. Полученный гетерогенный катализатор показал высокую каталитическую активность по сравнению с гомогенным аналогом, при этом в ходе рециклизации значительного личинга комплекса не наблюдалось. В качестве неорганической матрицы авторы выбрали диоксид титана исходя из высокой химической стабильности связи $Ti-O-P$, что в значительной степени должно предотвратить личинг комплекса в ходе реакции. Однако, авторы отметили зависимость количества инкапсулированного комплекса от pH раствора, оказалось, что в сильно щелочных условиях (pH12.9) связь титан-фосфонат нестабильна и при таком значении pH комплекс не иммобилизуется на частицы оксида титана посредством химического связывания, а происходит только физическая сорбция, что приводит к низкой каталитической активности такой системы. Самоорганизация в отсутствие ПАВов или каких-либо темплатов обычно начинается с образования ансамблей за счет слабых взаимодействий между молекулами прекурсоров или заранее сформированных первичных фосфонатных строительных блоков,⁹³ с последующим упорядоченным присоединением частиц, что приводит к образованию мезопористых наноструктур.⁹⁴ Это отличает такой материал от ковалентно образованных каркасов в кристаллических металлофосфонатах. В этом подходе не используют подготовленные темплаты или структурообразующие агенты, упрощающие процесс синтеза. Такой синтетический параметр, как соотношения между исходными реагентами является ключевым при контроле структурных свойств полученных мезопористых металлофосфонатов. При простом изменении соотношений и концентрации предшественников была получена серия α -столбчатого материала на основе смешанного фосфита-фосфоната циркония с высоким значением удельной поверхности (230- 400 м²/г) и большим объемом пор (0.3 до 0.7 см³/г).⁹⁵ Эти материалы получались с узким распределением пор по размерам, который варьировался от 4-14 нм в зависимости от условий синтеза, особенно в зависимости от концентрации исходных реагентов. Образование межчастичной пористости объяснялось взаимодействиями по типу грань-грань между жесткими пластинами нескольких столбчатых α -слоев, что приводило к образованию стабильных агрегатов со структурой карточного домика. Заранее полученные наночастицы фосфата никеля могут являться связующими звеньями в процессе самоорганизации, способствуя образованию мезопористых гибридных микросфер на основе фосфит-фосфоната никеля (Рисунок 36).⁹⁶

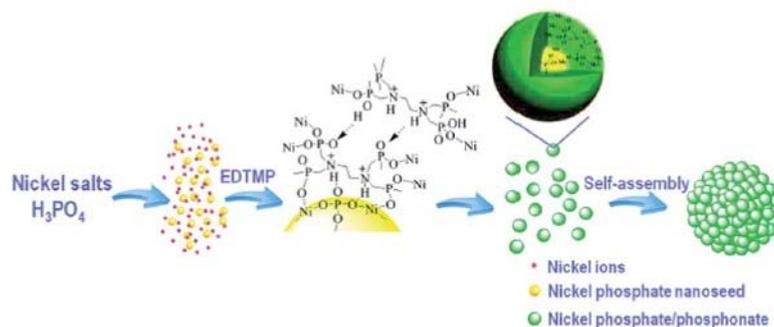


Рисунок 36. Схематическое изображение процесса получения микропористых сфера на основе фосфит-фосфоната никеля.

Удобство этого метода состоит в нерастворимости фосфата никеля в воде и природе фосфонатной якорной группе (этилен диамин тетра(метиленфосфоновая кислота)(EDTMP)), содержащей азот, который может ускорять образование водородных связей между фосфатной наночастицей и медленно образующимся фосфонатом (Рисунок 37).

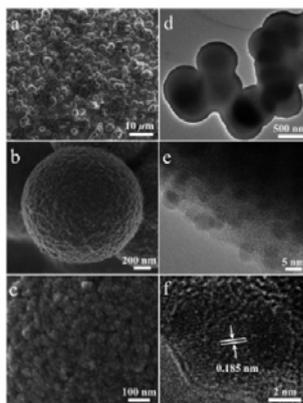


Рисунок 37. Микрофотографии СЭМ (а-с) и ПЭМ (d-f) микропористых сфер на основе фосфит-фосфоната никеля.

Золь-гель процесс может происходить за счет образования мицеллярных лиотропных ансамблей, составленных из амфифильных прекурсоров, широко используемых для получения мезопористых материалов.⁹⁷ Уникальная способность алкоксидов металлов и алкилметаллов к гидролизу, с участием или без сореагента в зависимости от желаемого химического состава, может способствовать образованию большой пористости даже в относительно мягких условиях.^{98,99} Иерархически упакованные мезопористые фосфонаты титана с мезоструктурированными сетчатыми порами были получены при использовании тетрабутил титаната (Рисунок 38).¹⁰⁰

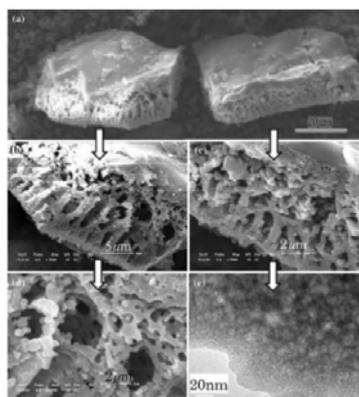


Рисунок 38. Микрофотографии(a-d) СЭМ и (е) ПЭМ сэндвич подобной структуры иерархически упакованного фосфоната титана.

Микроэмульсия, образованная в ходе гидролиза тетрабутил титаната в мультикомпонентной системе вода-спирт-фосфоновая кислота, выполняет функцию порообразующего агента. Природа органофосфоновой кислоты влияет на процесс межфазной полимеризации, которая отвечает за микроморфологию образца. При использовании алкил дифосфоновой кислоты в качестве предшественника был получен мезоструктурированный оксид-дифосфонат титана в виде нано-стержней, спонтанно собранных в иерархические макропористые nanoархитектуры, проявляющий хорошие фотокаталитические свойства и средство к ионам тяжелых металлов.¹⁰¹ На микрофотографиях СЭМ и ПЭМ (Рисунок 39) видно, что синтезированные частицы на протяжении всей структуры имеют большое количество макропор ячеистого строения размером от 90 до 400 нм, среди которых есть очень большие макроканалы с диаметром в микрометровом масштабе (1-3 μm). Макропоры состоят из однородных наностержней длиной 80-150 нм и толщиной 18-38 нм, при этом в наностержнях наблюдается мезоструктура червячного типа.

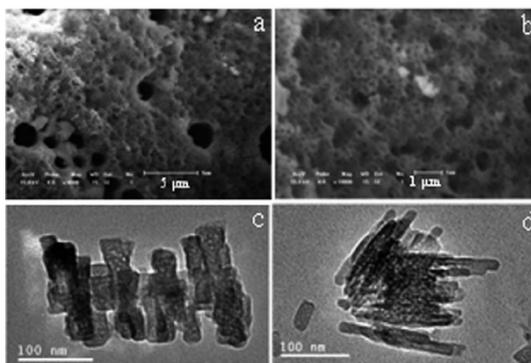


Рисунок 39. Микрофотографии со СЭМ(a,b)и ПЭМ(c,d) синтезированных наностержней фосфоната титана.

Гидролиз тетрабутил титаната в растворе ортофосфоновой кислоты привел к быстрому образованию наноразмерного золя фосфоната титана, титановых оксо кластеров, а также наноразмерных частиц, содержащих связи Ti-O-P, которые легко образуются в ходе реакции $Ti-OBu + P-OH \rightarrow Ti-O-P + BuOH$. Между тем, образуется большое количество молекул бутанола, что приводит к получению мультикомпонентной системы алкоксид/органосффонат/спирт (бутанол, этанол)/вода, дающей микроэмульсионные капли при медленном перемешивании. Золь фосфоната титана и оксокластеры титана агрегирует, захватывая капли микроэмульсии, приводя к образованию мезоструктурированных наностержней пенообразной морфологии, дальнейшая агрегация которых приводит к макропористой структуре (Рисунок 40). В этом процессе при росте агрегатов, состоящих из органосффонатной мезофазы и водно/спиртовых доменов, происходит разделение фаз, приводящее к появлению больших нерегулярных макроканалов в иерархической макропористой структуре. БЭТ площадь поверхности такого материала $257 \text{ м}^2/\text{г}$. Однако удельная БЭТ площадь поверхности для чистого диоксида титана, полученного в подобных условиях оказалась почти такой же $245 \text{ м}^2/\text{г}$, что позволило авторам предположить, что гибридный материал и чистый диоксид титана имеют одинаковые структурные характеристики.

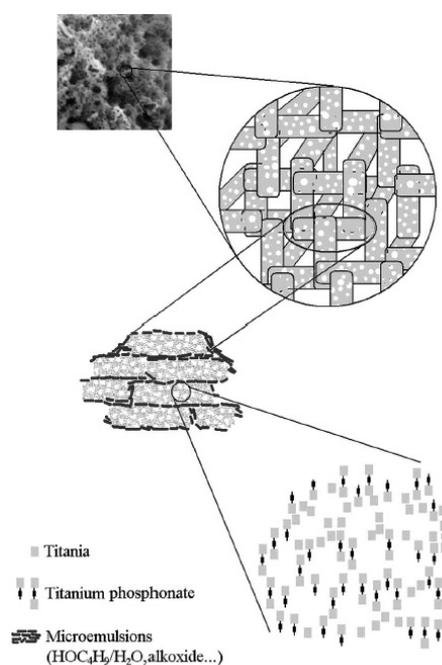


Рисунок 40. Схематическое изображение процесса образования макропористой структуры фосфоната титана.

Интересные работы сделаны в области получения литий ионных батарей на основе LiFePO_4/C композитов, допированных ваннадием, полученных так называемым квази-золь-гель методом.¹⁰² Амино трис(метилена фосфоновая кислота) использовалась как сопрекурсор фосфора и углерода и NH_4VO_3 в качестве допирующей добавки. При прямом добавлении реагентов в дистиллированную воду получали желтый квази-золь-гель раствор. Далее из него выпаривали воду с образованием пасты, которую прокачивали при высоких температурах и получали целевой продукт- однородно покрытые углеродом наночастицы LiFePO_4 , допированные ваннадием без изменения структуры. В бестемплатном золь-гель синтезе большое влияние на процесс самоорганизации и как следствие структурные свойства мезопористых металлофосфонатов имеют синтетические параметры. Различные слабые взаимодействия на молекулярном уровне отвечают за бестемплатную самоорганизацию молекул, приводящую к образованию мезопористых металлофосфонатов. Не смотря на относительную простоту синтетического процесса, структурные параметры очень сложно контролировать и бестемплатный метод не может обеспечить возможность получать материалы с заданной пористостью, текстурой и морфологией.

1.1.3. Самоорганизация с использованием структурирующих агентов (темплатный метод)

Интенсивное развитие темплатного синтеза для получения периодических мезопористых материалов началось в 1992 г. В ходе синтетического процесса заранее сформированная матрица из мицелл сурфактанта находится в фазе лиотропного жидкого кристалла, и далее, олигомеры, полученные конденсацией органо/неорганических прекурсоров, растут вокруг организованных мицелл, приводя к образованию упорядоченных мезоструктурированных композитов (Рисунок 41).

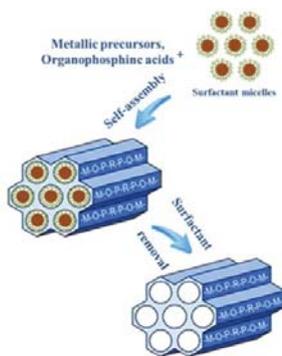


Рисунок 41. Схематическое изображение образования мезопористых фосфонатов металлов с помощью темплатного синтеза.

Удаление ПАВа экстракцией или обжигом может привести к получению мезопор в структуре. Было показано, что жестко-темплатные методы (высоко-температурный обжиг или обработка сильными кислотами или основаниями) достаточно эффективны для синтеза твердых неорганических каркасов, например, кремниевых, оксидных, цианидных и углеродных.¹⁰³ Однако, полученные материалы часто обладают более широким распределением пор по размерам, чем первоначальные реплики. А также многоступенчатая процедура получения, особенно жестко-темплатная, делает такой подход дорогостоящим, сложным и, как следствие, не подходящим для производства в промышленных масштабах. Для удаления органических компонентов из гибридного материала более удобным является мягко-темплатный метод, так как используются мягкие условия приготовления, не разрушающие гибридные каркасы, относительно простые и безвредные для окружающей среды.

Мезопористые фосфонаты и дифосфонаты алюминия (UVM-9) были получены на основе органофосфорных производных в исследовательской группе Хаскури.¹⁰⁴ Материал был получен одноступенчатым темплатным синтезом с использованием катионного ПАВа (СТАВ-гексадецилтриметиламониум бромид), комплексообразующего полиспирта (2,2',2"-нитрилотриэтанол), этиленфосфоновой или метиленфосфоновой кислоты. Согласно результатам анализа порошковой рентгенографии, в образцах всех материалов присутствовал один сильный пик при низких 2θ , который характерен для гексагональной упаковки, что доказывает мезопористый характер образца. Удельная БЭТ поверхность составила порядка $793 \text{ см}^2/\text{г}$, при этом распределение пор по размерам было достаточно узким со средним диаметром 2.7 нм. В некоторых работах для получения мезопористой структуры использовали «атрановые» комплексы алюминия и комплексообразующий спирт.¹⁰⁵ Также, упорядоченные мезопористые фосфонаты алюминия могут быть синтезированы кислотным методом с применением алкилтриметиламмония в качестве ПАВа,¹⁰⁶ олигомерного сурфактанта или трехблочного сополимера через индуцированную испарением самоорганизацию (EISA).¹⁰⁷ Удаление ПАВа из полученных гибридных материалов всегда было большой проблемой для ученых. Обработка материала кислотами не всегда приводит к удалению сурфактанта. Однако, взяв во внимание разную термическую стабильность метиленовых групп фосфоновой кислоты и молекул ПАВа, можно удалить сурфактант низкотемпературным обжигом без разложения связывающих метиленовых групп кислоты. В исследовательской группе Ма были получен упорядоченный мезопористый фосфонат титана (PMTP-1) с использованием натриевой соли этилен –диамин-тетра(метилен фосфоновой кислоты) в качестве якорной молекулы,

с олигомерным ПАВом Brij 56 в кислой среде по ПАВ индуцированному механизму.¹⁰⁸ В ходе синтеза для замедления скоростей гидролиза и конденсации использовали криозольную баню, и далее процесс индуцированной испарением самоорганизации в автоклаве при 120 °С. В результате из раствора фосфоната титана, содержащего конденсированные олигомерные мицеллы Brij 56, путем EISA был получен гель светло-желтого цвета (Рисунок 42). Гексагональную упорядоченность мезопор можно ясно увидеть на микрофотографиях ПЭМ. Удельная поверхность и объем пор РМТР-1 составили 1066 м²/г и 0.83 см³/г соответственно. Стоит отметить, что ключевыми факторами образования периодической мезофазы являются контроль агрегации прекурсора, высокая степень связывания олигомер/прекурсора с ПАВом, а также подходящий размер и заряд применяемых строительных блоков. Большинство из известных мезопористых фосфонатов металлов обладают либо гексагональной либо слоистой структурой. В случае слоистых материалов, удаление ПАВа ведет к необратимому разрушению мезоструктуры, что означает ограничения с точки зрения практического применения таких материалов.¹⁰⁹

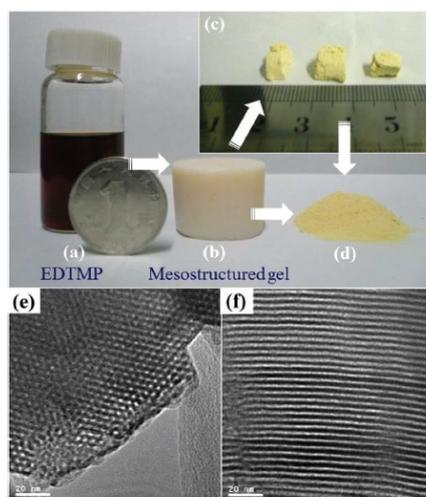


Рисунок 42. Фотографии (а) раствора фосфоната титана, (б) синтезированного геля до удаления ПАВа, (с) мезоструктурированный монолит после экстракции, (д) конечный измельченный порошок. Микрофотографии ПЭМ гексагонального гибридного материала фосфоната титана (е, ф),

В сравнении с гексагональной фазой кубическая мезоструктура имеет систему связанных пор, что может быть использовано в области адсорбции, катализа и электроники.¹¹⁰ Первые примеры кубических и гексагональных мезопористых фосфонатов титана были получены из органофосфоновой кислоты в присутствии катионного ПАВа C₁₆TAB, при этом переход из одной фазы мезопор в другую можно контролировать просто

изменением молярного соотношения между количеством добавляемого ПАВа и неорганического прекурсора $TiCl_4$.¹¹¹ Это находится в соответствии с теорией упорядочивания молекулярных ПАВов, согласно которой гексагональная фаза образуется при низком соотношении ПАВ/неорганический прекурсор, а кубическая фаза при высоком соотношении.¹¹² Стоит отметить, что гексагональная структура сохраняется даже после обжига, таким образом получается чисто неорганический каркас. Размер пор же главным образом зависит от гидрофобности молекул ПАВа. Он увеличивается с повышением гидрофобного объема, что позволяет регулировать ширину пор в нанометровом интервале. В общем, в случае ионных и олигомерных ПАВов с низким молекулярным весом распределение пор по размерам получается в области 2-4 нм,¹⁰⁵ в случае блок-сополимеров Плюроники 6-10 нм,¹⁰⁷ может быть даже 30 нм при использовании поли-стирол-блок-поли(оксиэтилен) коллоидных темплатов.¹¹³ Каждый метод синтеза имеет свои преимущества и свои недостатки. Так подход, основанный на индуцированной испарением самоорганизации может подойти к широкому ряду условий получения, так как замедляет скорость гидролиза металлического прекурсора, хотя эта стратегия требует четкого контроля температуры и влажности. Гидротермальный подход получения в автоклаве отличается своей быстротой и эффективностью, однако требует больших энергетических затрат для поддержания высоких температур и давлений. Поэтому до сих пор ведутся исследования для создания дешевого, экологически чистого и воспроизводимого метода получения мезопористых фосфонатных материалов.

1.2. Мезопористые органофосфонаты, полученные модифицированием поверхности неорганических подложек

Модифицирование поверхности неорганических подложек - распространенный метод получения гибридных материалов для широкого спектра применений, а именно в качестве сенсоров, электродов, разделительных мембран, адсорбентов, гетерогенных катализаторов, имплантатов, антикоррозионных покрытий и т.д.¹¹⁴ В роли минеральных носителей чаще всего используют оксиды металлов, металлы, алюмосиликаты, кремнезем, гидроксиды металлов и карбонаты. В роли модификатора может выступать молекула, содержащая три фрагмента (Рисунок 43): функциональную группу, определяющую химические свойства полученного гибридного материала, якорную группировку, отвечающую за ковалентное связывание молекулы модификатора на поверхности и «ножку» (спейсер), которая соединяет функциональную и якорную группу.



Рисунок 43. Строение поверхности при химическом модифицировании.

При модифицировании поверхности оксидов металлов имеет место замещение протона гидроксильной группы поверхности подложки на якорную группу модифицирующей молекулы. Отсюда следует, что модификатор должен иметь уходящую группу, образующую с протоном прочное соединение. Помимо этого требования, валентность элемента якоря должна быть не меньше двух, иначе связь с поверхностью не сможет образоваться; реакция между поверхностными группами и якорной должна протекать быстро и однозначно; связи между подложкой и привитой молекулой должны быть устойчивыми в условиях эксплуатации и хранения материала. Желательным пунктом является не токсичность модификатора, и его синтез должен быть не слишком сложным. Чаще всего в качестве элемента якоря используют кремний и фосфор. На первом месте находятся кремниевые якорные группировки SiX_n вследствие их хорошего соответствия выше представленным требованиям. Второе по распространенности место занимают фосфорорганические соединения. Для образования прочных связей с поверхностными гидроксильными группами якорный атом фосфора должен иметь такие реакционноспособные уходящие группы, как OH, OR, т.е. молекула модификатора должна быть либо органической кислотой фосфора, либо ее производным. Так как известно, что фосфонистые и фосфинистые кислоты трехвалентного фосфора подвержены окислению, то их применение нежелательно, вследствие изменения свойств таких материалов на воздухе. Поэтому из всего многообразия фосфорорганических соединений самыми подходящими являются фосфоновые и фосфиновые кислоты фосфора(V) и их производные. В отличие от органосиланов при модификации фосфорорганикой не наблюдается процесс гомоконденсации молекул модификатора за счет образования связей P-O-P, отсюда следует, что исключается образование полислоев и прививку можно проводить в водных средах. Так при адсорбции фосфонатов, содержащих длинные алкильные цепи (обычно от 8 до 18 атомов), на поверхность оксидов металлов происходит образование самоорганизующихся монослоев (Рисунок 44).¹¹⁵

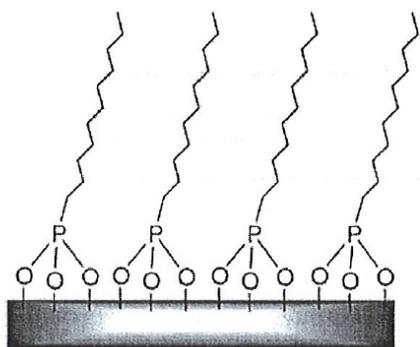


Рисунок 44. Схематическое представление образования самособирающегося монослоя из длиноцепочечных фосфоновых кислот.

В настоящее время в основной массе работ (от 60 до 80%) в качестве основы для поверхностно-модифицированных материалов используют кремнезем. Из его существенных достоинств прежде всего выделяют возможность варьирования структурных параметров (диаметра и объема пор, удельной поверхности и др.), невысокую каталитическую активность, а также их хорошую изученность, дешевизну и доступность. В работе ¹¹⁶ показано, что при взаимодействии кремнезема с метил и фенилфосфоновыми кислотами образуется система связей P-O-Si, которую можно увидеть методом ЯМР³¹P спектроскопии. При этом взаимодействие фосфоновых кислот с поверхностью кремнезема протекает значительно труднее, чем с поверхностью большинства оксидов металлов. Было показано, что длиноцепочечные фосфоновые кислоты, а также диалкиловые эфиры фосфоновых кислот совсем не взаимодействуют с поверхностью. Особое внимание исследователей в этой области уделяется химическому модифицированию поверхности кристаллов слюды, так как она легко разламывается с образованием протяженных гладких сколов, которые удобны для изучения поверхности методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Авторы работы ¹¹⁷ наблюдали *in situ* рост островков на слюде в тетрагидрофуране на примере октадецилфосфоновой кислоты с помощью АСМ. Они показали, что при модифицировании поверхности слюды сначала происходит процесс нуклеации, затем рост островков и их слияние в монослой. Движения островков относительно друг друга не удалось зафиксировать. Авторы предположили, что молекулы октадецилфосфоновой кислоты частично агрегированы уже в растворе, и в таком частично агрегированном виде молекулы прививаются на поверхность и служат центрами нуклеации, далее отдельные молекулы кислоты диффундируют к островку, увеличивая его в размерах. Также было показано, что степень заполнения увеличивается при многократном погружении в раствор модификатора, а при равном числе погружений зависит от концентрации. При этом стоит отметить, что в водных средах авторы не

наблюдали связывания органофосфоновых кислот с поверхностью кремнезема.¹¹⁵ Это явление объясняют чувствительностью связи P-O-Si к гидролизу. Это свойство даже было использовано в работе для селективного модифицирования поверхности TiO₂ внутри матрицы кремнезема.¹¹⁸ Второй по значимости оксидной подложкой является оксид алюминия. Как и кремнезем, он привлекает исследователей своей дешевизной и доступностью. Существенным отличием от кремнезема является неоднородность поверхности и наличие сильных кислотных центров (бренстедовских или льюисовских), которые могут привести к нежелательным превращениям молекул модификатора. Также стоит отметить преимущества оксида алюминия от SiO₂: он механически прочнее и химически более устойчив в щелочных средах. Сильные кислотные центры на поверхности оксида алюминия значительно облегчают донорно-акцепторное взаимодействие фосфорильной группы с поверхностью. Такое взаимодействие приводит к повышению электрофильности атома фосфора и облегчает дальнейшее взаимодействие с гидроксильными поверхностными группами. Кроме того, происходит блокирование кислотных центров якорными группами, что делает поверхность более однородной и неспецифической. Авторы работы¹¹⁹ показывают, что при небольших степенях модифицирования происходит тридентатное связывание (Рисунок 45). Однако, если увеличить время модифицирования, то появляются моно- и бидентатно связанные молекулы.

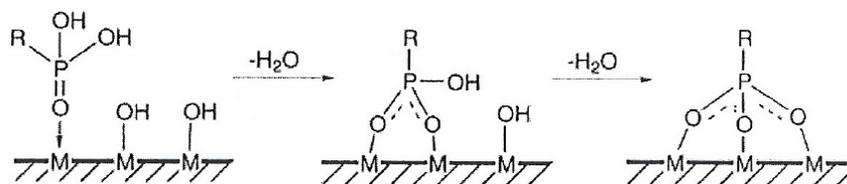


Рисунок 45. Схематическое представление тридентатного связывания молекулы фосфоновой кислоты с поверхностью оксида алюминия.

Взаимодействие оксида алюминия с фосфоновыми кислотами может сопровождаться образованием на поверхности объемной фазы фосфоната алюминия.¹²⁰

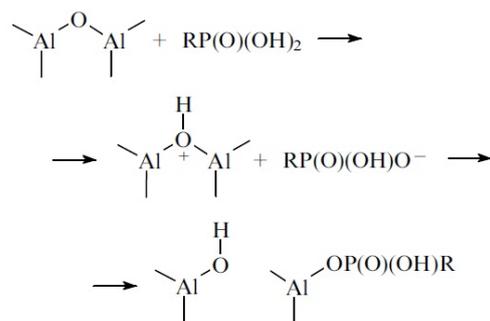


Рисунок 46. Образование фосфоната алюминия при адсорбции фосфоновой кислоты.

Например, фосфонатная фаза образуется при модифицировании фенилфосфоновой кислотой или ее бис(триметилсилиловым) эфиром в кислых условиях (рН 4). Однако при адсорбции при более высоких значениях рН 6 фосфонатная фаза не образовывалась (Рисунок 46). При попытке исследователей получить монослойное покрытие на поверхности оксида алюминия на основе октадецилфосфоновой кислоты наблюдалось разрушение поверхности оксида и образование фосфонатной фазы.¹²¹ В некоторых работах была исследована зависимость плотности иммобилизации алкилфосфоновых кислот на поверхности оксида алюминия от строения алкильного заместителя и от количества использованного химического модификатора.¹¹⁴ Авторы показали, что алкильные кислоты активно взаимодействуют с поверхностью Al_2O_3 . При этом происходит изменение размера частиц от 150 мкм до 2 мкм. Такой процесс был связан с тем, что взаимодействие алкилфосфоновых кислот с поверхностью не заканчивается стадией образования монослоя, а идет дальше с образованием объемного фосфоната и разрушением исходных частиц. Высокое содержание углерода в полученных образцах подтвердило этот факт. Также было показано, что плотность иммобилизации значительно изменяется при переходе от алкильных фрагментов нормального строения к разветвленным. Например, в случае *трет*-бутилфосфоновой кислоты максимальное значение плотности прививки $2,5 \text{ нм}^{-2}$, и это значение не меняется при увеличении количества молекул кислоты в растворе. Для изопропилфосфоновой кислоты такая же ситуация, а вот для *н*-бутилфосфоновой кислоты плотность прививки увеличивается до тех пор пока не исчерпается количество модификатора в растворе. Во многих работах было показано, что плотность и упорядоченность привитых слоев связана со способностью вытеснять загрязнения с поверхности, при этом у карбоновых кислот эта способность ниже. И это связывают с дентатностью связывания якорной группировки, то есть с энергией связи. В случае фосфоновой кислоты энергия связи выше это

тридентатное связывание а, в случае карбоновой ниже- бидентатное.¹¹⁴ Повышенный интерес исследователей к получению гибридных материалов на основе диоксида титана обусловлен уникальными свойствами самого титана: высокой термической и механической прочностью, коррозионной стойкостью, которые определяют его широкое применение во многих областях. Важной особенностью титана является его хорошая совместимость с биологическими тканями, что позволяет его использовать для изготовления протезов костной ткани. Сам диоксид титана находит применение в солнечных батареях (ячейка Гретцеля) и в реакциях фотокатализа, так как является широкозонным полупроводником. Стандартные модификаторы, такие как кремнийорганические молекулы, мало подходят для химического модифицирования поверхности TiO_2 , так как не образуют стабильных покрытий, а вот органические кислоты фосфора и ее производные образуют плотные устойчивые слои, так как легко реагируют с поверхностью диоксида титана. А также, фосфорные кислоты повышают не специфичность поверхности и ограничивают ее способность к каким-либо взаимодействиям, кроме межмолекулярных. Первое упоминание о получении гибридных материалов путем прививки фосфоновых кислот на поверхность оксида титана было сделано в начале 1980-х гг.¹²² Варьируя условия модифицирования подложки фенилфосфоновой кислотой, можно было получать покрытия различного строения.¹²⁰ При проведении реакции прививки при комнатной температуре сначала происходит координация фосфорильного атома кислорода по поверхностным кислотным центрам с последующей конденсацией групп P-OH и Ti-OH. При проведении реакции модифицирования в кипящем растворителе (вода или толуол при 120 °C) происходит разрушение поверхностно слоя с образованием объемной фосфонатной фазы, причем в воде этой фазы образуется больше, чем в толуоле. При переходе к бис(триметилсилиловому) эфиру фенилфосфоновой кислоты, в жестких условиях тоже образуются объемная фаза, но в меньшем количестве.¹²³ Авторы предположили, что этот процесс происходит вследствие миграции триметилсилильной группы от молекулы модификатора к атому кислорода поверхности титаноксановго фрагмента, что приводит к разрушению связи Ti-O-Ti, что удивительно так как диоксид титана отличается своей химической стабильностью. Такой процесс образования объемной фазы идет по механизму растворение-осаждение (Рисунок 47).

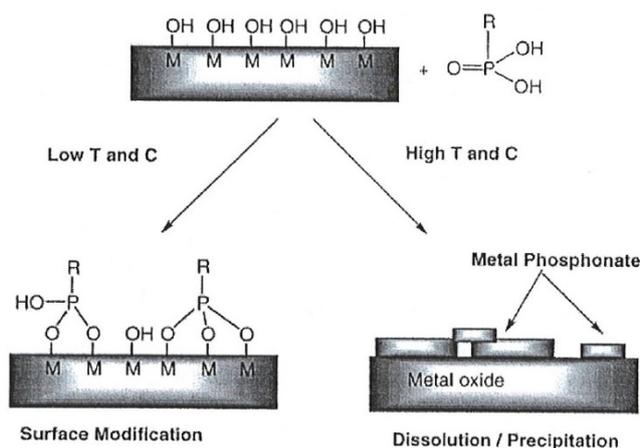


Рисунок 47. Схематическое представление конкуренции между модифицированием поверхности и процессом растворение-осаждение, T – температура, C – концентрация фосфоновой кислоты.

Структура привитых слоев была изучена с помощью ИК-спектроскопии, и было показано, что полосы поглощения P=O, Si-C и C-O отсутствуют в спектрах образцов, полученных прививкой силиловых эфиров. Отсюда авторы сделали вывод о тридентатном связывании молекул с поверхностью диоксида титана. Однако, в случае модифицирования фенилфосфоновой кислотой в ИК-спектрах обнаруживается полоса P-OH, которая свидетельствует о бидентатном связывании. Также авторы изучили фтолиз P-C связей под действием мягкого излучения (мягкий УФ, 350 нм). Было отмечено, что в модифицированных образцах, находящихся в водной среде, после облучения образовывался слой фосфата титана, что говорит о разрыве P-C связи, а при облучении тех же образцов в толуоле связь не рушится. В работе ¹²⁴ авторы проводили исследование процесса формирования упорядоченных слоев на полностью гидроксिलированном слое, и оно показало, что слои фосфоновых кислот, образующиеся при комнатной температуре легко удаляются промывкой органическими растворителями (например, горячим тетрагидрофураном). Прогревание модифицированного образца при 120°C значительно повышает стабильность связывания. Однако плотное покрытие (без физически адсорбированных молекул) получалось только при многократном повторении цикла прививка-нагревание-промывка. По данным АСМ, молекулы фосфоновой кислоты, связанные ковалентно с поверхностью диоксида титана, группируются в островки округлой формы. При модифицировании поверхности TiO₂ ω-карбоксилалкилфосфоновыми кислотами, карбоксильная группа не связывается с подложкой, а происходит только образование связей Ti-O-P. Плотные слои получаются уже после одного цикла прививки, что авторы объясняют дополнительными

взаимодействиями между карбоксильными группами молекул. Схожие результаты были получены в другой работе,¹²⁵ в которой изучались процессы модифицирования поверхности TiO_2 карбоксиалкилфосфоновыми кислотами состава $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{PO}(\text{OH})_2$, где $n=2,3,11$ и 15 . Отмечается, что молекулы связываются за счёт фосфонатных групп, причем бидентатно, так как на поверхности сохраняются P-OH группы. В некоторых работах в качестве модификатора используется не сама фосфоновая кислота, а ее диэтиловый или бис(триметилсилиловый) эфиры, причем в случае диэтилового эфира были получены интересные результаты, а именно во всех условиях он давал только монослойные покрытия, в отличие от триметилсилилового эфира, который в жестких условиях разрушал поверхность с образованием объемной фазы.¹²⁰ Авторы предполагают, что вследствие координации фосфорильного атома кислорода к поверхности происходит повышение электрофильности на атоме P , которое облегчает дальнейшую конденсацию P-O-R групп и поверхностных гидроксильных групп (Рисунок 48).

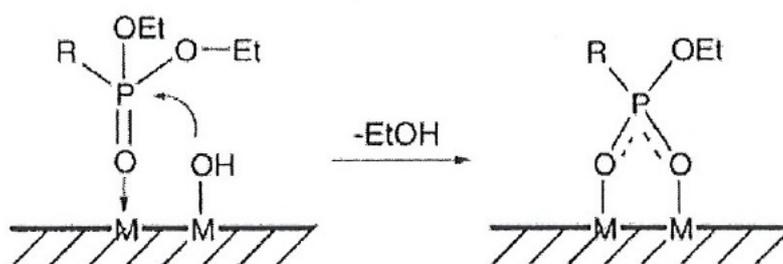


Рисунок 48. Схематическое представление взаимодействия диэтилфосфоната с поверхностью оксида металла.

Возможность применения диоксида титана в качестве фотокатализатора простимулировала изучение фотодеструкции иммобилизованных эфиров фосфоновых кислот на поверхность TiO_2 . Согласно исследованиям кинетики фотодеградаци диэтилового эфира мети

лфосфоновой кислоты в водных средах, было показано, что эти соединения только физически адсорбируются на поверхность диоксида титана.¹¹⁴ При сравнительном изучении связывания диметилового эфира метилфосфоновой кислоты, диметилфосфита и триметилфосфата с поверхностью TiO_2 , было показано, что в области низких температур происходит адсорбция за счет образования водородных связей с OH группами поверхности, при более высоких температурах наблюдается адсорбция при диссоциации молекул и отрыве метоксильных групп, в области еще более высоких температур ($T > 573$ К) разрушаются связи P-C , вследствие чего образуется объемная фаза.¹²⁶ Помимо представленных выше неорганических подложек используются и другие, оксидные и не

только, матрицы, а именно ZrO_2 ,¹²⁷¹¹⁵ Ta_2O_5 ,¹¹⁵ SnO_2 ,¹²⁸¹²⁹ Fe_2O_3 , смешанный оксид индий-олова,¹³⁰ алюмосиликаты,¹³¹ гидроксиды алюминия¹³² или железа,¹³³ карбонат кальция.¹³⁴ Гибридные материалы на основе фосфорорганики находят широкое применение в катализе, оптике, электронике и биомедицине. Введение фосфоновых кислот в композитный материал на основе карбоната кальция или в другие полимерные матрицы повышает механические свойства.¹³⁵ Активно применяются фосфорорганические кислоты как ингибиторы коррозии и агенты повышения адгезии.¹³⁶ Модификация неорганических мембран или хроматографических носителей фосфоновыми кислотами позволяет использовать такие материалы для разделения.¹³⁷ Композиты, полученные на основе комплексов переходных металлов, содержащих фосфовую кислоту в качестве якорной группы, и нанокристаллического TiO_2 используются в фотовольтоике и оптических приборах.¹³⁸ Представлены примеры гибридных материалов, являющихся гетерогенными катализаторами, в том числе и на основе энзимов.⁸⁹ В биомедицине фосфорорганика используется в разработке био-сенсоров,¹¹⁸ а также для модификации поверхности титановых имплантатов.¹³⁹

1.3. Супрамолекулярные материалы на основе порфирилфосфонатов

Несмотря на большое количество примеров использования алкил- и арилфосфонатов в качестве органических прекурсоров, при разработке функциональных материалов, как было показано в предыдущих главах, ничтожно малое количество работ посвящено синтезу фосфонатов на основе порфиринов и их металлокомплексов. Учитывая высокую склонность порфиринов к самосборке, а также широкий спектр их функциональных свойств, применение таких макроциклических лигандов в качестве органических компонентов гибридных материалов, безусловно, интересно и актуально.

Первые примеры порфирилфосфонатов были представлены еще в 90-е гг. прошлого века в работах Бужоле^{33,37,84}. В этих работах синтезированы молекулы, в которых фосфонатный заместитель связан с порфириновым макроциклом через алкильные или арильные мостики. Более подробно они описаны в предыдущих главах. Примеры порфиринов, в которых фосфорсодержащая группа находится непосредственно на периферии порфиринового ядра были получены только начиная с 2000-х гг.¹⁴⁰⁻¹⁴⁷. Было показано, что такие фосфорилпорфирины являются удобными строительными блоками при создании мультипорфириновых ансамблей за счет координации кислорода фосфорильной группы одной молекулы порфирина к металлу центру соседней порфириновой молекулы (Рисунок 49).

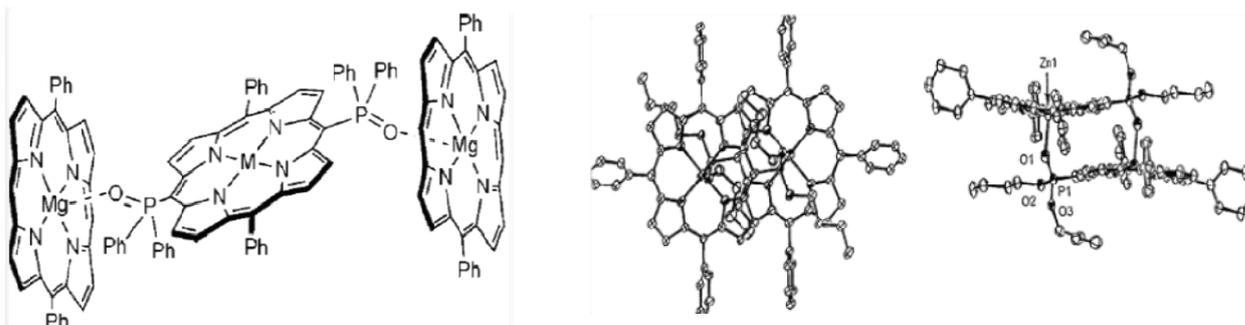


Рисунок 49. Мультипорфириновые ансамбли на основе фосфорилпорфиринов^{143,146}.

Позднее в нашей исследовательской группе начали проводиться систематические исследования по синтезу и изучению поведения в твердом виде и в растворе *мезо*-дифосфорилзамещенных порфиринов и их металлокомплексов Zn(II), Cu(II), Cd(II)^{148,149}, а также Pt(II), Pd(II), Ni(II)¹⁵⁰. Было показано, что полученные дифосфорилпорфиринаты Zn(II), Cu(II), Cd(II) в кристаллическом виде способны к самоорганизации за счет координации атомов кислорода фосфорильных групп по атому металла с образованием координационных 2D-сетей.

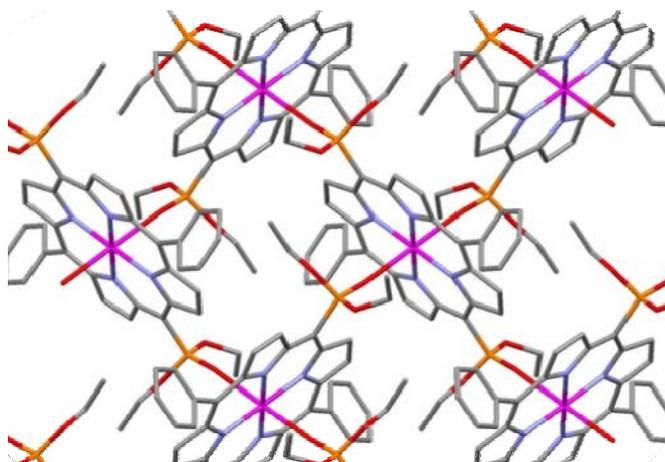


Рисунок 50. 2D-сети, образованные в монокристалле 5,15-(диэтоксифосфорил)-10,20-дифенилпорфиринатом цинка(II)¹⁴⁸.

Кроме того было показано, что такие дизамещенные фосфорсодержащие строительные блоки могут быть связаны через биядерные комплексы пивалата меди с образованием 1D координационных структур (Рисунок 51)¹⁵¹.

С точки зрения применения такие фосфорилпорфирины могут быть водорастворимыми и использоваться при проведении процессов конъюгации с био субстратами разной природы¹⁴¹, за счет наличия фосфонатных групп могут прививаться в качестве органического хромофора на неорганическую поверхность TiO₂ при создании сенсibilизированных органическими красителями солнечных батарей¹⁵², а также могут применяться при разработке сенсоров¹⁵³.

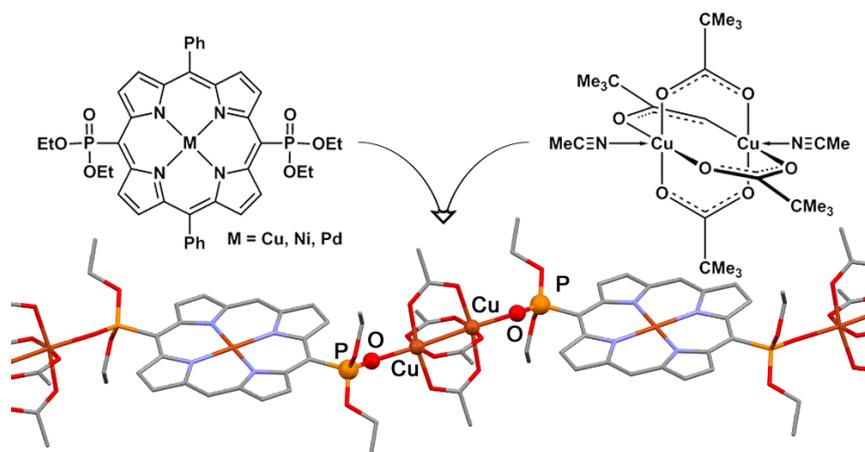


Рисунок 51. 1D цепочки, образованные в монокристаллах 5,15-(диэтоксифосфорил)-10,20-дифенилпорфиринами и биядерными пивалатами меди(II)

По опубликованным на настоящий момент работам в этой тематике имеется ряд обзоров, а именно: по синтезу фосфорилпорфиринов^{154,146}, по прививке фосфонатсодержащих порфириновых лигандов на неорганическую поверхность в сравнении с карбоксилзамещенными порфиринами¹⁵², по супрамолекулярным сборкам таких фосфорсодержащих строительных блоков^{155,156}. В этих обзорах можно найти полную и подробную информацию о порфиринилфосфонатах, а в данном литературном обзоре по этой причине мы приводим ее в краткой форме.

Заключение. В заключение можно сказать, что фосфоновые кислоты и их производные широко применяются для получения гибридных органо-неорганических материалов. Комбинирование физических и химических свойств фосфорорганики и неорганической матрицы внутри одной структуры позволяет получить механически и структурно стабильный композит, который является функционально гибким, благодаря наличию фосфорсодержащих соединений. Химическая и термическая стабильности связи P-O-M, отсутствие самоконденсации в растворе, а также большое разнообразие фосфорной химии дает возможность получать фосфонатные гибридные материалы различной природы (слоистые и столбчатые, молекулярные соединения, МОКы, поверхностно-модифицированные). Хотя порфиринилфосфонаты, благодаря широкому спектру физико-химических свойств, очень интересны для получения функциональных материалов, примеры их использования в литературе совсем немногочисленны.

Таким образом, задача разработки нового класса порфиринилфосфоновых кислот и их эфиров, а также их применение в разработке гибридных органо-неорганических материалов как кристаллических, так и аморфных не теряет актуальности в наше время.

ГЛАВА 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Получение моно-фосфорилзамещенных порфиринов

Недавно в нашей исследовательской группе показали, что применение Pd-катализируемой реакции образования С-Р связи из 5,15-дибромпорфиринов приводит к получению серии мезо-дифосфорилзамещенных порфиринов, которые являются хорошими строительными блоками при создании координационных полимеров посредством самоорганизации за счет координационных связей.¹⁴⁸¹⁵⁷ Стоит отметить, что с точки зрения синтетической ценности такие электроноакцепторные мезо-тетразамещенные порфирины мало интересны, так как их дальнейшая селективная функционализация β-пиррольных позиций задача непростая. В продолжении этого исследования в данной работе мы получили ряд 10-(диалкоксифосфорил)-5,15-диарилпорфиринов, которые оказались стабильными на воздухе и хорошо растворимы в органических растворителях. Более того, эти соединения вызывают особый интерес в области получения функциональных материалов, так как диалкоксифосфорильный заместитель может выступать в роли якорной группы при иммобилизации металлопорфиринов на поверхность или в объем оксидов металлов. С синтетической точки зрения такие порфирины могут являться промежуточными соединениями для получения (диалкоксифосфорил)порфиринов A₂BC-типа.

Мезо-диалкоксифосфорил-замещенные порфирины мы получали из 5,15-диарилпорфиринов **M-1** (Рисунок 52). Такая синтетическая стратегия была продиктована доступностью макроциклов A₂-типа, и позволяет получить широкий ряд диэфиров диарилпорфиринил фосфоновых кислот.

Мы показали, что бромирование диарилпорфиринов с применением последующей Pd-катализируемой реакции между 10-бromo-5,15-диарилпорфирином **M-2** и диэтилфосфитом может приводить прямо к целевому соединению **M-3**.

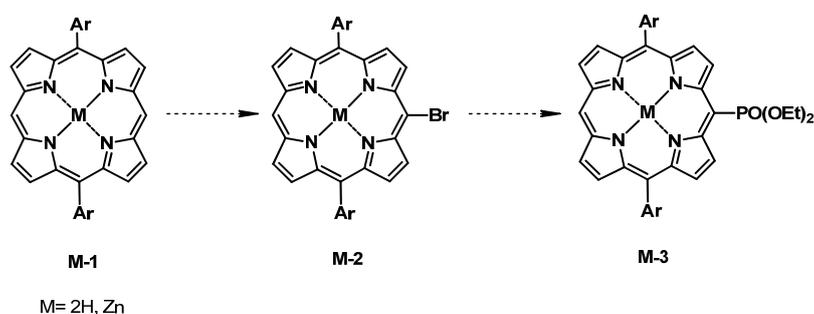


Рисунок 52. Предполагаемая схема синтеза 10-диэтоксифосфорилпорфиринов **M-3**.

Исходя из этого нашу экспериментальную работу мы начали с повторения литературных условий реакции монобромирования 5,15-диарилпорфиринов¹⁵⁸⁻¹⁶⁰. Согласно литературе в случае фенил- и 3,5-ди-tert-бутил-фенил-замещенных порфиринов мезо-монобромиды **M-2** получили с выходом 50-60% при взаимодействии соответствующего 5,15-диарилпорфирина **M-1** со стехеометрическим количеством NBS в хлорсодержащих растворителях.¹⁶⁰¹⁶¹¹⁶²¹⁶³

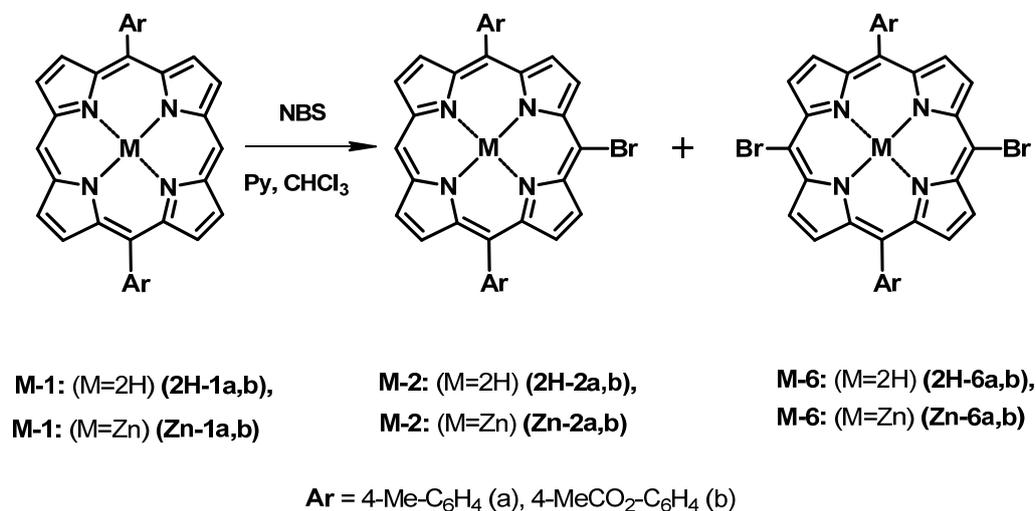


Схема 1. Получение мезо-монобромопорфиринов **M-2**.

Мы оптимизировали условия этой реакции в случае каждого порфирина таким образом, чтобы конверсию исходного **M-1** и выход целевого **M-2** были максимальны, и соответственно, выход дизамещенного **M-6** был минимален (Схема 1). Полученные результаты представлены в Таблица 1.

Таблица 1. Монобромирование порфирина **M-1**.^a

№ опыта	Порфирин	Пиридин, экв.	Температура, °C	Выход, ^б %		
				M-2	M-6	M-2+M-6
1	2H-1a	0	-7	63	27	90
2	2H-1b	0	0	32	28	60
3	2H-1b	0	40	50 ^б	20 ^б	70 ^б
4	Zn-1a	5	25	63	37	100
5	Zn-1b	5	25	64	33	97

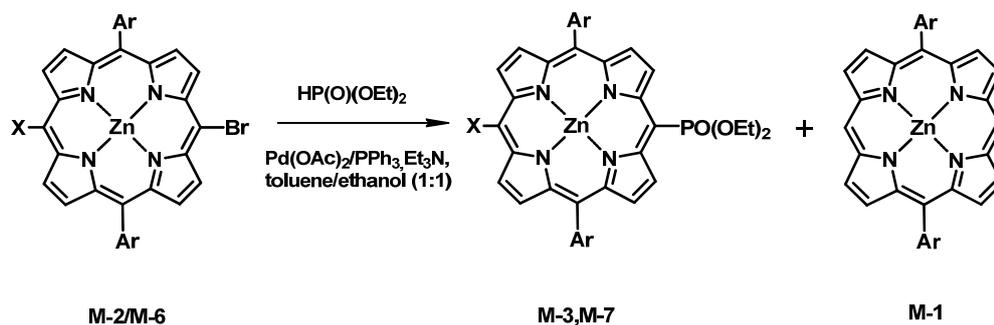
^a Условия реакции: раствор порфирина **M-1**, 1.1 экв. NBS и пиридин (оп.4,5) перемешивали в течение 10-30 мин при определенной температуре. ^б Смесь бромопорфиринов **M-2**, **M-6** и исходный **M-1** очищали с помощью колоночной хроматографии. Общий выход моно- и дибромидов **M-2** и **M-6** и выход каждого считали по общему количеству смеси и соотношению трех порфиринов, определенных согласно ЯМР –спектроскопии. ^в Выход определяли по ¹H-ЯМР.

Свободный порфирин **2H-1a** реагирует с 1.1 экв. NBS в хлороформе при -7°C , при этом целевой монобромид **2H-2a** образуется с выходом 53%. К сожалению, из-за низкой растворимости исходного соединения **2H-1b** в хлороформе, бромирование этого порфирина при 0°C привело к образованию монобромида **2H-1b** с выходом всего 32%. Более высокий выход **2H-1b** (50%) получили когда проводили реакцию при 40°C , но исходный, а также дибромозамещенные порфирины также наблюдали в смеси согласно $^1\text{H-NMR}$ и MALDI-TOF анализам, хоть и в меньшем количестве. Проводя реакцию монобромирования, при использовании в качестве исходного цинковый комплекс **Zn-1** удалось избежать необходимости тщательного подбора температур, так как в присутствии пиридина эти комплексы хорошо растворяются в хлороформе, вследствие аксиальной координации пиридина по металлу центру порфирина. Действительно, реакции с обоими комплексами **Zn-1a** и **Zn-1b** прошли при комнатной температуре с высокими выходами целевых **Zn-2a** и **Zn-2b** и полной конверсией исходных порфиринов (Таблица 1, оп.4,5).

По сравнению с хорошо изученными реакциями получения функциональных производных порфиринов путем образования связей C-N, C-O и C-S^{164, 165, 166, 167} синтез фосфорил-замещенных порфиринов из соответствующих мезо-бромопорфиринов, катализируемый переходными металлами изучен не так подробно.^{146, 145, [4], [5], 144} Основываясь на первых работах Хирао^{168, 169} мы оптимизировали условия реакции обработки бром-замещенных порфиринов **Zn-2a,b** и **Zn-6a,b** диэтилфосфитом (Таблица 2).

В результате широкого подбора реакционных параметров целевые 10-моно(диэтоксифосфорил)порфиринат цинка(II) **Zn-3a** и **Zn-3b** получили с выходами 71 и 52 %, соответственно, по реакции между **Zn-2a,b/Zn-6a,b** и большим избытком диэтилфосфита (50экв.) в присутствии триэтиламина (15 экв.) в смеси толуол/этанол (1:1) при кипячении в течение 5 ч (Таблица 2, оп.5,6). При этом оба бромида полностью прореагировали с образованием 10-моно(диэтоксифосфорил)порфирината цинка(II) **Zn-3a,b**, 10,20-ди(диэтоксифосфорил)порфирината цинка(II) **Zn-7a,b** и гидродебромированного порфирина **Zn-1a,b** в качестве побочного. В случае данных соединений колоночная хроматография на силикагеле позволила нам легко разделить порфирины и получить целевые продукты с высокими выходами. Стоит отметить, что целевой **Zn-3a,b** образуется в ходе реакции двумя разными путями: (1) фосфонилированием бромида **Zn-2a,b** и (2) в ходе последовательных реакций фосфонилирования и гидродебромирования дибромида **Zn-6a,b**. Таким образом, выход продукта зависит не только от реакционной способности самих веществ, но и также от соотношения бромидов, вводимых в реакцию.

Таблица 2. Оптимизация условий реакции между бромопорфиринами **M-2** и **M-6** и диэтилфосфитом.



X = H (**M-2**, **M-3**), Br (**M-6**), P(O)(OEt)₂ (**M-7**)

Ar = 4-Me-C₆H₄ (a), 4-MeCO₂-C₆H₄ (b)

№ опыта	Катализатор, мол %	Порфирины, мол. соотношение Zn-3/Zn-7	HP(O)(OEt) ₂ , экв.	Время, ч	Выход Zn-3 , ⁶ %
1	Pd(OAc) ₂ /3PPh ₃ , 20	Zn-2a/Zn-6a , 1.5	35	16	60(89)
2	Pd(OAc) ₂ /3PPh ₃ , 20	Zn-2b/Zn-6b , 1.5	35	16	46(75)
3	Pd(OAc) ₂ /2dppf, 10	Zn-2a/Zn-6a , 3.4	50	96	8(10)
4	Pd(OAc) ₂ /2dppf, 10	Zn-2b/Zn-6b , 2	50	96	30(46)
5	Pd(OAc) ₂ /3PPh ₃ , 30	Zn-2a/Zn-6a , 2.7	50	5	71(97)
6	Pd(OAc) ₂ /3PPh ₃ , 30	Zn-2b/Zn-6b , 2.7	50	5	52(77)

^a Условия реакции: раствор бромпорфиринов **Zn-2/Zn-6**, диэтилфосфит, Et₃N (15 экв.) и катализатор кипятили в смеси толуол/этанол (1:1) в атмосфере N₂. ⁶ Наблюдали полную конверсию бромпорфиринов **Zn-2/M-6**. Выходы выделенных продуктов представлены. Выход продукта **M-3**, посчитанный относительно количества **M-2** в смеси **M-2/M-6** представлен в скобках.

Попытки оптимизировать условия реакции уменьшением количества диэтилфосфита до 35 экв. и катализатора до 20 % не дали положительных результатов (Таблица 2, оп.1,2). Использование более дорогого лиганда 1,1'-бис(дифенилфосфанил)ферроцена (dppf), который как известно достаточно эффективен в реакциях образования С-Р связи,^{170,171} не позволило снизить загрузку катализатора (10 мол

% Pd(OAc)₂/2dppf), и привело к образованию продукта с низким выходом (Таблица 2, оп.3,4).

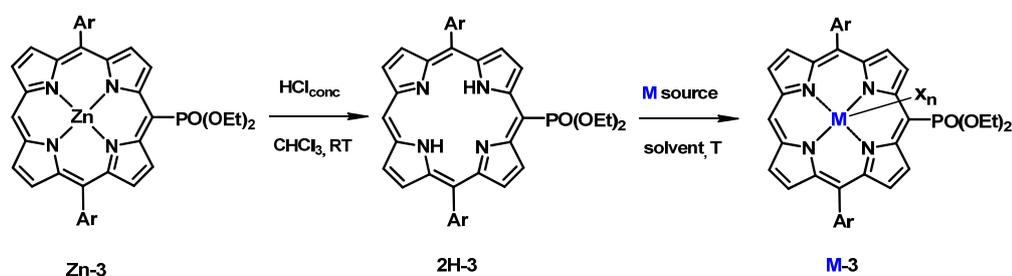
Таким образом, мы разработали двух-ступенчатый подход к получению порфиринов A₂B-типа, содержащих диэтоксифосфорильную группу на периферии макроцикла, используя в качестве исходных широкодоступные порфирины A₂-типа. Более того, эти соединения являются отличными молекулярными строительными блоками при разработке функциональных материалов для фотовольтаики и катализа, так как диалкилфосфонатная группа может быть легко преобразована в якорную кислотно-фосфоновую группу.

2.2. Координационные соединения на основе металлов и фосфорилзамещенных порфиринов

Разработке функциональных материалов на основе металлопорфиринов уделяется в последнее время особое внимание, так как они играют ключевую роль в природных процессах в составе супрамолекулярных агрегатов и каталитических систем. Такие материалы имеют широкий ряд практического применения, например, при получении сенсоров,¹⁷² в молекулярном разделении и распознавании,¹⁷³ сорбции и хранении газов,¹⁷⁴ в металлокомплексном катализе¹⁷⁵ и др.

Ранее в нашей лаборатории был разработан эффективный метод синтеза мезо-дифосфорилзамещенных порфиринов двухвалентных металлов. Было показано, что комплексы Zn(II) и Cu(II) являются удобными строительными блоками для создания кристаллических координационных полимеров различной топологии.¹⁴⁸, [6],[7] Полученная нами в данной работе серия монофосфорилзамещенных производных порфиринов представляет несомненный интерес для получения супрамолекулярных фотоактивных материалов и катализаторов, работающих в водных и органических средах. Кроме того, эти молекулы интересны для создания гетерогенных металлокомплексных катализаторов, так как фосфонаты могут быть легко включены в неорганическую матрицу или иммобилизованы на неорганическую оксидную подложку¹⁷⁶¹⁷⁷¹⁷⁸¹⁷⁹¹⁸⁰.

В этой работе мы начали изучение координационных свойств новых фосфорилсодержащих лигандов и получили комплексы ионов Cu(II), Ni(II), Mg(II), Pd(II), In(III), Ga(III), а также наиболее интересных с точки зрения использования в катализе ионов Ru(II), Mn(III), Sn(IV) с ними.



M = Cu(II), Ni(II), Mg(II), Pd(II), Ru(II), In(III), Ga(III), Mn(III), Sn(IV);
Ar = 4-Me-C₆H₄ (a), 4-MeCO₂-C₆H₄ (b);
X_n = CO(Ru(II)), Cl(Mn(III), In(III)), OH(Ga(III)), Cl₂(Sn(IV))

Схема 2. Получение металлокомплексов М-3.

На первой стадии из полученных ранее цинковых комплексов **Zn-3** в кислых условиях, при добавления водного раствора 4М HCl к раствору соответствующего порфирина цинка(II) в хлороформе, получали свободные лиганды **2H-3** с выходами близкими к количественным (90-92 %) (Схема 2).

Далее **2H-3** использовали в качестве исходного соединения в реакциях комплексообразования с различными ионами металлов. В Таблица 3 представлены оптимальные условия получения металлокомплексов, которые подбирали в каждом случае на основе имеющихся в литературе методик для тетрафенилпорфирина¹⁸¹¹⁸²¹⁸³¹⁸⁴¹⁸⁵. Не во всех случаях введение напрямую в тетрапиррольный макроцикл электроноакцепторной диэтоксифосфорильной группы повлияло на координационную способность порфиринов. Большую часть металлокомплексов получили с выходами близкими к количественным (Таблица 3).

Таблица 3. Оптимальные условия получения комплексов М-3.

№ опыта	Источник металла	Комплекс	Растворитель	Температура, °С	Время, мин	Выход ^а , %
1	Ni(АсАс) ₂	Ni-3a	ДХБ	Δ	30	95
2	PtCl ₂	Pt-3a	Бензонитрил	Δ	240	85
2	Pd(ОАс) ₂	Pd-3a	CHCl ₃ /MeOH (9:1)	25	5	95
3	Mg(ОАс) ₂	Mg-3a	DMF	Δ	120	70
4		Mg-3b				65
5	Ru ₃ (CO) ₁₂	Ru-3a	ДХБ	Δ	5	81
6		Ru-3b				70
7	Ga ₂ (SO ₄) ₃	Ga-3a	CH ₃ COOH	Δ	30	95
8		Ga-3b				95
9	InCl ₃	In-3a	CH ₃ COOH	Δ	30	95
10		In-3b				95
11	MnCl ₂	Mn-3a	CH ₃ COOH	Δ	240	71
12		Mn-3b				66
13	SnCl ₂	Sn-3a	Py	Δ	30	85

^аСинтезированные комплексы выделяли в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии на силикагеле или оксиде алюминия градиентным элюированием смесями растворителей гексан-хлороформ-метанол (за исключением опыта 14).

На приведенных в Таблица 3 данных видно, что самые мягкие условия комплексообразования требуются для получения порфирина Pd(II) – синтез проходит при комнатной температуре всего за 5 мин. На Рисунок 53 приведены изменения во времени ЭСП реакционной массы при протекании реакции взаимодействия свободного порфирина **2H-3a** и ацетата палладия(II). На спектре уже через 5 минут наблюдали исчезновение четырех Q-полос свободного порфирина и появление двух Q-полос металлокомплекса **Pd-3a**, что свидетельствует о повышении симметрии молекулы и, соответственно, полной конверсии исходного соединения. Аналогично проводили контроль за протеканием реакций комплексообразования с другими металлами.

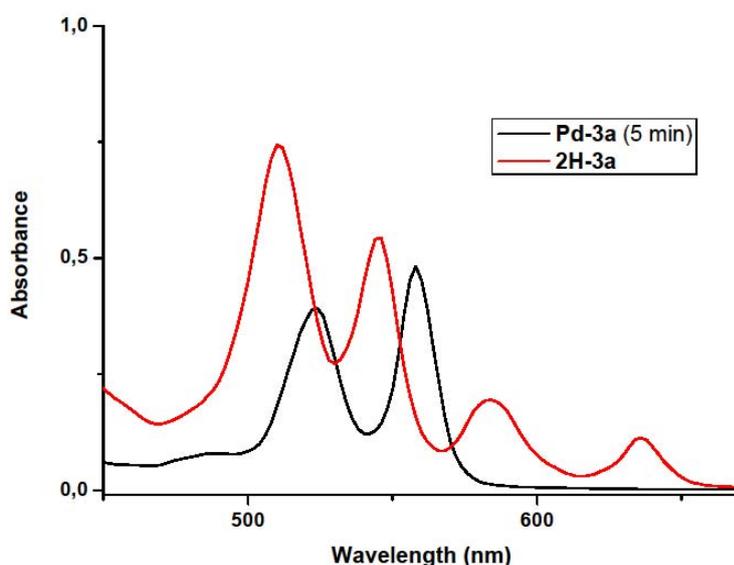


Рисунок 53. ЭСП контроль за протеканием реакции комплексообразования порфирина **2H-3a** с Pd(OAc)₂.

При взаимодействии других двухвалентных металлов (Ni(II), Pt(II), Mg(II)) с исследуемыми диэтоксифосфорилпорфиринами требуются более жесткие условия и большее время. Так порфиринат Ni(II) получили кипячением свободного лиганда с высокореакционноспособным ацетилацетонатом никеля(II) в о-дихлорбензоле, при этом реакция прошла за 30 мин с количественным выходом. Синтез комплексов Mg(II) проводили в кипящем ДМФА в инертной атмосфере в течение двух часов. Известно, что ввиду небольшого ионного радиуса магния, порфиринаты на его основе легко подвергаются деметаллированию, а образующаяся в ходе реакции в качестве побочного продукта уксусная кислота может способствовать этому, поэтому процесс проводится в присутствии NaHCO₃. Очистку порфиринатов магния(II) проводили с использованием основной Al₂O₃, выход составил порядка 70% (Таблица 3, оп.3,4).

В случае платины потребовались еще более жесткие условия – реакцию между хлоридом платины(II) и порфирином **2H-3a** проводили при кипячении в бензонитриле (191°C), максимальная конверсия произошла за 4 ч. реакции. Описанные в литературе методики предлагают проводить реакцию в течение 15-20 часов. Однако, ранее в нашей исследовательской группе было показано, что при длительном кипячении дифосфорил-замещенного порфирина в бензонитриле в присутствии PtCl₂ происходит отрыв фосфорильных заместителей. В результате **Pt-3a** получили практически с количественным выходом за 4 часа (85%). При этом деструкцию порфирина Pt(II) не наблюдали, а в качестве побочного продукта выделяли непрореагировавший свободный лиганд, который далее может быть использован повторно.

Каталитически активный комплекс рутения(II) получали кипячением свободного порфирина с трирутений додекарбонилем в о-дихлорбензоле в инертной атмосфере. В данном случае реакцию комплексообразования контролировали с помощью ТСХ. Полную конверсию исходного наблюдали уже за 5 мин, однако при этом обнаружили частичную деструкцию комплекса с образованием побочного продукта 5,15-диарилпорфирината рутения **Ru-1**. Стоит отметить, что согласно методам ТСХ и MALDI TOF масс-спектрометрии в реакционной массе отсутствовал продукт деструкции свободного порфирина **2H-3** – диарилпорфирин **2H-1**. Это позволяет сделать вывод, что сначала происходит образование металлокомплекса, а затем уже его частичная деструкция. Таким образом, выход целевого комплекса **Ru-3** незначительно снижен (Таблица 3, оп.5,6) из-за частичной деструкции в условиях высокотемпературного синтеза с образованием **Ru-1**.

Порфирилаты трехвалентных Ga(III) и In(III) получали кипячением свободного лиганда **2H-3** с соответствующей металлическим прекурсором в уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия. Через 30 мин в обоих случаях наблюдали полную конверсию и выделяли целевые комплексы с выходами близкими к количественным (Таблица 3, оп.7-10).

Для получения каталитически активного порфирина марганца(III) в первую очередь попробовали стандартную методику, описанную Адлером в 1970 г¹⁸². Она заключается в кипячении свободного лиганда с хлоридом марганца(II) в ДМФА. После 30 мин в этих условиях наблюдали полную конверсию и образование комплекса **Mn-3**, однако также в реакционной смеси обнаружили продукт частичной деструкции **Mn-1**. Поэтому далее мы попробовали другие реакционные условия, в которых в качестве растворителя применяется уксусная кислота. В этом случае реакция идет дольше, однако частичной деструкции не наблюдается. После 4 ч мы выделяли продукт с достаточно

высоким выходом (66-71%), а также непрореагировавший исходный, который далее использовали повторно.

Использование стандартной методики комплексообразования Адлера в случае Sn(IV), также не оказалось успешным, и мы наблюдали деструкцию целевого комплекса. В качестве альтернативы выбрали метод получения, в котором избыток хлорида олова(II) реагирует со свободным порфирином в кипящем пиридине. Контроль реакции проводили с помощью ЭСП и MALDI TOF масс-спектрометрии. Согласно ЭСП образование комплекса происходит через 30 мин, дальнейшее же кипячение приводит к трансформации **Sn-3** и протеканию реакции гидролиза диэтоксифосфорильной группы, приводящей к образованию димерного продукта, более подробное описание которого представлено в следующей главе **2.3**. После 30 мин кипячения на вакууме удаляли растворитель и комплекс перерастворяли в хлористом метилена. Для удаления избытка хлорида олова раствор порфирина Sn(IV) пропускали через слой CELITE, а для избавления от остатков пиридина промывали раствором концентрированной соляной кислоты. Колоночную хроматографию в данном случае не проводили, и выход продукта составил 85%.

Идентификацию всех полученных комплексов осуществляли с привлечением широкого набора физико-химических методов: ЭСП, ЯМР-, ИК-спектроскопии, MALDI-TOF, HRMS- ESI масс-спектрометрии и монокристалльного рентгеноструктурного анализ.

2.3. Химическая модификация мезо-диэтоксифосфорилпорфиринов и их металлокомплексов

Введение якорных фосфоново-кислотных групп и их производных в порфириновый макроцикл позволит как иммобилизовывать порфирины в объеме неорганической матрицы с помощью золь-гель технологии или сольвотермального метода, так и на ее поверхность.

В литературе описаны примеры получения порфиринил-фосфоновых кислот и их моноэфиров, но во всех случаях остаток фосфоновой кислоты соединен с порфириновым макроциклом через алкильный или арильный мостик.⁸⁴¹⁸⁶ Примеров порфирин-фосфоновых кислот со связью фосфор-ароматический углерод макроцикла в литературе не описано.

В данной работе мы подобрали условия селективного гидролиза одной и двух этоксигрупп в фосфорильном заместителе, связанным напрямую с порфириновым скелетом. А в случае дитопных лигандов **M-7b** показали возможность как избирательного гидролиза фенилкарбометоксильного заместителя без затрагивания

диэтоксифосфорильных заместителей (Рисунок 54, **Zn-7c**), так и совместного гидролиза фенилкарбометоксильных и диэтоксифосфорильных групп (Рисунок 54, **Zn-8c**).

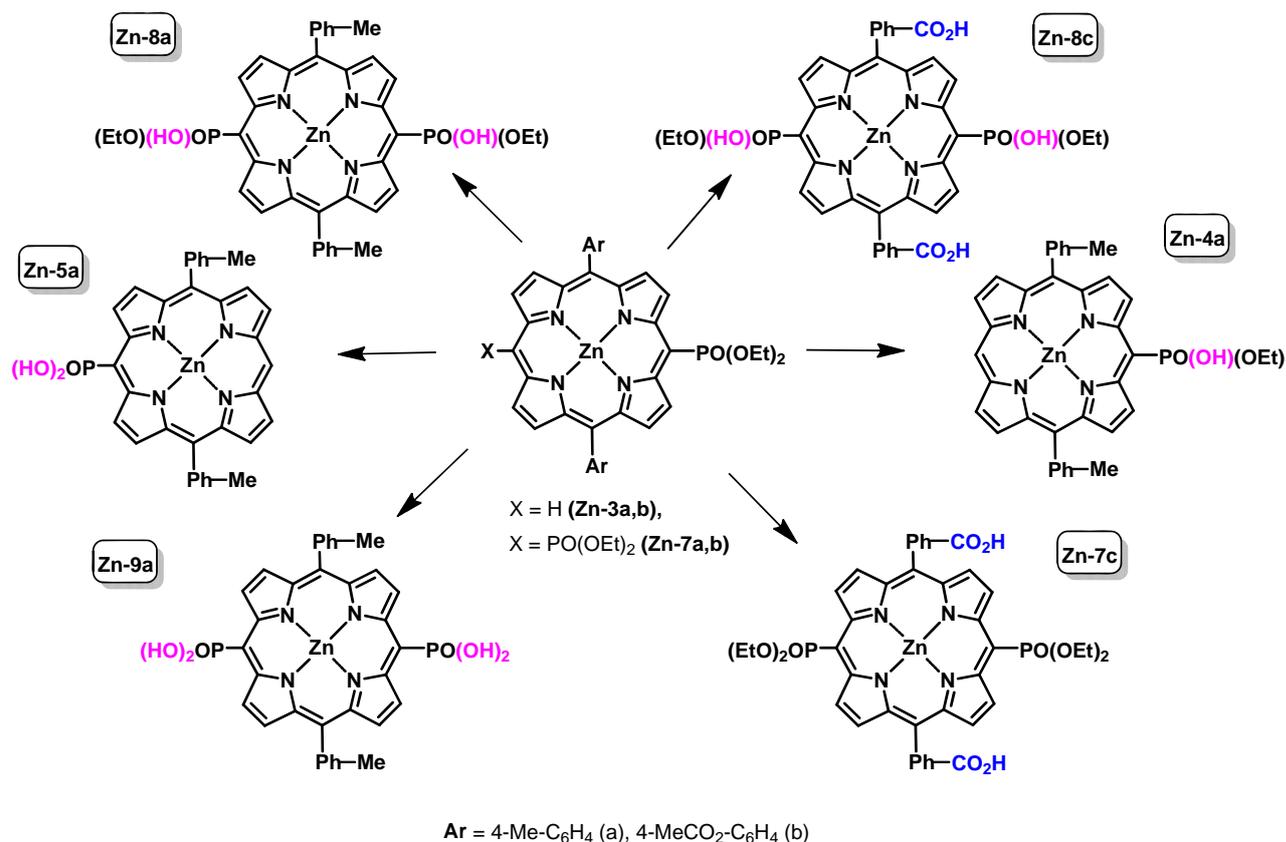


Рисунок 54. Целевые порфирилаты цинка, содержащие карбоксильную, фосфоновую и моноэфирфосфоновую группы.

Все методики гидролиза отработывали на полученных нами ранее в больших количествах порфирилатах цинка (Рисунок 54, **Zn-3a,b** и **Zn-7a,b**), которые удобны с точки зрения возможности дальнейшего деметаллирования в мягких условиях целевых продуктов и получения на их основе ряда металлокомплексов.

Подбор условий селективного гидролиза одной этокси группы начинали с мезо-монофосфорилзамещенного порфирилата цинка **Zn-3a**. Сначала попробовали стандартную методику гидролиза фосфорильной группы, описанную для более простых органических молекул, с использованием избытка бромид лития в кипящем гексаноне. Однако после двух дней кипячения **Zn-3a** вместо целевого продукта мы получили неразделимую сложную смесь соединений. Поэтому далее мы перешли на альтернативный литературный метод получения моноэфирфосфоновых производных.^{187–189} Согласно этому методу соединения обрабатывают спиртовым или водным раствором щелочи при кипячении. При использовании этих условий, а именно кипячении исходного порфирина **Zn-3a** с избытком гидроксида натрия в смеси ТГФ/Н₂О/МеОН в течение трех

суток нам удалось селективно гидролизовать одну этокси группу в фосфорильном заместителе и получить целевой **Zn-4a** с высоким выходом. Контроль данной реакции производили с помощью MALDI-TOF масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии. Так замена одной этокси- группы в фосфорильном заместителе приводит к заметному сдвигу сигнала фосфора на ^{31}P -ЯМР спектре в область сильного поля по сравнению с сигналом фосфора исходного **Zn-3a** (Рисунок 55).

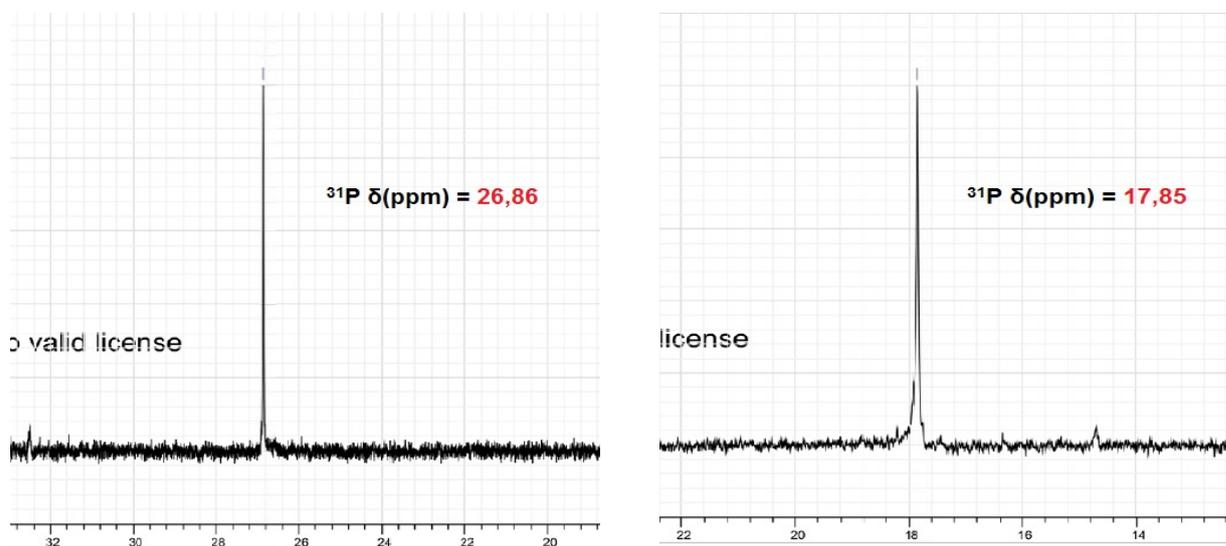


Рисунок 55. ^{31}P -ЯМР спектры комплексов **Zn-3a** (слева) и **Zn-4a** (справа), записанные в смеси $\text{CDCl}_3:\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °С.

Свободный лиганд **2H-3a**, а также металлокомплексы Pd(II)(**Pd-4a**), Ga(III) (**Ga-4a**) и In(III) (**In-4a**) получали реакцией щелочного гидролиза соответствующего монофосфорилпорфирина **M-3a**, а порфирилаты Cu(II)(**Cu-4a**) и Ni(II)(**Ni-4a**) удалось синтезировать реакцией прямого комплексообразования (Рисунок 56). Стоит заметить, что цинковый металлокомплекс можно получить как первым, так и вторым способом.

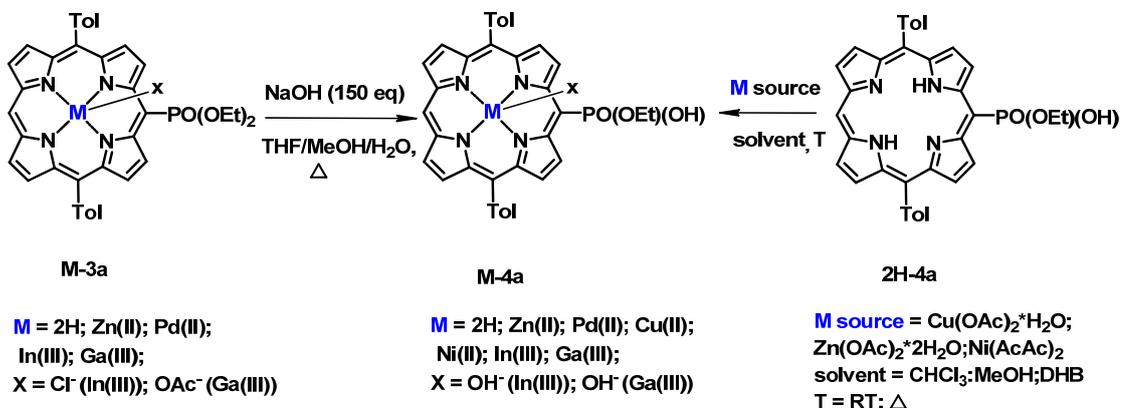


Рисунок 56. Схематическое изображение двух способов получения моноэфира порфирина фосфоновой кислоты **2H-4a** и различных металлокомплексов на его основе **M-4a**.

В отличие от остальных металлокомплексов, как оказалось, фосфорильную группу порфирина олова(IV) **Sn-3a** можно гидролизовать прямо в ходе реакции его получения (Рисунок 57). Реакцию проводили при взаимодействии свободного лиганда **2H-3a** с безводным хлоридом олова(II) в кипящем пиридине. За 30 мин происходило образование металлокомплекса **Sn-3a**, а вот дальнейшее кипячение приводило к гидролизу одной этокси-группы фосфорильного заместителя с образованием **Sn-4a**, который моментально образовывал димер за счет ионного взаимодействия между катионом олова одной молекулы порфирина и отрицательно заряженной депротонированной гидроксигруппой другой молекулы. В случае использования в качестве исходного лиганда порфирин, содержащий фенилкарбометоксильные заместители **2H-3b**, при длительном кипячении наблюдали аналогичный процесс образования порфиринового димера на основе гидролизованного продукта **Sn-4b**

Причем, полученные димеры **[Sn-4]₂** настолько устойчивы в растворе, что регистрируются многими физико-химическими методами анализа (ЯМР-спектроскопия, MALDI-TOF и ESI-HR-масс-спектрометрии, ЭСП). Более детальная их характеристика описана в следующей главе.

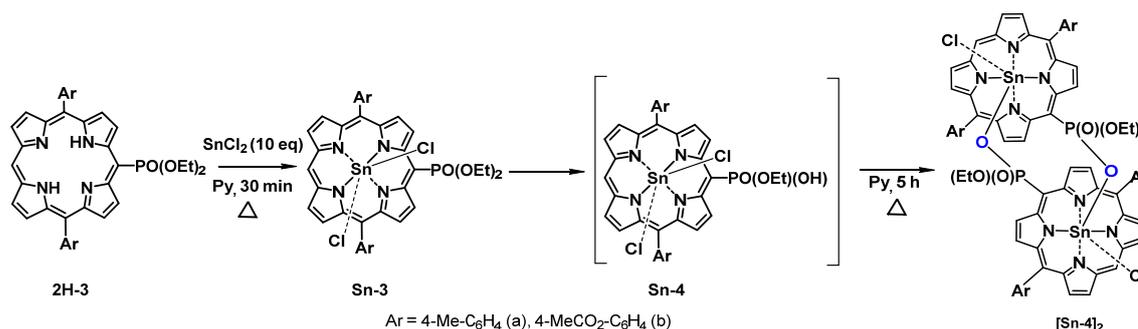


Рисунок 57. Получение димеров моноэфира порфирина олова(IV) **[Sn-4a,b]₂**.

При переходе на порфирилат цинка(II), содержащий фосфорильные группы в двух мезо-позициях (**Zn-7a**), применение аналогичных экспериментальных условий щелочного гидролиза также привело к селективному гидролизу одной этокси группы с получением **Zn-8a**. Следует подчеркнуть, что используя в качестве исходного порфирина, в составе которого помимо двух фосфорильных групп имеются фенилкарбометоксильные заместители (**Zn-7b**), произошел одновременный гидролиз как этокси-, так и метокси-групп с образованием **Zn-8c**. Стоит отметить, что традиционным литературным методом получения порфиринов, содержащих фенилкарбометоксильные группы, которые в последнее время широко изучаются при получении металло-органических каркасных полимеров, является та же реакция гидролиза в щелочных условиях при кипячении.^{190, 191, 192} Однако, нам при уменьшении температуры реакции до комнатной удалось гидролизовать

карбометоксильные заместители с образованием порфирина карбоновой кислоты, причем селективно **Zn-7c**, не затронув фосфорильные группы. В данном случае о протекании гидролиза карбометоксильных заместителей можно судить по исчезновению характеристических сигналов протонов метильных групп в области 4-5 м.д. (Рисунок 58). Оба полученных комплекса и **Zn-8c** и **Zn-7c** являются интересными дитопными рецепторами с точки зрения процессов молекулярной сборки, однако работа с **Zn-8c** затруднена ввиду высокой степени агрегации и как следствие плохой растворимостью в органических растворителях, по сравнению с **Zn-7c**.

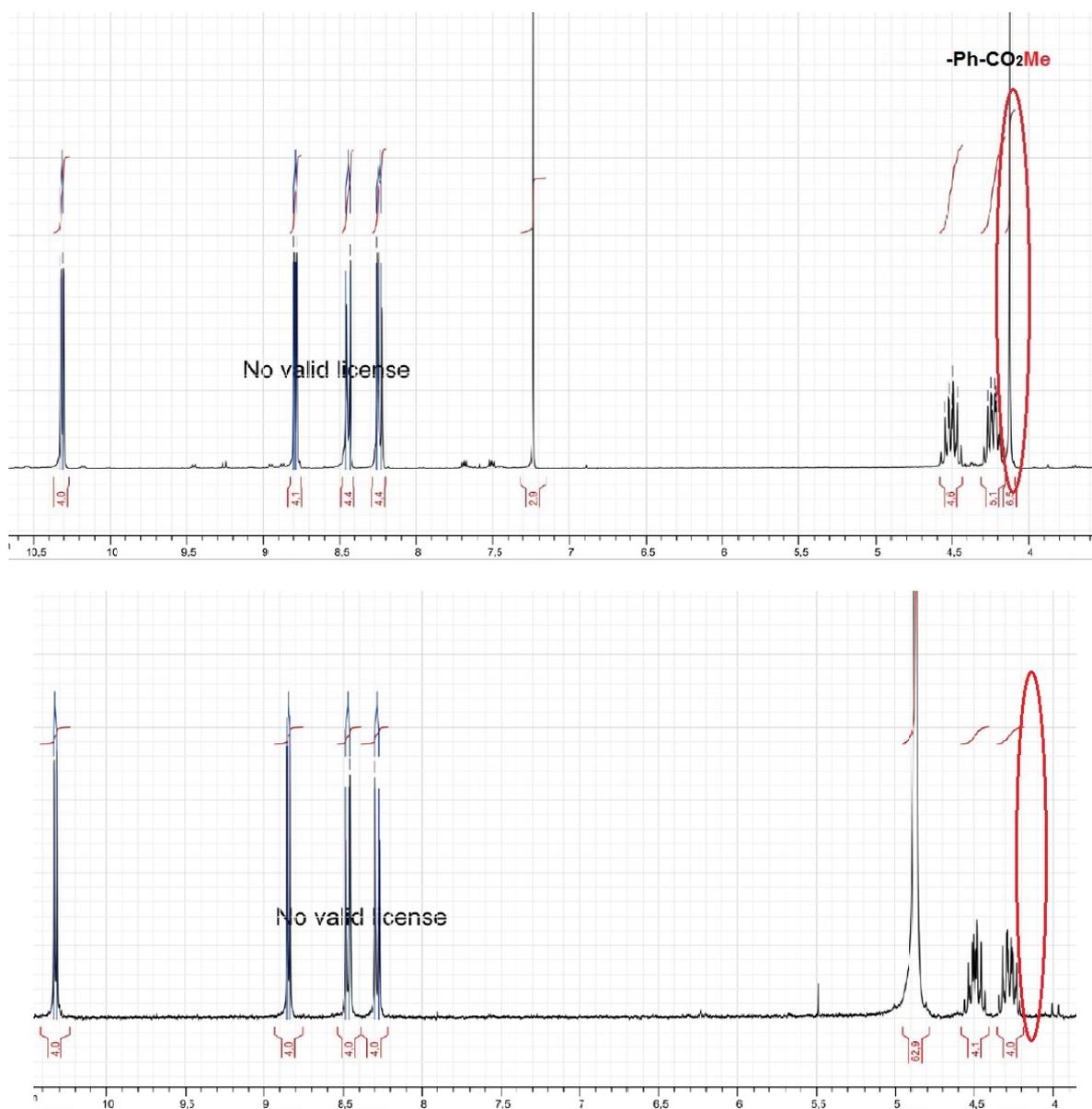
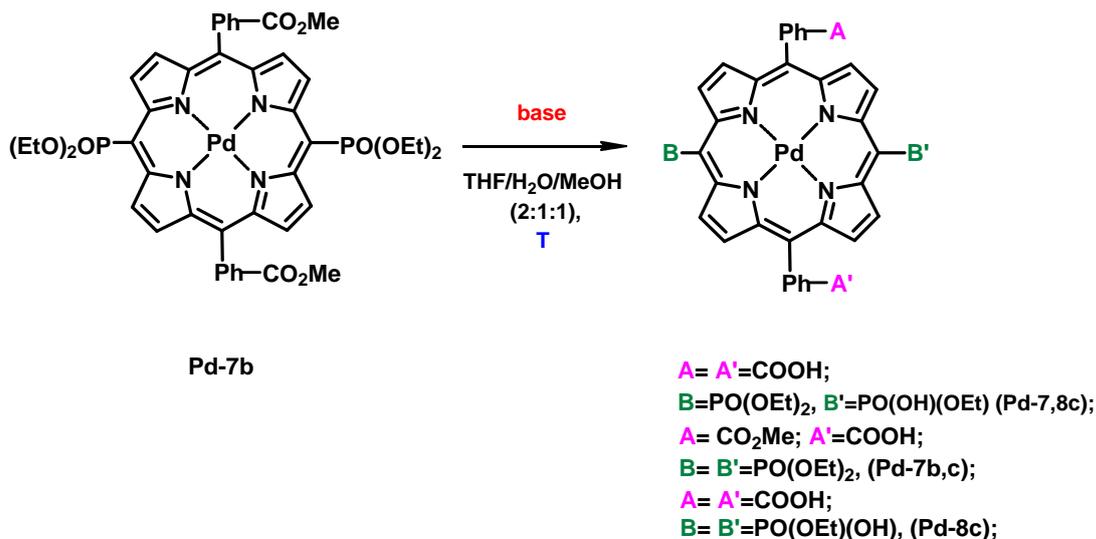


Рисунок 58. ^1H -ЯМР спектры комплексов **Zn-7b** (сверху) и **Zn-7c** (снизу), записанные в смеси $\text{CDCl}_3:\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °C.

Стоит отметить, что в качестве кандидатов на органические прекурсоры при получении МОКов интересны также металлокомплексы палладия(II). Оказалось, что замена цинкового металлоцентра на палладиевый приводит к увеличению реакционной способности функциональных групп порфирина, а именно фосфорильных и фенилкарбометоксильных, к гидролизу. Так при обработке избытком водно-спиртовой щелочи при комнатной температуре, помимо ожидаемого гидролиза фенилкарбометоксильных групп наблюдали также гидролиз одной фосфорильной группы с образованием несимметричного порфирина **Pd-7,8c**. Поэтому для получения целевого **Pd-7c** мы провели оптимизацию условий реакции. Начали с уменьшения количества щелочи до 2 экв. Оказалось, что такого количества недостаточно, и после суток в реакционной смеси был непрореагировавший исходный **Pd-7b**. На следующем этапе мы попробовали сменить природу основания с гидроксида натрия на более мягкий гидролизующий агент- гидроксид лития, сохранив при этом большой избыток (150 экв.). И в этом случае, нам удалось получить желаемый продукт с небольшой примесью несимметричного порфирина **Pd-7b,c** другого строения, в котором только одна карбометоксильная группа перешла в карбоксильную (в количестве около 10%), и эти соединения мы успешно разделили с помощью колоночной хроматографии на силикагеле. При кипячении же комплекса **Pd-7b** с концентрированной щелочью, также как и в случае цинкового комплекса **Zn-7b**, получили порфирин с гидролизованными как фосфорильными, так и фенилкарбометоксильными заместителями (Таблица 4, оп.4), который ввиду невозможности координации по металлическому центру обладает большей растворимостью в органических растворителях, чем его цинковый аналог и более удобен в дальнейшей работе при получении МОКов.

Получение порфиринил-фосфоновых кислот мы начали с воспроизведения классического подхода гидролиза алкоксифосфорильных групп ¹⁹³, [11], [12] с использованием 20% раствора HCl при кипячении и последующей обработкой водным раствором K₂CO₃. С целью уменьшения числа возможных промежуточных продуктов подбор экспериментальных условий мы начали с моно-фосфорильного производного– 10-моно(диэтоксифосфорил)-5,15-ди(*p*-толил)порфирината цинка(II) (**Zn-3a**) (Рисунок 59).

Таблица 4. Получение дитопных производных комплекса **Pd-7b**.^a



№ опыта	Основание, экв.	Температура	Время, ч	Продукт реакции
1	NaOH, 150	25	18	Pd-7,8c
2	NaOH, 2	25	24	Pd-7b
3	LiOH, 150	25	18	Pd-7c + Pd-7b,c
4	NaOH, 150	Δ	18	Pd-8c

^a Условия реакции: в раствор порфирина **Pd-7b** в смеси ТГФ/МеОН добавляли водный раствор концентрированной NaOH (150 экв.), перемешивали в течение 18-24 ч при определенной температуре. Контроль реакции проводили с помощью MALDI-TOF масс-спектрометрии ^b Целевые порфирилаты палладия(II) **Pd-7c** и **Pd-8c** выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле смесью $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$.

В результате реакции получили деметаллированный продукт без фосфорильной группы **2H-1a**. Затем мы перешли на более мягкие условия, которые заключаются в обработке бромтриметилсиланом при кипячении с получением промежуточного продукта гидролиза триметилсилилового эфира, дальнейший метанолиз которого приводит к получению порфирина фосфоновой кислоты.^{141,196} Для предотвращения процесса декомплексобразования добавляли органическое основание- триэтиламин. В этом случае, действительно, мы получили цинковый комплекс, но процесс гидродефосфорилирования снова произошел, и на выходе мы получили **Zn-1a**. Далее мы попробовали снизить температуру реакции до комнатной и тогда получили целевой продукт **Zn-5a** в виде триэтиламониевой соли с количественным выходом по ЯМР (Рисунок 59).

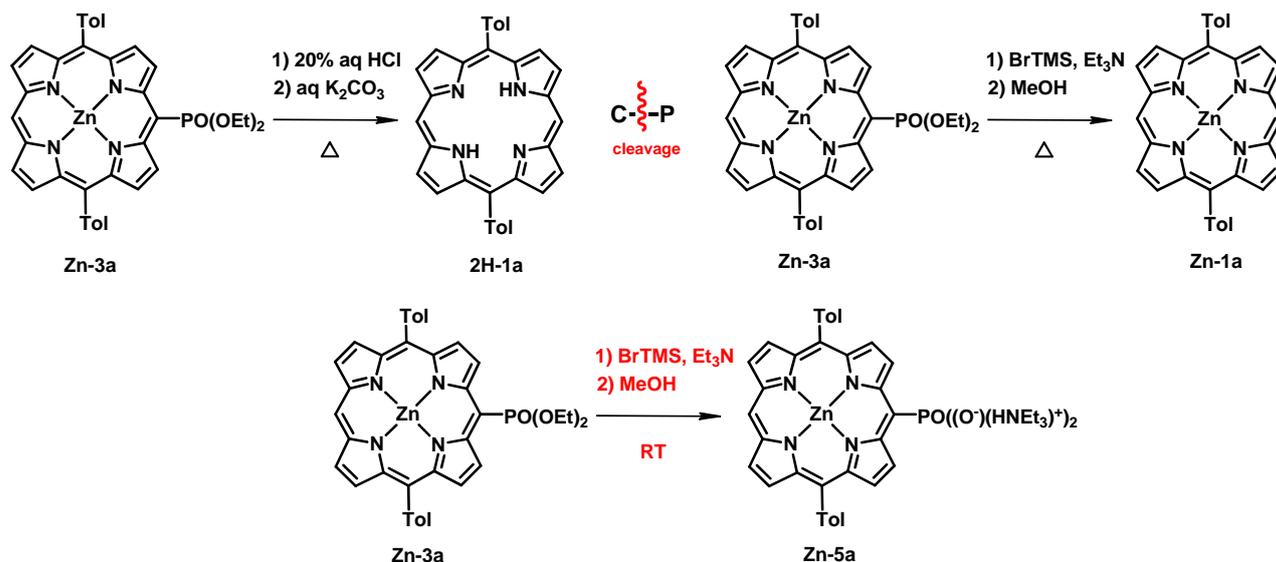


Рисунок 59. Получение порфиринил-фосфоната цинка(II) **Zn-5a**.

Стоит отметить, использовать лишь ^1H -ЯМР спектроскопию для контроля протекания реакции нельзя, так как в реакционной массе присутствует избыток Et_3N , сигналы протонов которого перекрывают области резонанса протонов исходных этильных группировок $-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$. Только совокупность методов ^1H -ЯМР, ^{31}P -спектроскопий, MALDI-TOF масс-спектрометрии и ТСХ позволяет сделать выводы о прохождении полного гидролиза.

Следует подчеркнуть, что чистый ^1H ЯМР спектр удалось получить лишь сразу по завершению реакции после упаривания растворителя, при повторной записи спектра через некоторое время (порядка двух дней) помимо целевой порфиринил фосфоновой кислоты **Zn-5a** также наблюдали появление продукта гидродефосфорилирования **Zn-1a**, что говорит о неустойчивости порфиринил фосфоновой кислоты в растворе (Рисунок 60).

Спектры ^{31}P -ЯМР, записанные аналогичным образом, также подтверждают протекание процесса гидродефосфорилирования в растворе через пару дней (Рисунок 61). Из рисунка видно, что помимо сигнала, характерного для порфиринил фосфоновой кислоты **Zn-5a** (15.63 м.д.) через некоторое время (порядка двух дней) появляется дополнительный сигнал в области 2-0 м.д., который можно отнести к свободному фосфонат аниону.

Полученную в результате хранения смесь порфиринов **Zn-5a** и **Zn-1a** пробовали разделить с помощью колоночной хроматографии используя смесь CHCl_3 -MeOH в качестве элюэнта. При этом нам удалось отделить основную часть **Zn-1a**, но, к сожалению, не полностью. При дальнейших повторных попытках очистить соединение от побочного продукта, во фракции, содержащей целевую порфиринил фосфоновую кислоту

Zn-5a всегда наблюдали от 5 до 10% дитолил-порфирина **Zn-1a**. Исходя из чего, можно предположить, что, процесс разрыва С-Р продолжался и в ходе колоночной хроматографии.

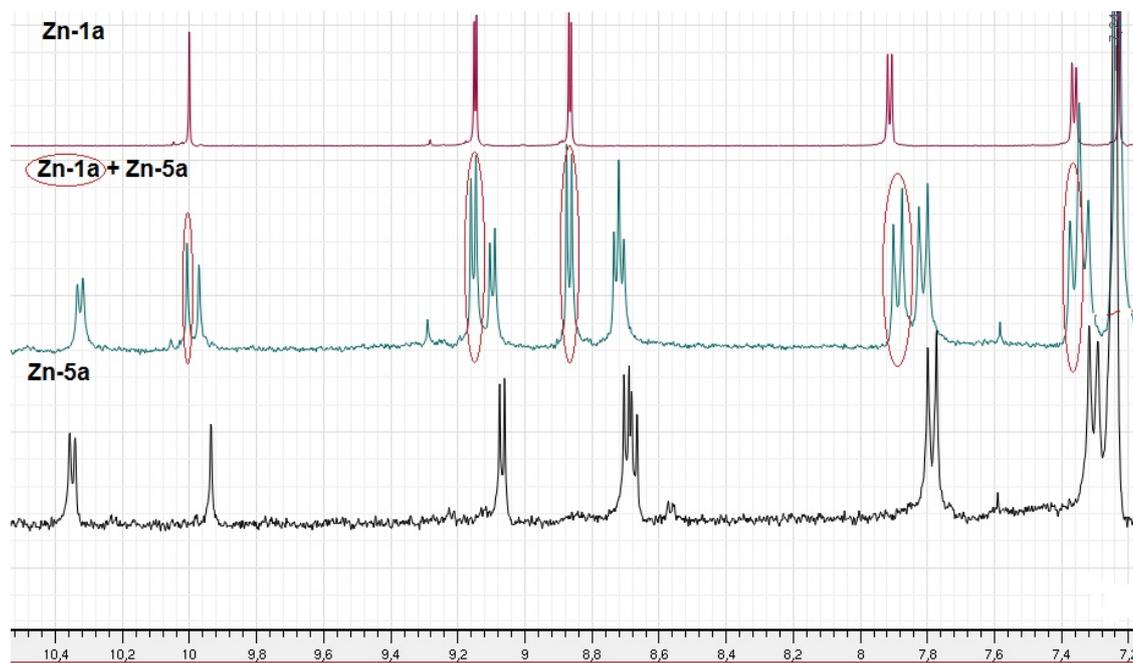


Рисунок 60. ^1H -ЯМР спектры (ароматическая область) фосфоновой кислоты **Zn-5a**, снятые в смеси $\text{CD}_3\text{OD}-\text{CDCl}_3$ (2/1, об/об); 25 °С сразу после синтеза (снизу) и через два дня (в середине) и комплекса **Zn-1a** (сверху).

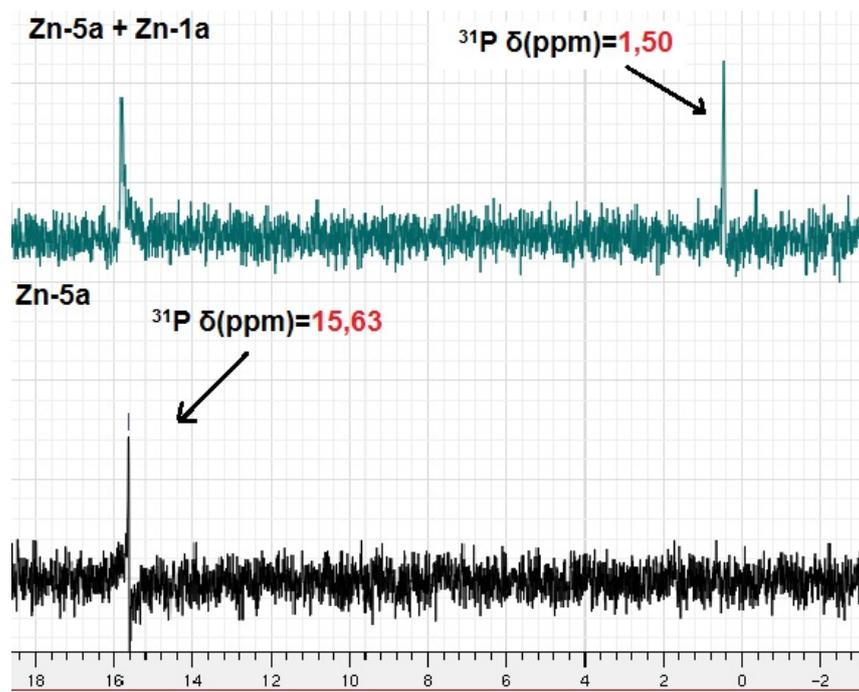


Рисунок 61. ^{31}P -ЯМР спектры фосфоновой кислоты **Zn-5a** снятые в смеси $\text{CD}_3\text{OD}-\text{CDCl}_3$ (2/1, об/об); 25 °С, сразу после синтеза (снизу) и через два дня (сверху).

Так как порфирилаты никеля (II) обладают большей устойчивостью к процессу декомплексобразования, по сравнению с порфирилатами цинка(II), то гидролиз комплекса **Ni-3a** мы проводили в подобранных оптимальных условиях, но в отсутствии органического основания. В данном случае с помощью ^1H ЯМР спектра можно четко судить о полном гидролизе диэтоксифосфорильной группы, так как нет перекрывающихся сигналов протонов от Et_3N (Рисунок 62).

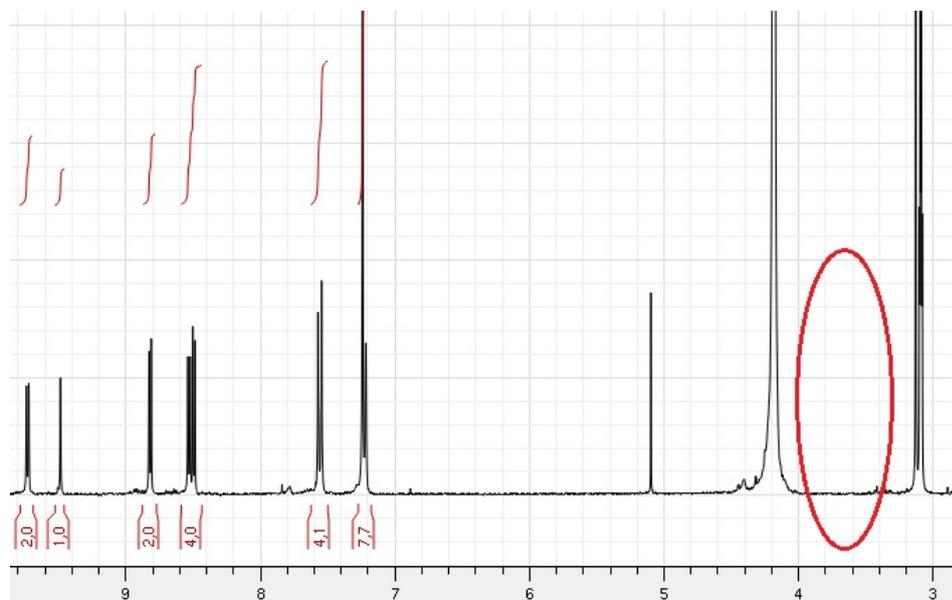


Рисунок 62. ^1H -ЯМР спектр (ароматическая область) фосфоновой кислоты **Ni-5a** в смеси $\text{CD}_3\text{OD-CDCl}_3$ (2/1, об/об); 25 °С.

Стоит отметить, что, как и в случае цинкового комплекса **Zn-5a**, чистый спектр удалось зарегистрировать только сразу после синтеза (Рисунок 63, снизу), а в спектре, записанном после года хранения в твердом виде порфиринил фосфоновой кислоты **Ni-5a**, также появляются сигналы комплекса **Ni-1a** (Рисунок 63, в середине). Таким образом, синтезированные порфиринил фосфоновые кислоты не устойчивы как в растворе, так и в твердом виде.

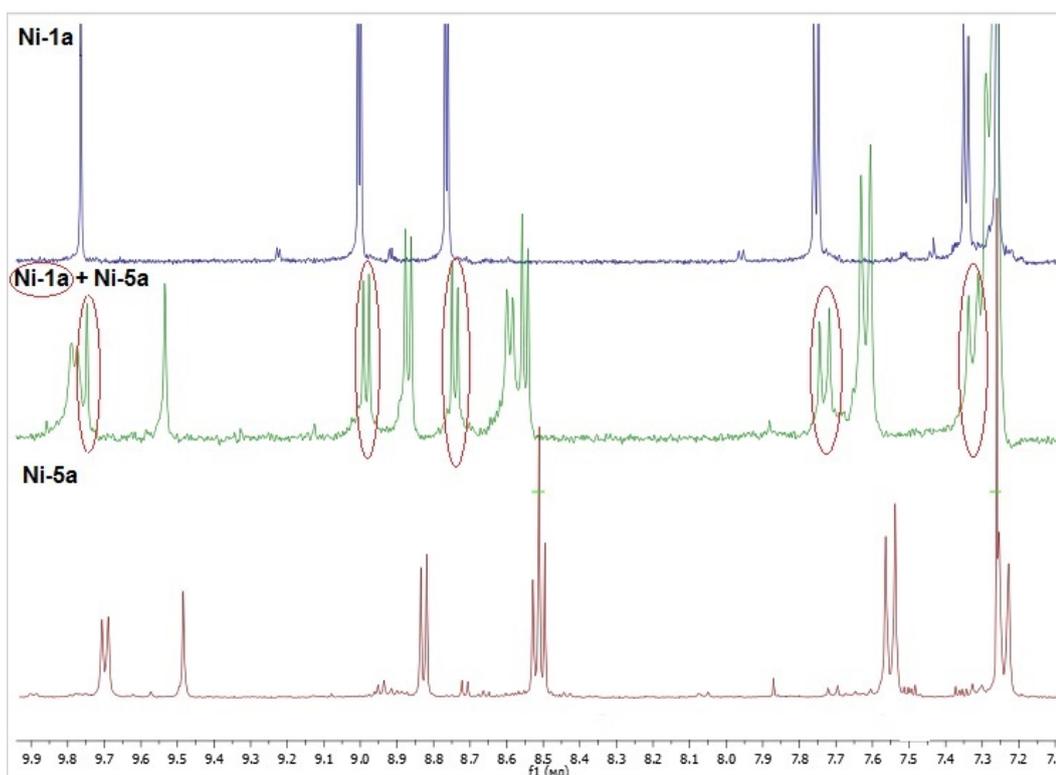


Рисунок 63. ^1H -ЯМР спектры (ароматическая область) фосфоновой кислоты **Ni-5a** снятые в смеси $\text{CD}_3\text{OD}-\text{CDCl}_3$ (2/1, об/об); 25 °С. сразу после синтеза (снизу) и после года хранения в твердом виде (середина) и комплекса **Ni-1a** (сверху).

Далее мы показали возможность получения дизамещенной порфиринл фосфоновой кислоты **Zn-9a**. Гидролиз ди-фосфорил-замещенного порфирината цинка(II) **Zn-7a** проводили в условиях, подобранных ранее для моно-фосфорильного порфирина.

Аналогично моно-фосфорил-замещенному соединению реакцию проводили при комнатной температуре в присутствии Et_3N . Согласно ^1H - и ^{31}P -ЯМР спектрам, записанным с реакционной среды сразу после выпаривания растворителя, в ней присутствует только целевая порфиринил- фосфоновая кислота (Рисунок 64). Однако, в повторном спектре, записанном после месяца хранения вещества в твердом виде, появились продукты разрыва связи $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-P}$, а именно продукт частичного отрыва фосфорильной группы моно-порфиринил фосфоновая кислота **Zn-5a** и продукт полного отрыва фосфорильных заместителей дитолил-порфирин **Zn-1a** (Рисунок 65). Попытка разделить полученные соединения с помощью колоночной хроматографии, как и в случае монозамещенного аналога, не оказалась успешной.

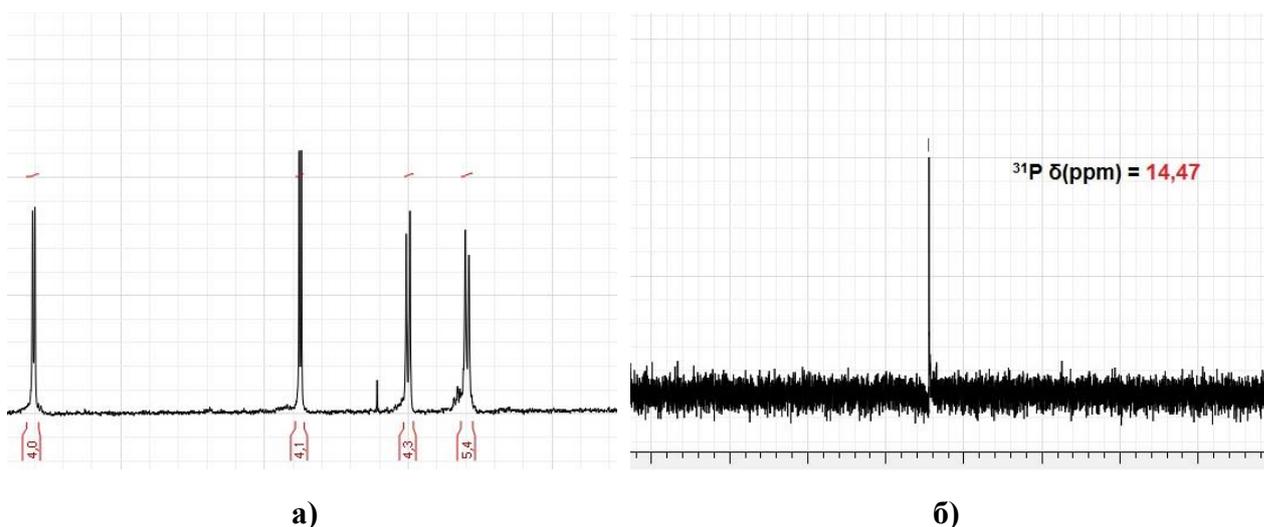


Рисунок 64. ^1H (ароматическая область) а) и ^{31}P -ЯМР б) спектры порфиринил фосфоновой кислоты **Zn-9a**, записанные в CD_3OD сразу после реакции.

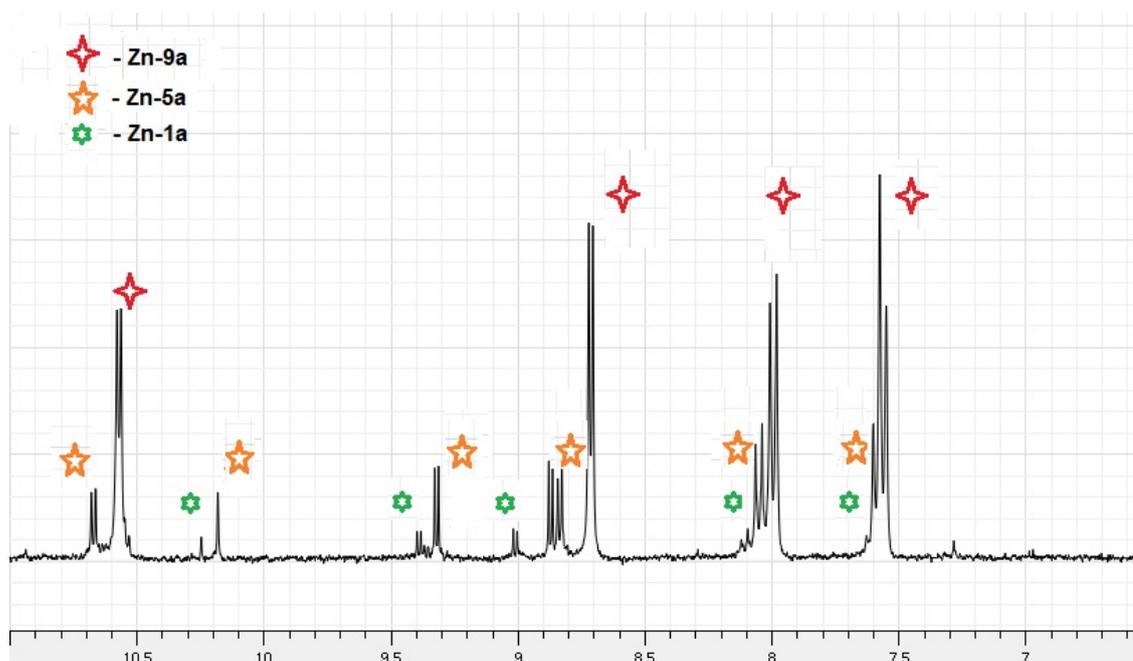


Рисунок 65. ^1H -ЯМР спектр (ароматическая область), записанный после месяца хранения дизамещенной порфиринил фосфоновой кислоты **Zn-9a**.

Подобное явление разрыва связи $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-P}$ в кислых условиях описано в литературе для фосфоновых кислот на основе менее стерически-затрудненных азотсодержащих гетероциклов. Основную часть этих работ сделала польская группа ученых во главе с Бодушеком, и в них авторы даже предлагают возможные механизмы протекания процесса. 194,195,197–205

Так как одной из целей синтеза порфиринил фосфоновых кислот было их использование в качестве металло-органических молекул модификаторов неорганической

поверхности при получении гетерогенных катализаторов, то мы в заключении этого этапа работы попробовали получить порфириноил-фосфоновую кислоту на основе каталитически активного порфирина марганца(III). Так как комплексы марганца(III), аналогично никелевым, достаточно стабильны к реакции декомплексобразования, то реакцию гидролиза мы проводили без Et₃N в большом избытке BrTMS. Контролировали реакцию гидролиза только с помощью MALDI-TOF масс-спектрометрии, так как в случае комплексов марганца(III) не представляется возможным применение ЯМР-спектроскопии. Стоит отметить, что в реакционной смеси при использовании масс-спектрометрии помимо целевой порфириноил-фосфоновой кислоты (**Mn-5a**) удалось зарегистрировать даже промежуточные продукты гидролиза: моно- и дизамещенные триметилсилиловые производные, которые оказались некоторое время устойчивы на воздухе. Однако, как видно на Рисунок 66, после процесса метанолиза в MALDI-TOF спектре наряду с молекулярным пиком самой порфириноил фосфоновой кислоты (**Mn-5a**) и ее димера (**[Mn-5a]₂**) мы наблюдали молекулярный пик продукта отрыва фосфорильной группы **Mn-1a**, его оксокомплекс (**Mn-1a+O**) и совместный димер (**Mn-5a+Mn-1a+O**).

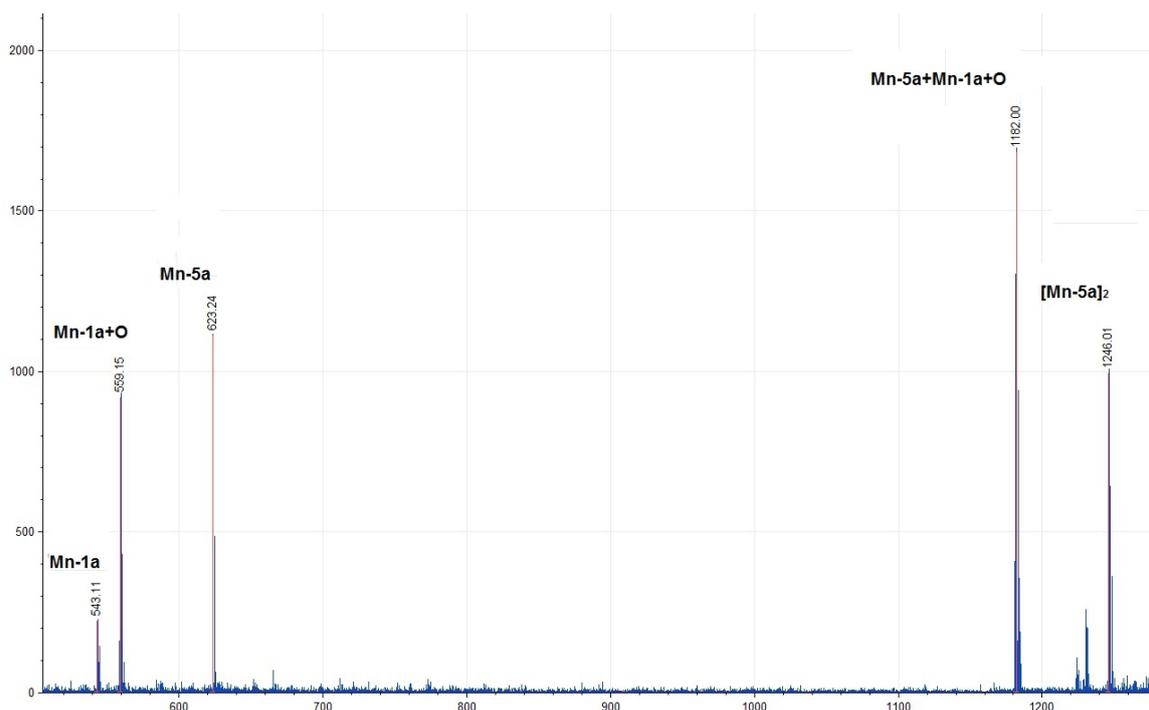


Рисунок 66. Масс-спектр реакционной смеси при получении **Mn-5a**, после добавления метанола и упаривания.

К сожалению, с помощью MALDI-TOF масс-спектрометрии нельзя судить о количественном соотношении соединений в реакционной смеси. Поэтому дальнейшая работа с марганцевым комплексом в виде порфириноил-фосфоновой кислоты затруднилась

и провести точную оценку иммобилизации таких порфиринов на неорганическую поверхность не явилось возможным, что более подробно будет описано в главе 2.5.1.2.

Таким образом, мы разработали синтетические подходы к ранее неизвестным мезо-порфиринам фосфонатам Zn(II), Ni(II), Mn(III), а также моноэфирам мезо-порфиринам фосфоновых кислот и их металлокомплексам с Zn(II), Cu(II), Ni(II), Pd(II), In (III), Ga(III), и Sn(IV). Подобрали экспериментальные условия селективного гидролиза фенол-карбометоксильных заместителей с получением дитопных лигандов на основе порфиринов цинка и палладия (**Zn-7c**, **Zn-8c**, **Pd-7c**, **Pd-8c**), которые интересны с точки зрения как самосборки, так и сборки на внешний катион металла или металлический кластер при создании МОКов.

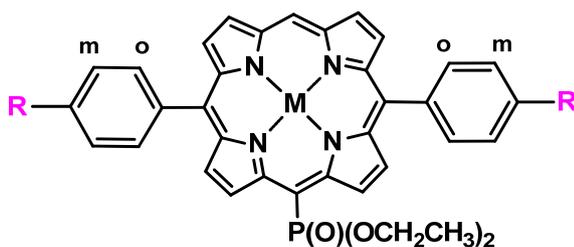
2.4. Исследование строения металлокомплексов на основе фосфорсодержащих порфиринов

2.4.1. Исследование строения в растворе методами ЯМР-, ЭСП- спектроскопии, и HRMS-ESI масс-спектрометрии

ЯМР спектроскопия

Все диамагнитные порфирины были охарактеризованы ^1H , ^{31}P спектрами ЯМР. В Таблица 5 приведены положения сигналов резонанса протонов и ядер ^{31}P металлокомплексов моно-фосфорил порфиринов **M-3**.

Таблица 5. Положения сигналов резонанса в ^1H и ^{31}P спектрах ЯМР для полученных порфиринов **M-3** (м.д.).



$\text{R} = \text{CH}_3$ (a); CO_2CH_3 (b)

M-3

Порфирин (растворитель)	^1H							^{31}P
	<i>meso</i> -H	β -H	<i>o</i> -Ph	<i>m</i> -Ph	OCH_2CH_3	OCH_2CH_3	Ph-R(CH_3)	
Zn-3a (CDCl_3 - CD_3OD (2/1, об/об))	10.03 (с)	8.71 (д), 8.76 (д), 9.10 (д), 10.02 (д)	7.86 (д)	7.36 (д)	3.98-4.07 (м), 4.23-4.32 (м)	1.14 (т)	2.50 (с) -	30.82

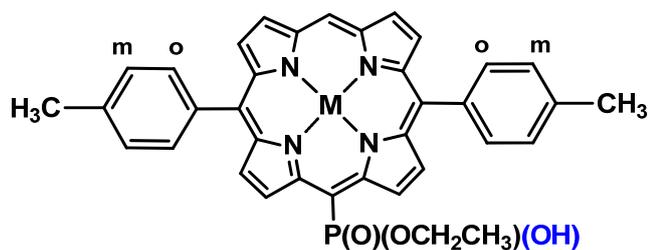
Zn-3b (CDCl ₃ -CD ₃ OD (2/1, об/об))	10.05 (с)	8.63 (д), 8.68 (д), 9.12 (д), 10.05 (д)	8.07 (д)	8.22 (д)	3.97-4.04 (м), 4.22-4.28 (м)	1.13 (т)	3.91 (с)	26.16
2H-3a (CDCl ₃)	10.20 (с)	8.89 (д), 8.97 (д), 9.25 (д), 10.36 (уш.с)	8.07 (д)	7.57 (д)	4.17-4.23 (м), 4.45-4.52 (м)	1.32 (т)	2.72 (с)	23.15
2H-3b (CDCl ₃)	10.26 (с)	8.82 (д), 8.88 (д), 9.30 (д), 10.40 (уш.с.)	8.28 (д)	8.46 (д)	4.18-4.24 (м), 4.46-4.54 (м)	1.33 (т)	4.12 (с)	22.47
Ru-3a (CDCl ₃ /CD ₃ OD (2/1, об/об))	9.77 (с)	8.53 (д), 8.60 (д), 8.87 (д), 9.84 (д)	7.73(д), 7.89 (д)	7.31(д), 7.35 (д)	3.94-4.06 (м), 4.17-4.29 (м)	1.13 (т)	2.48 (с)	25.96
Mg-3a (CDCl ₃ /CD ₃ OD (2/1, об/об))	10.00 (с)	8.64 (д), 8.69 (д), 9.04 (д), 9.89 (д)	7.83 (д)	7.33 (д)	3.80-4.00 (м), 4.15-4.22 (м)	1.10 (т)	2.49 (с)	27.85
Ni-3a (CDCl ₃ /CD ₃ OD (2/1, об/об))	9.47 (с)	8.52 (д), 8.59 (д), 8.82 (д), 9.64 (д).	7.58 (д)	7.25 (д)	3.85-3.92 (м), 4.06-4.13 (м)	1.10 (т)	2.41 (с)	21.80
Pd-3a (CDCl ₃ /CD ₃ OD (2/1, об/об))	9.99 (с)	8.68 (д), 8.76 (д), 9.00 (д), 10.06 (д)	7.81 (д)	7.37 (д)	3.96-4.01 (м), 4.22-4.29 (м)	1.14 (т)	2.51 (с)	23.17
Pt-3a (CDCl ₃ /CD ₃ OD (2/1, об/об))	9.94 (с)	8.66 (д), 8.72 (д), 8.97 (д), 10.04 (д)	7.81 (д)	7.37 (д)	3.96-4.03 (м), 4.21-4.29 (м)	1.14 (т)	2.51 (с)	22.52
Ga-3a (CDCl ₃ /CD ₃ OD (2/1, об/об))	10.35 (с)	8.96 (д), 9.01 (д), 9.36 (д), 10.28 (д)	7.82 (д)	7.40 (д)	4.00-4.08 (м), 4.25-4.32 (м)	1.14 (т)	2.51 (с)	22.15
In-3a (CDCl ₃ /CD ₃ OD (2/1, об/об))	10.55 (с)	9.17 (д), 9.20 (д), 9.55 (д), 10,63 (д)	7.93(д), 8.35 (д)	7.57(д), 7.68 (д)	4.18-4.31 (м), 4.47-4.61 (м)	1.34 (т)	2.76 (с)	22.07
Sn-3a (CDCl ₃)	10.75 (с)	9.32 (д), 9.36 (д), 9.67 (д), 10.81 (д).	8.20 (д)	7.65 (д)	4.14-4.29 (м), 4.45-4.61 (м)	1.30 (т)	2.75 (с)	20.02
Mg-3b	10.08 (с)	8.60 (д),	8.09 (д)	8.23 (д)	3.95-4.01 (м),	1.13 (т)	3.93 (с)	27.14.

(CDCl ₃ /CD ₃ OD (2/1, об/об))		8.65 (д), 9.11 (д), 9.96 (д)			4.17-4.25 (м)			
Ru-3b (CDCl ₃ /CD ₃ OD (2/1, об/об))	9.83 (с)	8.46 (д), 8.53 (д), 8.92 (д), 9.91 (д)	8.00 (д) 8.12- 8.28(м)	8.12- 8.28(м)	3.97-4.07 (м), 4.18-4.32 (м)	1.15 (т)	3.92 (с)	25.26
Ga-3b (CDCl ₃ /CD ₃ OD (2/1, об/об))	10.46 (с)	8.94 (д), 8.98 (д), 9.45 (д), 10.38 (д)	8.11 (д)	8.31 (д)	4.04-4.12 (м), 4.26-4.41 (м)	1.18 (т)	3.95 (с)	21.59
In-3b (CDCl ₃ /CD ₃ OD (2/1, об/об))	10.47 (с)	8.89 (д), 8.92 (д), 9.42 (д), 10.34 (д)	8.15 (ш.с.)	8.29 (д)	4.01-4.12 (м), 4.27-4.40 (м)	1.15 (т)	3.95 (с)	22.39

Положение сигналов резонанса β - и мезо-протонов и протонов фосфорильных заместителей практически не зависит от природы металлоцентра – для всех соединений, как для свободных порфиринов **2H-1a** и **2H-1b**, так и для металлокомплексов **M-1a** и **M-1b** сигналы лежат в одном диапазоне. Сигналы β - и мезо-протонов несколько смещаются в область сильных полей для порфирина никеля **Ni-3a**, что по-видимому связано с искажением макроцикла, характерным для порфиринов никеля²⁰⁶ Положение сигналов резонанса орто- и мезо-протонов фенильных заместителей изменяется при переходе от метильной электронодонорной группы к электроноакцепторной карбометоксильной.

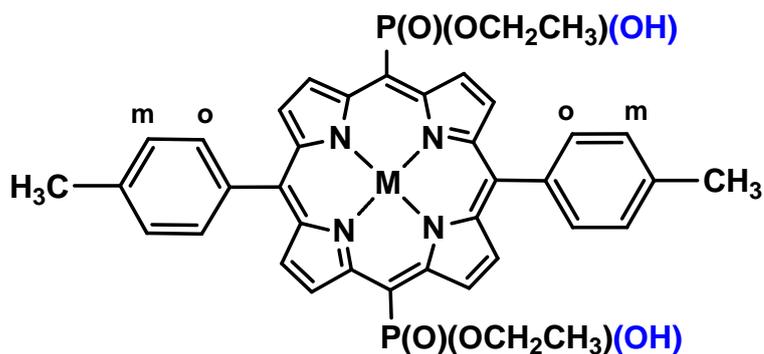
При переходе от диэфиров порфирина фосфоновых кислот **M-3** к моноэфирам **M-4** (Таблица 6) происходит отрыв одной метиленовой группы и, соответственно, ее сигнал уходит, при этом форма сигнала оставшейся метиленовой группы упрощается от мультиплета к квинтету. Положение сигналов резонанса протонов метильной группы фосфорсодержащего заместителя, а также сигнал резонанса ядер ³¹P смещается в область сильных полей. Ввиду высокой склонности к агрегации данных соединений, особенно в случае комплексов с М(III) (**In-4a**, **Ga-4a**), для увеличения их растворимости добавляли основание, которое способствует переходу в мономерное состояние. Характер спектра в порфиринах, содержащих две моноэфирфосфоновые группы **M-8a**, аналогичен, за исключением отсутствия сигнала мезо-протонов и уменьшения количества сигнала пиррольных протонов за счет увеличения симметрии молекулы (Таблица 7).

Таблица 6. Положения сигналов резонанса в ^1H и ^{31}P спектрах ЯМР для полученных порфиринов **M-4a** (м.д.).



Порфирин (растворитель)	^1H							^{31}P
	<i>meso</i> -H	β -H	<i>o</i> -Ph	<i>m</i> -Ph	OCH_2CH_3	OCH_2CH_3	Ph- CH_3	
2H-4a (CDCl_3 - CD_3OD (2/1, об/об))	10.03 (с)	8.57 (уш.с.), 8.64 (уш.с.), 9.09 (уш.с.), 10.36 (уш.с.)	7.66 (уш.с.)	7.16 (уш.с.)	3.63 (квин)	0.70 (т)	2.37 (с)	
Zn-4a (CDCl_3 - CD_3OD (2/1, об/об))	9.93 (с)	8.62 (д), 8.66 (д), 9.06 (д), 10.32 (д)	7.73 (д)	7.19 (д)	3.66 (квин)	0.72-0.79 (м)	2.39 (с)	17.85.
Pd-4a (CDCl_3 - CD_3OD (2/1, об/об))	9.88 (с)	8.54 (д), 8.55 (д), 8.89 (д), 10.26 (д)	7.68 (д)	7.22 (д)	3.46 (квин)	0.71 (т)	2.38 (с)	14.75
In-4a ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об) + NaOD)	10.35 (с)	8.97 (д), 9.00 (д), 9.40 (д), 10.65 (д).	7.93 (д)	7.45 (д)	3.85 (квин)	0.94 (т)	2.58 (с)	14.67
Ga-4a ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об) + NaOD)	10.22 (с)	8.92 (д), 8.93 (д), 9.30 (д), 10.62 (д)	7.83 (д)	7.38 (д)	3.71 (квин)	0.89 (т)	2.51 (с)	13.88

Таблица 7. Положения сигналов резонанса в ^1H и ^{31}P спектрах ЯМР для полученных порфиринов **M-8a** (м.д.).



M-8a

Порфирин (растворитель)	^1H						^{31}P
	$\beta\text{-H}$	<i>o</i> -Ph	<i>m</i> -Ph	OCH_2CH_3	OCH_2CH_3	Ph- CH_3	
2H-8a ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об) + NaOD)	8.56 (д), 10.21 (д)	7.78 (д)	7.20 (д)	3.62 (квин)	0.83 (т)	2.49 (с)	
Zn-8a ($\text{CDCl}_3\text{-CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об))	8.54 (д), 10.24 (д)	7.73 (д)	7.25 (д)	3.66 (квин)	0.86 (т)	2.45 (с)	17.81
Ni-8a ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об) + NaOD)	8.38 (д), 9.79 (д)	7.53 (д)	7.26 (д)	3.47 (квин)	0.83 (т)	2.37 (с)	13.43
Pd-8a ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об) + NaOD)	8.53 (д), 10.19 (д)	7.71 (д)	7.28 (д)	3.55 (квин)	0.81 (т)	2.44 (с)	14.59
Ga-4a ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об) + NaOD)	10.22 (с) 8.92(д), 8.93 (д), 9.30 (д), 10.62 (д)	7.83 (д)	7.38 (д)	3.71 (квин)	0.89 (т)	2.51 (с)	13.88

Отдельное внимание стоит обратить на ^1H -ЯМР спектры димеров на основе моноэфиров порфиринил фосфоновых кислот [**Sn-4**]₂ (Рисунок 67). Комплекс олова(IV) с моноэфиром порфиринил фосфоновой кислоты быстро подвергается процессу

самоорганизации через связь P-O-Sn с образованием в растворе кофациальных порфириновых димеров, которые существуют в виде смеси диастереомеров, так как атом фосфора в данном случае хирален и внутри самого димера отсутствует симметрия, что более подробно обсуждается далее.

На ^1H -ЯМР спектре димера $[\text{Sn-4a}]_2$, содержащего толильные заместители, снятого в CDCl_3 мы видим два набора пиков в соотношении 1.3:1, что подтверждает наличие пары диастереомеров в растворе (основного $[\text{Sn-4a}_1]_2$ и побочного $[\text{Sn-4a}_2]_2$) (Рисунок 67).

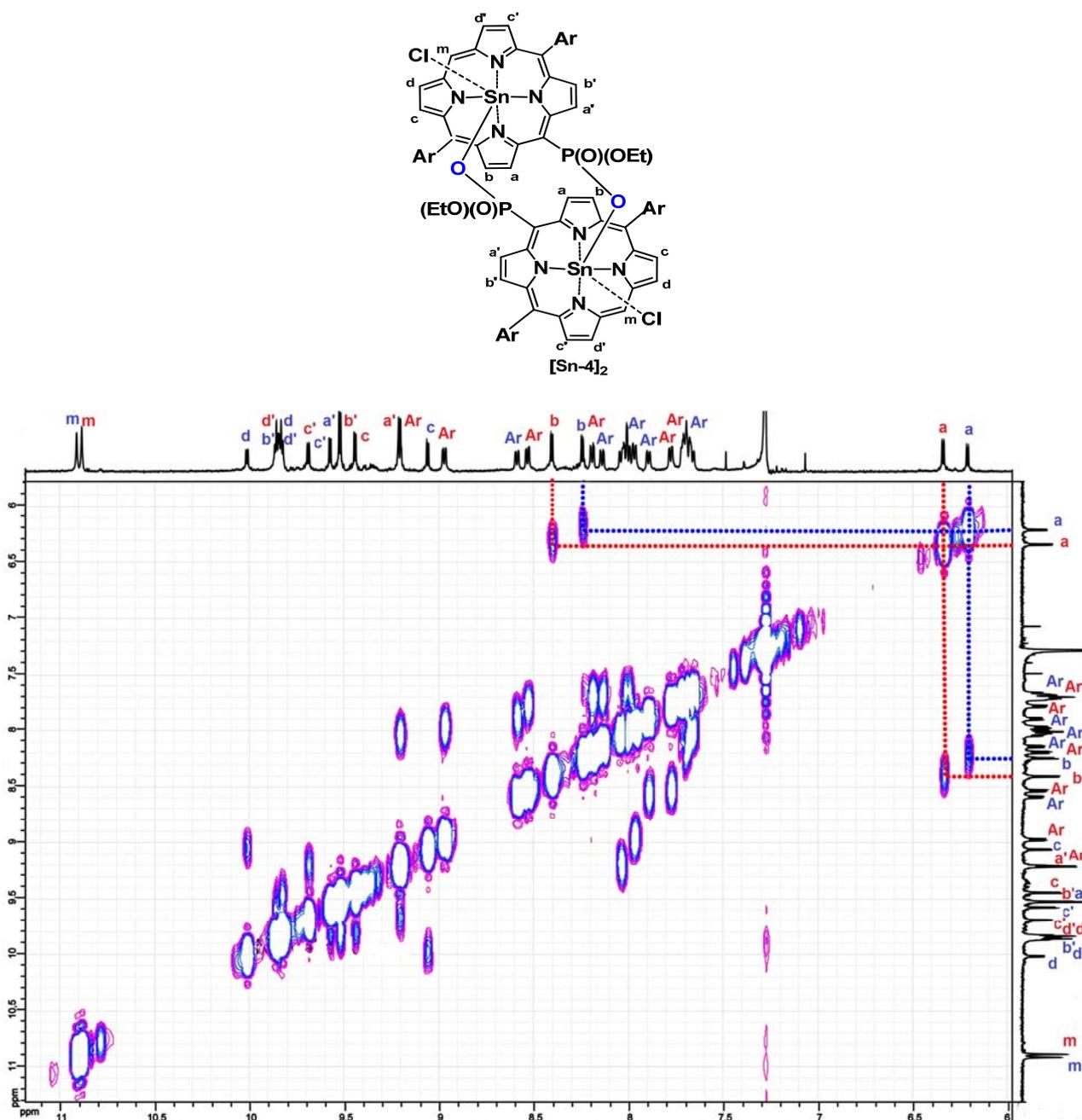


Рисунок 67. Ароматическая область ^1H - ^1H COSY ЯМР спектра димера $[\text{Sn-4a}]_2$ (CDCl_3 , 500 МГц, 25°C). Красным и синим цветом выделены сигналы диастереомеров А и В. Сверху приведено обозначение протонов в димере.

Отнесение отдельных хорошо различимых пиков основного и побочного диастереомеров сделали на основе констант спин-спинового взаимодействия и интегральных интенсивностей сигналов на ^1H -ЯМР спектре и корреляции протонов на двумерном ^1H - ^1H COSY-ЯМР спектре. При этом из Рисунок 67 видно, что внутри каждого из димеров $\text{H}\beta$, и H_{Ar} неэквивалентны, что говорит о несимметричном магнитном окружении для порфиринового кольца. Особенностью этого ^1H -ЯМР спектра является заметное смещение сигнала пиррольного протона $\text{H}\alpha$ в область сильных полей (6.30 м.д.) относительно обычного расположения пиррольных протонов $\text{H}\beta$ в области 9.0-11.0 м.д. Такое изменение магнитного сдвига указывает на попадание этих протонов в область кольцевого тока, созданного π -электронами соседнего порфиринового кольца, что и свидетельствует о димерном состоянии молекулы в данном растворе. Соседний $\text{H}\beta$ протон также претерпевает смещение в сильную область поля (8.37 м.д), однако не такое интенсивное, как $\text{H}\alpha$. Остальные пиррольные протоны и мезо-протон располагаются в своей характерной области (9.2 -9.9 м.д.). При этом из Рисунок 67 видно, что все пиррольные протоны неэквивалентны, что говорит о несимметричном магнитном окружении для порфиринового кольца, и соответственно, несимметричном строении димера. Судя, из того, что самый большой сдвиг в сильное поле претерпевает только один протон $\text{H}\alpha$ и чуть меньшее $\text{H}\beta$, то перекрывание порфириновых плоскостей внутри каждого димера происходит на уровне одного пиррольного кольца больше, чем других. Подобную картину образования координационных димеров в неполярных растворителях при низких температурах описывал Матано для мезо-сульфинил порфиринов цинка(II)¹⁴³, у которых атом серы выступает в качестве хирального центра, и поэтому в растворе они видят набор двух диастереомеров. С помощью ДФТ расчетов были оптимизированы их структуры, которые хорошо объясняли неэквивалентность пиррольных протонов и сдвиг их сигналов в сильное поле. В случае нашего оловосодержащего димера в качестве хирального центра выступает атом фосфора, наличие которого дает тоже появление двух диастереомеров. Их возможное строение представлено Рисунок 68. Исходя из предполагаемых структур видно, что геометрия диастереомеров отличается. В первом, расположенном на рисунке слева, две плоскости порфиринов располагаются параллельно, а во втором порфириновые макроциклы связаны геликоидально, то есть повернуты со смещением.

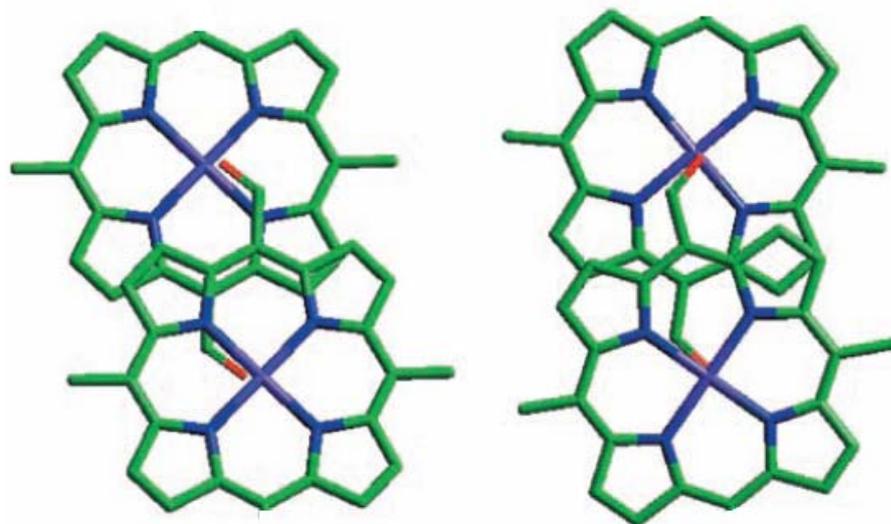
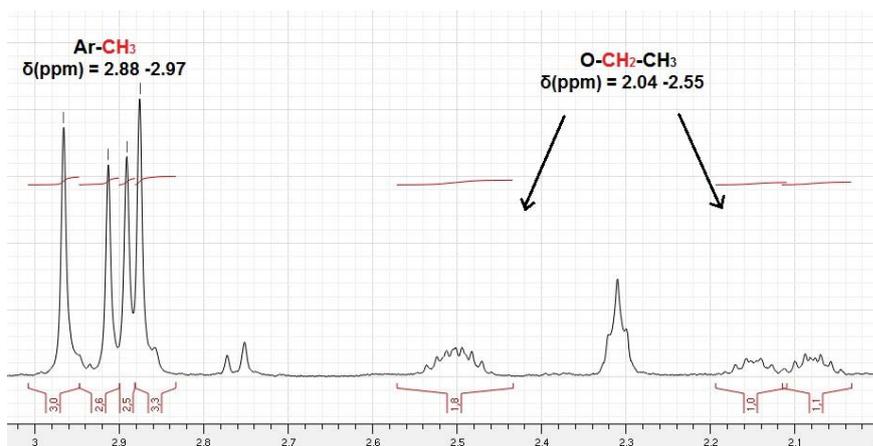


Рисунок 68. Схематическое изображение предполагаемого строения диастереомеров порфиринового димера $[\text{Sn-4a}]_2$.

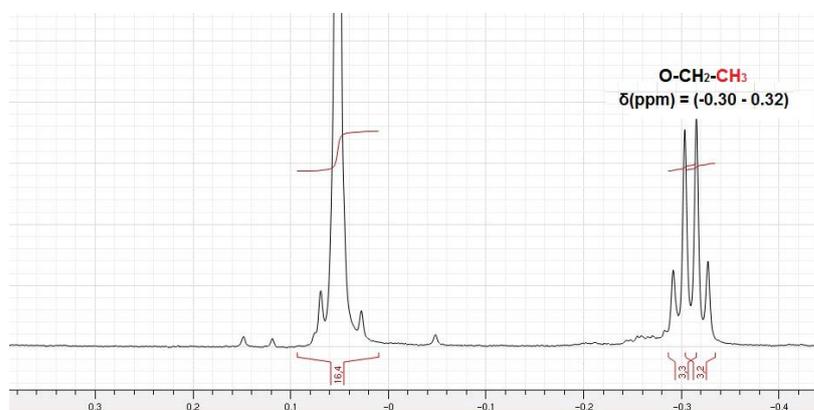
В алифатической части ^1H – ЯМР спектра, а также на ^{31}P –ЯМР спектре мы также видим по два набора сигналов, что также подтверждает существование димера в виде смеси двух диастереомеров (Рисунок 69). Стоит отметить, что в случае метиленовых и метильных протонов моноэфирфосфоновой группы $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ происходит тоже большое смещение в область сильного поля, а именно протоны метиленовой из характерной области в районе 4 м.д. перемещаются в район 2 м.д., а метильные протоны съезжают даже в отрицательную область до -0.3 м.д. Оба эти факта говорят, о том что оставшаяся этокси-группа попадает в область экранирования порфиринового макроцикла и под влиянием кольцевого тока происходит значительное смещение протонов в сильную область, что свидетельствует об образовании связи P-O-Sn и соответственно существования димерной структуры $[\text{Sn-4a}]_2$ в растворе. Отдельное внимание стоит обратить на то, что такие методы анализа, как HRMS-ESI масс-спектрометрия и ЭСП также подтверждает наличие димерных структур в растворе.

При переходе к порфирину с карбометоксильными заместителями **Sn-4b** мы наблюдали аналогичную картину образования и существования димера $[\text{Sn-4b}]_2$ в виде пары диастереомеров в растворе. Описание его ЯМР-спектра в CDCl_3 при 25°C детально представлено в экспериментальной части. Отнесение сигналов пиков основного и побочного диастереомеров также, как и в случае $[\text{Sn-4a}]_2$, сделали на основе констант

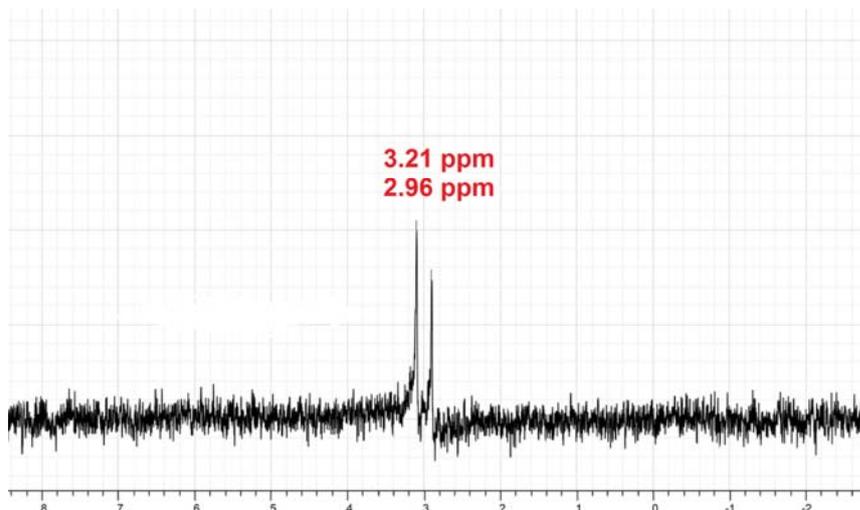
спин-спинового взаимодействия, интегральных интенсивностей сигналов на ^1H –ЯМР спектре и корреляции протонов на двумерном ^1H - ^1H COSY –ЯМР спектре.



а)



б)



с)

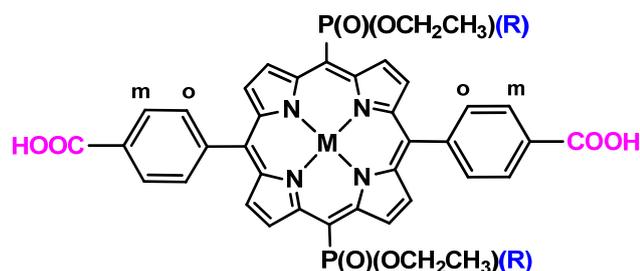
Рисунок 69. Алифатическая часть ^1H -ЯМР спектра димера $[\text{Sn-4a}]_2$ в CDCl_3 при 25°C (а) область 2.0-3.0 м.д. б) 0.30- -0.40. м.д. с) ^{31}P -ЯМР спектр димера $[\text{Sn-4a}]_2$ в CDCl_3 при 25°C .

В ^1H -ЯМР-спектрах дитопных порфиринов, содержащих как фенилкарбоксылную, так и диэтоксифосфорильную (**Zn-7c** и **Pd-7c**) или моноэфирфосфонатные группы (**Pd-8c**) (Таблица 8) в ароматической области наблюдали характерные два дублета пиррольных протонов и два дублета от арильных *орто*- и *мета*-протонов. Причем введение электроноакцепторного COOH заместителя в пара-положение фенильного кольца приводит к тому, что сигналы H_{Ar} *орто*-протонов перемещаются в более сильное поле, чем сигналы H_{Ar} *мета*-протонов. Отсутствие синглета от протонов метильной группы в области 4 м.д. свидетельствует о полном протекании гидролиза исходной фенилкарбометоксылной группы с образованием целевых **Zn-7c**, **Pd-7c** и **Pd-8c**. Палладиевый комплекс **Pd-8c** записывали в чистом MeOD при добавлении паров концентрированного NH_3 , так как ввиду большого количества кислотных групп молекулы могут образовывать многочисленные водородные связи, что существенно снижает растворимость. На его ^1H -ЯМР-спектре мы видим сигнал только от одной метиленовой группы, при этом форма сигнала упрощается от мультиплета к квинтету. Как ожидалось, положение сигналов резонанса ядер ^{31}P дитопного палладиевого порфирина **Pd-8c**, в отличие от сигналов ^{31}P комплексов **Zn-7c** и **Pd-7c**, сместилось в область сильных полей к 13 м.д.

Так как при получении цинковых комплексов моно- и дизамещенных порфиринил фосфоновых кислот (**Zn-5a** и **Zn-9a**) для предотвращения реакции декомплексобразования мы применяли избыток триэтиламина, то в ^1H -ЯМР-спектре область в районе 3 - 4.5 м.д. не является характерной. Однако наличие только одного набора сигналов в ароматической области и значительное смещение сигнала резонанса ядра фосфора в сильную область (14-15 м.д.) может свидетельствовать о получении целевого соединения со 100 % чистотой по ЯМР (

Таблица 9). Так как в случае комплекса никеля (**Ni-5a**), мы не применяли органическое основание в ходе реакции гидролиза, то здесь область в районе 3-5 м.д. чистая и, как ожидалось, никаких сигналов от протонов метиленовых групп не наблюдается, что напрямую подтверждает уход двух этокси групп с получением порфиринилфосфоновой кислоты.

Таблица 8. Положения сигналов резонанса в ^1H и ^{31}P спектрах ЯМР для полученных порфиринов **M-7c** и **M-8c** (м.д.).

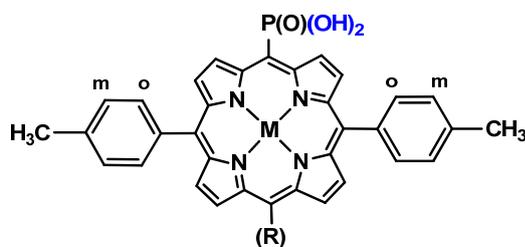


R = OEt (**M-7c**)

R = OH (**M-8c**)

Порфирин (растворитель)	^1H					^{31}P
	$\beta\text{-H}$	<i>o</i> -Ph	<i>m</i> -Ph	OCH_2CH_3	OCH_2CH_3	
Zn-7c ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об))	8.85 (д), 10.33 (д)	8.29 (д)	8.47 (д)	4.20-4.35 (м), 4.42-4.58 (м)	1.37 (т)	24.11
Pd-7c ($\text{CDCl}_3\text{-CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об))	8.63 (д), 10.03 (д)	8.00 (д)	8.25 (д)	3.98-4.09 (м), 4.21-4.24 (м)	1.15 (т)	21.05
Pd-8c ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об) + NH_4OH)	8.74 (д), 10.54 (д)	8.21 (д)	8.43 (д)	3.84 (квин)	1.10 (т)	13.28

Таблица 9. Положения сигналов резонанса в ^1H и ^{31}P спектрах ЯМР для полученных порфиринов **M-5a** и **M-9a** (м.д.).



R = H (**M-5a**)

R = $\text{PO}(\text{OH})_2$ (**M-9a**)

Порфирин (растворитель)	^1H					^{31}P
	<i>meso</i> -H	$\beta\text{-H}$	<i>o</i> -Ph	<i>m</i> -Ph	Ph- CH_3	
Zn-5a ($\text{CDCl}_3\text{-CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об))	9.94 (с)	8.67 (д), 8.70 (д), 9.07 (д) 10.35 (д)	7.79 (д)	7.30 (д)	2.47 (с)	15.62
Ni-5a ($\text{CDCl}_3\text{-CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об))	9.47 (с)	8.48 (д), 8.50 (д), 8.81 (д), 9.68 (д)	7.53 (д)	7.22 (д)	2.41 (с)	17.68
Zn-9a	-	8.81 (д), 10.68 (д)	8.06 (д)	8.81(д)	2.91	13.67

Масс-спектрометрия высокого разрешения (HRMS-ESI).

Информативным методом при идентификации порфиринов и их металлокомплексов является масс-спектрометрия высокого разрешения (HRMS). С ее помощью возможно получить очень точное значение молекулярной массы и по известным табличным данным определить брутто-формулу вещества, которая является прямым подтверждением состава и чистоты соединения. Ионизацию веществ проводили из жидкой фазы ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (1:1)) с помощью электрораспыления (ESI) в положительном или отрицательном режиме в зависимости от природы соединения. Все экспериментальные значения m/z для полученных порфиринов и их металлокомплексов хорошо согласуются с теоретическими значениями, что подтверждает образование целевых соединений. Изотопное распределение молекулярных ионов всех комплексов также совпадало с теоретическим.

Диэтоксифосфорил-замещенные порфиринаты **M-3** и **M-7** в основном регистрировали в виде положительно заряженных молекулярных ионов состава $[\text{M}]^+$, $[\text{M}+\text{H}]^+$, $[\text{M}+\text{Na}]^+$. В случае рутениевых комплексов **Ru-3** зафиксировали молекулярные ионы состава $[\text{M}-\text{MeOH}]^+$, $[\text{M}-\text{MeOH}+\text{H}]^+$, $[\text{M}-\text{MeOH}+\text{Na}]^+$, которые подтверждали наличие аксиального лиганда CO. Предполагаемого второго аксиального лиганда (MeOH), который хорошо виден на примере рутениевых фталоцианинатов, мы, к сожалению не наблюдали. В масс-спектрах порфиринатов **Mg-3a** и **Pd-3a** проявляются молекулярные ионы димеров $[2\text{M}+\text{H}]^+$ и $[2\text{M}+\text{Na}]^+$, которые образуются в ходе ионизации.

Комплексы с трехвалентными металлами **Mn-3**, **Ga-3** и **In-3** регистрировали в виде молекулярных ионов без аксиальных лигандов $[\text{M}-\text{L}]^+$.

Стоит отметить, что большую часть металлокомплексов на основе моноэфиров порфиринил фосфоновых кислот, содержащих заместители как в одном (**Ni-4a**, **Cu-4a**, **Pd-4a**), так и двух мезо-положениях (**Ni-8a**, **Cu-8a**, **Pd-8a**, **2H-8a**) фиксировали в виде отрицательно заряженных молекулярных ионов состава $[\text{M}-\text{H}]^-$.

Также с помощью HRMS-ESI удалось наблюдать для оловянных комплексов **[Sn-4]₂** молекулярные ионы димеров $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ и $[\text{M}-2\text{Cl}]^{2+}$, подтверждающие наличие таковых структур в растворе.

При переходе к мезо-порфиринил фосфонатам в случае монофосфонат-замещенного **Mn-3a** проявился молекулярный ион в положительном режиме $[\text{M}-\text{L}+\text{H}]^+$, а в случае дифосфонат-замещенного цинкового комплекса **Zn-9a** молекулярный ион $[\text{M}-\text{H}]^-$ наблюдали в отрицательном режиме.

Электронные спектры поглощения

Все свободные порфирины и порфирилаты различных металлов охарактеризованы методом электронной спектроскопии поглощения (ЭСП). В основном этот метод использовали для определения момента окончания реакций комплексообразования, а также для оценки чистоты веществ. В Таблица 10 приведены положения максимумов полос поглощения полученных целевых мезо-монозамещенных порфиринов и их металлокомплексов.

Так как в зависимости от природы фосфорсодержащего заместителя и металлоцентра меняется растворимость соединений, то спектры записывали, как в чистом CHCl_3 , так и с добавлением MeOH . В случае порфирилатов индия(III) и галлия(III), содержащих моноэфир-фосфонатные заместители, для предотвращения агрегации мы добавляли пару капель концентрированной щелочи.

Сравнение электронных спектров поглощения позволяет сделать несколько выводов. Во-первых, изменение как периферийных заместителей в фенильных кольцах (*para*-толильных на *para*-карбоксиметильных), так и фосфорсодержащих заместителей в мезо-положении порфиринового кольца ($-\text{PO}(\text{OEt})_2$, $-\text{PO}(\text{OH})(\text{OEt})$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$, $-\text{PO}(\text{ONeEt}_3)_2$) практически не влияет на положение полос поглощения в ЭСП в случае комплексов, содержащих металл одинаковой природы (например, **Zn-3a**, **Zn-3b**, **Zn-4a**, **Zn-5a** Таблица 10).

Таблица 10. Положение максимумов полос поглощения растворов полученных **M-3**, **M-4** и **M-5**.

Соединение	Растворитель	Core, нм	Q-полосы, нм			
2H-3a	CHCl_3 - MeOH (97/3, об/об)	418	516	550	588	640
2H-3b	CHCl_3 - MeOH (97/3, об/об)	416	510	542	584	636
2H-4a	CHCl_3 - MeOH (95/5, об/об)	415	511	542	585	637
Zn-3a	CHCl_3 - MeOH (97/3, об/об)	421	549		585	
Zn-3b	CHCl_3	420	546		580	
Zn-4a	CHCl_3 - MeOH (50/50, об/об)	421	552		582	
Zn-5a	CHCl_3 - MeOH (50/50, об/об)	414	548		580	
Mg-3a	CHCl_3 - MeOH (95/5, об/об)	421	556		589	
Mg-3b	CHCl_3	420	558		588	
Ru-3a	CHCl_3 - MeOH (95/5, об/об)	405	530		562	

Ru-3b	CHCl ₃ -MeOH (95/5, об/об)	405		529		561	
Ni-3a	CHCl ₃	412		534		572	
Ni-4a	CHCl ₃ -MeOH (95/5, об/об)	412		531		567	
Ni-5a	CHCl ₃ -MeOH (50/50, об/об)	404		522		568	
Pd-3a	CHCl ₃	410		524		558	
Pd-4a	CHCl ₃ -MeOH (95/5, об/об)	410		522		554	
Pt-3a	CHCl ₃	396		514		548	
Ga-3a	CHCl ₃ -MeOH (95/5, об/об)	417		547		584	
Ga-3b	CHCl ₃	416		548		584	
Ga-4a	CHCl ₃ -MeOH (50/50, об/об + NaOH)	414		548		582	
In-3a	CHCl ₃ -MeOH (95/5, об/об)	420		553		588	
In-3b	CHCl ₃	420		552		588	
In-4a	CHCl ₃ -MeOH (50/50, об/об + NaOH)	417		555		591	
Sn-3a	CHCl ₃	423		328	554	587	
[Sn-4a]₂	MeOH	408	414	321		549	
[Sn-4b]₂	MeOH	402	412	323		551	
Mn-3a^a	CHCl ₃ -MeOH (95/5, об/об)	371	394	475	571	610	707
Mn-3b^b	CHCl ₃	370	416	470	568	605	706

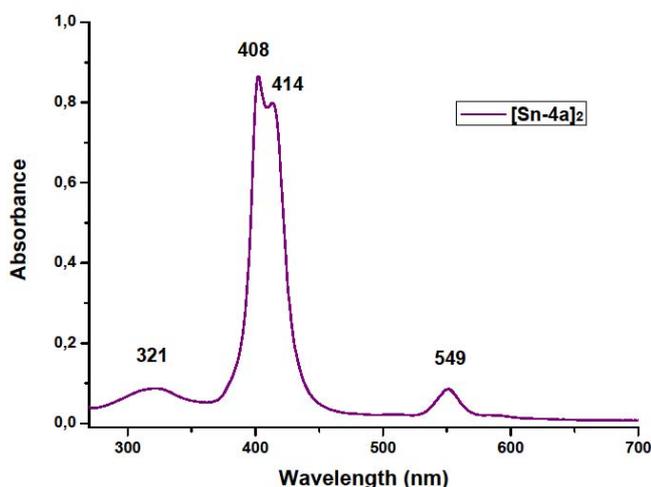
^a Полосы при этом обозначаются римскими цифрами от I до VI: VI(371), Va(394), V(475), IV(571), III(610), II(707). ^b Полосы при этом обозначаются римскими цифрами от I до VI: VI(370), Va(416), V(470), IV(568), III(605), II(706).

С другой стороны природа металлоцентра заметно влияет на вид электронного спектра. В общем случае при металлизации свободного порфирина четыре Q-полосы переходят в две Q-полосы в связи с увеличением симметрии от D_{2h} к D_{4h} , однако положение максимумов полос поглощения существенно отличается для комплексов различных металлов. Согласно классификации Гаутермана электронные спектры металлопорфиринов можно разделить на три основных класса: спектры **нормального**, **гипсо** и **гипер** типа, при этом **гипер** спектры в свою очередь подразделяются на p-типа и d-типа.²⁰⁷ В нашей работе представлены спектры всех типов. Например, к типичному **нормальному** спектру относятся комплексы с Zn(II) (**Zn-3**, **Zn-4a**, **Zn-5a**) и свободные лиганды (**2H-3**, **2H-4a**). На таком спектре наблюдается одна интенсивная полоса поглощения (Core) в области от 320 до 450 нм и одна, две или четыре (в случае свободного порфирина) полосы поглощения (Q) в интервале 450-700 нм.

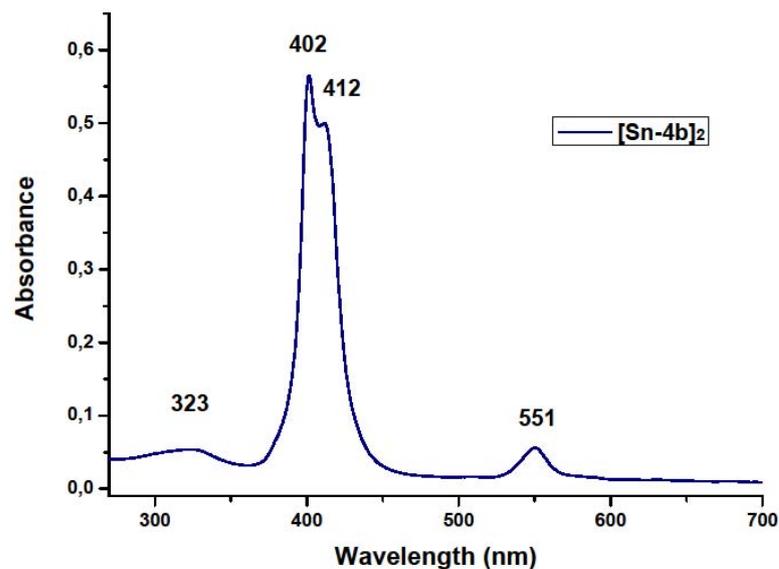
Гипсо порфирины имеют электронный спектр очень похожий на спектр **нормальных** порфиринов, за исключением того, что наблюдается гипсохромный сдвиг Q полос в область до 570 нм. Такой сдвиг объясняется смещением НСМО порфирина с заполненными d_{π} орбиталями металла. Такой тип спектра имеют комплексы Ni(II) (**Ni-3a**, **Ni-4a**, **Ni-5a**), Pd(II) (**Pd-3a**, **Pd-4a**), Pt(II) (**Pt-3a**) и Ru(II) (**Ru-3**) (Таблица 10).

Гипер спектры обоих p-типа и d-типа имеют дополнительные полосы поглощения по сравнению с **нормальными** и **гипсо** спектрами. ЭСП **гипер** p-типа наблюдали для комплексов олова(IV) (**Sn-3a**, **[Sn-4a]₂**, **[Sn-4b]₂**) (хотя согласно литературе он характерен для металлов главных подгрупп в низшей степени окисления Pb(II), Sn(II), у которых также нет p-электронов по сути, а у олова(IV) есть аксиальные лиганды и совместные электронные пары с хлором)). В этом случае вследствие процесса переноса заряда от металла к порфириновому лиганду появляется дополнительная полоса поглощения в области 300-350 нм.

Отдельно стоит отметить ЭСП оловосодержащих порфириновых димеров **[Sn-4a]₂** и **[Sn-4b]₂**. На Рисунок 70 видно, что помимо дополнительной полосы при 321 нм (**[Sn-4a]₂**) или 323 нм (**[Sn-4b]₂**), характерной для **гипер** p-типа порфиринов, на ЭСП присутствуют две полосы Core, наличие которых можно считать экситонным расщеплением полос, дополнительно подтверждающим существование димерных структур в растворе.



a)



б)

Рисунок 70. ЭСП раствора порфирина олова(IV) в MeOH а) [Sn-4a]₂, б) [Sn-4b]₂.

Наиболее сложными и интересными являются спектры **гипер d**-типа. Такой тип спектра характерен для металлов, имеющих вакансии на d_π орбиталях. Наличие этих свободных мест делает возможным перенос заряда от лиганда к металлу. Также, из-за близких значений по энергии порфириновой НСМО и d_π орбиталей металла происходит их значительное перекрытие. Все это приводит к тому, что порфирины **гипер d**-типа имеют достаточно сложный вид ЭСП, в котором появляются дополнительные полосы поглощения. Полосы при этом обозначаются римскими цифрами от I до VI в соответствии с номенклатурой Бухера.²⁰⁸ Нумерация начинается с полосы в ближней ИК области, которая имеет небольшую интенсивность и не всегда видна в обычном рабочем диапазоне прибора (250-750 нм), так как находится в более длинноволновой области. В нашем случае порфирилаты марганца(III) **Mn-3a** и **Mn-3b** обладают спектром **гипер d**-типа, общая схема которого представлена на Рисунок 71, а значения максимумов поглощения представлены в Таблица 10.

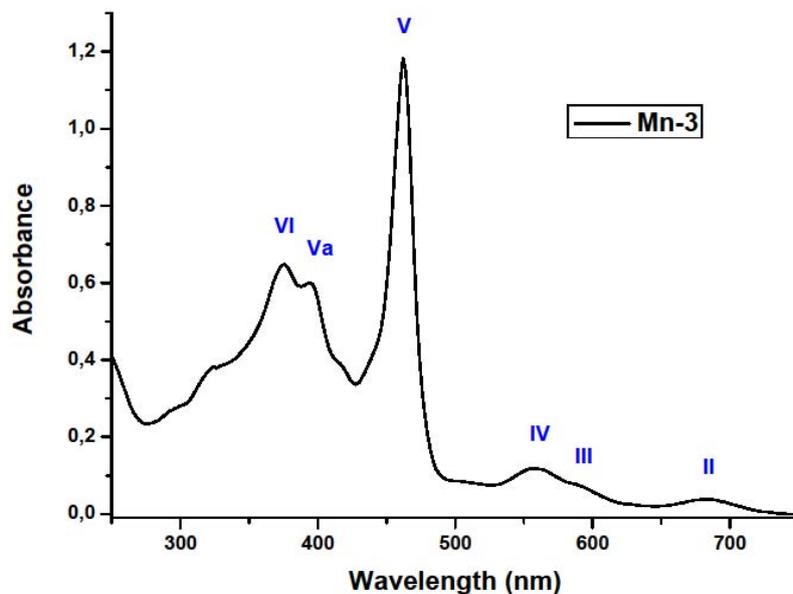


Рисунок 71. Общий вид ЭСП порфирина марганца(III) **Mn-3**.

2.4.2. Особенности супрамолекулярной сборки порфирилфосфонатов в твердом виде

Рассмотрение поведения полученных порфиринов металлов в твердом виде начнем с комплекса **Mg-3a**. Монокристалл 10-моно(диэтоксифосфорил)-5,15-ди(*p*-толил)порфирина магния(II) вырастили путем медленного испарения раствора **Mg-3a** в смеси $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (4/1, об/об). По данным РСА монокристалл **Mg-3a** имеет тетрагональную ячейку $P -4 2_1 c$ и порфиринат магния(II) в твердом виде образует супрамолекулярный ансамбль в виде тетрамера за счет контактов между кислородом фосфорильного заместителя одной молекулы и металлоцентром соседней (Рисунок 72).

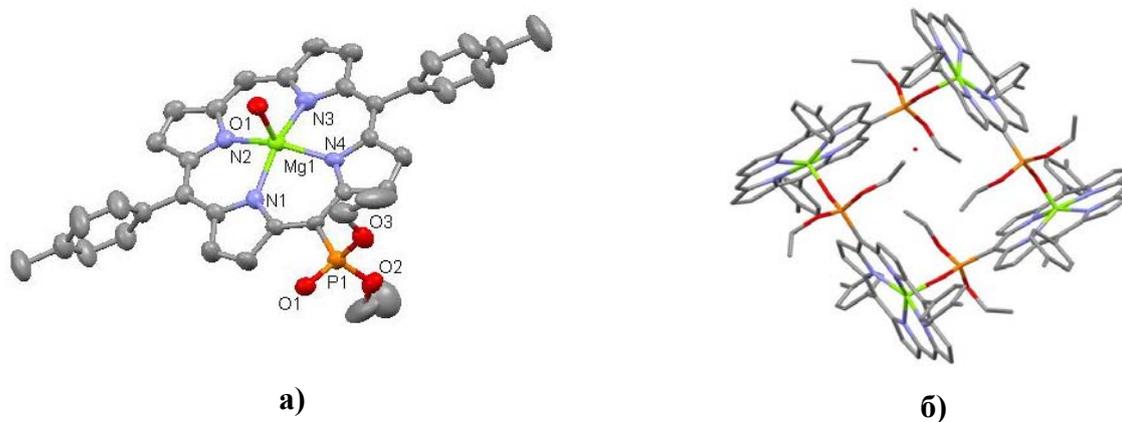


Рисунок 72. Молекулярная структура комплекса **Mg-3a** (а) и кристаллическая упаковка (б) атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

При этом атом магния находится в квадратно-пирамидальном окружении. В основании этой квадратной пирамиды лежат четыре атома азота порфиринового ядра (расстояния Mg–N в интервале 2.079(4)-2.099(5) Å), а вершину этой пирамиды образует атом кислорода фосфорильной группы соседней порфириновой молекулы (расстояние Mg(1)–O(1) составляет 1.992(4) Å). Атом магния немного отклоняется от плоскости N₄ на 0.394 Å по направлению к атому кислорода, при этом порфириновое кольцо слегка искажается. Пиррольные атомы углерода отклоняются вверх и вниз от плоскости N₄ на разные расстояния от 0.072 до 0.379 Å. Углы между плоскостями арильных мезо-заместителей и основной порфириновой плоскостью составляют 73.85° и 72.71°. Атом фосфора лежит с противоположной стороны от атома магния относительно плоскости N₄ на расстоянии 0.217 Å. Расстояния P(1)–O(1) составляют 1.469(4) Å, P(1)–O(2)-1.552(4) Å и P(1)–O(3)- 1.563(4) Å.

Молекулы порфирина внутри тетрамера связаны элементами симметрии, поэтому достаточно описать контакты для одной молекулы порфирина внутри тетрамера, а остальные будут иметь такие же контакты. Этилы фосфорильных заместителей развернуты внутрь тетрамера. Водороды этокси групп образуют множественные C–H...π контакты с π-системами соседних молекул порфирина (Рисунок 73).

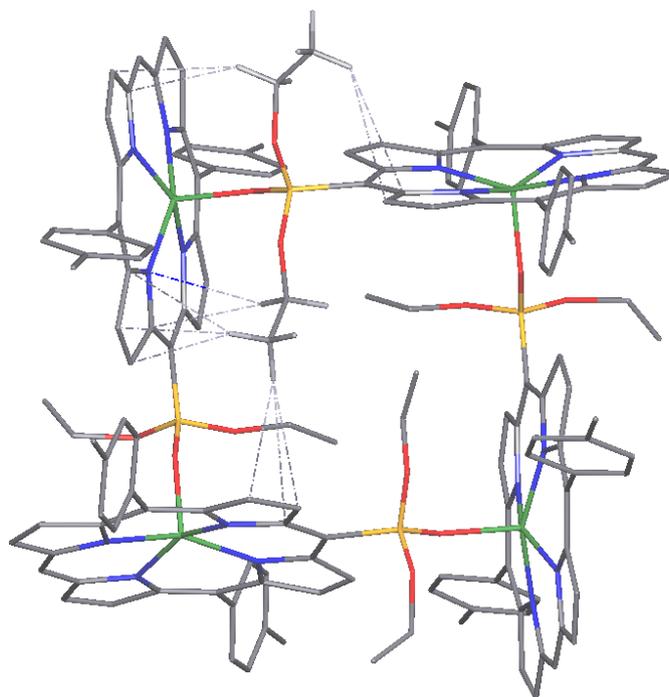


Рисунок 73. Кристаллическая упаковка **Mg-3a** с указанием C–H...π контактов (пунктирные линии). Для наглядности все водороды кроме водородов одной этокси-группы удалены. Остальные три этокси-группы образуют аналогичные контакты, поскольку они симметричны.

Если рассматривать ван-дер-ваальсовы контакты между тетрамерами с максимальным телесным углом, то тетрамеры образуют одномерные цепочки вдоль кристаллографического направления [001] (Рисунок 74). Между тетрамерами внутри цепочки нет СН...л контактов, а определяющую роль в их упаковке имеют ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

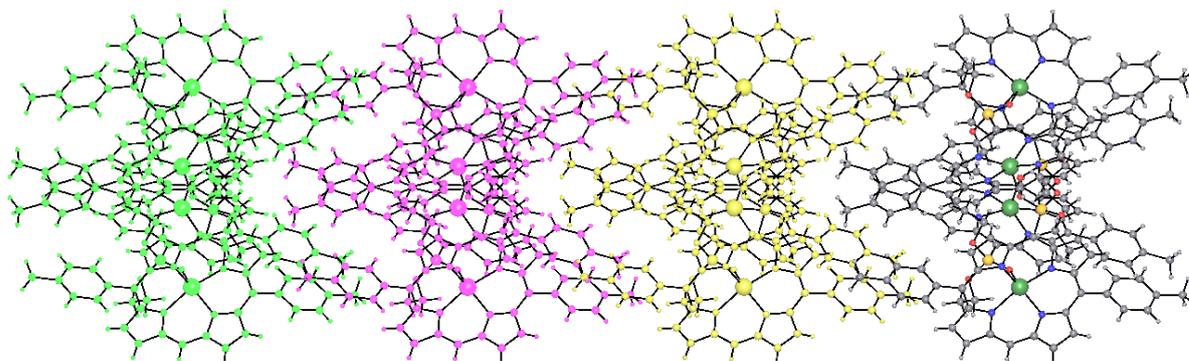


Рисунок 74. Упаковка тетрамеров в одномерную цепочку вдоль кристаллографической оси [001].

Монокристаллы **In-3a** получили при 25 °С путем медленной диффузии гексана в раствор порфирина индия (III) в хлороформе. На **Рисунок 75** представлена молекулярная структура **In-3a**.

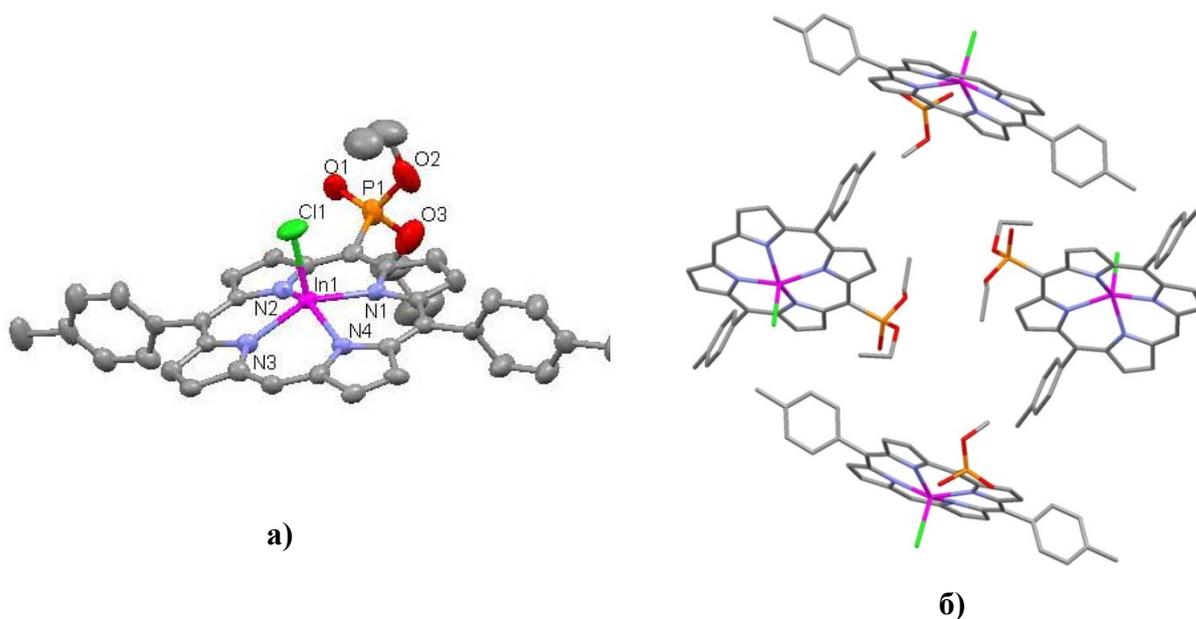


Рисунок 75. Молекулярная структура комплекса **In-1a** (а) и кристаллическая упаковка (б) атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

Атом индия находится в степени окисления +3 и имеет квадратно –пирамидальное окружение. Причем основание квадратной пирамиды образуют 4 атома азота порфиринового ядра (расстояния In–N в интервале 2.140(8) – 2.171(6) Å), а вершину этой пирамиды – атом хлора, находящийся в аксиальном положении (расстояние In–Cl составляет 2.372(2) Å). При этом расстояния In–N сравнимы с теми же расстояниями в других описанных в литературе порфиринах олова ((TPP)InCl,²⁰⁹ (OEP)InCl,²¹⁰ (TpFPP)InCl и (β-Cl₄TPP)InCl¹⁸⁴). Атом индия отклоняется от плоскости N₄ на 0.607 Å по направлению к аксиальному атому хлора, при этом порфириновое кольцо слегка искажается. Угол между плоскостями N(1)In(1)N(2) и N(3)In(1)-N(4) составляет 44.66°, а отклонение четырех пиррольных N₄ атомов от основной порфириновой плоскости по направлению к атому хлора равно 0.104 Å. Отклонение пиррольных атомов углерода лежит в пределах от 0.080 до 0.213 Å. Атом фосфора лежит с той же стороны, что и атом хлора на расстоянии 0.281 Å от плоскости N₄. Расстояния P(1)–O(1) составляет 1.452(6) Å, P(1)–O(2) - 1.588(8) Å и P(1)O(3) - 1.536(8).

В отличие от комплекса **In-3a**, **In-3b**, имеющий 4-карбометоксифенильные заместители в *мезо*-положении, кристаллизуется в виде попарно координированных димеров [**In-3b**]₂, в которых две латерально сдвинутые кофациальные порфириновые молекулы связаны между собой двумя координационными связями P–O...In (Рисунок 76).

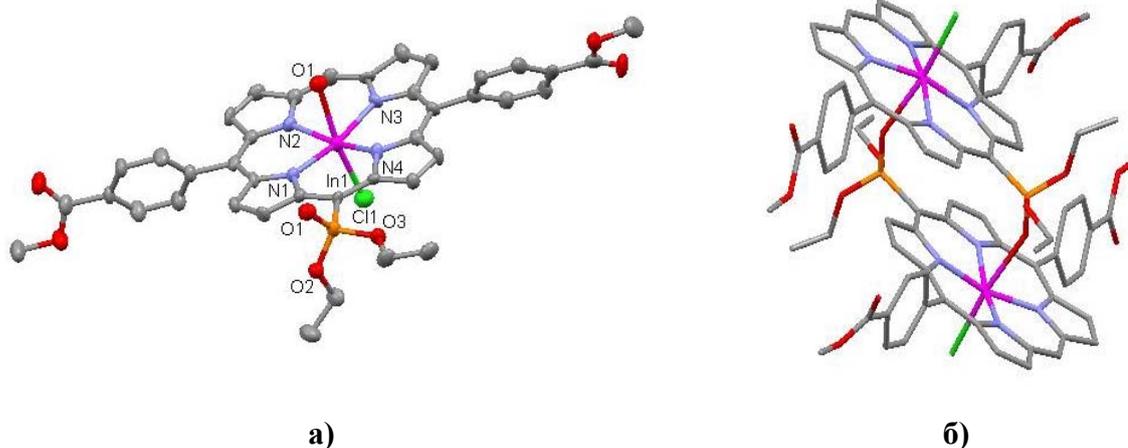


Рисунок 76. Молекулярная структура комплекса **In-3b** (а) и кристаллическая упаковка (порфириновый димер [**In-3b**]₂) (б) атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

Атом индия располагается в центре макроцикла и координирован четырьмя атомами порфиринового ядра (In–N 2.115(7) – 2.148(7) Å). Пятая и шестая позиции октаэдрального окружения атома индия заняты аксиальным атомом хлора и кислородом от фосфорильного заместителя соседней порфириновой молекулы (In–O 2.423(6) Å, In–Cl

2.500(3) Å). Отклонение атома индия от N₄ плоскости в направлении атома хлора составляет 0.259 Å, и это расстояние более чем в два раза короче соответствующего в случае **In-3a**. Небольшое искажение порфиринового ядра приводит к выходу из N₄ плоскости вверх и вниз пиррольных атомов углерода от -0.249 до +0.211. Мезо-заместители наклонены по отношению к основной порфириновой плоскости на ССС дигедральные углы равные 118.01° и 115.97°. Атом фосфора фосфорильной группы лежит с той же стороны, что и атом хлора на расстоянии 0.023 Å от плоскости N₄ и P/O/In угол составляет 145.7(4)°. Расстояния P–O составляют 1.475(6) Å, 1.572(6) Å и 1.575(6) Å. Эти данные хорошо сопоставляются с данными, полученными для димера на основе комплекса цинка(II) через связь P=O...Zn (расстояния P–O равны 1.478(3)Å, 1.580(4)Å и 1.579(3)Å)¹⁴³ Дигедральный угол между плоскостями C(1)/C(36)/C(35) и C(36)/P(1)/O(1) равен 65.68°. Латерально сдвинутые кофациальные порфириновые молекулы в димере частично перекрываются и фосфорильная группа и два соседних к ней пиррольных фрагмента одного макроцикла располагаются над вторым порфириновым кольцом. Расстояние между двумя параллельными порфириновыми плоскостями составляет 3.411 Å, что соответствует стандартному π-π стекинг взаимодействию. Таким образом, димер образован двумя координационными связями и стабилизирован дополнительным π-π стекингом. Расстояние между двумя атомами индия составляет 6.915 Å. Также в кристаллической структуре присутствуют сольватные молекулы хлороформа. Два атома хлора одной молекулы хлороформа имеют контакты с аксиальным лигандом атомом хлора Cl(1)···Cl(2)_{CHCl₃} 3.432 Å и атомом водорода этильной группы фосфорильного заместителя H(40B)-Cl(4)_{CHCl₃} 3.063 Å.

Монокристаллы рутениевого комплекса **Ru-3b** получили путем медленной диффузии гексана в раствор порфирина рутения(II) в хлороформе при 25 °С. И в твердом виде увидели аналогичную комплексу **In-3b** картину самоорганизации молекул в виде попарно связанных димеров [**Ru-3b**]₂, в которых два латерально сдвинутых порфириновых макроцикла кофациально координируются между собой двумя связями P–O...Ru (Рисунок 77).

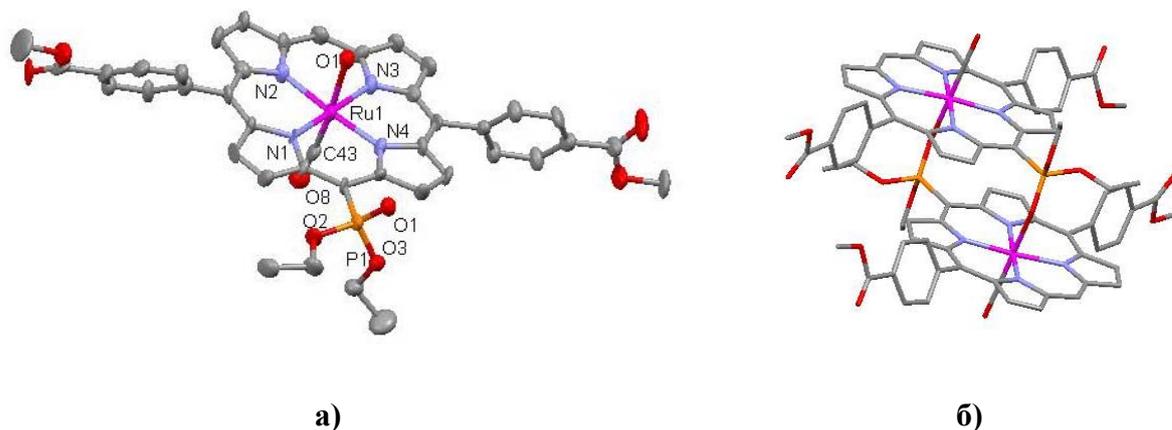


Рисунок 77. Молекулярная структура комплекса **Ru-3b** (а) и кристаллическая упаковка (порфириновый димер $[\text{Ru-3b}]_2$) (б) атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

Атом рутения располагается в центре макроцикла и координирован четырьмя атомами порфиринового ядра (Ru-N 2.057(10) – 2.080(10) Å). Пятая и шестая позиции октаэдрального окружения атома рутения заняты атомом углерода от СО группы, находящейся в аксиальном положении и кислородом от фосфорильного заместителя соседней порфириновой молекулы (Ru-O 2.1921(9) Å, Ru-C 1.761(14) Å). Отклонение атома рутения от N_4 плоскости в направлении атома углерода совсем незначительное и составляет 0.087 Å. Совсем небольшое искажение порфиринового макроцикла приводит к выходу из N_4 плоскости вверх и вниз пиррольных атомов углерода на -0.195 Å вниз и на +0.138 Å вверх. *Мезо*-заместители наклонены по отношению к основной порфириновой плоскости на CCC диэдральные углы равные 111.39° и 103.49°. Атом фосфора фосфорильной группы лежит с противоположной стороны от атома углерода от аксиальной группы на расстоянии 0.074 Å от плоскости N_4 и P/O/Ru угол составляет 144.4(5)°. Расстояния P-O составляют 1.483(9) Å, 1.578(8) Å и 1.585(8) Å. Диэдральный угол между плоскостями $\text{C}(1)/\text{C}(36)/\text{C}(35)$ и $\text{C}(36)/\text{P}(1)/\text{O}(1)$ равен 65.68°. Латерально сдвинутые кофациальные порфириновые молекулы в димере частично перекрываются и фосфорильная группа и два соседних к ней пиррольных фрагмента одного макроцикла располагаются над вторым порфириновым кольцом. Расстояние между двумя параллельными порфириновыми плоскостями составляет 3.428 Å, что соответствует стандартному π - π стекинг взаимодействию. Таким образом, димер образован двумя координационными связями и стабилизирован дополнительным π - π стекингом. Расстояние между двумя атомами рутения меньше чем расстояние между атомами индия в димере образованном комплексом **In-3b** и составляет 6.740 Å.

Из-за низкой растворимости моноэфира порфиририл фосфоновой кислоты **Ga-4a** в хлороформе, монокристаллы подходящие для РСА получили из смеси пиридин/метанол/хлороформ (1/1/1) путем медленного испарения раствора при 25 °С из стеклянной ампулы в течение одной недели. Молекулярная структура **Ga-4a** представлена на Рисунок 78.

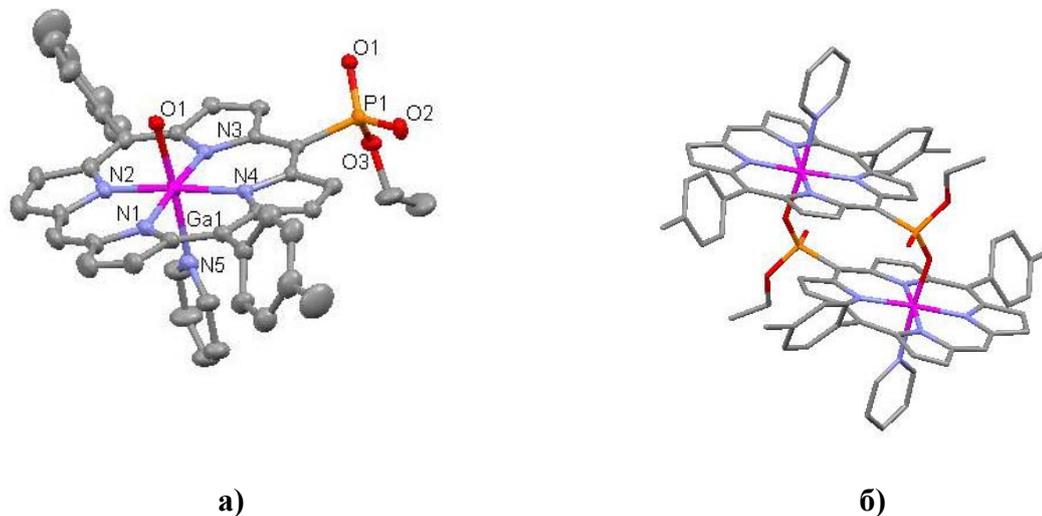


Рисунок 78. Молекулярная структура комплекса **Ga-4a** (а) и кристаллическая упаковка (порфириновый димер [Ga-4a]₂)(б) атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

Соединение самоорганизуется в димерную структуру [Ga-4a]₂ по типу голова к хвосту, в которой мезо-порфиририльная группа одного макроцикла образует контакты с металлоцентром соседней молекулы. На самом деле атомы кислорода анионов моноэфира мезо-порфиририл фосфоновой кислоты участвует в образовании аксиальной связи с катионом металла. Расстояние связи Ga-O в **Ga-4a** составляет 1.9708(13) Å, что сравнимо с соответствующими расстояниями в димере, образованном протопорфиринатом галлия(III) путем связывания через пропионатную группу (2.010(3) Å),²¹¹ и в димере на основе (тетрафенилпорфиринато)галлий(III) ацетата (1.874(4) Å)²¹². Оба атома галлия шести-координированы и находятся в октаэдральном окружении, образованном четырьмя атомами азота порфиринового кольца (длина связи Ga-N в пределах 2.0258(15) – 2.0362(16) Å) и одной молекулой пиридина в качестве аксиального лиганда (Ga(1)–N(5) 2.2016(17) Å). Сам порфириновый макроцикл частично искажен (отклонение пиррольных атомов углерода от плоскости N₄ вверх составляет +0.206 Å и вниз -0.190 Å), а атом галлия смещен по направлению к кислороду на 0.074 Å относительно плоскости N₄. Длина связей P–O равна 1.5129(13) Å (P–O(1)), 1.4720(15) Å (P=O(2)) и 1.6055(14) Å (P–O(3)). Дигедральный угол между плоскостями C(21A)/C(22A)/C(23A) и C(22A)/P(1)/O(1) составляет 49.3°. Расстояния между порфириновыми плоскостями в **Ga-4a** равно 3.269 Å и

между атомами галлия Ga...Ga 6.450 Å. Это значительно короче соответствующих расстояний в димере, образованном через пропионатную группу²¹¹, которые составляют 4.651 Å и 8.199 Å.

Таким образом полученные монокристаллы на основе мезо-моно(диэтоксифосфорил)замещенных **In-3b**, **Ru-3b** и мезо-моно(гидрокси-этоксифосфорил)замещенного **Ga-4a** оказались изоструктурны. В твердом виде молекулы этих комплексов упорядочиваются в кофациальные димеры. Если рассмотреть полученные супрамолекулярные ансамбли с точки зрения структурных параметров, а именно межплоскостного и М-М расстояний, то оказывается, что они сопоставимы с аналогичными для специальной пары в фотосинтетических природных системах (зеленых растениях и фотосинтетических бактериях) (Таблица 11). И самые кратчайшие расстояния характерны для комплекса **Ga-4a**, как и предполагалось ввиду другого более прочного типа взаимодействия. (ионная связь пишут в статьях например при модификации оксидов металлов фосфоновыми кислотами) Исходя из этого наши молекулы и их димерные структуры было бы интересно изучить в дальнейшем с точки зрения фотофизических параметров (квантовый выход флуоресценции, время жизни флуоресценции).

Таблица 11. Сравнение параметров монокристаллов **In-3b**, **Ru-3b** и **Ga-4a** по данным РСА.

Димер	М-М расст, Å	Межплоск. расст, Å
[In-3b] ₂	6.9	3.4
[Ga-4a] ₂	6.5	3.3
[Ru-3b] ₂	6.7	3.4
Специальная пара (П ₇₀₀ , ФCI)	6.3	3.6
Специальная пара (П ₈₇₀ , фотосинтетический центр пурпурных бактерий)	7.6	3.2

В случае дитопного цинкового комплекса **Zn-7c** темно-синие монокристаллы получили при медленном испарении смеси хлороформ/метанол (1/1) в течение недели.

Согласно полученным данным РСА порфириновый макроцикл практически плоский и пятикоординированный атом цинка находится в его центре в квадратно–пирамидальном окружении (Рисунок 79). Основание квадратной пирамиды образуют четыре атома азота порфиринового кольца (расстояния Zn–N в интервале 2.059(8) – 2.078(6) Å), а в вершине этой пирамиды находится атом кислорода от фосфорильного заместителя соседней порфириновой молекулы (Zn–O 2.088 Å). Отклонение атома цинка от плоскости N₄ по направлению к атому кислорода составляет 0.295 Å, угол между атомами Zn(1)–P(2)–O(8) равен 16.65°

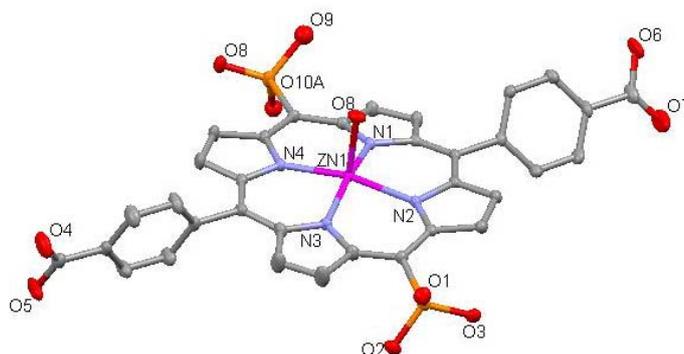


Рисунок 79. Молекулярная структура комплекса **Zn-7c**. Разупорядоченные фрагменты этильных групп и атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

Путем координации кислорода одного фосфорильного фрагмента одной молекулы **Zn-7c** к металлоцентру другой молекулы происходит распространение молекул в одном направлении с образованием 1D координационных зигзагообразных цепей (Рисунок 80 (а)). За счет C–H…π (порф.) и C–H…O контактов (Рисунок 81) такие цепи получают как бы вложены друг в друга, образуя слой (Рисунок 80 (б)) (длина связей H…C 2.83 Å; H…N 2.60–2.86 Å; H…O 2.41 Å, углы C–H…C 147°; C–H…N 141–144°; C–H…O 158°).

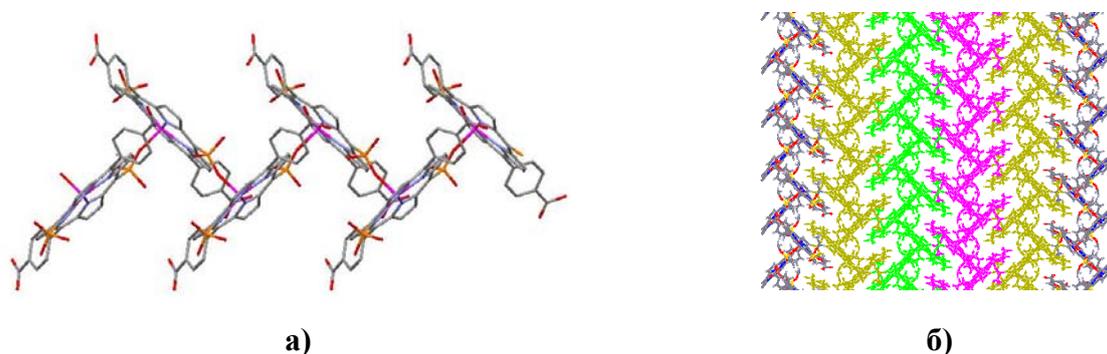


Рисунок 80. Зигзагообразная 1D координационная структура **Zn-7c** (а) и упаковка 1D цепочек в слое (вид вдоль кристаллографической оси [100]) (б). Разупорядоченные фрагменты этильных групп и атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

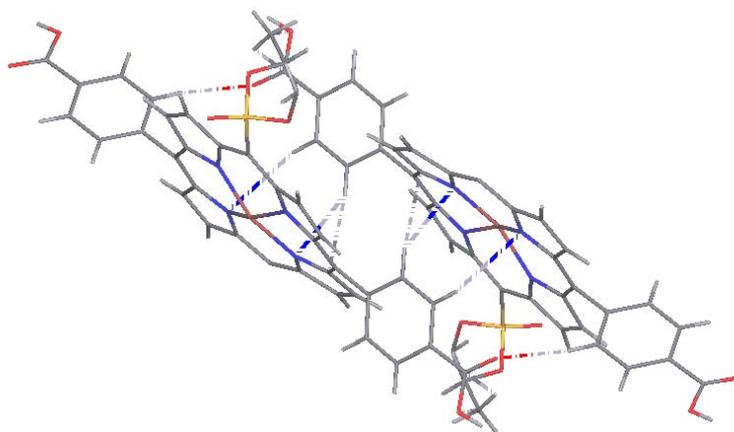


Рисунок 81. C-H... π (порф.) и C-H...O контакты (пунктирные линии) между порфириновыми молекулами из соседних 1D цепочек.

Стоит отметить, что наличие карбоксильных заместителей в порфириновом лиганде сыграло свою роль в молекулярной упаковке молекул. Так за счёт образования водородных связей между атомом водорода -COOH группы одной порфириновой молекулы и атомом кислорода свободного фосфорильного заместителя другой порфириновой молекулы происходит связывание соседних слоев (расстояние P=O...HCOOH равно 1.747 Å). На Рисунок 82 (а) показан вид вдоль направления [001], каждый слой выделен разным цветом. Для лучшего понимания упаковок провели стандартное упрощение в пакете программ ToposPro. В качестве центрального атома рассматривали цинк, при этом сам порфириновый лиганд упростили до псевдо-атома, лежащего в его центре масс. Рисунок 82 (б) показывает упрощенную структуру в кристаллографическом направлении [010]. Розовым цветом показаны водородные связи между соседними слоями, составленными из зигзагообразных 1D цепочек.

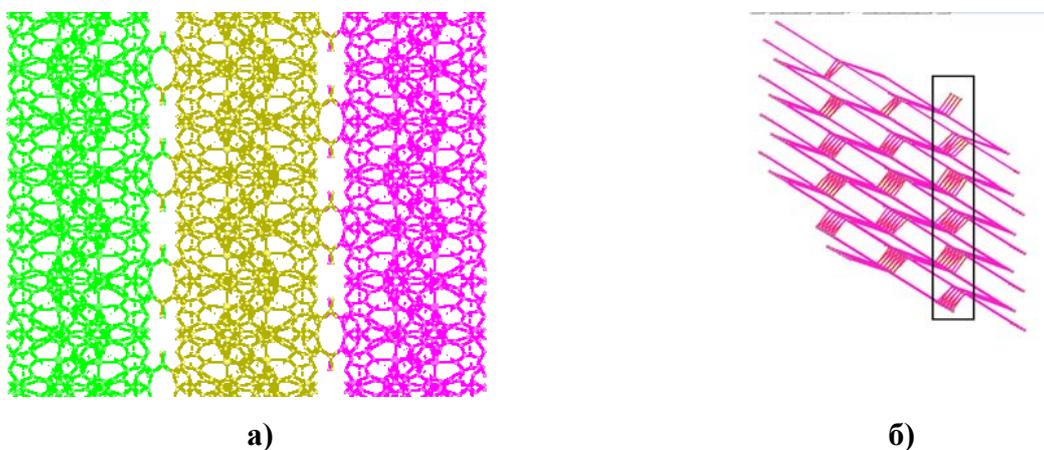


Рисунок 82. Слои, образованные 1D координационными цепями **Zn-7c** (вид вдоль кристаллографической оси [001]) (а) и упрощенное изображение молекулярных слоев

(один слой выделен черным), связанных водородными связями (розовые линии) (вид вдоль кристаллографической оси [010]).

Интересным оказался результат для комплекса **Zn-8a**, содержащем моноэфирфосфоновые заместители в двух *мезо*-положениях. Монокристаллы получили при 25 °С путем медленной диффузии гексана в раствор порфирина рутения(II) в смеси хлороформ/метанол (1/1). Молекулярная структура **Zn-8a** представлена на Рисунок 83.

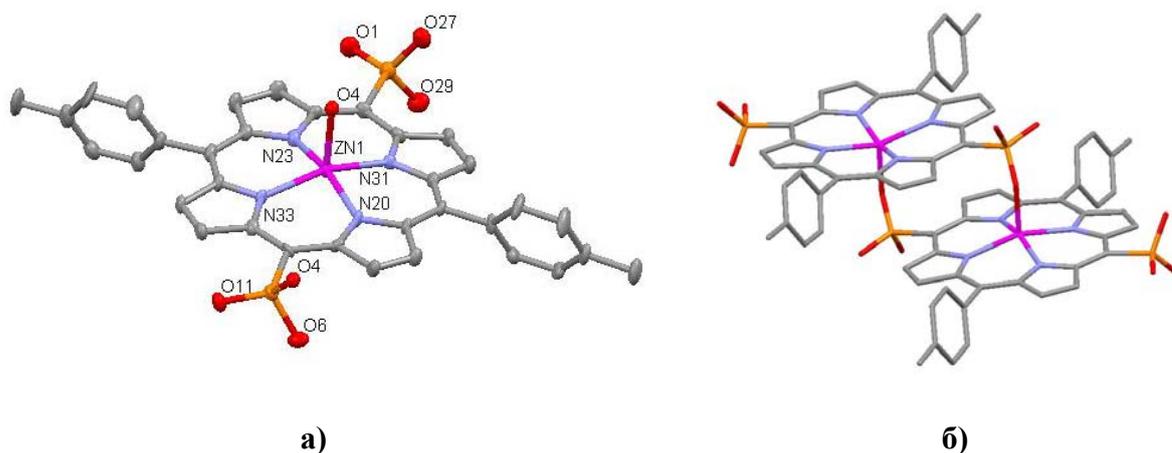


Рисунок 83. Молекулярная структура комплекса **Zn-8a** (а) и кристаллическая упаковка (порфириновый димер $[\text{Zn-8a}]_2$)(б) Разупорядоченные фрагменты этильных групп и атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

Согласно полученным данным PCA атом цинка пятикоординированный и находится в квадратно–пирамидальном окружении (Рисунок 83). Основание квадратной пирамиды образуют четыре атома азота порфиринового кольца (расстояния Zn–N в интервале 2.062(6) – 2.086(6) Å), а в вершине этой пирамиды находится атом кислорода от фосфорильного заместителя соседней порфириновой молекулы (Zn–O 2.077 Å). Отклонение атома цинка от плоскости N_4 по направлению к атому кислорода составляет 0.358 Å. Таким образом, порфириновые молекулы самоорганизуются в димерные структуры $[\text{Zn-8a}]_2$, в которых одна *мезо*-моноэфирфосфоновая группа одного макроцикла образует координационную связь с металлоцентром соседнего макроцикла. Стоит отметить, что при этом кислород от второго *мезо*-моноэфирфосфонового заместителя участвует в образовании натрий-кислородного кластера (Na_4O_{16}). (Присутствие катионов натрия в структуре можно объяснить неполной заменой их на протоны после подкисления.)

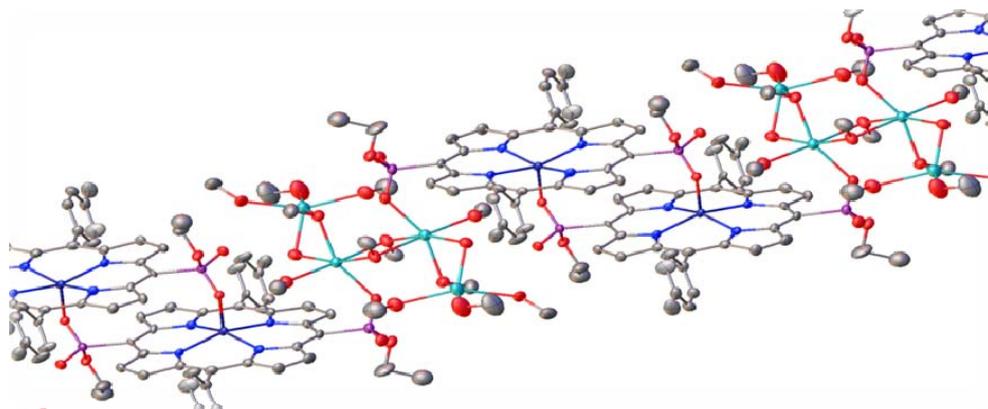


Рисунок 84. Смешанная 1D координационная структура $([\text{Zn-8a}]_2 \cdot [\text{Na}_4\text{O}_{14}])_n$, состоящая из порфириновых димеров $[\text{Zn-8a}]_2$ и натрий-кислородных кластеров $[\text{Na}_4\text{O}_{16}]$. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

В состав такого кластера входят два шестикоординированных атома натрия, находящихся в искаженном октаэдрическом окружении, образованном тремя кислородами от мостиковых молекул метанола, одним кислородом от концевой молекулы метанола, одним кислородом от мостиковой молекулы воды и кислородом от моноэфирфосфоновой группы порфирина, и два пятикоординированных атома натрия, имеющих связи с тремя кислородами от концевых молекул метанола, одним кислородом мостиковой молекулы метанола и одним кислородом мостиковой воды. Таким образом, получилось, что натрий-кислородные кластеры связывают между собой порфириновые димеры с образованием 1D супрамолекулярных цепочек смешанного типа $([\text{Zn-8a}]_2 \cdot [\text{Na}_4\text{O}_{14}])_n$, распространяющихся вдоль кристаллографического направления $[101]$ (Рисунок 84).

Если провести упрощение, обозначив порфириновый димер за псевдо-атом в центре масс димера, и для наглядности убрать пятикоординированные атомы натрия, то четко становится видно, что между соседними цепочками существуют C-H \cdots π контакты толильных заместителей с π системой порфирина. (Рисунок 85). При более детальном рассмотрении мы можем наблюдать контакты типа C-H \cdots π (порф.) и контакты типа C-H \cdots π (арил.). В первом случае протоны ароматического кольца толильного заместителя порфирина из одной 1D цепочки образуют связи с порфириновой π системой молекулы из соседней цепочки (длина связей H \cdots N 2.63-2.68 Å, H \cdots C 2.67 -2.89Å, углы C-H \cdots N 131° - 166°, C-H \cdots C 138°-159°). Во втором случае водород от метила толильного заместителя одного порфирина образует водородную связь типа C-H \cdots π (арил.) с углеродами ароматического кольца молекулы другой 1D цепочки (длина связей H \cdots C 2.86-2.94 Å, углы C-H \cdots C 135° - 156°).

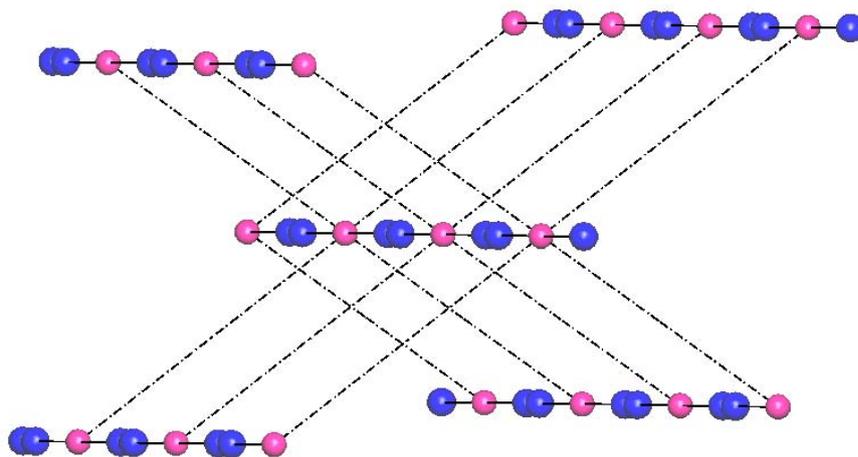


Рисунок 85. Упрощенное изображение упаковки смешанных 1D цепочек ($(\text{Zn-8a})_2 \cdot [\text{Na}_4\text{O}_{14}]_n$) в кристалле, связанных С-Н $\cdots\pi$ конатктами (пунктирные линии). Порфириновый димер обозначен псевдоатомом (розовый) с центром масс димера, пятикоординированные атомы натрия не показаны для упрощения рисунка.

Также нам удалось получить монокристаллы дитопного палладиевого комплекса **Pd-8c**, который содержит в своем составе как карбоксильные, так и моноэфирфосфоновые группировки. Кристаллы получили путем медленного испарения раствора **Pd-8c** в метаноле при 25 °С. Молекулярная структура представлена на Рисунок 86.

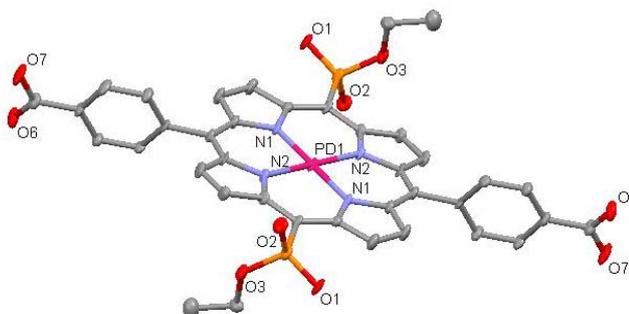


Рисунок 86. Молекулярная структура комплекса **Pd-8c**. Атомы водорода не показаны для упрощения рисунка.

Согласно полученным данным РСА порфириновый макроцикл практически плоский и атом палладия имеет плоско-квадратное окружение четырех атомов азота (расстояния Pd–N в интервале 2.015 – 2.025 Å). Атом палладия находится четко в плоскости N_4 и не отклоняется от нее. Отклонение пиррольных атомов углерода лежит в пределах от 0.091 до 0.189 Å. Мезо-заместители наклонены по отношению к основной

порфириновой плоскости на ССС диэдральные углы равные 114.08° и 111.37° . Атомы фосфора отклонятся вверх и вниз от плоскости N_4 на расстояние 0.134 \AA . Расстояния $P(1)-O(1)$ составляет 1.514 \AA , $P(1)-O(2)$ - 1.500 \AA и $P(1)O(3)$ - 1.592 \AA . Диэдральный угол между плоскостями $C(4)/C(5)/C(10)$ и $C(5)/P(1)/O(1)$ равен 63.54° . Стоит отметить, что наличие карбоксильных и моноэфирфосфоновых заместителей в **Pd-8c** сыграло свою роль в молекулярной упаковке молекул. Оказалось, что молекулы порфирина не имеют между друг другом прямых контактов, однако они упаковываются в упорядоченную трехмерную сетку за счет образования системы водородных связей с молекулами воды и метанола (Рисунок 87).

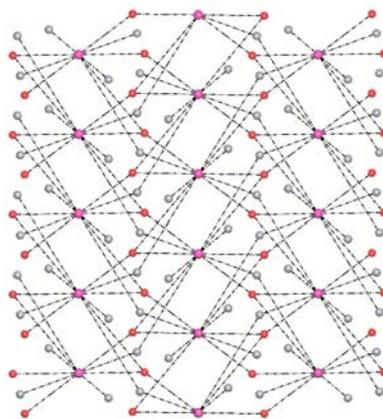


Рисунок 87. Упрощенное изображение кристаллической упаковки **Pd-8c**. Розовая сфера-молекула порфирина, связанная водородными связями (пунктирные линии) с метанолом (серая сфера) и водой (красная сфера).

Если детальнее, то в такой упаковке на одну молекулу порфирина приходится шесть молекул воды и шесть молекул метанола. При этом каждая молекула воды связывает между собой три порфирина, образуя две водородные связи с кислородом фосфорильной группы двух порфириновых молекул и одну водородную связь с кислородом карбоксильной группы третьей порфириновой молекулы (расстояния $O(3)\cdots H(18)_{H_2O}$ равно 1.91 \AA , $O(5)\cdots H(20)_{H_2O}$ равно 1.81 \AA) (Рисунок 88).

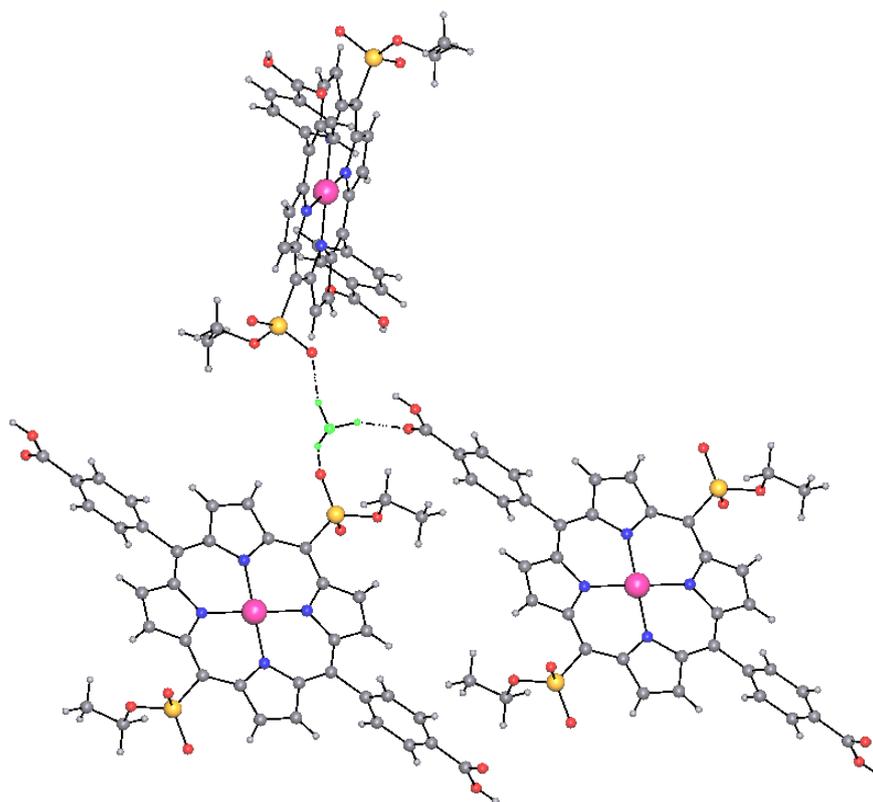


Рисунок 88. Молекулы **Pd-8c**, связанные катионом гидроксония H_3O^+ . Для ясности молекула воды выделена салатовым цветом.

Среди молекул метанола есть как четыре мостиковые молекулы, связанные с двумя порфиринами за счет образования водородной связи с кислородом фосфорильной группы (расстояние $\text{O}(5)\cdots\text{H}(25)\text{меон}$ равно 1.83 \AA) и с протоном от карбоксильной группы другого порфирина (расстояние $\text{H}(17)\cdots\text{O}(8)\text{меон}$ равно 1.79 \AA), так и две концевые молекулы, образующие водородную связь с кислородом фосфорильной группы порфирина (расстояние $\text{H}(21)\cdots\text{O}(3)\text{меон}$ равно 1.85 \AA) (Рисунок 89).

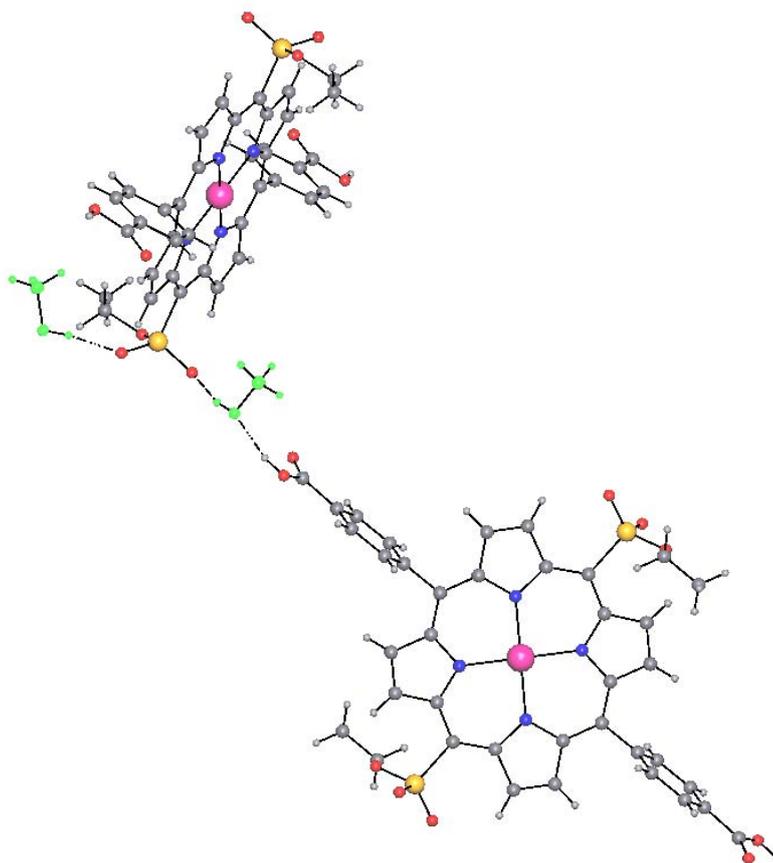


Рисунок 89. Молекулы **Pd-8c**, связанные мостиковой молекулой метанола. Для ясности мостиковая и концевая молекулы метанола выделены салатovým цветом.

В заключение этого раздела следует отметить, что полученные в работе результаты показывают, что введение фосфорильных, моноэфирфосфоновых и дополнительных карбоксильных заместителей в порфириновый макроцикл дает возможность для получения необычных супрамолекулярных архитектур как за счет координационных, ван-дер-ваальсовых, так и водородных и ионных связей. Это может существенным образом расширить область применения металлокомплексов с порфириновыми лигандами в производстве магнитоактивных, фотоактивных и проводящих материалов, катализаторов и т.д.

2.5. Гибридные органо-неорганические материалы на основе мезо-порфирилфосфонатов

2.5.1. Модификация поверхности мезопористого диоксида титана мезо-порфирилфосфонатами

2.5.1.1. Синтез мезопористого диоксида титана(IV) по золь-гель методу. Характеризация состава и свойств ксерогелей диоксида титана

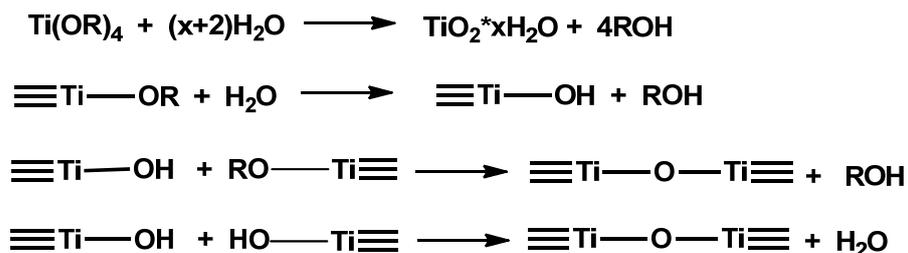
Высокая термическая и химическая стабильность металлофосфонатов, а также большая степень сродства фосфонатного линкера к ионам металлов делают гибридные материалы на основе фосфорорганики потенциально интересными в различных областях, а именно катализе, оптике, электронике, преобразовании энергии, адсорбции и биомедицине^{1, 6, 135, 136, 137, 138, 89, 118}. В качестве неорганической части используются матрицы различной природы, а именно оксидные: SiO_2 ,¹⁷⁶ TiO_2 ,²¹³ ZrO_2 ,^{127,115} Ta_2O_5 ,¹¹⁵ SnO_2 ,^{128,129} Fe_2O_3 , смешанный оксид индий-олова,¹³⁰ алюмосиликаты,¹³¹ гидроксиды алюминия¹³² или железа,¹³³ карбонат кальция.¹³⁴ Повышенный интерес исследователей к получению гибридных материалов на основе диоксида титана обусловлен его уникальными свойствами: высокой термической и механической прочностью, коррозионной стойкостью, хорошей совместимостью с биологическими тканями.^{136,118,135,139}

Поскольку известно, что порфирилаты Mn(III) , Ru(II) и Sn(IV) обладают каталитической активностью в различных реакциях органического синтеза в жидкой фазе (эпоксидирование,^{186, 84} галогенирование,²¹⁴ гидроксילирование²¹⁵, сульфоокисление,^{216, 217} амидирование,²¹⁸ ацилирование,²¹⁹ силилирование,²²⁰ фотоокисление²²¹ и др.), то в настоящей работе мы показали возможность различных путей получения нового класса органо-неорганических материалов, которые могут выступать в роли гетерогенного катализатора, на основе полученных фосфорсодержащих порфирилатов Mn(III) , Ru(II) и Sn(IV) и пористого диоксида титана. Такой тип материалов представляет особый интерес, так как при их использовании в качестве катализаторов можно избежать нежелательного снижения каталитической активности вследствие медленной диффузии реагентов и продуктов реакции.

Гибридный материал мы получали двумя основными методами: модификацией поверхности предварительно синтезированного диоксида титана порфириновыми молекулами и с помощью золь-гель процесса, позволяющим иммобилизовать органический лиганд в матрицу диоксида титана.

Для реализации первого метода, в первую очередь стояла задача получения самой неорганической подложки диоксида титана. С точки зрения будущего применения в качестве гетерогенного катализатора в жидкой фазе, подложка должна обладать высокими

значениями удельной поверхностью и объема пор. Однако, синтез пористого диоксида титана с заданными характеристиками является непростой задачей. Золь-гель метод получения TiO_2 основан на реакциях двух типов, а именно гидролиза и поликонденсации. Две эти реакции протекают параллельно с начального момента и в течение всего процесса. Обычно гидролиз инициируется добавлением воды к раствору титансодержащего прекурсора, в качестве которого могут выступать алкоколят, хлорид или сульфат титана. Уравнения, происходящих реакций можно описать следующей схемой:



Гидролиз $Ti-OR$ групп приводит к образованию $Ti-OH$, которые далее конденсируются с другими $Ti-OH$ с образованием полимерных цепей, содержащих $Ti-O-Ti$ связи, и воды.

Последующая конденсация приводит к росту олигомеров, которые связываются друг с другом, образуя гелиевую структуру. Было показано, что при проведении реакции в водных средах высокие скорости гидролиза и конденсации приводят к неконтролируемому осаждению диоксида титана, что приводит к отсутствию упорядоченности структуры и низким значениям удельной поверхности. Для контроля скоростей реакций используются различные подходы, а именно, предварительная олигомеризация, добавление комплексанта (ацетилацетоната, цитрата), кислоты или основания, генерирование воды за счет медленного протекания дополнительной реакции (этерификация).^{213, 222}

В литературе описано несколько модификаций золь-гель процесса, позволяющих увеличить пористость без добавления комплексантов. Так при добавлении воды в парообразном состоянии к раствору алкооксида титана(IV) в толуоле были получены образцы с достаточно высокой удельной поверхностью (около $450 \text{ м}^2/\text{г}$).^{223, 224}

Также согласно литературе для получения различных пористых оксидов металлов широко используется простой метод прямого добавления алкооксида металла в большой избыток воды. При этом, в случае диоксида титана получается в основном микропористый материал с удельной поверхностью порядка $400 \text{ м}^2/\text{г}$.²²⁵ Однако, есть и работы, в которых при прямом добавлении буюксида титана в воду без перемешивания, получают макро/мезопористый иерархично упакованный TiO_2 .^{226, 227} В структуре такого материала

содержатся гомогенные периодические поры диаметром 2-4 мкм, составленные из более мелких, связанных между собой частиц размером от 300 до 500 нм.

Получение ксерогелей с большей удельной поверхностью задача непростая. В литературе описан лишь один пример синтеза такого материала с поверхностью около 600 м²/г, однако ни пористость образца, ни воспроизводимость результатов авторами не обсуждались.²²⁸

Обычно получение ксерогелей с удельной поверхностью более 400 м²/г требует специальных условий проведения процесса. Есть интересный метод синтеза высокопористых аэрогелей оксидов металлов с помощью сушки сверхкритическим СО₂, однако такой подход требует дорогостоящего оборудования, что является существенным недостатком.²²⁹

Много работ посвящено получению пористых материалов с помощью темплатного синтеза. Однако процесс удаления темплата сложный и не экологичный, зачастую приводит к нарушению структурной организации материала и достаточно невысоким удельным поверхностям (300 м²/г). Исключение составляют работы с применением фосфатных и неионных аминных сурфактантов. Так в группе Антонелли синтезировали высокопористый структурированный диоксид титана с применением алкилфосфата в качестве темплата.²³⁰ Однако, в неорганической матрице диоксида титана обнаружили большое количество фосфатных групп. Они настолько прочно связались с остовом TiO₂, что не удалялись даже при жестких условиях обработки (прокаливание или экстракция сильными кислотами). Более удачным оказалось применение алкиламинов в качестве темплата. Оптимизация двухнедельной термической обработки образцов, полученных при данных условиях, позволила синтезировать структурированные порошки с удельной поверхностью до 1000 м²/г.²³¹ А проведение процесса обработки поверхности до сушки материала позволило повысить величину удельной поверхности до 1200 м²/г.²³²

Между тем, при воспроизведении нами данной методики, заявленные авторами характеристики не были достигнуты ($S_{уд}$ в пределах от 0 до 227 м²/г), так как в указанных условиях синтеза не удавалось полностью удалить амин из матрицы TiO₂, что приводило к трудностям в ходе термической обработки и обугливанню материала. Вдобавок, данная методика очень длительная во времени-около двух недель, что является недостатком в случае промышленного получения пористых материалов.

Стоит отметить, что структурированный мезопористый диоксид титана с различным диаметром пор и поверхностью порядка 600-900 м²/г доступен коммерчески по достаточно высокой стоимости (400-500 € за 10 г продукта), что делает получение гетерогенных катализаторов на их основе экономически не выгодным.

Свою работу мы начали с воспроизведения относительно простой литературной методики прямого добавления титансодержащего прекурсора в воду. Полученные порошки диоксида титана оказались мезопористые, с удельной поверхностью около 400 м²/г, что согласовывалось с литературными данными. Однако, эти значения довольно низкие, при учете, что модификация поверхности оксида титана органическим соединением обычно сопровождается значительным уменьшением размера пор и удельной поверхности.

На следующем этапе мы вернулись к другому ранее разработанному в Дижонской лаборатории относительно дешевому и эффективному методу получения мезопористого диоксида титана с применением золь-гель технологии в органической среде в отсутствие темплата. В диссертационной работе Макухина Н.Н. было показано, что при использовании изопророксида титана(IV) в качестве титансодержащего прекурсора природа органического растворителя играет важную роль в процессе порообразования полученного TiO₂. Наилучшие результаты были получены в ТГФ при добавлении 20 экв воды ($S_{уд}=650$ м²/г, $V_{пор}=1.36$ см³/г). Таким образом, использование неводной среды, а также строго определенного количества добавляемой воды, позволило в некоторой степени контролировать скорости гидролиза и конденсации алкоксида титана, что приводило к увеличению удельной поверхности материала.

Свою серию экспериментов мы начали с проверки воспроизводимости отработанных условий эксперимента с изопророксидом титана(IV) в качестве неорганического прекурсора. В результате получили диоксид титана с сопоставимыми значениями удельной поверхности и общего объема пор (Таблица 12, **Т11**).

На следующем этапе мы изучили влияние на свойства поверхности и пористость TiO₂ таких факторов как природа титансодержащего предшественника и его концентрации. Экспериментальные методики сравнивались на основании данных по низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и рассчитанных из изотермы величин удельной площади поверхности $S_{уд}$ и общего объема $V_{пор}$. При сохранении остальных условий синтеза заменили изопророксид титана(IV) на н-бутоксид титана(IV).

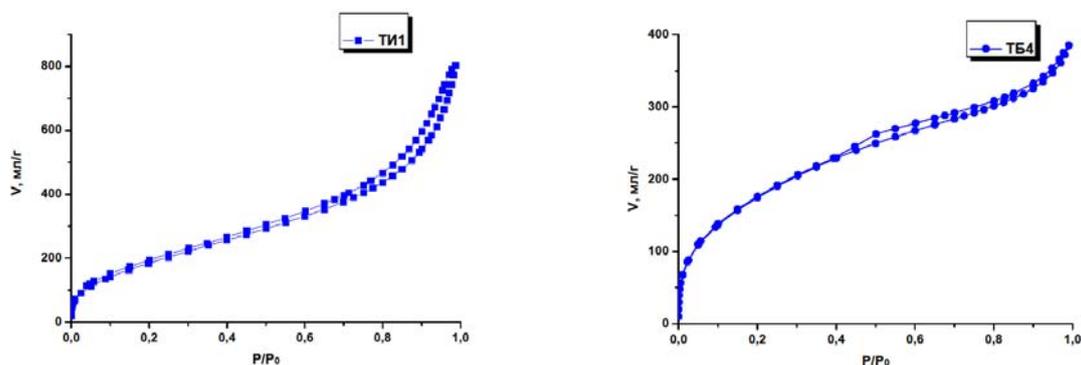


Рисунок 90. Изотермы адсорбции/десорбции азота при 77К образцов оксида титана, полученных в ТГФ из разных титансодержащих прекурсоров: изопропоксид титана(IV) (слева); н-бутоксид титана(IV) (справа).

Удельная поверхность материалов **ТБ3** и **ТБ4** (Таблица 12) осталась высокая (600-700 м²/г), однако распределение по размерам и общий объем пор заметно различались. В порошке **ТИ1** имеется значительное количество больших мезопор размером более 150 Å, а также, судя по характеру изотермы, присутствуют макропоры. В то время как материал, полученный на основе н-бутоксид является микро/мезопористым (**ТБ3** и **ТБ4**, Таблица 12). По всей видимости, в качестве дополнительных факторов контроля структурообразования здесь выступают как большая реакционная способность Ti(OBu)₄, так и образование микроэмульсии, выполняющей функцию порообразующего агента. Оба эти фактора и приводят к сильному уменьшению количества макропор в образце и появлению микропор. Стоит отметить, что данные морфологические особенности воспроизводились как на маленьких загрузках (540 мг), так и на больших (5.800 г) (Таблица 12, **ТБ5** и **ТБ4**).

В следующей серии экспериментов изучалось влияние концентрации н-бутоксид титана на свойства поверхности материала. Было показано, что разбавление раствора титансодержащего прекурсора приводит к увеличению размера пор. Таким образом нам удалось вернуть материал в интервал мезопор (образцы **ТБ4**, **ТБ7** и **ТБ9**). Образец **ТБ9** содержал только мезопоры и являлся самым перспективным для использования в качестве неорганического компонента гибридных катализаторов, так как применение микропористых ксерогелей может вызвать уменьшение скорости реакции из-за медленной диффузии реагентов и продуктов.

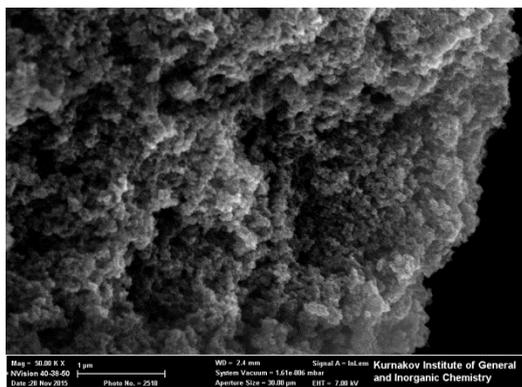
Таблица 12. Свойства поверхности и условия получения порошков диоксида титана, полученных в органической среде по золь-гель технологии

Материал	Концентрация Ti(OBu) ₄ в ТГФ, ммоль/г	Концентрация H ₂ O в ТГФ, ммоль/г	m, г	S _{уд} ^а , м ² /г	V _{пор} ^б , м ³ /г	d _{пор} ^в , Å	Текстурный аспект образца
ТИ1^г	2.76	16	16.680	728	1.24	20-200	Мезо/макропористый
ТИ2^г	-	-	0.318	453 ^д	0.36	20-40	мезопористый
ТБ3	2.76	16	3.375	598	0.36	10-40	Микро/мезопористый
ТБ4	2.76	16	5.800	670	0.60	20-60	Микро/мезопористый
ТБ5	2.76	16	0.540	595	0.41	20-60	Микро/мезопористый
ТБ6	2.76	16	5.225	690	0.94	20-80	Микро/мезо/ макропористый
ТБ7	1.38	16	5.175	569	0.42	20-60	мезопористый
ТБ8	1.38	16	4.850	685	0.89	20-80	Макро/мезопористый
ТБ9	0.69	16	5.094	680	0.69	20-80	мезопористый
ТБ10	0.69	16	17.434	630	0.49	20-80	мезопористый
ТБ11^е	2.76	16	0.458	271	0.12	<20	микропористый

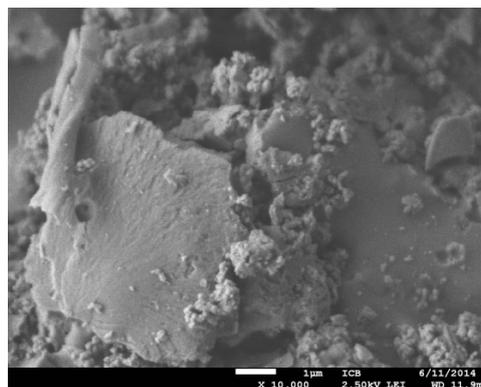
^аУдельная площадь поверхности порошков, вычисленная с использованием уравнения БЭТ, учитывающая адсорбционную ветвь изотермы. ^б Значение адсорбционного объема пор при P/P₀=0.990. ^в Диаметр пор, учитывающий десорбционную ветвь изотермы. ^гВ качестве неорганического предшественника использовали Ti(O¹Pr)₄. ^д Прямое добавление Ti(O¹Pr)₄ в воду (200 мл) без добавления органического растворителя. При воспроизведении получили порошок в количестве 0.314 г и удельной поверхностью 465 м²/г. ^е В качестве органической среды использовали ДМФА.

Стоит отметить, что контролировать разбавлением общий объем пор трудно, и от опыта к опыту значения менялись. В одном эксперименте наблюдали появление в небольшом количестве макропор (**ТБ8**).

Как было показано ранее в работе Макухина Н.Н. на примере изопропоксида титана(IV), природа используемого органического растворителя является важным параметром контроля размера пор. Эту же тенденцию мы проследили и на н-бутоксиде. При замене ТГФ на ДМФА порошок получился микропористый с размером пор менее 20 Å и значением удельной поверхности всего 271 м²/г (Таблица 12, **ТБ11**).



1µm



1µm

Рисунок 91. Микрофотографии поверхности диоксида титана, сделанные методом сканирующей электронной микроскопии: порошок **ТБ4** (слева); порошок **ТБ11** (справа).

На Рисунок 91 приведены микрофотографии сканирующей электронной микроскопии порошков **ТБ4** и **ТБ11**, синтезированных при одинаковых экспериментальных условиях, за исключением природы органического растворителя. В случае образца **ТБ4** использовали ТГФ, а в случае **ТБ11** – ДМФА. Согласно микрофотографиям, морфология материалов сильно отличаются. Первый образец состоит из относительно однородных сферических агломерированных частиц со средним диаметров около 20-30 нм. А ксерогель, полученный в ДМФА, менее однородный и основным структурным компонентом являются большие микропористые агломераты. Из чего следует, что снимки хорошо подтверждают разницу структурных характеристик образцов **ТБ4** и **ТБ11**, синтезированных с применением органических растворителей разной природы.

Таким образом, нами была синтезирована дешевая, не содержащая других органических компонентов (кроме воды и спирта), неорганическая подложка с высокой удельной поверхностью (600-700 м²/г). Данный факт может играть определяющую роль в эффективности будущего гетерогенного катализатора. Стоит отметить, что мы получили подложку двух типов: с общим объемом пор порядка 1.2 см³/г (в случае изопропоксида титана(IV)) и общим объемом пор в среднем порядка 0.6 см³/г (в случае н-бутоксида титана(IV)). Возможность варьирования объема пор гибридного катализатора может быть полезна для выяснения влияния диффузионных процессов на скорости каталитических реакций, поэтому подложки обоих типов интересны с точки зрения получения органо-неорганических материалов.

Характеризация состава и свойств ксерогелей диоксида титана

По данным элементного анализа все полученные ксерогели **ТБ3-ТБ11** содержат значительное количество молекул воды и спирта, то есть являются сольватированным оксидом титана. Количество углерода от молекул спирта, присутствующего в этих образцах, может меняться от 3-8% и даже превышать это значение до 10% в микро/мезопористых образцах. Вымачивание образцов в воде позволяет снизить количество углерода, а, следовательно, спирта.

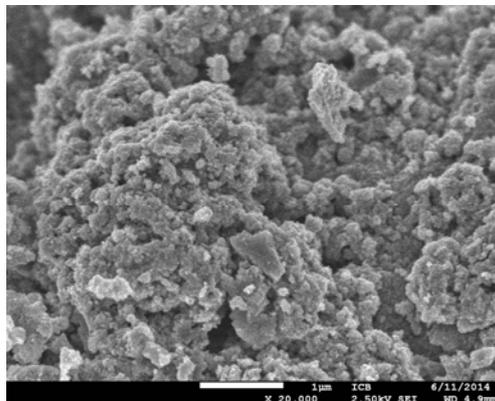
Так, по данным элементного анализа в микро/мезопористом образце **ТБ4** присутствовало порядка 11% углерода, что свидетельствует, о возможной частичной сорбции молекул бутанола на поверхности диоксида титана или о присутствии негидролизированных бутоксильных групп. Их частичное удаление возможно путем вымачивания образца в течение 2 суток в воде. Используя этот подход, удалось снизить количество углерода в материале до 6 %. В мезопористом образце **ТБ10** органических остатков содержится меньше, так как согласно элементному анализу количество углерода около 5 %, а после дополнительного вымачивания образца в воде-3%. Такую разницу содержания углерода в микро/мезопористом образце **ТБ4** и мезопористом образце **ТБ10** можно объяснить, процессами более медленной диффузией воды в микропоры в ходе гидролиза и более быстрой десорбции молекул спирта из них после повторного вымачивания.

Результаты термического анализа подтверждают данные элементного анализа. При повышении температуры до 250 °С синтезированные образцы теряли адсорбированную воду и спирт (10-20%), и после этого изменения масса образцов оставалась постоянной вплоть до 1000°С.

Более детальную характеристику ксерогеля проводили для образца **ТБ10**, полученного в оптимальных условиях (Таблица 12) в количестве 17 г.

Сначала проверили порошок на термическую устойчивость. После выдерживания материала **ТБ10** при 150 °С в течение суток удельная поверхность уменьшилась незначительно (до 520 м²/г), что говорит об термической стабильности образца при данной температуре. Также образец **ТБ10** оказался устойчив во времени, так как повторно измеренные через год свойства поверхности ($S_{уд}$, $V_{пор}$) уменьшились менее чем на 10%. Согласно микрофотографии, полученной с помощью сканирующей электронной микроскопии уменьшение концентрации прекурсора и увеличение загрузки реагентов не привело к изменению морфологии ксерогеля **ТБ10** по отношению к образцу **ТБ4** (Рисунок 92).

Поскольку по данным порошковой рентгеновской дифракции дифракционная картина отсутствует, то полученный таким образом диоксид титана является аморфным, и следовательно, фотокаталитически не активным.



1μm

Рисунок 92. Микрофотография поверхности диоксида титана порошка **ТБ10**, сделанная методом сканирующей электронной микроскопии.

Также материал **ТБ10** охарактеризовали с помощью ИК и Раман-спектроскопии. Полученные данные подтверждают присутствие воды и адсорбированных молекул бутанола в образце, так как мы видим полосы, в характерной области для воды $3600(\text{ш.сл})$ и $1633(\text{сл}) \text{ см}^{-1}$ и слабые полосы алкоксильных групп: $2973(\text{сл})$, $1380(\text{сл})$, $1360(\text{сл})$, $1130(\text{сл})$, $1072(\text{сл})$, $1047(\text{сл}) \text{ см}^{-1}$. В спектре комбинационного рассеивания мы видим следующий набор характеристических полос: $2973(\text{сл})$, $2929(\text{сл})$, $2873(\text{сл})$, $1451(\text{сл})$, $1134(\text{сл})$, $1075(\text{сл})$, $931(\text{сл})$, $617(\text{ср})$, $421(\text{ср})$, $208(\text{с})$, $141(\text{с}) \text{ см}^{-1}$.

2.5.1.2. Прививка мезо-порфиринилфосфонатов на поверхность мезопористого диоксида титана. Строение и свойства.

Высокостабильные гибридные материалы, полученные путем ковалентного связывания органической молекулы или металлокомплекса с неорганической матрицей представляют особый интерес в области получения катализаторов, фотоактивных материалов и сорбентов.²³³ Такие материалы получают из молекулярных предшественников, модифицированных якорными функциональными группами, среди которых стоит выделить фосфонаты.¹⁸⁰ Применение такого типа соединений дает возможность получения материалов различных типов путем образования стабильных связей P-O-M (M= Ti, Sn, Zr и др.) Кроме того, в отличие от широко применяющихся органосиланов при модификации фосфорорганикой не наблюдается процесса

гомоконденсации молекул модификатора за счет образования связей Р-О-Р, что исключает образование полисоев и является существенным достоинством этого класса соединений.¹¹⁵

Несмотря на большое число работ, посвященных гибридным органо-неорганическим материалам на основе фосфонатов, иммобилизация металлокомплексов изучена с использованием фосфонатной якорной группы не так подробно. Обычно ее используют для получения фотоактивных материалов из термодинамически стабильных и кинетически инертных комплексов, например бипиридиновых комплексов рутения.²³⁴²³⁵ Гетерогенные катализаторы этого типа не известны. Есть работы, в которых сравниваются каталитическая активность гибридных катализаторов, полученных разными способами иммобилизации комплекса в неорганическую матрицу диоксида титана. Так материал, полученный включением иридиевых и родиевых бипиридиновых комплексов в матрицу TiO_2 был каталитически эффективен в реакции гидрирования кетонов, а материал полученный поверхностной модификацией оказался неактивен.^{89,236} Аналогичное исследование проводили в работе²³⁷ при попытке получения гибридных катализаторов для реакции Соногашеры на основе палладиевых комплексов с бифункциональными фосфин-фосфонатными лигандами и диоксида титана. Иммобилизацию проводили тремя различными методами, включающими золь-гель иммобилизацию лиганда с последующей реакцией комплексообразования, золь-гель иммобилизацию самого комплекса и поверхностную модификацию диоксида титана. К сожалению, все полученные материалы, оказались неактивными в предварительных каталитических тестах.

Таким образом, в литературе представлены немногочисленные и разрозненные примеры каталитически активных материалов на основе фосфонатов. Однако все они демонстрируют перспективность этого типа катализаторов и стимулируют систематическое исследование методов иммобилизации металлокомплексов, содержащих фосфонатную группу.²³⁷

В нашей работе изучена возможность ковалентной пришивки порфириновых металлокомплексов на поверхность мезопористого диоксида титана, получение которого подробно описано в предыдущем разделе. Использование этой оксидной матрицы для синтеза гибридных материалов с иммобилизованными на поверхность молекулами порфиринов ранее не изучалось, и нашей целью было найти условия для получения таких материалов.

Химическая модификация поверхности гидратированного оксида титана происходит при взаимодействии фосфоната, взятого в форме кислоты или силилового

эфира с гидроксильными группами гидратированного оксида титана по реакции нуклеофильного замещения у атома фосфора (Рисунок 93).

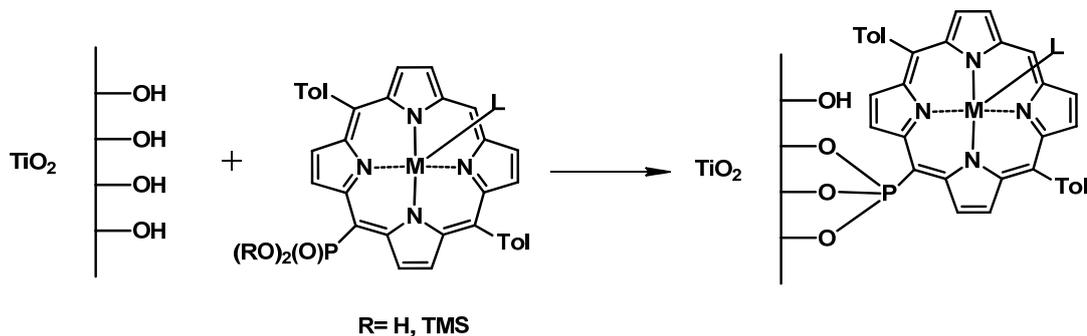


Рисунок 93. Схематическое представление модификации поверхности гидратированного диоксида титана порфириновыми комплексами, содержащими фосфонатные группы.

В качестве модификаторов использовали металлокомплексы порфиринил фосфоновых кислот и их силиловые эфиры, представленные на Рисунок 94. Помимо целевых моновалентных комплексов, содержащих одну якорную группу, мы провели также иммобилизацию тетрафосфорилфенил-замещенного **Mn-12d** комплекса с целью посмотреть, как будет влиять наличие четырех якорных групп на манеру прививки и, соответственно, на доступность активных каталитических мест гетерогенного катализатора.

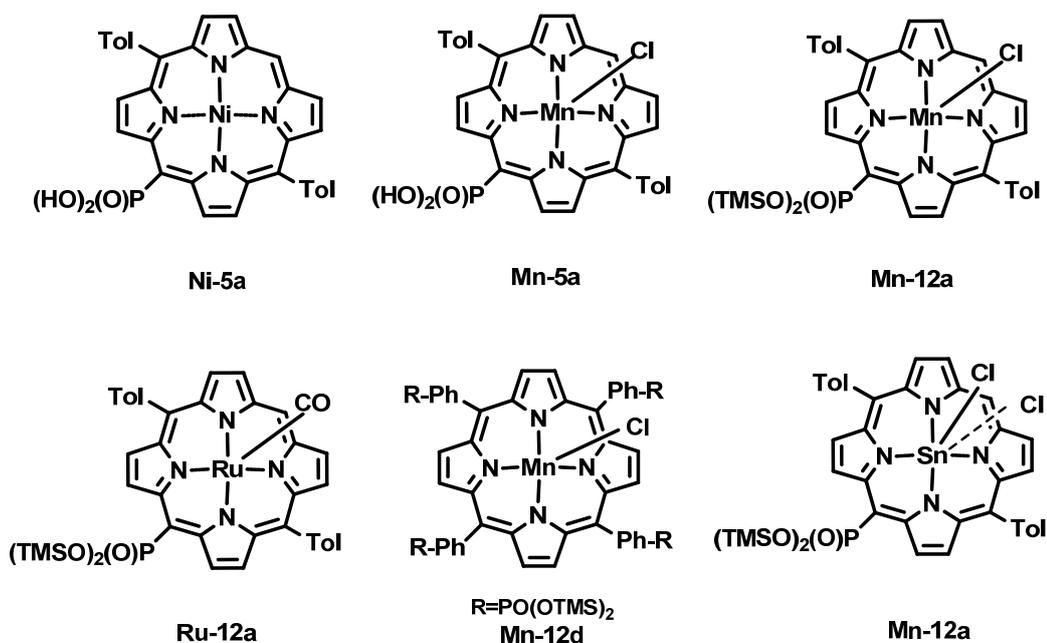


Рисунок 94. Комплексы, использованные для прививки на поверхность диоксида титана.

В первую очередь, мы проверили традиционный метод иммобилизации порфириновых молекул через фосфоновую кислоту.¹⁸⁰ Раствор металлокомплекса порфирина фосфоновой кислоты в органическом растворителе перемешивали при комнатной температуре с избытком гидратированного диоксида титана. Экспериментальные условия иммобилизации представлены в главе 3.12.1.2. Гибридные порошки анализировали методами элементного анализа, СДО (Спектроскопия Диффузного Отражения), твердофазной ЯМР,- Раман- и ИК-спектроскопиями.

По сравнению с широко изученными в фотовольтаики комплексами Ru(II), целевые порфириновые комплексы имеют ряд особенностей, что делает их прививку более трудной задачей. Так как порфиринаты Mn(III), Ru(II) и Sn(IV) имеют лабильные аксиальные лиганды, то в ходе прививки потенциально возможны как их обмен, так и частичная иммобилизация порфирина через них. Более того, порфиринал фосфоновые кислоты это новый класс соединений, и как показано ранее в ходе синтеза самих кислот связь С-Р достаточно нестабильна (в большей или меньшей степени в зависимости от природы металла-комплексобразователя), что может приводить к протеканию побочной реакции гидродефосфонирования.

В предварительном эксперименте была проверена прививка более стабильного никелевого комплекса **Ni-5a**. Из данных элементного анализа полученного материала **Ni-5a_25TiO₂** можно предположить, что в выбранных условиях с поверхностью диоксида титана связывается только часть порфириновых молекул (около 63% комплекса).

При переходе на целевой комплекс Mn(III) с порфиринал фосфоновой кислотой **Mn-5a** (Рисунок 95) возникает дополнительная трудность с точностью оценки состава прививаемого соединения, в связи с невозможностью регистрации ¹H-ЯМР спектра, а MALDI-TOF масспектрометрия показывает наличие продукта дегидрофосфорилирования **Mn-1**, но является лишь качественным анализом, что более подробно описано в главе 2.3. В ходе этого эксперимента оказалось, что даже при большем соотношении P:Ti (1:110) иммобилизация органического лиганда не оказалась успешной и большое количество комплекса осталось непривитым (Таблица 13, **Mn-5a_110TiO₂**).

Фильтрат, полученный после промывки материала, проанализировали методом MALDI-TOF спектрометрии, и полученный молекулярный пик соответствовал соединению **Mn-1**, что свидетельствует о нестабильности **Mn-5a** в данных условиях и протекании побочной реакции гидродефосфонирования.

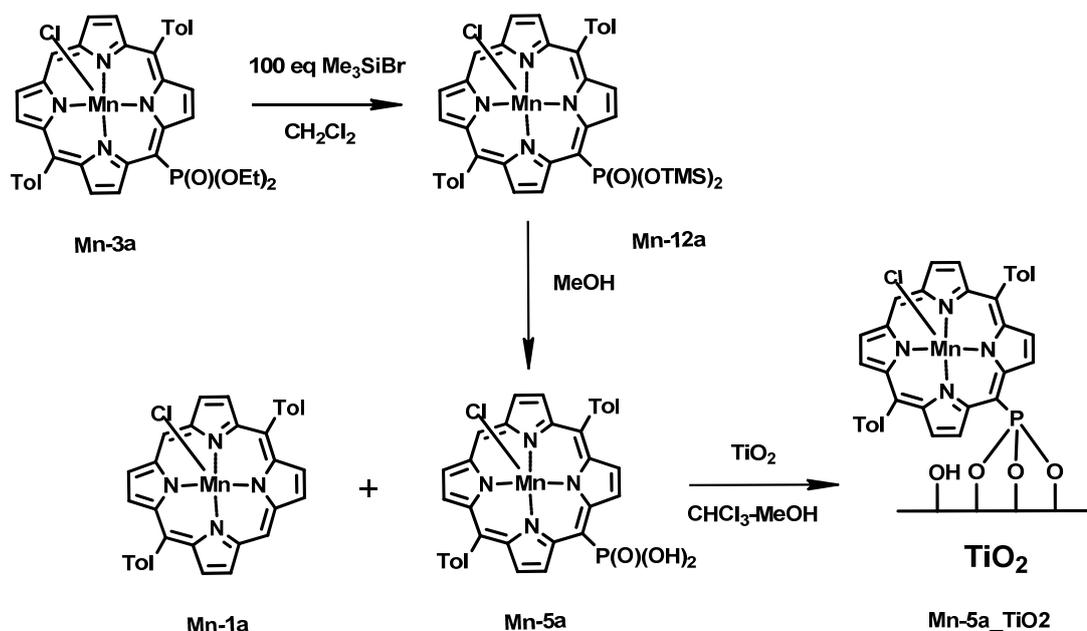


Рисунок 95. Получение силилового эфира **Mn-12a** и фосфоновой кислоты **Mn-5a**, и иммобилизация **Mn-5a** на поверхность оксида титана.

Таким образом, прививка порфирина фосфоновой кислоты не оказалась количественной, и мы перешли к альтернативному подходу иммобилизации молекул через силиловый эфир. Так как данные производные крайне нестабильны на воздухе и легко гидролизуются, то мы прививали на поверхность гидратированного оксида титана без выделения их в чистом виде, и поэтому осуществляли дополнительный контроль конверсии исходной диэтоксифосфорильной группы методом MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Сперва мы попробовали привить как можно большее количество марганцевого комплекса **Mn-12a** (соотношение P:Ti=1:25), что значительно бы упростило процесс характеристики полученного материала. Однако при такой концентрации порфирина согласно элементному анализу нам удалось привить только 41% молекул и получить материал с соотношением P:Ti = 1:55 (Таблица 13, **Mn-12a_25TiO₂**).

При дальнейшем же переходе на более разбавленные растворы, образцы **Mn-12a_110TiO₂** и **Mn-12a_140TiO₂** (Таблица 13), иммобилизация прошла количественно. Поэтому данную методику мы использовали и при прививке других каталитически активных комплексов, а именно **Ru-12a**, **Sn-12a** и тетрафенил-замещенного **Mn-12d**. Модифицирование поверхности диоксида титана рутениевыми комплексами, а также тетразамещенным марганцевым **Mn-12d** тоже оказалось успешным и произошло количественно (Таблица 13).

Таблица 13 Данные по элементному состав материалов по фосфору (P) и металлу (M) и рассчитанный процент иммобилизации металлопорфиринов.

Материал	P _{теор.} (%)	P _{эксп.} (%)	M _{теор.} (%)	M _{эксп.} (%)	Пришивка φ(%)		
					(P _{эксп.} /P _{теор.})*100	(M _{эксп.} /M _{теор.})*100	φ _{ср.}
Ni-5a_25TiO₂	0.90	0.66	1.70	0.90	73	53	63
Mn-5a_110TiO₂	0.25	0.06	0.44	0.14	24	32	28
Mn-12a_25TiO₂	0.89	0.39	1.57	0.60	44	38	41
Mn-12a_110TiO₂	0.24	0.24	0.42	0.39	100	93	97
Mn-12a_140TiO₂	0.25	0.25	0.81	0.80	100	94	97
Ru-12a_110TiO₂	0.20	0.20	0.65	0.59	100	99	99
Ru-12a_140TiO₂	0.21	0.21	0.35	0.33	100	91	96
Sn-12a_140TiO₂_1	0.20	0.14	0.76	0.43	70	57	65
Sn-12a_140TiO₂_2	0.20	0.16	0.76	0.49	80	65	73
Sn-12a_50TiO₂	0.51	0.44	1.95	1.40	86	72	79
Mn-12d_140TiO₂	0.78	0.86	0.35	0.33	100	94	97

При дальнейшем же переходе на более разбавленные растворы, образцы **Mn-12a_110TiO₂** и **Mn-12a_140TiO₂** (Таблица 13), иммобилизация прошла количественно. Поэтому данную методику мы использовали и при прививке других каталитически активных комплексов, а именно **Ru-12a**, **Sn-12a** и тетрафенил-замещенного **Mn-12d**. Модифицирование поверхности диоксида титана рутениевыми комплексами, а также тетразамещенным марганцевым **Mn-12d** тоже оказалось успешным и произошло количественно (Таблица 13).

Иммобилизацию комплекса **Sn-12a** мы проводили как из разбавленного раствора при соотношении P:Ti = 1:140, так и из более концентрированного при соотношении P:Ti = 1:50. В обоих случаях получили бесцветные фильтраты, то есть визуально пришивка прошла количественно, однако, в обоих случаях согласно полученным с помощью элементного анализа усредненным значениям по P(%) и Sn(%), оловянный комплекс привился не полностью, а на 73-79 %.(Таблица 13).

Структуру привитых соединений исследовали методами ИК и Раман-спектроскопии. В ИК-спектрах порошков наблюдали широкие полосы, ввиду низкого содержания органического компонента, однако профиль спектра во всех случаях стал аналогичным профилю спектра соответствующего порфиринового лиганда, что на прямую доказывает его присутствие в материале. Так, на ИК-спектре материала **Ni-5a_25TiO₂** (Рисунок 96), полученного при относительно высокой концентрации органического лиганда, можно отметить характеристичные полосы порфиринового

фрагмента в области от 3000-1300 cm^{-1} и фосфонатной группы (1250 и 1067 cm^{-1}), колебания связи P-O-Ti (1003 cm^{-1}), а также широкую полосу валентных колебаний молекул воды (3150 cm^{-1}).

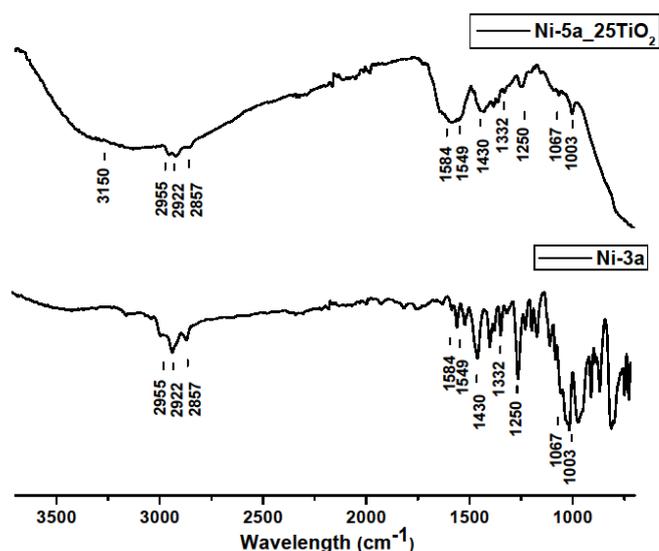


Рисунок 96. ИК спектр гибридного материала **Ni-5a_25TiO₂** и комплекса **Ni-3a**.

При переходе к гибриднему материалу, содержащему комплекс марганца(III), ИК-спектр с максимально различимыми сигналами органического фрагмента удалось записать для материала **Mn-12a_25TiO₂** (Рисунок 97). На полученном спектре представлены полосы порфиринового скелета (798 cm^{-1}), фосфонатной группы (1258, 1068 cm^{-1}), связи P-O-Ti (1013 cm^{-1}) и деформационного колебания воды при 1627 cm^{-1} . К сожалению, ввиду небольшого содержания органического компонента характерную полосу колебания Mn-L не наблюдали.

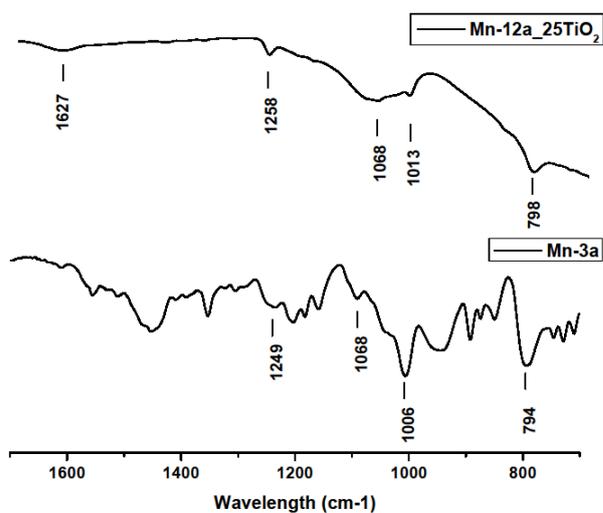


Рисунок 97. ИК спектры гибридного материала **Mn-12a_25TiO₂** и комплекса **Mn-3a**.

Аналогичная картина прослеживается и в случае материала на основе порфирирата олова(IV) **Sn-12a_50TiO₂** (Рисунок 98). На ИК-спектре различимы сигналы порфиринового фрагмента при 1449, 1424, 1212 см⁻¹, фосфонатной группы в области от 1250 до 1016 см⁻¹ и полоса деформационного колебания воды при 1627 см⁻¹.

Стоит отметить, что в порошке на основе рутениевого комплекса **Ru-12a_110TiO₂** не смотря на низкое содержание лиганда, на спектре четко видна ожидаемая полоса аксиального лиганда СО при 1934 см⁻¹ (Рисунок 99). Полосы, характерные для порфиринового скелета и фосфонатной группы и связи Р-О-Тi (1010 см⁻¹) также хорошо различимы.

При переходе к гибриднему материалу с иммобилизованным тетразамещенным порфирином марганца(III) (**Mn-12d_140TiO₂**) даже при очень маленькой концентрации порфирина на ИК-спектре наблюдали полосы органического компонента: 1446, 1133, 1033 см⁻¹ (Рисунок 100). Однако, спектр мало информативен, и наличие слабоинтенсивной полосы при 1253 см⁻¹ говорит о том, что прививка одной якорной группы комплекса марганца(III) происходит не за все три атома кислорода; а вот однозначный вывод о количестве привитых якорных групп, сделать трудно.

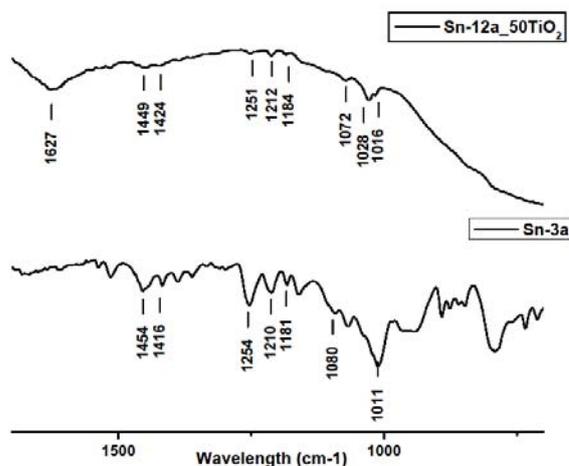


Рисунок 98. ИК спектры гибридного материала **Sn-12a_50TiO₂** и комплекса **Sn-3a**.

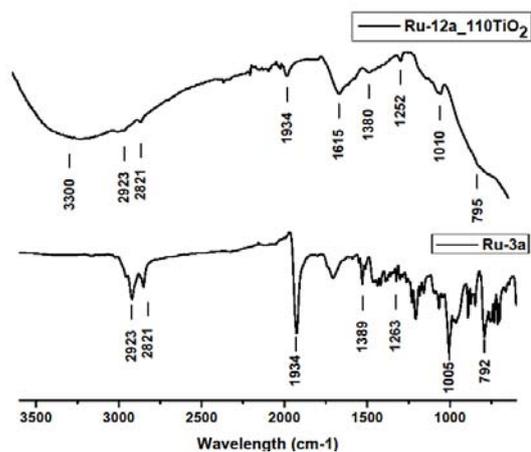


Рисунок 99. ИК спектры гибридного материала **Ru-12a_110TiO₂** и комплекса **Ru-3a**.

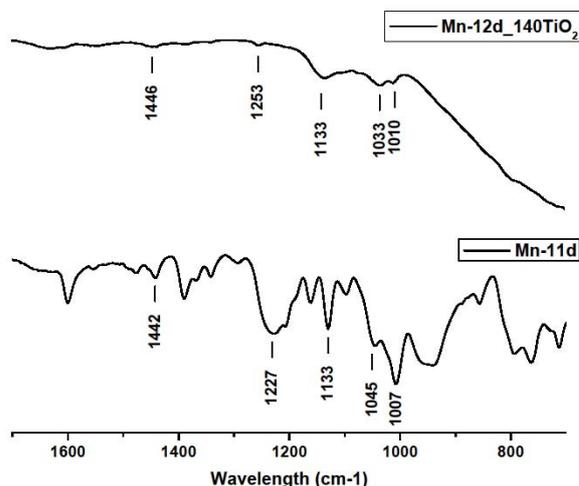


Рисунок 100. ИК спектры гибридного материала **Mn-12d_140TiO₂** и комплекса **Mn-11d**.

Так как, осуществляя дополнительный контроль конверсии диэтоксифосфорильных групп с помощью MALDI-TOF массспектрометрии, по этой причине мы исключаем наличие связи P-O-Et в материале и интенсивная полоса в районе 1000-1020 cm^{-1} , проявляющаяся на всех полученных спектрах, является полосой колебания P-O-Ti, и ее присутствие подтверждает пришивку порфиринового лиганда. А вот, относительно интенсивный пик полосы связи P=O на представленных спектрах может говорить о том, что в данном случае большая часть фосфонатных групп связана с атомами титана двумя атомами кислорода, а не тремя, как наблюдалось в других гибридных материалах на основе менее стерически затрудненных молекул.⁹⁰¹⁷⁷

На спектрах комбинационного рассеяния материалов **Sn-12a_50TiO₂** и **Mn-12d_140TiO₂** мы видим завышенную нулевую линию, из-за явления флуоресценции, однако, полученные полосы подтверждают сохранение порфиринового скелета. В случае материала на основе комплекса олова(IV) это полосы 1033, 1080, 1275, 1367, 1528, 1615 см⁻¹ (Рисунок 101). А в случае гибридного материала, содержащего тетразамещенный комплекс марганца(III) помимо полос порфиринового скелета: 807, 888, 1232, 1362, 1499, 1555 см⁻¹, также проявляется интенсивная полоса связи P-O-Ti при 1004 см⁻¹, служащая подтверждением связывания фосфонатной группы порфирина с поверхностью диоксида титана (Рисунок 102).

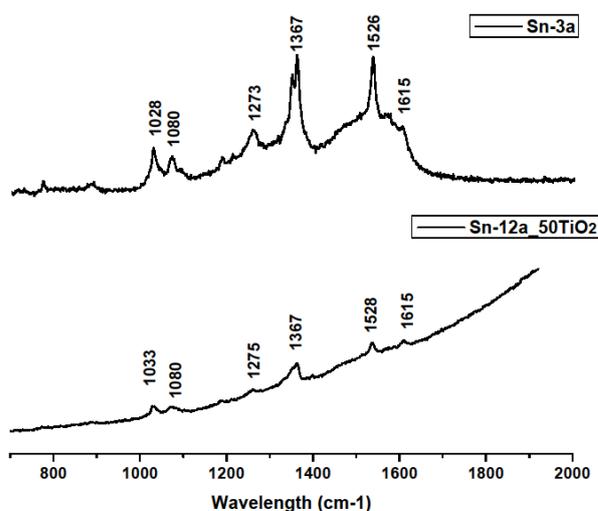


Рисунок 101. Спектры комбинационного рассеяния комплекса **Sn-3a** и материала **Sn-12a_50TiO₂**.

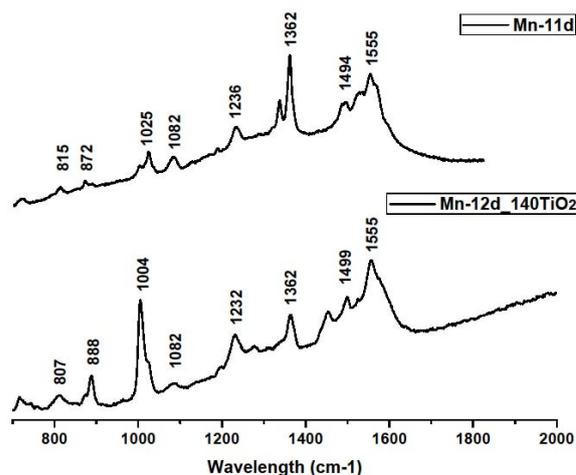


Рисунок 102. Спектры комбинационного рассеяния комплекса **Mn-11a** и материала **Mn-12d_50TiO₂**.

С помощью СДО мы посмотрели оптические свойства и электронное строение полученных гибридных материалов. Спектры представили в виде изменения функции Гуревича-Кубелки-Мунка $F(R)$ в зависимости от длины волны. Так на Рисунок 103 представлен спектр материала **Ru-12a_110TiO₂**, на котором мы наблюдаем полосу Core при 407 нм, что согласуется с положением полосы Core рутениевого комплекса **Ru-3a** в растворе (Рисунок 103, вкладка). Также на спектре материала хорошо различима Q полоса при 532 нм, совпадающая с соответствующим максимумом поглощения (531 нм) порфирина **Ru-3a** в растворе.

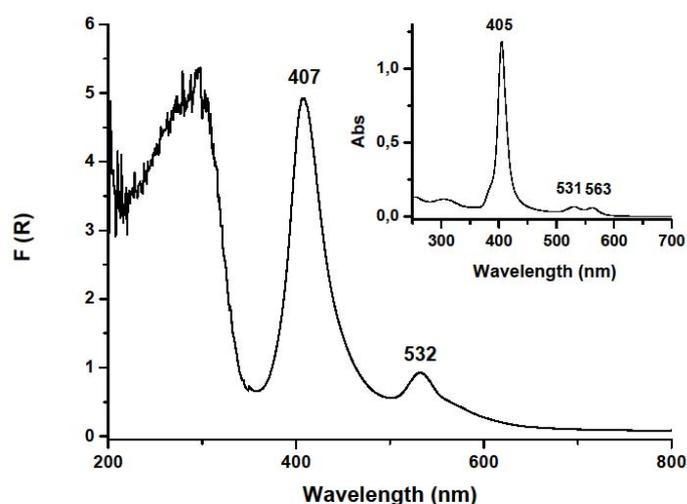


Рисунок 103. Спектр диффузного отражения гибридного материала **Ru-12a_110TiO₂**. На вкладке справа электронный спектр поглощения комплекса **Ru-3a**.

На спектре, снятого для марганецсодержащего материала **Mn-12a_110TiO₂** четко виден набор пиков, характерный для порфиринов марганца(III) (Рисунок 104). Хорошо различимы полосы при 383, 472 и 569 нм, наличие которых свидетельствует о присутствии комплекса марганца на поверхности гибридного материала.

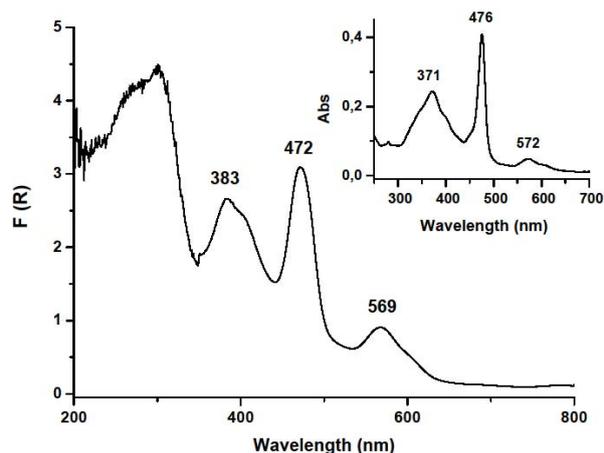


Рисунок 104. Спектр диффузного отражения гибридного материала **Mn-12a_110TiO₂**. На вкладке справа электронный спектр поглощения комплекса **Mn-3a**.

Таким образом, спектры, полученные методом диффузного отражения, подтверждают наличие в гибридных материалах **Ru-12a_110TiO₂** и **Mn-12a_110TiO₂** иммобилизованных молекул металлопорфиринов.

Удельную поверхность материалов померили на примере **Mn-12a_110TiO₂** и она составила 660 м²/г. Удивительно, но величины удельной поверхности мезопористого диоксида титана до и после иммобилизации порфирина оказались сопоставимыми, что может быть связано либо с маленьким количеством органического фрагмента относительно матрицы, либо с тем, что молекулы привиты не по всей поверхности материала, а только на ее более доступную внешнюю часть. Последнее предположение может быть связано с размером тетрапиррольных гетероциклов (размер толильного порфирина - 7x20 Å), так как при аналогичной иммобилизации более маленьких молекул, например, 3-диэтоксифосфорилфенантролина (размер такой молекулы составляет 10x5 Å) происходит резкое уменьшение удельной поверхности с 650 до 300 м²/г.

Таким образом, мы показали, что пришивка целевых металлокомплексов к поверхности диоксида титана может быть осуществлена количественно при активации диэтоксифосфорильной группы до силилового эфира. Использование же порфиринил фосфоновых кислот оказалось менее эффективно, так как, к сожалению, мы наблюдали разрушение комплексов по причине протекания побочной реакции гидродефосфонирования.

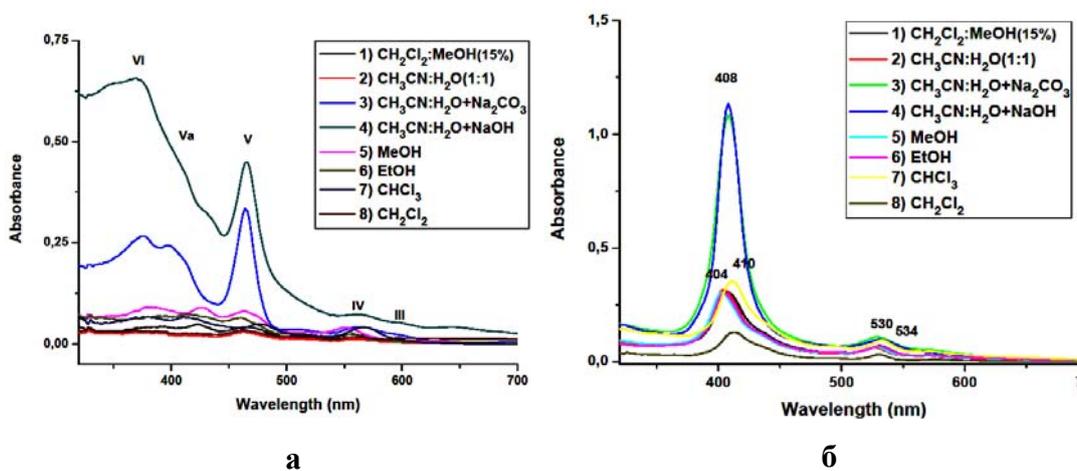
Учитывая, что полученные гибридные материалы могут использоваться в качестве гетерогенных катализаторов в жидкофазных реакциях, на следующем этапе работы, мы проверили их устойчивость в различных средах.

Изучение устойчивости гибридных материалов, полученных иммобилизацией порфириновых лигандов

Так как в каталитических реакциях могут использоваться как мягкие условия реакции, так и более жесткие, подразумевающие использование протонных растворителей и даже оснований, то мы проверили устойчивость полученных привитых катализаторов в разных средах. Экспериментальные условия проведения процесса представлены в главе 3.13.1.3.

Стабильность материала определяли с помощью метода ЭСП. Наличие сигналов поглощения в исследуемом растворе фильтрата может говорить о нестабильности материала по причине перехода молекул порфирина с поверхности в раствор либо по причине частичного разрушения материала и попадания более мелких частиц в растворитель.

ЭСП фильтратов, снятые с материалов **Mn-12a_110TiO₂**, **Ru-12a_110TiO₂**, **Sn-12a_140TiO₂** после перемешивания в соответствующем растворителе через 2 и 24 ч оказались одинаковыми, то есть интенсивность порфириновых сигналов поглощения полученная на спектрах через 2 ч через 24 ч больше не стала, кроме растворов на основе метанола в случае материала, содержащий комплекс олова(IV) (Рисунок 105).



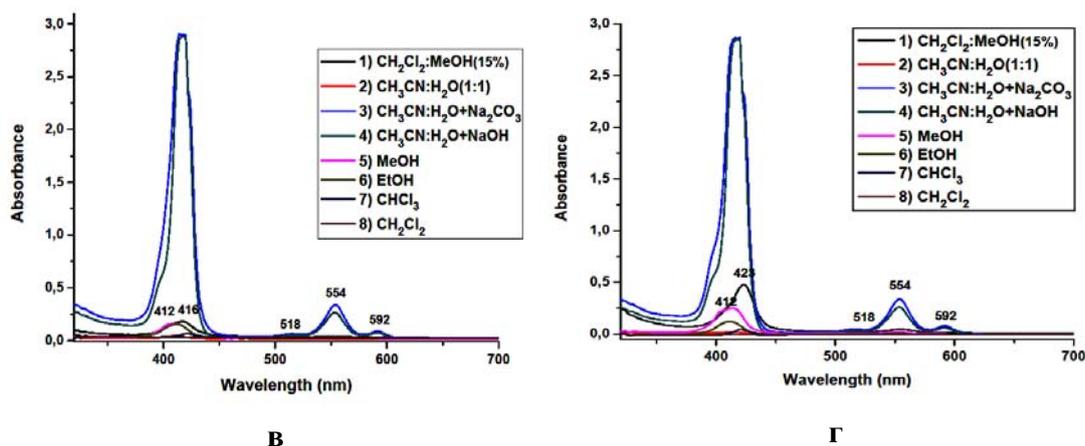
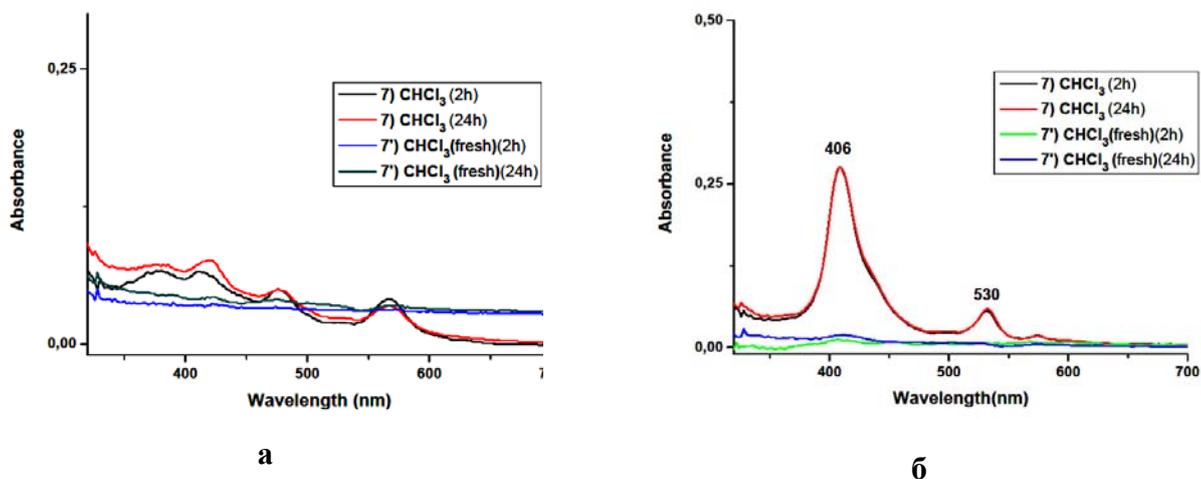
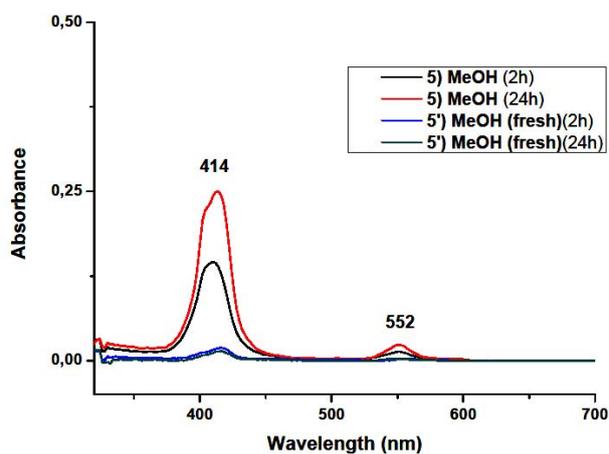


Рисунок 105. ЭСП фильтратов привитых материалов в различных средах: **Mn-12a_110TiO₂** через 24 ч (а); **Ru-12a_110TiO₂** через 24 ч (б); **Sn-12a_140TiO₂** через 2 ч (в); **Sn-12a_140TiO₂** через 24 ч (г);

Согласно полученным результатам, к сожалению, полученные привитые катализаторы нестабильны в присутствии основания. При этом происходит полный 95-100% личинг порфирина с поверхности, что визуально видно изменением окраски материала от цветной к белой, соответствующей не модифицированному диоксиду титана. В протонных растворителях и хлороформе происходит личинг порфиринового лиганда на 4-25 % (оценку производили относительно самых интенсивных полос, приняв в случае каждого материала личинг порфирина в присутствии NaOH за 100%). Стабильными оказались материалы **Mn-12a_110TiO₂** и **Sn-12a_140TiO₂** в метиле и смеси CH₃CN:H₂O. А вот катализатор, содержащий порфириновый комплекс рутения(II) оказался самый неустойчивый, и даже в таких мягких условиях мы наблюдали незначительный личинг (10% относительно полосы Core) (Рисунок 105).





В

Рисунок 106. ЭСП фильтратов через 2 и 24 ч после добавления свежей порции растворителя: добавление CHCl_3 к **Mn-12a_110TiO₂** (а); добавление хлороформа к **Ru-12a_110TiO₂** (б); добавление метанола к **Sn-12a_140TiO₂** (в).

Стоит отметить, что при повторном выдерживании материалов в свежих порциях растворителей, в которых происходил неполный переход порфиринового лиганда с поверхности в раствор, например, в CHCl_3 или в MeOH, вторичного личинга органических молекул не наблюдали (Рисунок 106).

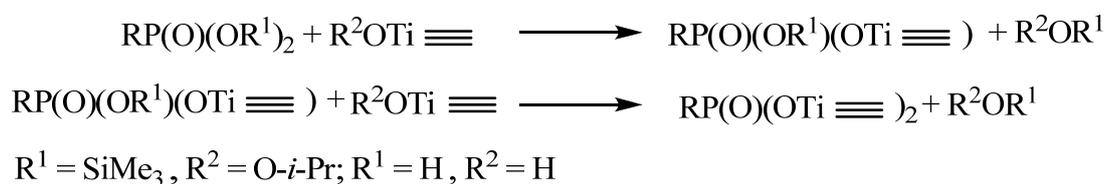
Таким образом, мы показали, что полученные гибридные материалы на основе порфиринов Mn(III) и Sn(IV) стабильны в хлористом метиле и смеси $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$. А вот в других протонных и хлорсодержащих растворителях эти материалы не очень устойчивы. По сравнению с ними гибридный материал **Ru-12a_110TiO₂** менее стабилен даже в мягких средах. Однако, так как при добавлении свежей порции растворителя дальнейшей отшивки не наблюдали, то мы можем предположить, что либо молекулы частично пришиты через аксиальный лиганд (причем в случае комплекса рутения(II) за счет более слабой координационной связи) и они менее прочно связаны с поверхностью, чем молекулы иммобилизованные через фосфонатную группу, либо происходит частичное разрушение самой неорганической матрицы жидкой средой, что приводит к растворению мелких частиц. Между тем, повторное выдерживание гибридного материала в соответствующем растворителе в течение суток позволит увеличить гомогенность состава и предотвратит потери катализатора в первом цикле использования. Стоит отметить, что, к сожалению, во всех случаях добавление основания приводило к полному личингу порфиринового лиганда с поверхности диоксида титана в раствор, поэтому данный материал не может быть использован в качестве гетерогенного катализатора в щелочных средах.

2.5.2. Имобилизация порфиририлфосфонатов в пространственную сетку диоксида титана по золь-гель процессу.

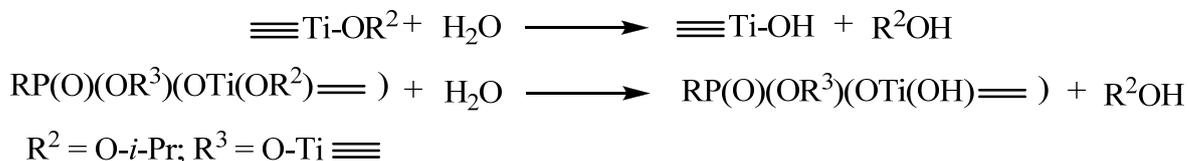
Золь-гель метод включения координационного соединения в неорганическую матрицу диоксида титана является наиболее перспективным для получения селективных гетерогенных металлокомплексных катализаторов, так как позволяют получать материалы, содержащие однородные по составу и структуре металлоцентры. А также его можно использовать для синтеза катализаторов с высоким содержанием комплексов.

При получении гибридных материалов по золь-гель процессу реакции конденсации неорганического прекурсора и его соконденсации с органическим лигандом протекают одновременно (Рисунок 107), и органический компонент оказывается вшитым в матричную сетку оксида титана.

Образование связей Ti-O-P:



Гидролиз:



Соконденсация:

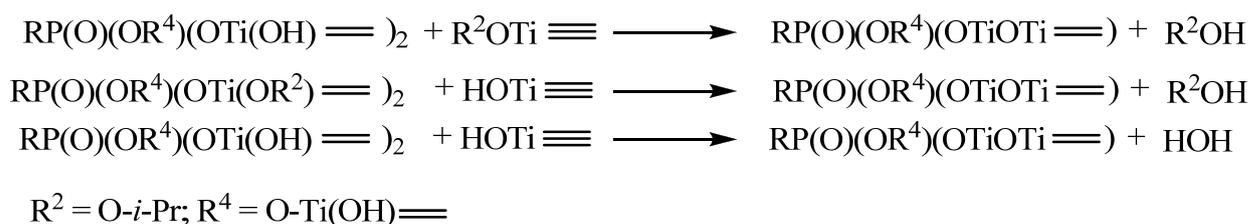
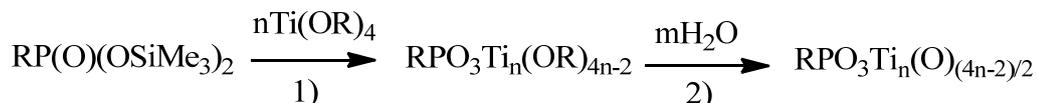


Рисунок 107. Схематическое представление иммобилизации органического соединения (фосфоновой кислоты или эфира) в матрицу оксида титана по золь-гель процессу.

Принципиальная возможность получения гибридных материалов при включении органического компонента в матрицу оксида титана была показана в работах Бужоли и Виокс, которые разработали два различных метода получения таких материалов.^{91, 89, 177} В исследовательской группе Бужоли в качестве органического предшественника использовали фосфоновые кислоты, проводя реакции в водно-спиртовых растворах. С помощью такого подхода получались гомогенные материалы, но полного включения

органического лиганда в матрицу не наблюдалось. Более универсальной оказалась иммобилизация силиловых эфиров фосфоновых кислот, которую проводят в группе Виокса. При этом процесс проводили в два этапа:



Сначала силиловый эфир фосфоновой кислоты обрабатывают избытком алкоксида титана, в результате чего органический лиганд ковалентно связывается с титансодержащим компонентом за счет образования прочных связей P-O-Ti. На втором этапе в реакционную смесь добавляется вода, которая вызывает гидролиз алкоколятов, при этом формируется матричная сетка оксидного материала. При этом практически всегда достигается полная иммобилизация органического соединения, поскольку образование ковалентных связей P-O-Ti происходит до начала реакции гидролиза. В случае когда используют избыток неорганического предшественника органический компонент оказывается иммобилизован в матрицу диоксида титана. Таким образом, оказалось удобнее использовать силиловые эфиры фосфонатов для иммобилизации, а не кислоты, которые сами по себе плохо растворимы как в воде, так и органических растворителях, что резко ограничивает возможность их применения.

Диэтиловые эфиры фосфонатов также не могут быть использованы при получении органо-неорганических материалов ввиду низкой реакционной способности.

Стоит отметить, что обычно проведение золь-гель процесса иммобилизации органических лигандов в органических растворителях приводило к получению непористых материалов.

В настоящей работе мы представили возможность получения пористых органо-неорганических материалов при использовании жестких полифосфонатов на основе тетразамещенных порфиринов в качестве органического компонента, представленных на Рисунке 108.

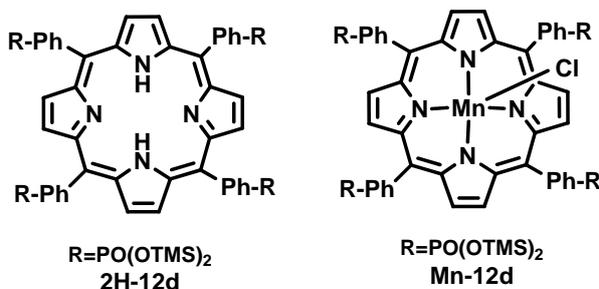


Рисунок 108. Соединения, использованные для иммобилизации в матрицу диоксида титана.

Такие молекулы выбрали из соображения, что их жесткий каркас может задавать направление образования пор оксидной матрицы. Имобилизацию лигандов проводили с использованием силиловых эфиров по двухстадийному методу, представленному на Рисунок 107. Экспериментальные условия имобилизации представлены в главе 3.13.2.

Свою работу мы начали с имобилизации свободного порфиринового лиганда **2H-12d** при соотношении Ti:P=20:1. Введение такой органической молекулы удобно с точки зрения возможности дальнейшей модификации тетрапиррольного макроцикла различными целевыми катионами металлов. Стоит отметить, что и силиловый эфир порфиринил фосфоновой кислоты и его титановое производное были растворимы в ТГФ, что привело к получению стабильного геля и повысило вероятность образования гомогенного материала. Свойства поверхности полученных порошков анализировали методом низкотемпературной адсорбции азота (Таблица 14) и согласно полученным данным гибридный материал **2H-12d@20TiO₂** оказался пористым, со значением удельной поверхности достаточно высоким для такого типа материалов (476 м²/г).²³⁸⁸³ При этом результат воспроизвелся при повторении эксперимента.

Таблица 14. Текстульные характеристики гибридных материалов, полученных золь-гель методом.

№ опыта	Материал	S _{уд} , ^a м ² /г	V _{пор} , ^б см ³ /г	D _{пор} , ^в Å	Текстурный аспект образца
Mv520	2H-12d@20TiO₂	476 ^г	0.32	10-80	мезо- и микропористый
Mv521	Mn-12d@20TiO₂	447	0.24	10-60	мезо- и микропористый
Mv523	Mn-12d@5TiO₂	383	0.21	10-60	мезо- и микропористый
Mv529	Mn-12d@50TiO₂	389	0.24	10-60	мезо- и микропористый
Mv533	2H-12d@70TiO₂	417	1.14	20-150	мезопористый

^aУдельная площадь поверхности порошков, вычисленная с использованием уравнения БЭТ, учитывающая адсорбционную ветвь изотермы. ^б Значение адсорбционного объема пор при P/P₀=0.990. ^в Диаметр пор, учитывающий десорбционную ветвь изотермы. ^гПри повторении эксперимента удельная поверхность образцов составила 405 м²/г.

Стоит отметить, что материал содержал достаточно большое количество микропор, основной вклад в образование которых, по-видимому, вносит жесткий каркас порфиринил тетрафосфоната. Образец, же полученный при меньшей концентрации порфирина и соотношении Ti:P=70:1 оказался полностью мезопористым с морфологией схожей с морфологией немодифицированного диоксида титана, полученного в аналогичных условиях, как и следовало ожидать (Таблица 14, оп.5).

Так как нашей основной задачей было получение гибридного катализатора с активными центрами, расположенными по всему объему материала, то мы далее проверили возможность дальнейшей модификации вшитого тетрапиррольного макроцикла катионами цинка. К материалу **2H-12d@70TiO₂** в метаноле добавляли 20 экв. Zn(OAc)₂·2H₂O, реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течении 5 ч, затем материал отфильтровывали, промывали пять раз метанолом для удаления избытка Zn(OAc)₂·2H₂O и сушили на вакууме при 80 °С в течение 24 ч. Состав полученного материала исследовали методами элементного анализа и ААС. Результаты представлены в Таблица 15, оп.4. Не смотря на тщательную промывку гибридного материала метанолом, в материале присутствует большой избыток катионов цинка (24-кратный избыток), то есть помимо протекания процесса комплексообразования тетрапиррольного макроцикла, возможно происходит связывания катионов цинка с поверхностными гидроксильными группами диоксида титана. Таким образом, селективно провести внедрение цинка во вшитый порфирина не оказалось возможным, а введение других металлов часто требует еще более жестких условий, по этой причине лучше иммобилизовывать комплексы на прямую. Поэтому для получения гибридного катализатора с катионами марганца(III) в качестве активных центров, мы проводили вшивку заранее синтезированного порфирина марганца(III) **Mn-12d**, при этом задавая разные соотношения P:Ti (от 1:5 до 1:50). Все полученные материалы оказались пористыми, даже при достаточно большом содержании органического компонента (P:Ti=1:5), что оказалось достаточно удивительным.

Состав полученного материала анализировали методом элементного анализа (Таблица 15). Наличие большого числа элементов в материале позволяет получить из данных элементного анализа информацию о степени иммобилизации. С помощью соотношений ключевых элементов Ti/M и Ti/P, не зависящих от степени высушивания образца, можно оценить содержание органического и неорганического компонентов в материале. Соотношения C/P и C/N менее информативны из-за наличия в материале адсорбированной воды и изопропанола. Однако, они тоже полезны с точки зрения дополнительной проверки справедливости найденной брутто-формулы полученного материала.

Следует отметить, что анализ элементного состава проводился с использованием двух разных методов (C, H, N на микроанализаторе, а P, Ti, M методом ААС), что также повышает достоверность результата, но может и вносить ошибки, так как анализы проводятся в разное время, а высушенные образцы материалов могут быть гигроскопичны.

Анализируя экспериментально найденные соотношения содержания элементов, можно заключить, что во всех экспериментах наблюдалось количественное включение порфирина в матрицу оксида титана и гомогенность образцов.

Таблица 15. Результаты элементного анализа материалов, полученных золь-гель методом.

№ эксп.	Материал	Теоретический состав		Экспериментальный состав и брутто формула							
		Ti/P	Ti/M	C(%)	H(%)	N(%)	Ti(%)	P(%)	M(%)	Ti/P	Ti/M
1	2H-12d @20TiO₂	20	-	5.02 (5.18) ^a	1.89 (3.15)	0.41 (0.43)	39.98 (40.56)	0.93 (0.95)	-	28 (28)	-
				C ₄₄ H ₂₆ N ₄ P ₄ O ₈ ·110TiO ₂ ·175H ₂ O·3C ₃ H ₇ OH							
2 ^b	2H-12d @20TiO₂	20	-	9.44 (9.17)	2.32 (3.59)	0.61 (0.59)	37.84 (38.05)	1.32 (1.31)	-	19 (19)	-
				C ₄₄ H ₂₆ N ₄ P ₄ O ₈ ·75TiO ₂ ·120H ₂ O·7C ₃ H ₇ OH							
3	2H-12d @70TiO₂	70	-	18.09 (18.04)	3.70 (4.50)	0.23 (0.21)	39.98 (40.36)	0.43 (0.47)	-	60 (55)	-
				C ₄₄ H ₂₆ N ₄ P ₄ O ₈ ·220TiO ₂ ·135H ₂ O·87C ₃ H ₇ OH							
4 ^c	Zn-12d @70TiO₂	70	280	7.61 (8.17)	2.25 (2.86)	0.18 (0.22)	41.75 (41.64)	0.45 (0.49)	5.85 (6.20)	60 (55)	9 (9)
				C ₄₄ H ₂₄ ZnN ₄ P ₄ O ₈ ·23Zn·220TiO ₂ ·135H ₂ O·87C ₃ H ₇ OH							
5	Mn-12d @20TiO₂	20	80	3.28 (3.20)	1.57 (2.81)	0.30 (0.29)	42.77 (42.86)	0.62 (0.63)	0.23 (0.25)	44 (44)	213 (194)
				C ₄₄ H ₂₄ MnClN ₄ P ₄ O ₈ ·175TiO ₂ ·250H ₂ O·2C ₃ H ₇ OH							
6	Mn-12d @5TiO₂	5	20	17.17 (16.60)	2.75 (3.56)	1.13 (1.08)	34.11 (34.92)	2.48 (2.38)	0.93 (0.95)	9 (9)	42 (42)
				C ₄₄ H ₂₄ MnClN ₄ P ₄ O ₈ ·38TiO ₂ ·45H ₂ O·7C ₃ H ₇ OH							
7	Mn-12d @50TiO₂	50	200	5.93 (5.38)	2.41 (2.82)	0.24 (0.22)	43.97 (44.38)	0.49 (0.48)	0.18 (0.21)	58 (60)	280 (240)
				C ₄₄ H ₂₄ MnClN ₄ P ₄ O ₈ ·240TiO ₂ ·260H ₂ O·18C ₃ H ₇ OH							

^aВ скобках даны теоретические значения. ^b Воспроизведение опыта 1 при увеличении загрузки исходных реагентов. ^c К материалу **2H-12d@70TiO₂** в метаноле добавляли 20 экв. Zn(OAc)₂·2H₂O, реакцию смесь перемешивали при комнатной температуре в течении 5 ч, затем материал отфильтровывали, промывали пять раз метанолом для удаления избытка Zn(OAc)₂·2H₂O и сушили на вакууме при 80 °C в течение 24 ч.

Синтезированные материалы были исследованы методом ИК-спектроскопии. На Рисунок 109 и Рисунок 110 сопоставлены спектры соединений **2H-11d**, **Mn-11d** и материалов **2H-12d@20TiO₂** и **Mn-12d@5TiO₂**, соответственно. На представленных спектрах материалов присутствуют характеристические полосы колебаний связей P-O-Ti (1000-1050 см⁻¹) и P-C (1120-1160 см⁻¹), а полосы валентных колебаний P=O (1220-1250 см⁻¹) и P-OH (930-970 см⁻¹) отсутствуют. Это свидетельствует о том, что большая часть фосфонатных групп связана с атомами титана тремя атомами кислорода, как наблюдалось в других материалах этого типа, [197, 198] а также включение порфиринового лиганда происходит за все 4 так называемые «ножки».

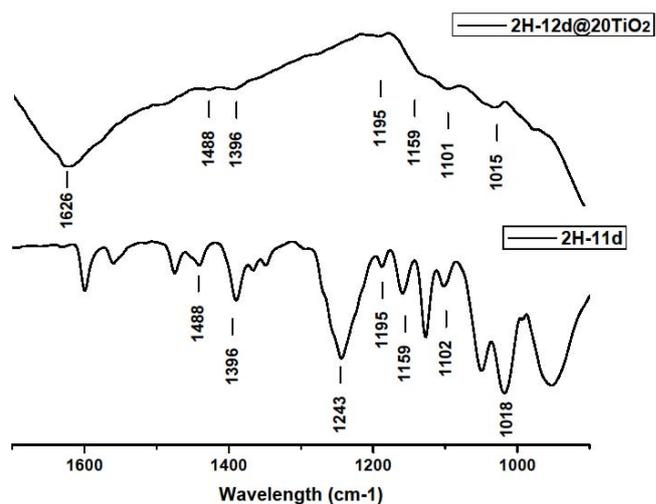


Рисунок 109. ИК спектры гибридного материала **2H-12d@20TiO₂** и порфирина **2H-11d**.

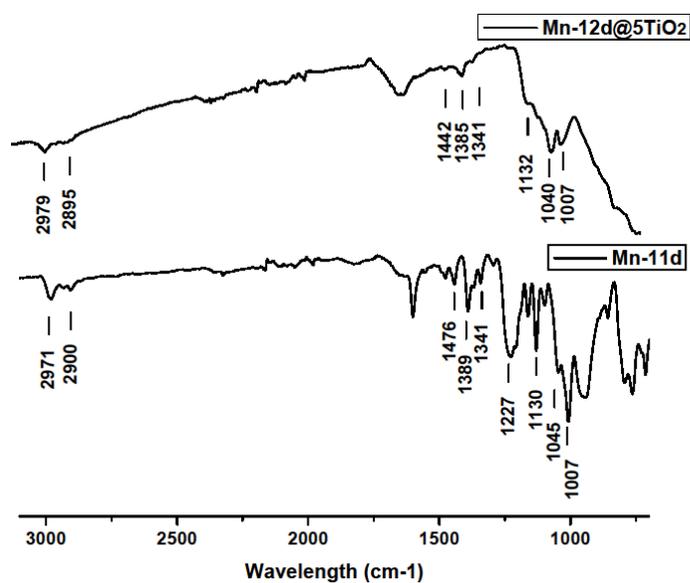


Рисунок 110. ИК спектры гибридного материала **Mn-12d@5TiO₂** и комплекса **Mn-11d**.

На спектре комбинационного рассеивания материала **Mn-12d_140TiO₂** мы видим завышенную нулевую линию, из-за явления флуоресценции, однако, полученные полосы подтверждают сохранение порфиринового скелета (816, 890, 1085, 1234, 1368, 1520, 1561 см⁻¹) а также появляется интенсивная полоса связи Р-О-Тi при 1008 см⁻¹, служащая подтверждением связывания фосфонатной группы порфирина с матрицей диоксида титана.

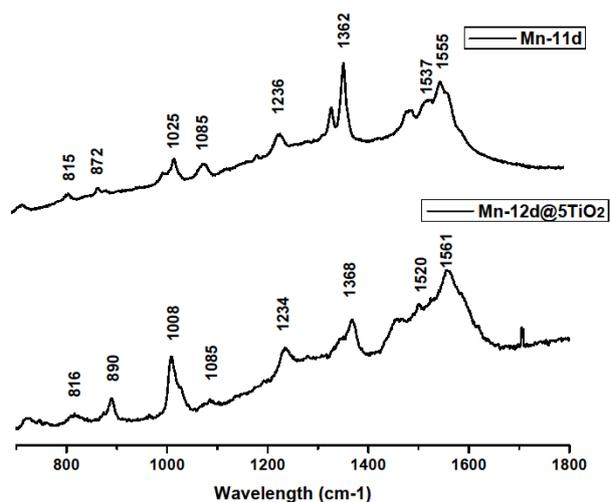


Рисунок 111. Спектры комбинационного рассеяния комплекса **Mn-11d** и материала **Mn-12d_140TiO₂**.

Методом СДО мы посмотрели оптические свойства полученных золь-гель методом гибридных материалов. Зарегистрированные спектры представили в виде зависимости функции Гуревича-Кубелки-Мунка $F(R)$ от длины волны, использование которой позволяет проводить сравнение со спектрами поглощения соответствующих растворов комплексов. На Рисунок 112 представлен спектр материала **Mn-12d@50TiO₂**, на котором мы наблюдаем пики при 389, 477, 577 и 612 нм, положение которых сравнимо с максимумами поглощения раствора комплекса **Mn-11d**, что свидетельствует об успешной иммобилизации порфириновых молекул в матрицу диоксида титана.

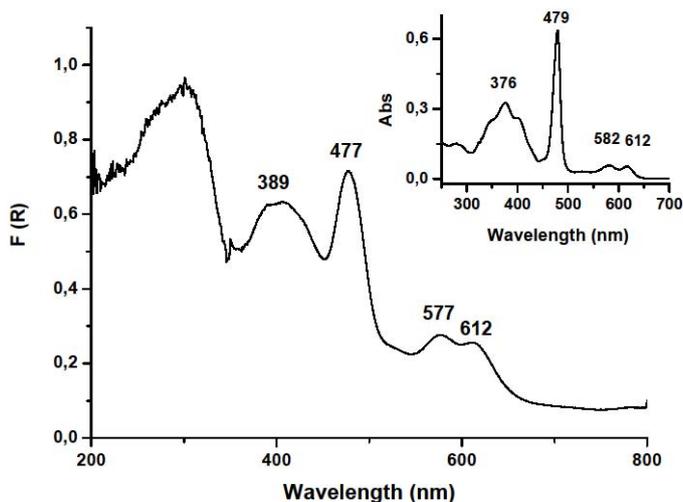


Рисунок 112. Спектр диффузного отражения гибридного материала **Mn-12d@50TiO₂**. На вкладке справа электронный спектр поглощения комплекса **Mn-11d**.

На спектре же гибридного материала **2H-12d@50TiO₂** четко виден набор полос характерный для свободного порфиринового лиганда, а именно полоса Sore и четыре слабые Q полосы (Рисунок 113).

Таким образом, метод СДО подтверждает, что как в случае гибридного материала, полученного по золь-гель технологии, на основе марганцевого комплекса, так и свободного лиганда, происходит иммобилизация порфириновых молекул в объем диоксида титана с сохранением строения исходных лигандов.

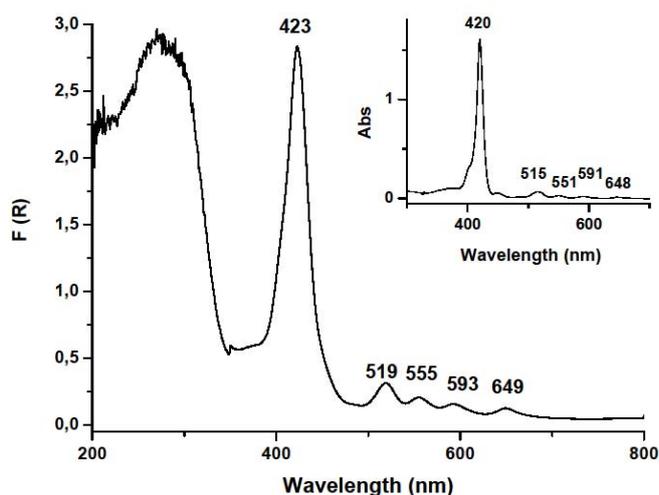


Рисунок 113. Спектр диффузного отражения гибридного материала **2H-12d@70TiO₂**. На вкладке справа электронный спектр поглощения в хлороформе свободного порфирина **2H-11d**.

Стоит отметить, что в ходе обработки гибридного материала на основе свободного лиганда **2H-12d** мы наблюдали интересный факт, а именно то, что в присутствии следов воды в воздухе материал начинал менять цвет на зеленый из розово-малинового, причем данный процесс оказался обратимым (**Рисунок 114**).



Рисунок 114. Фотографии гибридного материала **2H-12d@70TiO₂**: свежеприготовленный порошок (слева); порошок после нахождения в течение 5 часов на воздухе (справа).

С зеленого порошка $2H-12d@70TiO_2$ мы сняли спектр диффузного отражения и сравнили его с соответствующим спектром розового порошка (Рисунок 115). В случае материала зеленого цвета мы видим небольшое плечо у Соре полосы в области 450 нм, которое может говорить о присутствии в некотором количестве протонированной формы.

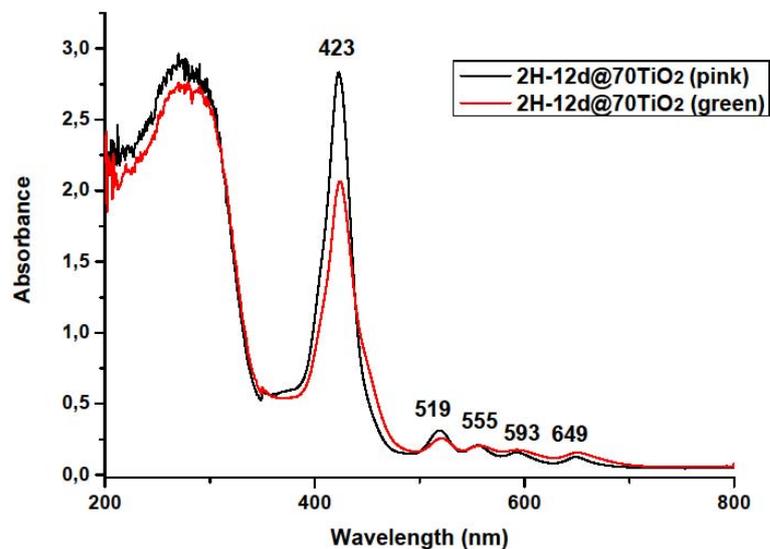


Рисунок 115. Спектр диффузного отражения гибридного материала $2H-12d@70TiO_2$.

После выдерживания материала зеленого цвета в диэтиловом эфире и сушке при 80 °С в течение нескольких часов, окраска возвращалась в исходную розово-малиновую. Исходя из чего, мы предположили, что данное свойство материала может быть в дальнейшем изучено более детально и использовано при применении в качестве сенсоров на воду.

Таким образом был получен пористый гибридный материал с достаточно высоким значением удельной площади поверхности ($450 \text{ м}^2/\text{г}$) при количественном включении порфирина как на основе свободного порфиринового лиганда, так и на основе комплекса марганца(III). Материалы обоих типов перспективны в дальнейшем применении, как в области гетерогенного катализа, так и в области разработки сенсоров.

2.5.3. Применение марганецсодержащих гибридных органо-неорганических материалов в катализе

Являясь аналогами протетической группы гем-содержащих энзимов, синтетические порфирилаты $Mn(III)$, $Fe(III)$, $Ru(II)$ интенсивно изучаются в качестве биомиметических моделей цитохрома P450, каталаз, пероксидаз, а также как трансмембранные агенты переноса электронов.²³⁹²⁴⁰ Ввиду этого неудивительно, что

комплексы переходных металлов с порфиринами являются эффективными катализаторами многих процессов окисления в промышленности (эпоксидование, гидроксילирование, сульфоокисление и др.).^{[3],[4]²⁴³⁻²⁴⁵[9],[10]} Гетерогенные катализаторы на их основе особенно интересны, так как часто при проведении реакции в растворе происходит дезактивация катализатора, связанная с образованием димерных μ -оксокомплексов.^{247, 248-250} А иммобилизация порфиринов на подложку поможет не только решить проблему самоокисления с образованием неактивных димеров, но и обеспечит легкое восстановление и возможность повторного использования катализатора, что является большим плюсом с точки зрения промышленного применения, так как значительно снизит себестоимость.

Оксид алюминия,²⁵¹ оксид кремния,^{252,253} цеолиты,²⁵⁴ глины,²⁵⁵ полимеры²⁵⁶ и популярные в последнее время металлоорганические каркасные структуры¹⁸⁶ широко используются в качестве твердой поверхности для прививки металлопорфиринов.

Среди представленных подложек, особый интерес вызывают те, которые имеют относительно большие значения объема пор и площади удельной поверхности (порядка $1000 \text{ м}^2/\text{г}$). Так, например, силикагель МСМ-41 выступает отличным кандидатом в роли неорганической подложки для получения гетерогенных каталитических систем, поскольку его поры соответствуют по размерам таким большим молекулам как металлопорфирины.²⁵⁷ Однако, при этом взаимодействие фосфоновых кислот с поверхностью кремнезема протекает значительно труднее, чем с поверхностью большинства других оксидов металлов. Было показано, что длиноцепочные фосфоновые кислоты, а также диалкиловые эфиры фосфоновых кислот совсем не реагируют с поверхностью.¹⁸⁰ А также связь P-O-Si чувствительна к гидролизу, что авторы работы¹¹⁸ даже использовали для селективного модифицирования поверхности TiO_2 внутри матрицы кремнезема в водной среде.

Стоит отметить, что хоть привитые катализаторы и имеют и ряд преимуществ, но часто они значительно менее селективны и реакционноспособны, чем их составляющая часть – металлопорфирины.²⁵⁸

Для избежания процесса личинга органического лиганда с поверхности, нужно учитывать прочность связывания металлопорфина с подложкой. Поэтому мы в своей работе выбрали в качестве неорганической подложки пористый диоксид титана, который должен образовывать с целевыми фосфонатными производными порфиринов прочные связи P-O-Ti. Также такая подложка отвечает требуемым характеристикам: обладает высоким значением удельной поверхности ($600-700 \text{ м}^2/\text{г}$), дешевая и еще подробно не изучена.

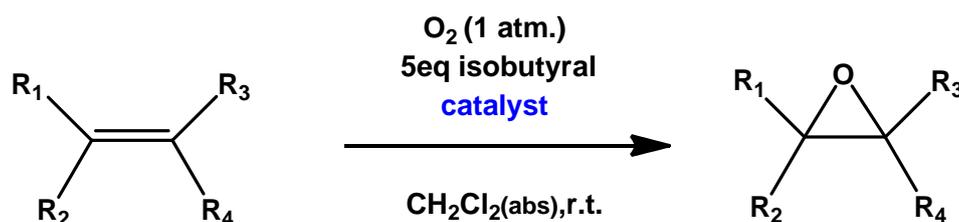
С помощью реакций эпокси́дирования ежегодно в химической промышленности производят миллионы тонн оксидов короткоцепочных алкенов, являющиеся промежуточным звеном при получении более важных продуктов химической индустрии, например, полиэфирных полиолов и этиленгликолей.¹⁸⁶ Особое внимание уделяется изучению каталитических реакций эпокси́дирования в мягких условиях при использовании молекулярного кислорода. Такой окислитель является идеальным кандидатом среди прочих и часто используется в промышленном катализе, так как относительно дешевый и экологически чистый, что очень важно с точки зрения зеленой химии.²⁵⁹ В более ранних работах было показано, что эпокси́дирование алкенов в гомогенным условиях при использовании порфиринов марганца(III) с помощью молекулярного кислорода проходит достаточно успешно.²⁶⁰

Таким образом в нашей работе в качестве тестовой реакции для проверки каталитической активности полученного привитого катализатора **Mn-12a_110TiO₂** мы выбрали актуальную в наше время реакцию эпокси́дирования алкенов молекулярным кислородом. В большинстве работ по реакциям окисления кислородом используются дополнительные источники электронов (борогидрид, аскорбиновая кислота или альдегиды).²⁶¹ Так, Хабер применял пропиональдегид в качестве восстанавливающего активатора кислорода в гомогенной каталитической реакции эпокси́дирования пропилена с помощью тетрафенил порфирина марганца(III). Мы же проводили реакцию в присутствии изобутиральдегида. Остальные экспериментальные условия представлены в главе 3.12.3. Выход продукта определяли методом ГХ-МС путем отбора пробы из реакционной смеси. Синтез и состав используемых гетерогенных катализаторов подробно рассмотрен в главе 2.5.1.

В предварительных экспериментах изучали каталитические свойства комплексов марганца(III) **MnTPP** и **Mn-11d** в гомогенных условиях (Таблица 16). В качестве субстратов сначала использовали стирол, на котором было бы интересно проверить селективность катализаторов, и более реакционноспособный циклооктен. В случае стирола при использовании в качестве катализатора **MnTPP** конверсия за 5 часов составила 50 %, а полную конверсию наблюдали за 18 ч. **Mn-11d** оказался же более эффективным катализатором и позволил увеличить как скорость реакции, так и ее селективность. Эпоксид получили с выходом 70% за 18 ч (Таблица 16, оп.2). В некаталитических условиях стирол окисляется медленнее и менее селективно. За 18 ч реакция проходит всего на 25%, при этом эпоксид образуется с выходом 10% вместе со значительным количеством побочных продуктов окисления (бензальдегид, ацетофенон и фенилацетальдегид). Окисление циклооктена также идет и без катализатора, за 5 ч реакция прошла на 39%.

Однако стоит отметить, что в присутствии немодифицированного диоксида титана (Таблица 16, оп. 6) окисление не протекает. Что оказалось удивительно, и возможно связано с наличием адсорбированных молекул бутанола на поверхности неорганического порошка, которые могут выступать ингибиторами процесса. Использование же **MnTPP** в гомогенных условиях приводит за 5 ч к образованию эпоксида на 72%.

Таблица 16. Эпоксидирование циклооктена и стирола молекулярным кислородом, катализируемые комплексами марганца(III) и холостые эксперименты.



№ опыта	Субстрат	Катализатор, мол %	Время, ч	Конверсия, %	Выход эпоксида ^a , %
1	Стирол	MnTPP ^б , 1	5	50	25 ^B
			18	100	45 ^B
2	Стирол	Mn-11d , 1	5	69	51 ^B
			18	100	70 ^B
3	Циклооктен	MnTPP , 1	5	72	72
			24	100	100
4	Стирол	-	5	12	6 ^B
			18	25	10 ^B
5	Циклооктен	-	5	39	39
			18	93	93
6 ^г	Циклооктен	TiO ₂ ·1.20H ₂ O·0.07C ₄ H ₉ OH	5	0	0
			12	2	2
			30	17	17

^aВыход эпоксида определяли методом ГХ-МС. ^бТетрафенилпорфиринат марганца(III)(хлорид). ^B В качестве дополнительных побочных продуктов окисления стирола также получили бенальдегид, ацетофенон и фенилацетальдегид. ^г При воспроизведении опыта выход эпоксида составил 1% (5 ч), 2% (7 ч) и 60% (24 ч).

Далее мы проверили каталитическую активность пришитого катализатора **Mn-12a_110TiO₂** и возможность его рециклизации в реакции окисления циклооктена в количестве 1 мол % (Таблица 17). Оказалось, что гибридный материал проявляет схожую эффективность с **MnTPP** в растворе. За 5 часов выход эпоксида составил 65 %, а полная

конверсия была достигнута за 24 часа. Стоит отметить, что уже после первого цикла происходит изменение цвета материала с зеленого на бежевый и удельная поверхность материала уменьшается с 630 до 298 м²/г. Это можно объяснить модификацией марганцевого комплекса и сорбцией образующихся в ходе реакции молекул изомасляной кислоты. Данное предположение подтверждается также изменением профиля ИК-спектра, сопровождающимся появлением характеристических колебаний COO⁻ аниона в области 1600-1300 см⁻¹ (Рисунок 116).

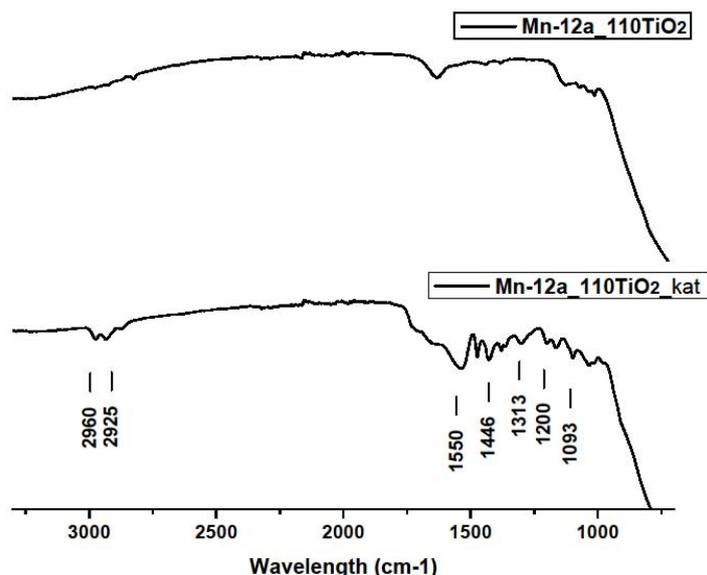
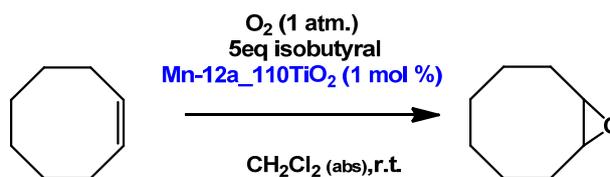


Рисунок 116. ИК-спектр гибридного материала **Mn-12a_110TiO₂** до (сверху) и после (снизу) использования в каталитической реакции окисления алкена.

После первого цикла гибридный материал отфильтровали, промыли хлористым метилом и после высушивания использовали повторно без дополнительной очистки (Таблица 17, оп.2-7). Стоит отметить, что катализатор удалось рециклизовать семь раз без потери эффективности. Фильтраты после окончания реакции в различных циклах проанализировали на содержание марганца методом ИСП-АЭС. Содержание марганца во всех образцах не превышало 10 млрд⁻¹, что говорит о том, что в ходе реакции потери активного комплекса с поверхности неорганической подложки не происходит. Отметим также, что нам удалось не потерять эффективность при снижении загрузки катализатора. Так, в случае реакционноспособного циклооктена реакция идет даже быстрее и уменьшение количества катализатора сопровождается увеличением эффективности каталитической системы).

Таблица 18).

Таблица 17. Эпоксидирование циклооктена молекулярным кислородом, катализируемое материалом **Mn-12a_110TiO₂**.



Цикл	Время, ч	Конверсия, %	Выход эпоксида ^a , %	Личинг катализатора ^b , Mn (млрд ⁻¹)
1	5	65	65	<10
	7	72	72	
	24	100	100	
2	5	98	98	<10
	7	100	100	
3	5	76	76	<10
	7	86	86	
	24	100	100	
4	5	100	100	<10
5	5	55	55	<10
	7	63	63	
	24	100	100	
6	5	96	96	<10
	7	99	99	
7	5	98	98	<10
	7	99	99	

^aВыход эпоксида определяли методом ГХ-МС. ^bЛичинг определяли, измеряя количество присутствующего в фильтрате марганца методом ИСП-АЭС (фильтрацию проводили и использованием мембранного фильтра 0.25мк).

Так при использовании 0.1 мол % **Mn-12a_110TiO₂** количественная конверсия достигается уже за 2.5 ч. Это может быть связано с уменьшением количества самого оксида титана, который сам по себе ингибирует окисление. Дальнейшее уменьшение количества катализатора привело к ожидаемому снижению скорости реакции. Подобранные оптимальные условия мы выбрали для проведения следующей серии экспериментов окисления других алкенов (Таблица 19).

Таблица 18. Эпоксидирование циклооктена молекулярным кислородом, катализируемое разным количеством материала **Mn-12a_110TiO₂**.

№ опыта	Катализатор, мол %	Время, ч	Конверсия ^a , %
1	1	2.5	65
		5	72
		24	100
2	0.33	2.5	70
		5	95
		8	100
3	0.1	2.5	98
		5	100
4	0.04	2.5	56
		5	93

^aКонверсию определяли методом ГХ-МС.

Окисление циклогексена протекает в этих условиях чуть медленнее и заканчивается через 18 ч. Эпоксид образуется в смеси с циклогексаноном, хотя селективность реакции высокая. Линейные алкены менее активны, чем ароматические и полная конверсия не достигается даже после 18 ч (Таблица 19, оп.9). Стирол более реакционноспособен, но дает сложную смесь продуктов окисления. Так после 18 ч достигается конверсия исходного соединения на 81 %, а эпоксид образуется с выходом 35% вместе с бензальдегидом (33%) и фенилацетальдегидом (10 %).

Таблица 19. Эпоксидирование алкенов молекулярным кислородом, катализируемые материалом **Mn-12a_110TiO₂** и холостые эксперименты сравнения.

№ опыта	Алкен	Катализатор, мол %	Время, ч	Конверсия, %	Выход эпоксиды ^a , % (селективность, %)
1	Циклогексен	0.1	2.5	70	60 ^б (86)
			5	86	75 ^б (87)
			6	91	75 ^б (82)
			18	100	85 ^б (85)
2	Циклогексен	-	2.5	15	15(100)
			5	28	28(100)
			18	47	43 ^б (92)
3	Лимонен	0.1	2.5	57	48 ^б (84)
			5	78	68 ^б (87)
			8	95	67 ^б (70)
			24	100	3 ^в
4	Лимонен	-	2.5	9	9(100)
			5	14	14(100)
			8	24	24(100)
			24	82	65 ^б (80)
5	Стильбен	0.1	2.5	61	45 ^б (74)
			5	87	61 ^б (70)
			18	100	66 ^б (66)
6	Стильбен	-	2.5	0	0
			5	5	5(100)
7	Стирол	0.1	2.5	30	11 ^б (37)
			5	38	15 ^б (39)
			18	81	35 ^б (45)
8	Стирол	-	2.5	12	6 ^б (50)
			5	16	9 ^б (56)
			18	25	10 ^б (40)
9	Октен -1	0.1	2.5	16	16(100)
			5	24	24(100)
			18	42	42(100)
10	Октен -1	-	2.5	8	8(100)
			5	13	13(100)
			18	29	29(100)

^aВыход эпоксиды определяли методом ГХ-МС. ^б В качестве побочных продуктов получили дополнительные продукты окисления алкенов. ^в Основной продукт со временем переходил в диэпоксид.

Стильбен реагирует быстрее и более селективно и за 5 ч конверсия составляет 87 % с выходом 61 %. В соответствии с вышеизложенными результатами, окисление лимонена протекает с достаточно высокой селективностью, которая составляет 87% при 78% конверсии исходного алкена и уменьшается до 70% в момент его полного расходования из-за процесса образования диэпоксида.

Таким образом, нам удалось приготовить эффективный и регенерируемый гетерогенный катализатор (**Mn-12a_110TiO₂**) на основе гидратированного пористого оксида титана и ковалентно пришитого комплекса марганца(III) с порфириновым лигандом, функционализированным фосфонатной группой. Он может использоваться для проведения реакций окислительного типа в относительно мягких условиях.

Эти результаты демонстрируют перспективность органо-неорганических гибридных материалов на основе металлокомплексов с фосфонатными лигандами и пористого диоксида титана для разработки гетерогенных катализаторов.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Общие условия, реагенты и растворители

3.1.1. Приборное обеспечение

Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P регистрировали на спектрометрах Bruker Avance-II с рабочей частотой 300.13 МГц, Bruker Avance-III рабочей частотой 500.13 МГц и Bruker Avance-III с рабочей частотой 600.13 МГц и внутренней стабилизацией по дейтерию при комнатной температуре. Химсдвиги (δ , м.д.) в спектрах ЯМР ^1H приведены при 298 К с использованием сигнала остаточных протонов растворителя (CDCl_3 – 7.25 м.д., CD_3OD – 3.34 м.д) в качестве внутреннего стандарта, в спектрах ЯМР ^{31}P – относительно 85%-ной H_3PO_4 в качестве внешнего стандарта.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) в видимой и УФ областях регистрировали на спектрофотометре Helios α фирмы Thermo Electron Corporation в кварцевых прямоугольных кюветах толщиной 1–10 мм.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре BRUKER Vertex 70v и Фурье-спектрометре Nexus фирмы Nicolet с использованием микрофокусирующей приставки НПВО (MIRacle ATR, Pike Technologies).

Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на приборе Bruker microTOF II и на спектрометре Ultraflex фирмы Bruker Daltonics в режиме положительных и отрицательных ионов с использованием рефлектомода с напряжением на мишени 20 мВ. В качестве матрицы использована 2,5-дигидрокси-бензойная кислота (**DHB**) и дитранол.

HR ESI масс-спектры получены на спектрометре Thermo LTQ Orbitrap XL, оборудованном источником электрораспыления (ESI) в режиме положительных и отрицательных ионов. Анализ проводился из раствора $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}$ (1:1).

Элементный анализ проводился на анализаторе Vario MICRO Cube фирмы Elementar.

Спектры комбинационного рассеивания записаны на приборе Microscope Raman RENISHAW inVia.

ИСП-АЭС проводили на эмиссионном спектрометре с двойным (радиальным и аксиальным) наблюдением плазмы серии iCAP 7400 фирмы Thermo Scientific.

Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре Cary Series UV-Vis-NIR фирмы Agilent Technologies с использованием приставки диффузного отражения.

Измерение удельной площади поверхности производили с помощью автоматизированной системы ASAP 2010.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на дифрактометрах "Bruker APEX II", оборудованном CCD-детектором и Bruker D8 Venture (Cu).

3.1.2. Общие условия проведения реакций

Контроль за ходом реакции и чистотой образующихся соединений осуществляли с помощью метода тонкослойной хроматографии на пластинках Macherey-Nagel (Alugram® SIL G/UV₂₅₄). Колоночную хроматографию проводили методом градиентного элюирования на силикагеле или окиси алюминия (Merck) в качестве неподвижной фазы.

Манипуляции с соединениями, чувствительными к влаге и кислороду, проводили в инертной атмосфере.

3.1.3. Растворители и реагенты

Этанол кипятили и перегоняли над гидридом кальция (т. кип. 78 °С), метанол 99.8% (Merck) предварительно сушили над молекулярными ситами 4Å, о-дихлорбензол «для синтеза» (Merck) использовали без дополнительной очистки, диметилформамид ≥ 98% (Fluka) использовали без дополнительной очистки, дихлорметан перегоняли над гидридом кальция (т. кип. 40 °С) и хранили в атмосфере сухого аргона, хлороформ кипятили и перегоняли над гидридом кальция (т. кип. 62 °С), толуол кипятили и перегоняли над гидридом кальция (т. кип.) 111 °С, н-пентан ≥ 98% «чда» (Химмед) использовали без дополнительной очистки, гексан ≥ 98% «чда» (Химмед) использовали без дополнительной очистки, тетрагидрофуран и диэтиловый эфир кипятили и перегоняли над металлическим натрием (т. кип. 65 и 34.6 °С, соответственно), ацетон «осч» (Химмед) использовали без дополнительной очистки, ацетонитрил ≥ 99,7% «A.R.» (Merck) использовали без дополнительной очистки, CDCl₃ 99.8% пропускали через колонку с основным оксидом алюминия, CD₃OD 99.9% (Merck) и D₂O использовали без дополнительной очистки, триметилбромсилан перегоняли над CaH₂ в токе аргона (т. кип. 57 °С), параформальдегид (Aldrich), бор трифторид эфират (Fluka), 2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохинон (DDQ) (Aldrich), р-толилальдегид (Acros Organics), р-метоксикарбонилбензальдегид (Aldrich), N-бромсукцинимид (Acros Organics), диэтилфосфит (Aldrich), ацетат палладия(II) (Aldrich), трифенилфосфин (Aldrich),

триэтиламин (Aldrich), ацетат цинка(II) (дигидрат) (ЛенРеактив), трирутения додекакарбонил (Aldrich), ацетат магния(II) (Aldrich), гидрокарбонат калия (Химмед), ацетилацетонат никеля(II) (Aldrich), сульфат галлия(III) (Aldrich), ацетат натрия (Химмед), хлорид индия(III) (Aldrich), сульфат натрия (Химмед), хлорид марганца(II) (Acros Organics), хлорид олова(II) (Aldrich), ацетат меди(II) (моногидрат) (ЛенРеактив), гидроксид натрия «хч» (Химмед), уксусная кислота «х.ч. ледяная» (СпектрХим), соляная кислота 37% «х.ч.» (СпектрХим), изопропилат титана(IV) (Aldrich), н-бутоксид титана(IV) (Aldrich), изобутиральдегид (Aldrich), циклооктен (Fluka), циклогексен (Aldrich), стирол (Alfa), октен-1 (Acros Organics), транс-стильбен (Aldrich), (R)-(+)-лимонен (Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

3.1.4. Синтез исходных соединений

Дипиррилметан (dipy) был получен согласно литературному методу ²⁶².

Свободные лиганды **2H-1**, а именно 5,15-бис(*n*-толил)порфирин ²⁶³ (**2H-1a**), 5,15-бис[*n*-(метоксикарбонил)фенил]порфирин ²⁶⁴ (**2H-1b**), 5,15-дифенилпорфирин ²⁶⁵ (**2H-1e**), 5,15-бис(*n*-цианофенил)порфирин ²⁶⁶ (**2H-1g**), 5,15-бис(*p*-метоксифенил)порфирин ²⁶⁷ (**2H-1z**) были получены взаимодействием dipy и соответствующего ароматического альдегида согласно опубликованным методикам.

Комплексы цинка(II) с порфиринами **2H-1**, а именно 5,15-бис(*n*-толил)порфиринат цинка(II) ²⁶⁸ (**Zn-1a**), 5,15-бис[*p*-(метоксикарбонил)фенил]порфиринат цинка(II) ²⁶⁷ (**Zn-1b**), 5,15-дифенилпорфиринат цинка(II) ²⁶⁹ (**Zn-1e**), 5,15-бис(*p*-цианофенил)порфиринат цинка(II) ²⁶⁶ (**Zn-1g**), 5,15-бис(*p*-метоксифенил)порфиринат цинка(II) ²⁶⁷ (**Zn-1z**) были получены согласно литературным методам.

10,20-Ди(бромо)-5,15-бис(*n*-толил)порфирин (**2H-6a**) был получен бромированием **2H-1a** согласно ²⁷⁰.

10,20-Ди(бромо)-5,15-бис(*n*-толил)порфиринат цинка(II) (Zn-6a) был получен взаимодействием **2H-6a** и цинка(II) ацетата дигидрата согласно ¹⁴⁸.

10,20-Ди(бромо)-5,15-бис[*n*-(метоксикарбонил)фенил]порфиринат цинка(II) (Zn-6b) был получен бромированием **Zn-1b** согласно ²⁷¹.

10,20-Бис(диэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфиринат цинка(II) (Zn-7a) был получен по реакции Pd-катализируемого кросс-сочетания диэтилфосфита с **Zn-6a** согласно ¹⁵⁷.

10,20-Бис(диэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфирин (2H-7a) был получен

декомплексообразования **Zn-7a** согласно¹⁵⁷.

5,10,15,20-тетракис[*n*-(бромо)фенил]порфирин (2H-10d) был получен согласно литературному методу.²⁷²

5,10,15,20-тетракис[*n*-(бромо)фенил]порфиринат цинка(II) (Zn-10d) был получен взаимодействием **2H-10d** и цинка(II) ацетата дигидрата согласно²⁷².

5,10,15,20-тетракис[*n*-(диэтоксифосфорил)фенил]порфиринат цинка(II) (Zn-11d) был получен по реакции Pd-катализируемого кросс-сочетания диэтилфосфита с **Zn-10d** согласно¹⁵⁷.

5,10,15,20-тетракис[*n*-(диэтоксифосфорил)фенил]порфирин (2H-11d) был получен декомплексообразованием **Zn-11d** согласно¹⁵⁷.

3.2. Синтез 10-бромопорфиринов и их металлокомплексов с цинком(II)

3.2.1. Синтез 10-бромопорфиринов (2H-2)

Общая методика

Порфирин **2H-1** (0.1 ммоль) растворяли в CHCl_3 (25 мл) при комнатной температуре в круглодонной колбе с магнитной мешалкой. Затем охлаждали или нагревали этот раствор до определенной температуры и вносили *N*-бромсукцинимид (NBS) (20 мг, 0.11 ммоль, 1.1 экв.). Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин, после чего добавляли ацетон (0.5 мл) для нейтрализации NBS. Контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью метода MALDI-TOF масс-спектрометрии, определяя соотношение исходного порфирина **2H-1**, ди-бромпроизводного **2H-6** и целевого порфирина – моно-бромпроизводного порфирина **2H-2**. Реакционную смесь упаривали досуха при пониженном давлении, очищали, пропуская через слой силикагеля. Полученный твердый остаток анализировали с помощью ¹H-ЯМР спектроскопии, определяя молярное соотношение **2H-1**, **2H-2** и **2H-6** в смеси. Выход бромидов **2H-2** и **2H-6** посчитали на основе суммарного количества смеси и соотношения **2H-1**, **2H-2** и **2H-6** в ней.

Стоит отметить, что когда ¹H-ЯМР спектр записывали в CDCl_3 , сигналы протонов дибромиды **2H-6** были часто уширены. В этом случае, молярное соотношение бромидов считали, используя спектр соответствующих комплексов цинка(II), полученных обработкой этих смесей цинка(II) ацетатом дигидратом согласно методике, описанной выше для **Zn-1**.

Смесь 10-бromo-5,15-бис(*n*-толил)порфирин (**2Н-2а**) и 5,15-дibromo-10,20-бис(*n*-толил)порфирин (**2Н-6а**)

Получали из порфирина **2Н-1а** (300 мг, 0.612 ммоль) при температуре -7 °С. После очистки колоночной хроматографией, используя смесь пентан/CHCl₃, 1/1 (об/об) в качестве элюента, получали неразделимую смесь порфиринов **2Н-1а/2Н-2а/2Н-6а** (356 мг). Молярное соотношение **2Н-1а/2Н-2а/2Н-6а** в смеси 1.6/10/4.3, посчитанные выходы для **2Н-2а** и **2Н-6а** составили 63% и 27%, соответственно. Спектральные данные обоих соединений находятся в соответствии с литературой.²⁷⁰

¹H-ЯМР, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С), м.д.: -2.99 (2H, с, NH), 2.71 (6H, с, Ph-CH₃), 7.58 (4H, д, ³J_{H,H} = 8.0 Гц, *m*-Ph), 8.08 (4H, д, ³J_{H,H} = 8.0 Гц, *o*-Ph), 8.96 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.7 Гц, β-Н), 8.97 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.7 Гц, β-Н), 9.26 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.7 Гц, β-Н), 9.72 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.9 Гц, β-Н), 10.15 (1H, с, *meso*-H).

MALDI-TOF MS, *m/z*: вычислено для C₃₄H₂₅BrN₄ [M]⁺ 568.13; найдено 568.15.

Смесь 10-бromo-5,15-бис[*n*-(метоксикарбонил)фенил]порфирин (**2Н-2б**) и 5,15-дibromo-10,20-бис[*n*-(метоксикарбонил)фенил]порфирин (**2Н-6б**)

Получали из порфирина **2Н-1б** (452 мг, 0.780 ммоль) при температуре 0 °С. Неразделимую смесь порфиринов **2Н-1б/2Н-2б/2Н-6б** получали после очистки колоночной хроматографией, используя CHCl₃ в качестве элюента (506 мг). Молярное соотношение **2Н-1б/2Н-2б/2Н-6б** в смеси 12.5/10/8.8, посчитанные выходы для **2Н-2а** и **2Н-6а** составили 32% и 28%, соответственно.

2Н-2б: ¹H-ЯМР, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С), м.д.: -3.10 (2H, с, NH), 4.12 (6H, с, Ph-COOCH₃), 8.23 (4H, д, ³J_{H,H} = 8.4 Гц, *o*-Ph), 8.44 (4H, д, ³J_{H,H} = 8.4 Гц, *m*-Ph), 8.85 (4H, м, β-Н), 9.23 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.7 Гц, β-Н), 9.70 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.9 Гц, β-Н), 10.10 (1H, с, *meso*-H).

MALDI-TOF MS, *m/z*: вычислено для C₃₆H₂₆BrN₄O₄ [M+H]⁺ 657.11; найдено 657.65.

2Н-6б²⁷³: ¹H-ЯМР, δ (300 МГц; CDCl₃; 25 °С), м.д.: -2.85 (2H, с, NH), 4.12 (6H, с, Ph-COOCH₃), 8.16 (4H, д, ³J_{H,H} = 8.4 Гц, *o*-Ph), 8.48 (4H, д, ³J_{H,H} = 8.4 Гц, *m*-Ph), 8.70 (4H, д, ³J_{H,H} = 4.7 Гц, β-Н), 9.55 (4H, д, ³J_{H,H} = 4.9 Гц, β-Н).

MALDI-TOF MS, *m/z*: вычислено для C₃₆H₂₅Br₂N₄O₄ [M+H]⁺ 735.02; найдено 735.56.

Для увеличения выхода **2Н-2б** проводили реакцию при 40 °С, однако получили более сложную смесь бромидов, содержащую несколько изомерных форм порфиринил моно- и дибромидов (около 10%; это приближение сделали на основе интегрирования сигналов *мезо*-протонов в ¹H-ЯМР спектре).

Смесь 10-бромо-5,15-дифенилпорфирин (2Н-2е) и 5,15-дибромо-10,20-дифенилпорфирин (2Н-6е)

Получали из порфирина **2Н-1е** (260 мг, 0.560 ммоль) при температуре -7 °С. После очистки колоночной хроматографией, используя CH₂Cl₂ в качестве элюента, получали неразделимую смесь порфиринов **2Н-2е/2Н-6е** (205 мг). Молярное соотношение **2Н-2е/2Н-6е** в смеси 9/1, посчитанные выходы для **2Н-2а** и **2Н-6а** составили 60% и 7%, соответственно. Спектральные данные обоих соединений находятся в соответствии с литературой²⁶⁵. Порфирины **2Н-2е** и **2Н-6е** получали также в смеси CH₂Cl₂/MeOH (9/1, об/об) при 25 °С. Выходы представлены в главе 2.1 в Таблица 1.

3.2.2. Синтез 10-бромопорфиринатов цинка(II) (Zn-2)

Общая методика

5,15-Диарилпорфиринат цинка (II) **Zn-1** (1 ммоль) растворяли в CHCl₃ (212 мл) при комнатной температуре в круглодонной колбе с магнитной мешалкой, добавляли пиридин (404 мкл, 5 ммоль, 5 экв.). Полученную смесь перемешивали в течение 10 мин при комнатной температуре до полного растворения порфирина **Zn-1**. Затем вносили NBS (196 мг, 1.1 ммоль, 1.1 экв.). Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин, после чего добавляли ацетон (3 мл) для нейтрализации NBS. Контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью метода MALDI-TOF масс-спектрометрии, определяя соотношение исходного порфирина **Zn-1**, ди-бромпроизводного **Zn-6** и целевого порфирина – моно-бромпроизводного порфирина **Zn-2**. Реакционную смесь упаривали досуха при пониженном давлении, очищали, пропуская через слой силикагеля, используя CHCl₃ в качестве элюента. Полученный твердый остаток анализировали с помощью ¹H-ЯМР спектроскопии, определяя молярное соотношение **Zn-1**, **Zn-2** и **Zn-6** в смеси. Выход бромидов **Zn-2** и **Zn-6** посчитали на основе суммарного количества смеси и соотношения **Zn-1**, **Zn-2** и **Zn-6** в ней.

Смесь 10-бромо-5,15-бис(*n*-толил)порфирината цинка(II) (Zn-2а) и 5,15-дибромо-10,20-бис(*n*-толил)порфирината цинка(II) (Zn-6а)

Получали из порфирината цинка(II) **Zn-1а** (61 мг, 0.11 ммоль). Порфиринаты **Zn-2а** и **Zn-6а** (73 мг) получили в молярном соотношении 10:6. Посчитанные выходы для **Zn-2а** и **Zn-6а** составили 63% и 37%, соответственно.

Zn-6а: ¹H-ЯМР, δ (300 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 2.27 (6H, с, Ph-CH₃), 7.12 (4H, д, ³J_{H,H} = 7.9 Гц, *m*-Ph), 7.57 (4H, д, ³J_{H,H} = 7.9 Гц, *o*-Ph), 8.44 (4H, д, ³J_{H,H} = 4.7 Гц, β-H), 9.20 (4H, д, ³J_{H,H} = 4.7 Гц, β-H).

MALDI-TOF MS, m/z : вычислено для $C_{34}H_{23}Br_2N_4O_4Zn$ $[M+H]^+$ 796.94; найдено 796.95.

Спектральные данные **Zn-2a** находятся в соответствии с литературой.²⁷⁴

Смесь 10-бromo-5,15-бис[*n*-(метоксикарбонил)фенил]порфирина цинка(II) (**Zn-2b**) и 5,15-дибromo-10,20-бис[*n*-(метоксикарбонил)фенил]порфирина цинка(II) (**Zn-6b**)

Получали из порфирина цинка(II) **Zn-1b** (940 мг, 1.46 ммоль). Смесь порфиринов **Zn-1b**, **Zn-2b** и **Zn-6b** (1.09 г) проанализировали методом ¹H-ЯМР спектроскопии и получили молярное соотношение **Zn-1b/Zn-2b/Zn-6b** 0.5:10:5.2. Посчитанные выходы для **Zn-2b** и **Zn-6b** составили 64% и 33%, соответственно.

Zn-2b: ¹H-ЯМР, δ (600 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 3.91 (6H, с, Ph-COOCH₃), 8.08 и 8.22 (8H, $J_{AB} = 8.1$ Гц, *m,o*-Ph), 8.67 (2H, д, ³ $J_{H,H} = 4.6$ Гц, β -H), 8.69 (2H, д, ³ $J_{H,H} = 4.6$ Гц, β -H), 9.10 (2H, д, ³ $J_{H,H} = 4.6$ Гц, β -H), 9.53 (2H, д, ³ $J_{H,H} = 4.6$ Гц, β -H), 9.94 (1H, с, *meso*-H).

MALDI-TOF MS, m/z : вычислено для $C_{36}H_{24}BrN_4O_4Zn$ $[M+H]^+$ 719.00; найдено 719.40.

Спектральные данные **Zn-6b** находятся в соответствии с литературой.²⁷¹

Смесь 10-бromo-5,15-дифенилпорфирина цинка(II) (**Zn-2e**) и 5,15-дибromo-10,20-дифенилпорфирина цинка(II) (**Zn-6e**)

Получали из порфирина цинка(II) **Zn-1e** (620 мг, 1.18 ммоль). Согласно ¹H-ЯМР в полученной смеси продуктов (697 мг), также содержался исходный порфирин **Zn-1e**. Молярное соотношение **Zn-1e/Zn-2e/Zn-6e** 2.6:10:4.9. Посчитанные выходы для **Zn-2e** и **Zn-6e** составили 55% и 27%, соответственно.

Спектральные данные **Zn-2e**²⁷⁵ и **Zn-6e**²⁶⁵ находятся в соответствии с литературой.

Смесь 10-бromo-5,15-(*n*-цианофенил)порфирина цинка(II) (**Zn-2g**) и 5,15-дибromo-10,20-(*n*-цианофенил)порфирина цинка(II) (**Zn-6g**)

Получали из порфирина цинка(II) **Zn-1g** (177 мг, 0.31 ммоль). Согласно ¹H-ЯМР в полученной смеси продуктов (202 мг), также содержался исходный порфирин **Zn-1g**. Молярное соотношение **Zn-1g/Zn-2g/Zn-6g** 2:10:2.5. Посчитанные выходы для **Zn-2g** и **Zn-6g** составили 69% и 17%, соответственно.

Zn-2g: ¹H-ЯМР, δ (600 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 7.88 и 8.13 (8H, $J_{AB} = 7.8$ Гц, *m,o*-Ph), 8.63 (2H, д, ³ $J_{H,H} = 4.5$ Гц, β -H), 8.64 (2H, д, ³ $J_{H,H} = 4.4$ Гц, β -H), 9.20

(2H, д, $^3J_{H,H} = 4.4$ Гц, β -H), 9.55 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.5$ Гц, β -H), 9.97 (1H, с, *meso*-H).

MALDI-TOF MS, *m/z*: вычислено для $C_{34}H_{18}BrN_6Zn$ $[M+H]^+$ 653.00; найдено 653.50.

Zn-6g: 1H -ЯМР, δ (600 МГц; $CDCl_3/CD_3OD$ (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 7.87 и 8.08 (8H, $J_{AB} = 7.8$ Гц, *m,o*-Ph), 8.53 (4H, д, $^3J_{H,H} = 4.5$ Гц, β -H), 9.47 (4H, д, $^3J_{H,H} = 4.5$ Гц, β -H).

MALDI-TOF MS, *m/z*: вычислено для $C_{34}H_{16}Br_2N_6Zn$ $[M]^+$ 729.90; найдено 729.70.

Смесь 10-бromo-5,15-(*n*-метоксифенил)порфирина цинка(II)

(**Zn-2z**) и 5,15-диbromo-10,20-(*n*-метоксифенил)порфирина цинка(II) (**Zn-6z**)

Получали из порфирина цинка(II) **Zn-1z** (582 мг, 0.99 ммоль). Согласно 1H -ЯМР в полученной смеси продуктов (584 мг), также содержался исходный порфирин **Zn-1z**. Молярное соотношение **Zn-1z/Zn-2z/Zn-6z** 0.5:10:2. Посчитанные выходы для **Zn-2z** и **Zn-6z** составили 70% и 14%, соответственно.

Zn-2z: 1H -ЯМР, δ (600 МГц; $CDCl_3/CD_3OD$ (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 3.90 (6H, с, Ph- OCH_3), 7.09 (4H, $J_{AB} = 8.4$ Гц, *m*-Ph), 7.89 (4H, $J_{AB} = 8.3$ Гц, *o*-Ph), 8.76 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.5$ Гц, β -H), 8.77 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.4$ Гц, β -H), 9.07 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.4$ Гц, β -H), 9.50 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.5$ Гц, β -H), 9.90 (1H, с, *meso*-H).

MALDI-TOF MS, *m/z*: вычислено для $C_{34}H_{24}BrN_4O_2Zn$ $[M+H]^+$ 663.00; найдено 663.50.

Спектральные данные **Zn-6z** находятся в соответствии с литературой²⁷⁶.

3.3. Синтез 10-диэтоксифосфорилпорфиринов и их металлокомплексов цинка(II)

3.3.1. Синтез 10-диэтоксифосфорилпорфиринов цинка(II) (**Zn-3**)

Общая методика

Реакцию проводили, используя смесь бромзамещенных порфиринов **Zn-2/Zn-6**, полученную по описанной выше методике. Количество диэтил фосфита, катализатора и третиламина рассчитывали относительно содержания моно- и ди-бромзамещенных порфиринов **Zn-2** и **Zn-6** в смеси **Zn-1/Zn-2/Zn-6**.

В двугорлую круглодонную колбу, оснащенную обратным холодильником и магнитной мешалкой, помещали смесь порфиринов **Zn-1/Zn-2/Zn-6** и каталитическую систему - ацетат палладия(II)/трифенилфосфин (30 моль%). Реакционную колбу последовательно вакуумировали и заполняли аргоном три раза, затем вносили с помощью шприца безводный толуол, этанол (1/1, об/об, 5 мл на каждые 100 мг смеси **Zn-2/Zn-6**), триэтиламин (15 экв.) и диэтилфосфит (50 экв.). Реакционную смесь перемешивали при

кипячении и конверсию порфиринов оценивали с помощью методов MALDI-TOF масс-спектрометрии и ^1H -ЯМР спектроскопии. При достижении полной конверсии бромидов реакционную смесь охлаждали и упаривали досуха при пониженном давлении. Целевой порфирин **Zn-3** выделяли с использованием колоночной хроматографии градиентным элюированием на силикагеле. В некоторых случаях, продукт выделяли вместе с диэтилфосфитом, который затем удаляли при пониженном давлении (0.1 мм) или высаживанием *n*-пентаном раствора в хлороформе.

Выход продукта посчитали относительно общего количества бромидов **Zn-2/Zn-6** в исходной смеси.

10-Диэтоксифосфорил-5,15-бис(*n*-толил)порфирилат цинка(II) (**Zn-3a**)

Получали из смеси порфирилатов цинка(II) **Zn-1a/Zn-2a/Zn-6a** (молярное соотношение 1:10:3.7) (400 мг) с диэтилфосфитом. Порфирин **Zn-3a** выделяли в виде красно-фиолетового порошка колоночной хроматографией, используя смесь $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (99/1, об/об) в качестве элюента, выход составил 71% (280 мг).

^1H -ЯМР, δ (300 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 1.14 (6H, т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, OCH_2CH_3), 2.50 (6H, с, Ph-CH_3), 3.98-4.07 (2H, м, OCH_2CH_3), 4.23-4.32 (2H, м, OCH_2CH_3), 7.36 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Гц, *m*-Ph), 7.86 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, *o*-Ph), 8.71 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.4$ Гц, β -H), 8.76 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Гц, β -H), 9.10 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.5$ Гц, β -H), 10.02 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.6$ Гц, β -H), 10.03 (1H, с, *meso*-H).

^{31}P -ЯМР, δ (121 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 30.82.

ЭСП, λ_{max} ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (97/3, об/об)), нм(lg ϵ): 421(5.08), 549(3.73), 585(3.32).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 1549 (сл), 1524 (сп), 1468 (сп), 1438 (сл), 1413 (сл), 1388 (сл), 1354 (сл), 1313 (сп), 1263 (сп, P=O), 1225 (сп), 1205 (с), 1179 (сп), 1155 (сп), 1098 (сл), 1086 (сл), 1073 (сл), 1056 (с), 1010 (с, P-O-Et), 993 (с), 975 (с), 892 (с), 874 (с), 852 (с), 846 (с), 796 (с), 774 (с), 757 (с), 738 (с), 715 (с), 698 (с), 668 (с), 591 (с), 566 (с), 537 (с).

HRMS (ESI), *m/z*: вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{N}_4\text{NaPZn}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 711.14740; найдено 711.14694.

10-(Диэтоксифосфорил)-5,15-бис[*n*-(метоксикарбонил)фенил]порфирилат цинка(II) (**Zn-3b**)

Получали из смеси порфирилатов цинка(II) **Zn-1b/Zn-2b/Zn-6b** (молярное соотношение 0.6:10:5) (112 мг) с диэтилфосфитом. Порфирин **Zn-3b** выделяли в виде

красно-фиолетового порошка колоночной хроматографией, используя смесь $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (99/1, об/об) в качестве элюента, выход составил 52% (58 мг).

^1H -ЯМР, δ (600 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 1.13 (6H, т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, OCH_2CH_3), 3.91 (6H, с, Ph-COOCH_3), 3.97-4.04 (2H, м, OCH_2CH_3), 4.22-4.28 (2H, м, OCH_2CH_3), 8.07 и 8.22 (8H, АВ система, $J_{\text{AB}} = 7.8$ Гц, *o*-Ph и *m*-Ph, соответственно), 8.63 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.5$ Гц, β -H), 8.68 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Гц, β -H), 9.12 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.5$ Гц, β -H), 10.05 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Гц, β -H), 10.05 (1H, с, *meso*-H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 26.16.

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3), нм(lg ϵ): 420(5.45), 546(4.24), 580(3.95).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 1717(с, C=O), 1606 (с), 1549 (сл), 1524 (сп), 1471 (сп), 1435 (с), 1418 (сл), 1401 (сл), 1390 (сл), 1353 (сл), 1308 (сл), 1271 (с, P=O), 1226 (сп), 1201 (с), 1178 (сп), 1155 (сп), 1110 (с), 1098 (с), 1063 (сп), 1041 (сп, P-O-Et), 987 (с, P-O-Et), 960 (с), 893 (с), 865 (с), 819 (с), 789 (с), 758 (с), 734 (с), 716 (с), 700 (с), 671 (сл), 666 (сп), 636 (сп), 579 (с), 674 (с), 555 (с).

HRMS (ESI), *m/z*: вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{O}_7\text{N}_4\text{NaPZn}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 799.12760; найдено 799.12538.

10-(Диэтоксифосфорил)-5,15-дифенилпорфиринат цинка(II) (Zn-3e)

Получали из смеси порфиринатов цинка(II) **Zn-1e/Zn-2e/Zn-6e** (молярное соотношение 2.2:10:2.5) (88 мг) с диэтилфосфитом. Порфирин **Zn-3e** выделяли в виде красно-фиолетового порошка колоночной хроматографией, используя $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ в качестве элюента, выход составил 70% (57 мг).

^1H -ЯМР, δ (300 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 1.16 (6H, т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, OCH_2CH_3), 3.95-4.08 (2H, м, OCH_2CH_3), 4.22-4.33 (2H, м, OCH_2CH_3), 7.52-7.61 (6H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Гц, *m+p*-Ph), 7.98 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 9.2$ Гц, *o*-Ph), 8.69 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.5$ Гц, β -H), 8.74 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Гц, β -H), 9.11 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.5$ Гц, β -H), 10.02 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Гц, β -H), 10.05 (1H, с, *meso*-H).

^{31}P -ЯМР, δ (121 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 30.68.

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3), нм(lg ϵ): 413(5.46), 543(4.10), 579(3.94).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2923 (с), 2852 (сп), 1598 (сл), 1576 (сл), 1548 (сл), 1525 (сл), 1467 (сп), 1440 (сп), 1414 (сл), 1391 (сл), 1354 (сл), 1311 (сп), 1261 (сп, P=O), 1226 (с), 1209 (с, P=O), 1178 (сл), 1155 (сп), 1090 (сп), 1062 (с), 1047 (с), 1016 (с, P-O-Et), 1004 (с), 993 (с), 985 (с),

890 (с), 874 (ср), 857 (сл), 846 (сл), 798 (с), 788 (с), 750 (с), 730 (с), 716 (ср).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $C_{36}H_{29}N_4NaO_3PZn [M+Na]^+$ 683.11610; найдено 683.11827.

10-(Диэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-цианофенил)порфирилат цинка(II) (**Zn-3g**)

Получали из смеси порфирилатов цинка(II) **Zn-1g/Zn-2g/Zn-6g** (молярное соотношение 2.8:10:1.9) (96 мг) с диэтилфосфитом. Порфирин **Zn-3g** выделяли в виде красно-фиолетового порошка колоночной хроматографией, используя $CHCl_3$ в качестве элюента, выход составил 59% (50 мг).

1H -ЯМР, δ (600 МГц; $CDCl_3/CD_3OD$ (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 1.14 (6H, т, $^3J_{H,H} = 6.9$ Гц, OCH_2CH_3), 3.97-4.05 (2H, м, OCH_2CH_3), 4.22-4.30 (2H, м, OCH_2CH_3), 7.88 и 8.12 (8H, АВ система, $J_{AB} = 7.9$ Гц, *o*-Ph и *m*-Ph, соответственно), 8.58 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.3$ Гц, β -H), 8.64 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.8$ Гц, β -H), 9.15 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.3$ Гц, β -H), 10.08 (1H, с, *meso*-H), 10.09 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.8$ Гц, β -H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; $CDCl_3/CD_3OD$ (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 25.60.

ЭСП, λ_{max} ($CHCl_3$), нм(lg ϵ): 418(5.24), 548(4.13), 582(3.89).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2225 (с, $C\equiv N$), 1603 (ср), 1559 (сл), 1550 (сл), 1525 (ср), 1506 (сл), 1471 (ср), 1436 (сл), 1418 (сл), 1394 (ср), 1384 (ср), 1368 (сл), 1353 (ср), 1312 (сл), 1256 (сл), 1222 (ср), 1200 (с, P=O), 1174 (сл), 1158 (с), 1102 (сл), 1092 (ср), 1068 (с), 1019 (с, P-O-Et), 991 (с), 982 (с), 948 (ср), 892 (с), 875 (сл), 866 (ср), 857 (с), 804 (сл), 798 (с), 778 (с), 753 (с), 738 (с), 717 (с), 699 (с), 682 (сл), 668 (ср), 662 (ср), 646 (ср), 621 (сл), 615 (сл), 610 (сл), 589 (ср), 584 (с), 579 (с), 573 (с), 567 (с), 563 (ср), 553 (с).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $C_{38}H_{28}N_6O_3PZn [M+H]^+$ 711.12465; найдено 711.12158; вычислено для $C_{38}H_{27}N_6NaO_3PZn [M+Na]^+$ 733.10659; найдено 733.10353.

10-(Диэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-метоксифенил)порфирилат цинка(II) (**Zn-3z**)

Получали из смеси порфирилатов цинка(II) **Zn-1z/Zn-2z/Zn-6z** (молярное соотношение 0.2:10:1.8) (80 мг) с диэтилфосфитом. Порфирин **Zn-3z** выделяли в виде красно-фиолетового порошка колоночной хроматографией, используя $CHCl_3$ в качестве элюента, выход составил 42% (35 мг).

1H -ЯМР, δ (600 МГц; $CDCl_3/CD_3OD$ (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 1.13 (6H, т, $^3J_{H,H} = 7.0$ Гц, OCH_2CH_3), 3.90 (6H, с, Ph- OCH_3), 3.97-4.03 (2H, м, OCH_2CH_3), 4.21-4.27 (2H, м, OCH_2CH_3), 7.08 (4H, д, $^3J_{H,H} = 8.3$ Гц, *m*-Ph), 7.87 (4H, д, $^3J_{H,H} = 8.3$ Гц, *o*-Ph), 8.70 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.3$ Гц, β -H), 8.75 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.8$ Гц, β -H), 9.09 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.3$ Гц, β -H), 10.00

(1H, с, *meso*-H), 10.01 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.8$ Гц, β -H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 26.82.

ЭСП, λ_{max} ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (95/5, об/об)), нм(lg ϵ): 420(5.33), 550(4.24), 586(4.06).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 1607 (ср), 1559 (ср), 1539 (сл), 1522 (ср), 1517 (сл), 1507 (ср), 1499 (сл), 1472 (ср), 1458 (ср), 1440 (ср), 1384 (сл), 1352 (сл), 1312 (ср), 1302 (сл), 1292 (ср), 1249 (с, P=O), 1225 (сл), 1204 (ср, P=O), 1184 (сл), 1172 (с), 1156 (сл), 1105 (ср), 1086 (ср), 1073 (сл), 1059 (ср), 1039 (ср), 1009 (ср, P-O-Et), 993 (с), 982 (с), 974 (с), 958 (сл), 892 (с), 876 (ср), 858 (с), 846 (с), 808 (с), 800 (с), 788 (сл), 778 (ср), 773 (с), 758 (ср), 741 (с), 717 (ср), 700 (с), 668 (ср), 645 (сл), 608 (с), 578(с), 568 (с), 553 (с).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{NaO}_5\text{PZn}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 743.13777; найдено 743.16632.

3.3.2. Синтез 10-диэтоксифосфорилпорфиринов (2H-3)

Общая методика

В раствор порфирина цинка **Zn-3** в хлороформе добавляли водный раствор HCl (4M). Полученный раствор интенсивно перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. Контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью метода MALDI-TOF масс-спектрометрии по полному исчезновению пика молекулярного иона порфирина цинка **Zn-3**. Далее реакцию смесь промывали водным раствором гидрокарбоната натрия и дистиллированной водой. Органическую фазу высушивали над безводным Na_2SO_4 и упаривали при пониженном давлении. Порфирин **2H-3** очищали, пропуская через слой силикагеля и используя CHCl_3 /гексан (1/1, об/об) в качестве элюэнта.

10-Диэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфирин (2H-3a)

Получали взаимодействием **Zn-3a** (50 мг, 0.070 ммоль) с водным раствором HCl (0.3 мл) в хлороформе (70 мл). Порфирин **2H-3a** выделяли в виде фиолетового порошка, выход составил 90% (41 мг).

^1H -ЯМР, δ (600 МГц; CDCl_3 ; 25 °С), м.д.: -2.79 (2H, с, NH), 1.32 (6H, т, $^3J_{H,H} = 7.0$ Гц, OCH_2CH_3), 2.72 (6H, с, Ph- CH_3), 4.17-4.23 (2H, м, OCH_2CH_3), 4.45-4.52 (2H, м, OCH_2CH_3), 7.57 (4H, д, $^3J_{H,H} = 7.8$ Гц, *m*-Ph), 8.07 (4H, д, $^3J_{H,H} = 7.8$ Гц, *o*-Ph), 8.89 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.8$ Гц, β -H), 8.97 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.8$ Гц, β -H), 9.25 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.3$ Гц, β -H), 10.20 (1H, с, *meso*-H), 10.36 (2H, уш.с, β -H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; CDCl_3 ; 25 °С), м.д.: 23.15.

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃/MeOH (97/3, об/об)), нм(lgε): 418(5.40), 516(4.13), 550(3.75), 588(3.72), 640(3.59).

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 3320(сл, NH), 2960(сл), 2920(сл), 2852(сл), 1550(сл), 1508(сл), 1442(сл), 1390(сл), 1248(сл, P=O), 1227(сл, P=O), 1210(сл), 1182(сл), 1163(сл), 1093(сл), 1036(с), 1015(с, P-O-Et), 950(с), 941(с), 884(ср), 870(ср), 857(ср), 837(ср), 791(с), 781(с), 737(с), 722(с), 692(ср), 638(сл).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для C₃₈H₃₆N₄O₃P₁ [M+H]⁺ 627.25195; найдено 627.25355.

MALDI-TOF MS, m/z : вычислено для C₃₈H₃₆N₄O₃P [M+H]⁺ 627.25; найдено 627.63.

10-(Диэтоксифосфорил)-5,15-бис[*n*-(метоксикарбонил)фенил]порфирин (2H-3b)

Получали взаимодействием **Zn-3b** (50 мг, 0.064 ммоль) с водным раствором HCl (0.26 мл) в хлороформе (60 мл). Порфирин **2H-3b** выделяли в виде фиолетового порошка, выход составил 92% (42 мг).

¹H-ЯМР, δ (600 МГц; CDCl₃; 25 °C), м.д.: -2.85 (2H, с, NH), 1.33 (6H, т, ³J_{H,H} = 7.0 Гц, OCH₂CH₃), 4.12 (6H, с, Ph-COOCH₃), 4.18-4.24 (2H, м, OCH₂CH₃), 4.46-4.54 (2H, м, OCH₂CH₃), 8.28 и 8.46 (8H, АВ система, J_{AB} = 8.1 Гц, *o*-Ph и *m*-Ph, соответственно), 8.82 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.3 Гц, β-H), 8.88 (2H, д, ³J_{H,H} = 5.0 Гц, β-H), 9.30 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.3 Гц, β-H), 10.26 (1H, с, *meso*-H), 10.40 (2H, уш.с, β-H).

³¹P-ЯМР, δ (242 МГц; CDCl₃; 25 °C), м.д.: 22.47.

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃/MeOH (97/3, об/об)), нм(lgε): 416(5.52), 510(4.35), 542(3.79), 584(3.90), 636(3.62).

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 3325(сл, NH), 2983(сл), 2920(сл), 2850(сл), 1720(сл), 1606(ср), 1550(сл), 1432(ср), 1402(ср), 1276(с, P=O), 1249(с, P=O), 1227(сл), 1190(сл), 1167(сл), 1098(ср), 1040(с), 1017(с, P-O-Et), 953(с), 885(ср), 864(ср), 796(с), 750(с), 738(с), 710(сл), 691(ср).

MALDI-TOF MS, m/z : вычислено для C₄₀H₃₆N₄O₇P [M+H]⁺ 715.23; найдено 715.69.

HRMS (ESI), m/z : вычислено для C₄₀H₃₆N₄O₇P₁ [M+H]⁺ 715.23161; найдено 715.22826.

3.4. Синтез 10,20-бис(диэтоксифосфорил)порфиринов и их металлокомплексов цинка(II)

10,20-Бис(диэтоксифосфорил)-5,15-бис[*n*-(метоксикарбонил)фенил]порфиринат цинка(II) (**Zn-7b**)

В двугорлую круглодонную колбу, оснащенную обратным холодильником и магнитной мешалкой, помещали порфирин **Zn-6b** (0.050 г, 0.0625 ммоль) и каталитическую систему - ацетат палладия(II) (14 мг, 0.0062 ммоль)/ 1,1'-ферроценил - бис(дифенилфосфин) (dppf) (7 мг, 0.0125 ммоль). Реакционную колбу последовательно вакуумировали и заполняли аргоном три раза, затем вносили с помощью шприца безводный толуол (1,5 мл), этанол (1,5 мл), триэтиламин (0.13 мл, 0.94 ммоль) и диэтилфосфит (0.4 мл, 3.1 ммоль). Реакционную смесь нагревали до 105 °С и перемешивали в инертной атмосфере. Конверсию порфирина оценивали с помощью методов MALDI-TOF масс-спектрометрии и ¹H-ЯМР спектроскопии. При достижении полной конверсии бромиды реакционную смесь охлаждали и упаривали досуха при пониженном давлении. Целевой порфирин **Zn-7b** выделяли с использованием колоночной хроматографии градиентным элюированием на силикагеле, используя CH₂Cl₂/MeOH (97/3, об/об) в качестве элюента. Выход составил 86% (49 мг).

¹H-ЯМР, δ (600 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 1.17 (12H, т, ³J_{H,H} = 7.1 Гц, OCH₂CH₃), 3.93 (6H, с, Ph-COOCH₃), 3.99-4.12 (4H, м, OCH₂CH₃), 4.25-4.35 (2H, м, OCH₂CH₃), 8.05 (4H, д, ³J_{H,H} = 8.0 Гц, *m*-Ph), 8.23 (4H, д, ³J_{H,H} = 8.0 Гц, *o*-Ph), 8.60 (4H, д, ³J_{H,H} = 4.9 Гц, β-H), 10.06 (4H, д, ³J_{H,H} = 4.9 Гц, β-H).

³¹P-ЯМР, δ (242 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 27.17.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм(lgε): 426(5.51), 563(4.01), 603(4.37).

ИК, ν_{max}, см⁻¹: 2980(сл), 1719(с, C=O), 1607(с), 1528(ср), 1437(ср), 1389(ср), 1274(с, P=O), 1248(ср, P=O), 1200(ср), 1162(сл), 1112(ср), 1098(с), 1039(ср), 1010(с, P-O-Et), 983(ср), 943(с), 891(с), 862(с), 797(с), 763(с), 740(ср), 713(ср), 706(ср), 668(сл).

HRMS (ESI), *m/z*: вычислено для C₄₄H₄₂O₁₀N₄NaP₂Zn [M+Na]⁺ 935.15598; найдено 935.15101.

10,20-Бис(диэтоксифосфорил)-5,15-бис[*n*-(метоксикарбонил)фенил]порфирин (**Zn-7b**)

В раствор порфирината цинка **Zn-7** (175 мг, 0,192 ммоль) в хлороформе (180 мл) добавляли водный раствор HCl (4M) (0,75 мл). Полученный раствор интенсивно перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. Контроль за протеканием

реакции осуществляли с помощью метода MALDI-TOF масс-спектрометрии по полному исчезновению пика молекулярного иона порфирина цинка **Zn-7**. Далее реакцию смесь промывали водным раствором гидрокарбоната натрия и дистиллированной водой. Органическую фазу высушивали над безводным Na₂SO₄ и упаривали при пониженном давлении. Порфирин **2H-7** очищали, пропуская через слой силикагеля и используя CHCl₃/гексан (1/1, об/об) в качестве элюэнта. Выход составил 95% (155 мг).

¹H-ЯМР, δ (600 МГц; CDCl₃; 25 °C), м.д.: -2.57 (2H, с, NH), 1.34 (12H, т, ³J_{H,H} = 7.0 Гц, OCH₂CH₃), 4.13 (6H, с, Ph-COOCH₃), 4.16-4.30 (4H, м, OCH₂CH₃), 4.44-4.58 (4H, м, OCH₂CH₃), 8.24 и 8.45 (8H, АВ система, J_{AB} = 8.1 Гц, *o*-Ph и *m*-Ph, соответственно), 8.79 (4H, д, ³J_{H,H} = 5.2 Гц, β-H), 10.32 (2H, д, ³J_{H,H} = 5.2 Гц, β-H).

³¹P-ЯМР, δ (242 МГц; CDCl₃; 25 °C), м.д.: 20.77.

ЭСИ, λ_{max} (CHCl₃), нм(lgε): 418(5.43), 518(4.20), 558(4.22), 594(3.87), 650(4.10).

ИК, ν_{max}, см⁻¹: 3320(сл, NH), 2982(сл), 2949(сл), 2902(сл), 1718(с, C=O), 1606(ср), 1553(сл), 1504(сл), 1470(сл), 1432(сл), 1395(ср), 1275(с, P=O), 1248(сл, P=O), 1212(сл), 1190(сл), 1164(сл), 1110(ср), 1097(ср), 1034(с), 1015(с, P-O-Et), 952(с), 930(с), 882(ср), 864(ср), 808(ср), 792(с), 760(ср), 743(с), 705(ср).

HRMS (ESI), *m/z*: вычислено для C₄₄H₄₅O₁₀N₄P₂ [M+H]⁺ 851.26054; найдено 851.25962.

3.5. Синтез металлокомплексов М(II), М(III) и М(IV) с 10-диэтоксифосфорилпорфиринами

Общая методика

В круглодонную колбу с магнитной мешалкой вносили свободный порфирин **2H-3** и источник металла, последовательно вакуумировали и заполняли аргоном три раза, затем вносили растворитель с помощью шприца. Полученный раствор кипятили при перемешивании. Контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью методов MALDI-TOF масс-спектрометрии и ЭСИ. После достижения максимальной конверсии свободного лиганда реакцию смесь доводили до комнатной температуры и концентрировали при пониженном давлении. Порфирин **M-3** выделяли при использовании колоночной хроматографии градиентным элюированием на силикагеле или оксиде алюминия.

10-(Диэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфиринат (карбонил)(метанол) рутения(II) (**Ru-3a**)

Получали кипячением порфирина **2H-3a** (50 мг, 0.079 ммоль) и додекакарбонила трирутения (153 мг, 0.239 ммоль, 3 экв.) в 1,2-дихлорбензоле (4 мл) в течение 5 мин в инертной атмосфере. Порфирин **Ru-3a** выделяли в виде красного кристаллического порошка колоночной хроматографией на силикагеле, используя CH₂Cl₂/MeOH (99/1, об/об) в качестве элюента, выход составил 85% (51 мг).

¹H-ЯМР, δ (600 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 1.13 (6H, т, ³J_{H,H} = 7.0 Гц, OCH₂CH₃), 2.48 (6H, с, Ph-CH₃), 3.94-4.06 (2H, м, OCH₂CH₃), 4.17-4.29 (2H, м, OCH₂CH₃), 7.31 (2H, д, ³J_{H,H} = 8.2 Гц, *m*-Ph), 7.35 (2H, д, ³J_{H,H} = 8.0 Гц, *m*-Ph), 7.73 (2H, д, ³J_{H,H} = 8.0 Гц, *o*-Ph), 7.89 (2H, д, ³J_{H,H} = 8.0 Гц, *o*-Ph), 8.53 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.7 Гц, β-H), 8.60 (2H, д, ³J_{H,H} = 5.2 Гц, β-H), 8.87 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.7 Гц, β-H), 9.77 (1H, с, *meso*-H), 9.84 (2H, д, ³J_{H,H} = 5.2 Гц, β-H).

³¹P-ЯМР, δ (242 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 25.96.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃/MeOH (95/5, об/об)), нм (lgε): 405(5.43), 530(4.18), 562(4.13).

ИК, ν_{max}, см⁻¹: 2957(сл), 2920(ср), 2851(ср), 1926(с, C≡O), 1705(сл), 1529(сл), 1455(сл), 1437(сл), 1418(сл), 1389(сл), 1377(сл), 1324(сл), 1263(сл, P=O), 1235(сл, P=O), 1206(сл), 1181(сл), 1158(сл), 1066(сл), 1005(с, P-O-Et), 964(ср), 792(с), 754(ср), 733(ср), 700(ср).

HRMS (ESI), *m/z*: вычислено для C₃₉H₃₃O₄N₄PRu [M-MeOH]⁺ 754.12881; найдено 754.13266; вычислено для C₃₉H₃₄O₄N₄PRu [M-MeOH+H]⁺ 755.13664; найдено 755.13546; вычислено для C₃₉H₃₃O₄N₄PRuNa [M-MeOH+Na]⁺ 777.11858; найдено 777.11706.

10-(Диэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфирилат магния(II) (Mg-3a)

Получали кипячением порфирина **2H-3a** (20 мг, 0.032 ммоль) и ацетата магния(II) дигидрата (57 мг, 0.320 ммоль, 10 экв.) в присутствии гидрокарбоната натрия (5.4 мг, 0,064 ммоль, 2 экв.) в *N,N*-диметилформамиде (5 мл) в течение 2 ч. Порфирин **Mg-3a** выделяли в виде фиолетового кристаллического порошка колоночной хроматографией на основной окиси алюминия, используя CHCl₃/MeOH (99/1, об/об) в качестве элюента, выход составил 70% (16 мг).

¹H-ЯМР, δ (600 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 1.10 (6H, т, ³J_{H,H} = 7.0 Гц, OCH₂CH₃), 2.49 (6H, с, Ph-CH₃), 3.80-4.00 (2H, м, OCH₂CH₃), 4.15-4.22 (2H, м, OCH₂CH₃), 7.33 (4H, д, ³J_{H,H} = 7.6 Гц, *m*-Ph), 7.83 (4H, д, ³J_{H,H} = 7.6 Гц, *o*-Ph), 8.64 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.4 Гц, β-H), 8.69 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.7 Гц, β-H), 9.04 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.4 Гц, β-H), 9.89 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.7 Гц, β-H), 10.00 (1H, с, *meso*-H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 27.85.

ЭСП, λ_{max} ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (95/5, об/об)), нм(lg ϵ): 421(5.65), 556(4.38), 589(4.26).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2917(сл), 2849(сл), 1732(сл), 1716(сл), 1652(сл), 1520(сп), 1455(сп), 1435(сл), 1408(сл), 1386(сл), 1256(сл, P=O), 1224(сп, P=O), 1206(сп), 1179(сл), 1153(сл), 1084(сл), 1071(сл), 1055(сп), 1004(с, P-O-Et), 992(с), 977(с), 892(с), 877(сп), 852(сп), 846(сп), 795(с), 755(сп), 738(с), 719(сп), 702(сп), 667(сл).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $\text{C}_{76}\text{H}_{67}\text{Mg}_2\text{N}_8\text{O}_6\text{P}_2$ $[2\text{M}+\text{H}]^+$ 1297.4360; найдено 1297.4398.

10-(Диэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфирилат никеля(II) (Ni-3a)

Получали кипячением порфирина **2H-3a** (15 мг, 0.024 ммоль) и ацетилацетоната никеля(II) (25 мг, 0.096 ммоль, 4 экв.) в 1,2-дихлорбензоле (3.5 мл) в течение 30 мин. Порфирин **Ni-3a** выделяли в виде красного кристаллического порошка колоночной хроматографией на силикагеле, используя $\text{CHCl}_3/\text{гексан}$ (20/80, об/об) в качестве элюента, выход составил 95% (15 мг).

^1H -ЯМР, δ (600 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 1.10 (6H, т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Гц, OCH_2CH_3), 2.41 (6H, с, Ph-CH_3), 3.85-3.92 (2H, м, OCH_2CH_3), 4.06-4.13 (2H, м, OCH_2CH_3), 7.25 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Гц, *m*-Ph), 7.58 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Гц, *o*-Ph), 8.52 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.6$ Гц, β -H), 8.59 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Гц, β -H), 8.82 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Гц, β -H), 9.47 (1H, с, *meso*-H), 9.64 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Гц, β -H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 21.80.

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3), нм(lg ϵ): 412(5.16), 534(3.96), 572(3.97).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2978(сл), 2921(сл), 2852(сл), 1568(сл), 1543(сл), 1505(сп), 1443(сп), 1383(сл), 1361(сл), 1331(сл), 1301(сл), 1247(сп, P=O), 1212(сл), 1181(сл), 1155(сл), 1093(сл), 1066(сл), 1040(сп), 1005(с, P-O-Et), 955(с), 893(сп), 851(сп), 794(с), 782(с), 731(сп), 710(сп).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{N}_4\text{PNi}$ $[\text{M}]^+$ 682.16383; найдено 682.16243; вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{N}_4\text{PNi}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 683.17165; найдено 683.16695; вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{N}_4\text{PNiNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 705.15360; найдено 705.15088.

10-(Диэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфирилат палладия(II) (Pd-3a)

Получали кипячением порфирина **2H-3a** (7 мг, 0.011 ммоль) и ацетата палладия(II) (10 мг, 0.045 ммоль, 4 экв.) в смеси $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (30/1, об/об, 3 мл/0.1 мл) в течение 5

мин. Порфирин **Pd-3a** выделяли в виде розового кристаллического порошка колоночной хроматографией на силикагеле, используя CHCl_3 /гексан (1/1, об/об) в качестве элюента, выход составил 100% (8.5 мг).

^1H -ЯМР, δ (600 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 1.14 (6H, т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Гц, OCH_2CH_3), 2.51 (6H, с, Ph- CH_3), 3.96-4.01 (2H, м, OCH_2CH_3), 4.22-4.29 (2H, м, OCH_2CH_3), 7.37 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, *m*-Ph), 7.81 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, *o*-Ph), 8.68 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Гц, β -H), 8.76 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.1$ Гц, β -H), 9.00 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Гц, β -H), 9.99 (1H, с, *meso*-H), 10.06 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Гц, β -H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 23.17.

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3), нм(lg ϵ): 410(4.98), 524(3.86), 558(3.96).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2976(сл), 2918(сл), 1608(сл), 1539(сл), 1468(сл), 1433(сл), 1391(сл), 1369(сл), 1329(сл), 1295(сл), 1249(ср, P=O), 1214(сл), 1179(сл), 1160(сл), 1089(сл), 1067(ср), 1043(сл), 1010(с, P-O-Et), 969(с), 959(с), 889(ср), 873(ср), 849(ср), 790(с), 756(ср), 734(ср), 712(ср), 696(ср).

HRMS (ESI), *m/z*: вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{N}_4\text{PPd}$ $[\text{M}]^+$ 730.13336; найдено 730.13571; вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{N}_4\text{PPdNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 753.12313; найдено 753.12230; вычислено для $\text{C}_{76}\text{H}_{67}\text{O}_6\text{N}_8\text{P}_2\text{Pd}_2$ $[\text{2M}+\text{H}]^+$ 1463.29383; найдено 1463.28188; вычислено для $\text{C}_{76}\text{H}_{66}\text{O}_6\text{N}_8\text{P}_2\text{Pd}_2\text{Na}$ $[\text{2M}+\text{Na}]^+$ 1485.26507; найдено 1485.25830.

10-(Диэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфиринат платины(II) (Pt-3a)

Получали кипячением порфирина **2H-3a** (7 мг, 0.011 ммоль) и хлорида платины(II) (7.5 мг, 0.022 ммоль, 2 экв.) в бензонитриле (2 мл) в течение 4 ч. Порфирин **Pt-3a** выделяли в виде орнажево-красного кристаллического порошка колоночной хроматографией на силикагеле, используя CHCl_3 /гексан (1/1, об/об) в качестве элюента, выход составил 85% (7.8 мг).

^1H -ЯМР, δ (600 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 1.14 (6H, т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, OCH_2CH_3), 2.51 (6H, с, Ph- CH_3), 3.96-4.03 (2H, м, OCH_2CH_3), 4.21-4.29 (2H, м, OCH_2CH_3), 7.37 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, *m*-Ph), 7.81 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, *o*-Ph), 8.66 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Гц, β -H), 8.72 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$ Гц, β -H), 8.97 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Гц, β -H), 9.94 (1H, с, *meso*-H), 10.04 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$ Гц, β -H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 22.52.

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3), нм(lg ϵ): 396(5.41), 514(4.23), 548(4.42).

ИК, ν_{\max} , cm^{-1} : 2952(ср), 2920(ср), 1609(сл), 1541(сл), 1454(сл), 1439(сл), 1391(сл), 1375(сл), 1363(сл), 1333(сл), 1311(сл), 1246(ср, P=O), 1216(сл), 1179(сл), 1162(сл), 1088(сл), 1069(ср), 1042(сл), 1015(с, P-O-Et), 966(с), 963(с), 892(ср), 873(ср), 850(сл), 800(с), 781(ср), 792(ср), 710(ср), 694(ср), 664(ср).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_1\text{Pt}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 819.19897; найдено 819.20093.

MALDI-TOF MS, m/z : вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{PtN}_4\text{O}_3\text{P}$ $[\text{M}]^+$ 818.1; найдено 817.9.

10-(Диэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфирилат (ацетат)галлия(III) (**Ga-3a**)

Получали кипячением порфирина **2H-3a** (20 мг, 0.032 ммоль) и сульфата галлия(III) (136 мг, 0.320 ммоль, 10 экв.) в присутствии ацетата натрия (280 мг, 3.42 ммоль, 107 экв.) в уксусной кислоте (10 мл) в течение 30 мин. Упаренную досуха реакционную смесь растворяли в CHCl_3 , промывали водным раствором гидрокарбоната натрия, дважды дистиллированной водой и высушивали над Na_2SO_4 . Порфирилат **Ga-3a** выделяли в виде красно-фиолетового кристаллического порошка колоночной хроматографией на силикагеле, используя $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (70/30, об/об) в качестве элюента, выход составил 83% (20 мг).

^1H -ЯМР, δ (600 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 1.14 (6H, т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Гц, OCH_2CH_3), 2.51 (6H, с, Ph- CH_3), 4.00-4.08 (2H, м, OCH_2CH_3), 4.25-4.32 (2H, м, OCH_2CH_3), 7.40 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Гц, *m*-Ph), 7.82 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Гц, *o*-Ph), 8.96 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.6$ Гц, β -H), 9.01 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Гц, β -H), 9.36 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.4$ Гц, β -H), 10.28 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.6$ Гц, β -H), 10.35 (1H, с, *meso*-H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 22.15.

ЭСП, λ_{\max} ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (95/5, об/об)), нм(lg ϵ): 417(5.45), 547(4.20), 584(3.91).

ИК, ν_{\max} , cm^{-1} : 2922(сл), 1534(сл), 1490(сл), 1437(сл), 1388(сл), 1323(сл), 1291(сл), 1244(сл, P=O), 1209(ср), 1182(сл), 1158(ср), 1090(ср), 1067(ср), 1039(ср), 1002(с, P-O-Et), 956(с), 893(с), 876(ср), 849(ср), 794(с), 735(ср), 713(ср), 697(сл), 641(сл).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{GaN}_4\text{O}_3\text{P}$ $[\text{M}-\text{L}]^+$ 693.15406; найдено 693.15592.

10-(Диэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфирилат (хлорид)индия(III) (**In-3a**)

Получали кипячением порфирина **2H-3a** (10 мг, 0.016 ммоль) и хлорида индия(III) (11 мг, 0.048 ммоль, 3 экв.) в присутствии ацетата натрия (40 мг, 0.48 ммоль, 30 экв.) в уксусной кислоте (8 мл) в течение 30 мин. Упаренную досуха реакционную смесь

растворяли в CHCl_3 , промывали водным раствором гидрокарбоната натрия, дважды дистиллированной водой и высушивали над Na_2SO_4 . Порфирин **In-3a** выделяли в виде красно-фиолетового кристаллического порошка колоночной хроматографией на силикагеле, используя $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (70/30, об/об) в качестве элюента, выход составил 73% (9 мг).

^1H -ЯМР, δ (600 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 1.34 (6H, т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, OCH_2CH_3), 2.76 (6H, с, Ph-CH_3), 4.18-4.31 (2H, м, OCH_2CH_3), 4.47-4.61 (2H, м, OCH_2CH_3), 7.57 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, *m*-Ph), 7.68 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Гц, *m*-Ph), 7.93 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Гц, *o*-Ph), 8.35 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Гц, *o*-Ph), 9.17 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.6$ Гц, β -H), 9.20 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Гц, β -H), 9.55 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.6$ Гц, β -H), 10.55 (1H, с, *meso*-H), 10,63 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Гц, β -H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 22.07.

ЭСП, λ_{max} ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (95/5, об/об)), нм(lg ϵ): 420(5.56), 553(4.20), 588(3.96).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 1516(сл), 1455(сл), 1415(сл), 1381(сл), 1356(сл), 1311(сл), 1253(ср, P=O), 1211(сл), 1180(ср), 1157(ср), 1097(сл), 1064(ср), 1043(ср), 1007(с, P-O-Et), 959(ср), 890(ср), 876(ср), 858(ср), 847(ср), 785(с), 737(ср), 718(ср), 697(ср), 670(сл).

HRMS (ESI), *m/z*: вычислено для $\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{InN}_4\text{O}_3\text{P}$ [M-L]⁺ 739.13238; найдено 739.13101.

MALDI-TOF MS, *m/z*: вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{InN}_4\text{O}_3\text{P}$ [M-L]⁺ 739.1; найдено 738.6; вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{ClInN}_4\text{O}_3\text{P}$ [M]⁺ 774.1; найдено 773.5.

10-(Диэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфиринат (хлорид)марганца(III) (**Mn-3a**)

Получали кипячением порфирина **2H-3a** (50 мг, 0.079 ммоль) и безводного хлорида марганца(II) (20 мг, 0.160 ммоль, 2 экв.) в уксусной кислоте (4 мл) в течение 4 ч. Порфирин **Mn-3a** выделяли в виде темно-зеленого кристаллического порошка колоночной хроматографией на основной окиси алюминия, используя $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (99/1, об/об) в качестве элюента, выход составил 88% (54 мг).

ЭСП, λ_{max} ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (95/5, об/об)), нм(lg ϵ): 371(4.58), 394(4.50), 475(4.79), 571(3.99), 610(3.84), 707(3.12).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2977(сл), 2920(сл), 1723 (ср), 1558(сл), 1472(ср), 1453(ср), 1354(сл), 1247(ср, P=O), 1210(ср), 1182(сл), 1158(сл), 1090(ср), 1066(ср), 1042(ср), 1009(с, P-O-Et), 959(ср), 892(ср), 874(сл), 849(сл), 800(с), 748(сл), 731(ср), 711(сл), 693(сл), 668(сл).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $C_{38}H_{33}MnN_4O_3P$ $[M-Cl]^+$ 679.16653; найдено 679.16493.

10-(Диэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфирилат (дихлорид)олова(IV) (**Sn-3a**)

Получали кипячением порфирина **2H-3a** (5 мг, 0.008 ммоль) и безводного хлорида олова(II) (15 мг, 0.079 ммоль, 10 экв.) в пиридине (1.5 мл) в течение 30 мин. Затем реакционную смесь упаривали при пониженном давлении (0.1 мм) и твердый остаток растворяли в CH_2Cl_2 . Полученный раствор пропускали через слой CELITE, промывали дважды 6M HCl, дистиллированной водой и высушивали над безводным $MgSO_4$. Порфирин **Sn-3a** выделяли в виде фиолетового кристаллического порошка при упаривании CH_2Cl_2 , выход составил 85% (5.5 мг).

1H -ЯМР, δ (300 МГц; $CDCl_3$; 25 °C), м.д.: 1.30 (6H, т, $^3J_{H,H} = 7.0$ Гц, OCH_2CH_3), 2.75 (6H, с, Ph- CH_3), 4.14-4.29 (2H, м, OCH_2CH_3), 4.45-4.61 (2H, м, OCH_2CH_3), 7.65 (4H, д, $^3J_{H,H} = 7.8$ Гц, *m*-Ph), 8.20 (4H, д, $^3J_{H,H} = 8.0$ Гц, *o*-Ph), 9.32 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.6$ Гц, β -H), 9.36 (2H, д, $^3J_{H,H} = 5.1$ Гц, β -H), 9.67 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.6$ Гц, β -H), 10.75 (1H, с, *meso*-H), 10.81 (2H, д, $^3J_{H,H} = 5.3$ Гц, β -H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; $CDCl_3/CD_3OD$ (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 20.02.

ЭСП, λ_{max} ($CHCl_3$, нм(lg ϵ): 328(4.40), 423(5.46), 554(4.36), 587(4.02).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2974(сл), 2925(сл), 1455(ср), 1359(сл), 1252(ср, P=O), 1210(ср), 1182(ср), 1163(сл), 1068(ср), 1020(с), 1013(с, P-O-Et), 954(ср), 891(ср), 876(ср), 848(ср), 799(с), 791(с), 752(ср), 734(ср), 711(сл), 691(сл), 666(сл).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $C_{39}H_{36}N_4O_4PSn$ $[M-2L+OMe]^+$ 775.14988; найдено 775.14785.

10-(Диэтоксифосфорил)-5,15-бис[*n*-(метоксикарбонил)фенил]порфирилат магния(II) (**Mg-3b**)

Получали кипячением порфирина **2H-3b** (20 мг, 0.028 ммоль) и ацетата магния(II) дигидрата (50 мг, 0.280 ммоль, 10 экв..) в присутствии гидрокарбоната натрия (5 мг, 0,056 ммоль, 2 экв.) в *N,N*-диметилформамиде (4.5 мл) в течение 2 ч. Порфирин **Mg-3b** выделяли в виде фиолетового кристаллического порошка колоночной хроматографией на основной окиси алюминия, используя $CHCl_3/MeOH$ (99/1, об/об) в качестве элюента, выход составил 65% (16 мг).

1H -ЯМР, δ (600 МГц; $CDCl_3/CD_3OD$ (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 1.13 (6H, т, $^3J_{H,H} = 7.0$ Гц, OCH_2CH_3), 3.93 (6H, с, Ph- $COOCH_3$), 3.95-4.01 (2H, м, OCH_2CH_3), 4.17-4.25 (2H, м,

OCH_2CH_3), 8.09 и 8.23 (8H, АВ система, $J_{AB} = 7.9$ Гц, *o*-Ph и *m*-Ph, соответственно), 8.60 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.3$ Гц, β -H), 8.65 (2H, д, $^3J_{H,H} = 5.1$ Гц, β -H), 9.11 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.5$ Гц, β -H), 9.96 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.3$ Гц, β -H), 10.08 (1H, с, *meso*-H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 27.14.

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3 , нм(lg ϵ): 420(5.36), 558(4.09), 588(3.74).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2978(сл), 2949(сл), 2901(сл), 1717(с), 1605(с), 1545(сл), 1521(сл), 1433(ср), 1401(сл), 1351(сл), 1308(сл), 1272(с, P=O), 1222(ср, P=O), 1195(с), 1179(ср), 1155(сл), 1097(с), 1062(ср), 1041(с), 1007(с, P-O-Et), 990(с), 944(с), 894(ср), 864(с), 819(ср), 788(с), 761(с), 733(с), 717(с), 703(с).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{MgN}_4\text{O}_7\text{P}$ $[\text{M}]^+$ 736.19318; найдено 736.19415; вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{MgN}_4\text{O}_7\text{P}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 737.20100; найдено 737.20069.

MALDI-TOF MS, m/z : вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{MgN}_4\text{O}_7\text{P}$ $[\text{M}]^+$ 736.1; найдено 736.2.

10-(Диэтоксифосфорил)-5,15-бис[*n*-(метоксикарбонил)фенил]порфирилат (карбонил)(метанол) рутения(II) (**Ru-3b**)

Получали кипячением порфирина **2H-3b** (30 мг, 0.042 ммоль) и додекакарбонила трирутения (81 мг, 0.126 ммоль, 3 экв.) в 1,2-дихлорбензоле (3 мл) в течение 5 мин в инертной атмосфере. Порфирин **Ru-3b** выделяли в виде красного кристаллического порошка колоночной хроматографией на силикагеле, используя CHCl_3 /гексан (1/1, об/об) в качестве элюента, выход составил 70% (25 мг).

^1H -ЯМР, δ (600 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 1.15 (6H, т, $^3J_{H,H} = 7.0$ Гц, OCH_2CH_3), 3.92 (6H, с, Ph-COOCH_3), 3.97-4.07 (2H, м, OCH_2CH_3), 4.18-4.32 (2H, м, OCH_2CH_3), 8.00 и 8.12-8.28 (8H, АВ система, $J_{AB} = 8.0$ Гц, *o*-Ph и *m+o*-Ph, соответственно), 8.46 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.7$ Гц, β -H), 8.53 (2H, д, $^3J_{H,H} = 5.2$ Гц, β -H), 8.92 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.7$ Гц, β -H), 9.83 (1H, с, *meso*-H), 9.91 (2H, д, $^3J_{H,H} = 5.2$ Гц, β -H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 25.26.

ЭСП, λ_{max} ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (95/5, об/об)), нм(lg ϵ): 405(5.32), 529(4.24), 561(4.16).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2921(сл), 2852(сл), 1942(с), 1926(с, C \equiv O), 1721(с, C=O), 1699(сл), 1607(ср), 1532(ср), 1435(ср), 1394(сл), 1273(с, P=O), 1231(ср, P=O), 1210(ср), 1159(сл), 1112(ср), 1097(ср), 1068(ср), 1006(с, P-O-Et), 979(ср), 965(ср), 893(ср), 865(с), 820(сл), 784(с), 731(с), 712(ср), 699(ср), 668(сл).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $C_{40}H_{33}O_7N_4PRu [M-MeOH]^+$ 814.11360; найдено 814.11230; вычислено для $C_{41}H_{34}O_8N_4PRu [M-MeOH+H]^+$ 843.11637; найдено 843.11141; вычислено для $C_{41}H_{33}O_8N_4PRuNa [M-MeOH+Na]^+$ 865.09832; найдено 865.09509.

10-(Диэтоксифосфорил)-5,15-бис[*n*-(метоксикарбонил)фенил]порфирилат (ацетат)галлия(III) (**Ga-3b**)

Получали кипячением порфирина **2H-3b** (24 мг, 0.034 ммоль) и сульфата галлия(III) (43 мг, 0.1 ммоль, 3 экв.) в присутствии ацетата натрия (83 мг, 1 ммоль, 30 экв.) в уксусной кислоте (10 мл) в течение 30 мин. Упаренную досуха реакционную смесь растворяли в $CHCl_3$, промывали водным раствором гидрокарбоната натрия и дважды дистиллированной водой. Порфирин **Ga-3b** выделяли в виде красного кристаллического порошка колоночной хроматографией на силикагеле, используя $CHCl_3/MeOH$ (70/30, об/об) в качестве элюента, выход составил 100% (28 мг).

1H -ЯМР, δ (600 МГц; $CDCl_3/CD_3OD$ (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 1.18 (6H, т, $^3J_{H,H} = 7.1$ Гц, OCH_2CH_3), 3.95 (6H, с, $Ph-COOCH_3$), 4.04-4.12 (2H, м, OCH_2CH_3), 4.26-4.41 (2H, м, OCH_2CH_3), 8.11 (4H, д, $J_{AB} = 8.0$ Гц, *o*-Ph), 8.31 (4H, д, $J_{AB} = 8.0$ Гц, *m*-Ph), 8.94 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.7$ Гц, β -H), 8.98 (2H, д, $^3J_{H,H} = 5.1$ Гц, β -H), 9.45 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.6$ Гц, β -H), 10.38 (2H, д, $^3J_{H,H} = 5.1$ Гц, β -H), 10.46 (1H, с, *meso*-H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; $CDCl_3/CD_3OD$ (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 21.59.

ЭСП, λ_{max} ($CHCl_3$), нм(lg ϵ): 416(5.42), 548(4.13), 584(3.89).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2984(сл), 2951(сл), 2903(сл), 1720(с, C=O), 1699(сл), 1607(ср), 1538(ср), 1435(ср), 1393(сл), 1273(с, P=O), 1250(ср, P=O), 1208(ср), 1190(сл), 1178(сл), 1160(сл), 1111(ср), 1099(ср), 1070(сл), 1041(ср), 1005(с, P-O-Et), 960(ср), 895(ср), 866(ср), 821(сл), 798(ср), 761(с), 733(с), 715(ср), 705(сл), 699(сл), 667(ср).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $C_{40}H_{33}GaN_4O_7P [M-L]^+$ 781.13372; найдено 781.13603.

10-(Диэтоксифосфорил)-5,15-бис[*n*-(метоксикарбонил)фенил]порфирилат (хлорид)индия(III) (**In-3b**)

Получали кипячением порфирина **2H-3b** (21 мг, 0.029 ммоль) и хлорида индия(III) (19 мг, 0.088 ммоль, 3 экв.) в присутствии ацетата натрия (72 мг, 0.881 ммоль, 30 экв.) в уксусной кислоте (9 мл) в течение 30 мин. Упаренную досуха реакционную смесь растворяли в $CHCl_3$, промывали водным раствором гидрокарбоната натрия и дистиллированной водой. Порфирин **In-3b** выделяли в виде красно-фиолетового

кристаллического порошка колоночной хроматографией на силикагеле, используя CHCl_3 /этанол (90/10, об/об) в качестве элюента, выход составил 100% (25 мг).

^1H -ЯМР, δ (600 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 1.15 (6H, т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, OCH_2CH_3), 3.95 (6H, с, Ph-COOCH_3), 4.01-4.12 (2H, м, OCH_2CH_3), 4.27-4.40 (2H, м, OCH_2CH_3), 8.15 (4H, ш.с, *o*-Ph), 8.29 (4H, д, $J_{\text{AB}} = 8.2$ Гц, *m*-Ph), 8.89 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.4$ Гц, β -H), 8.92 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Гц, β -H), 9.42 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.6$ Гц, β -H), 10.34 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Гц, β -H), 10.47 (1H, с, *meso*-H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 22.39.

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3), нм(lg ϵ): 420(5.39), 552(4.08), 588(3.71)

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2982(сл), 2947(сл), 2923(сл), 1721(с, C=O), 1699(сл), 1607(ср), 1435(сл), 1309(сл), 1277(с, P=O), 1247(ср, P=O), 1215(сл), 1178(сл), 1160(сл), 1112(ср), 1100(ср), 1069(сл), 1042(ср), 1009(с, P-O-Et), 965(ср), 894(сл), 867(ср), 801(сл), 762(ср), 734(ср), 715(сл).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{InN}_4\text{O}_7\text{P}$ $[\text{M-Cl}]^+$ 827.11202; найдено 827.11306.

MALDI-TOF MS, m/z : вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{InN}_4\text{O}_7\text{P}$ $[\text{M-Cl}]^+$ 827.1; найдено 827.1; вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{ClInN}_4\text{O}_7\text{P}$ $[\text{M}]^+$ 862.1; найдено 862.1.

10-(Диэтоксифосфорил)-5,15-бис[*n*-(метоксикарбонил)фенил]порфирилат (хлорид)марганца(III) (**Mn-3b**)

Получали кипячением порфирина **2H-3b** (50 мг, 0.070 ммоль) и безводного хлорида марганца(II) (18 мг, 0.140 ммоль, 2 экв.) в уксусной кислоте (4 мл) в течение 4 ч. Порфирин **Mn-3b** выделяли в виде темно-зеленого кристаллического порошка колоночной хроматографией на основной окиси алюминия, используя $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (99/1, об/об) в качестве элюента, выход составил 66% (37 мг).

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3), нм(lg ϵ): 370(4.89), 416(4.66), 470(5.67), 568(4.19), 605(3.89), 706(3.47).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2979(сл), 2949(сл), 2903(сл), 1715(с, C=O), 1606(ср) 1556(сл), 1509(сл), 1474(ср), 1433(сл), 1401(сл), 1356(сл), 1272(с, P=O), 1192(сл), 1158(сл), 1038(сл), 1007(с, P-O-Et), 954(ср), 894(ср), 864(ср), 820(ср), 793(с), 761(с), 728(ср), 708(ср), 693(ср), 580(с), 528(ср).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $C_{40}H_{33}MnN_4O_7P$ $[M-Cl]^+$ 767.14619; найдено 767.14681.

3.6. Синтез металлокомплексов М(II) с 10,20-бис(диэтоксифосфорил)порфиринами

Общая методика

В круглодонную колбу с магнитной мешалкой вносили свободный порфирин **2H-7** и источник металла, последовательно вакуумировали и заполняли аргоном три раза, затем вносили растворитель с помощью шприца и перемешивали реакционную смесь при определенной температуре. Контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью методов MALDI-TOF масс-спектрометрии и ЭСП. После достижения максимальной конверсии свободного лиганда реакционную смесь доводили до комнатной температуры и концентрировали при пониженном давлении. Порфирин **M-7** выделяли при использовании колоночной хроматографии градиентным элюированием на силикагеле.

10,20-Бис(диэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфиринат меди(II) (**Cu-7a**)

Получали взаимодействием порфирина **2H-7a** (15 мг, 0.019 ммоль) и ацетата меди(II) моногидрата (15 мг, 0.079 ммоль, 4 экв.) в $CHCl_3$ (2 мл) при комнатной температуре в течение 1 ч. Порфирин **Cu-7a** выделяли в виде сиреневого кристаллического порошка колоночной хроматографией, используя $CH_2Cl_2/MeOH$ (99/1, об/об) в качестве элюента, выход составил 91% (14 мг).

ЭСП, λ_{max} ($CHCl_3$, нм(lg ϵ): 418(5.22), 554(3.82), 569(4.19).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2985(сл), 2901(сл), 1540(сл), 1494(сл), 1427(сл), 1390(сл), 1336(сл), 1290(сл), 1249(ср, P=O), 1202(сл), 1178(сл), 1160(сл), 1084(сл), 1043(ср), 1011(с, P-O-Et), 986(с), 958(с), 941(с), 884(с), 844(ср), 795(с), 758(ср), 743(ср), 712(ср).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $C_{42}H_{42}CuO_6N_4P_2$ $[M]^+$ 823.18701; найдено 823.19006; вычислено для $C_{42}H_{43}CuO_6N_4P_2$ $[M+H]^+$ 824.19484; найдено 824.19614; вычислено для $C_{42}H_{42}CuO_6N_4P_2Na$ $[M+Na]^+$ 846.17678; найдено 846.17592; вычислено для $C_{84}H_{85}Cu_2O_{12}N_8P_4$ $[2M+H]^+$ 1649.38909; найдено 1649.38954; вычислено для $C_{84}H_{84}Cu_2O_{12}N_8P_4Na$ $[2M+Na]^+$ 1671.37104; найдено 1671.36704.

10,20-Бис(диэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфиринат палладия(II) (**Pd-7a**)

Получали кипячением порфирина **2H-7a** (30 мг, 0.039 ммоль) и ацетата палладия(II) (35 мг, 0.157 ммоль, 4 экв.) в смеси $CHCl_3/MeOH$ (30/1, об/об, 8 мл/0.3 мл) в течение 10 мин. Порфирин **Pd-7a** выделяли в виде розового кристаллического порошка

колоночной хроматографией, используя $\text{CHCl}_3/\text{гексан}$ (1/1, об/об) в качестве элюента, выход составил 80% (27 мг).

^1H -ЯМР, δ (600 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 1.12 (6H, т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Гц, OCH_2CH_3), 2.47 (6H, с, Ph-CH_3), 3.94-4.01 (4H, м, OCH_2CH_3), 4.19-4.26 (4H, м, OCH_2CH_3), 7.34 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Гц, *m*-Ph), 7.74 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Гц, *o*-Ph), 8.66 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$ Гц, β -H), 9.95 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$ Гц, β -H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 21.56.

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3), нм(lg ϵ): 414(5.36), 540(4.09), 578(4.56).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2958(сл), 2922(сл), 2852(сл), 1543(сл), 1518(сл), 1497(сл), 1468(сл), 1433(сл), 1391(сл), 1347(сл), 1250(сп, P=O), 1204(сл), 1181(сл), 1151(сл), 1092(сл), 1077(сл), 1035(сп), 1010(с, P-O-Et), 997(с), 954(с), 887(с), 845(сп), 797(с), 769(сп), 740(сп), 709(сп).

HRMS (ESI), *m/z*: вычислено для $\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{O}_6\text{N}_4\text{P}_2\text{Pd}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 867.17025; найдено 867.17223; вычислено для $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{N}_4\text{P}_2\text{PdNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 889.15219; найдено 889.15380.

10,20-Бис(диэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфирилат никеля(II) (Ni-7a)

Получали кипячением порфирина **2H-7a** (20 мг, 0.026 ммоль) и ацетилацетоната никеля(II) (24 мг, 0.105 ммоль, 4 экв.) в 1,2-дихлорбензоле (4.5 мл) в течение 30 мин. Порфирин **Ni-7a** выделяли в виде красного кристаллического порошка колоночной хроматографией, используя $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (98/2, об/об) в качестве элюента, выход составил 95% (20 мг).

^1H -ЯМР, δ (600 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 1.13 (6H, т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, OCH_2CH_3), 2.40 (6H, с, Ph-CH_3), 3.87-4.01 (4H, м, OCH_2CH_3), 4.06-4.20 (4H, м, OCH_2CH_3), 7.26 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Гц, *m*-Ph), 7.58 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Гц, *o*-Ph), 8.58 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$ Гц, β -H), 9.60 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$ Гц, β -H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 20.11.

ЭСП, λ_{max} (CHCl_3), нм(lg ϵ): 420(5.26), 554(3.98), 598(4.37).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2978(сл), 2926(сл), 2906(сл), 2864(сл), 1718(сл), 1536(сл), 1502(сл), 1438(сл), 1391(сл), 1346(сл), 1251(сп, P=O), 1179(сл), 1160(сл), 1079(сл), 1043(сп), 1015(с, P-O-Et), 999(с), 937(с), 889(с), 844(сп), 795(с), 754(сп), 727(сп), 709(сп).

HRMS (ESI), *m/z*: вычислено для $\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{O}_6\text{N}_4\text{P}_2\text{Ni}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 819.20058; найдено 819.20088; вычислено для $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{N}_4\text{P}_2\text{NiNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 841.18253; найдено 841.18222.

10,20-Бис(диэтоксифосфорил)-5,15-бис[*n*-(метоксикарбонил)фенил]порфирилат палладия(II) (Pd-7b)

Получали кипячением порфирина **2H-7b** (20 мг, 0.024 ммоль) и ацетата палладия(II) (21 мг, 0.094 ммоль, 4 экв.) в смеси CHCl₃/MeOH (30/1, об/об, 5 мл/0.2 мл) в течение 10 мин. Порфирин **Pd-7b** выделяли в виде розового кристаллического порошка колоночной хроматографией, используя CHCl₃/гексан (60/40, об/об) в качестве элюента, выход составил 98% (22 мг).

¹H-ЯМР, δ (600 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 1.09 (6H, т, ³J_{H,H} = 7.1 Гц, OCH₂CH₃), 3.86 (6H, с, Ph-COOCH₃), 3.90-4.05 (4H, м, OCH₂CH₃), 4.14-4.30 (4H, м, OCH₂CH₃), 7.95 и 8.19 (8H, АВ система, J_{AB} = 8.2 Гц, *o*-Ph и *m*-Ph, соответственно), 8.55 (4H, д, ³J_{H,H} = 5.4 Гц, β-H), 9.97 (4H, д, ³J_{H,H} = 5.4 Гц, β-H).

³¹P-ЯМР, δ (242 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 20.98.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃), нм(lgε): 414(5.25), 536(3.94), 578(4.39).

ИК, ν_{max}, см⁻¹: 2983(сл), 2923(сл), 2852(сл), 1719(с, C=O), 1607(сл), 1544(сл), 1433(сп), 1400(сл), 1390(сл), 1347(сл), 1274(сп, P=O), 1249(сп, P=O), 1206(сл), 1179(сл), 1163(сл), 1095(сп), 1079(сп), 1039(сп), 1001(с, P-O-Et), 926(с), 892(с), 862(с), 797(с), 764(сп), 736(сп), 707(сп).

HRMS (ESI), *m/z*: вычислено для C₄₄H₄₃O₁₀N₄P₂Pd [M+H]⁺ 955.14838; найдено 955.15076; вычислено для C₈₈H₈₅O₂₀N₈P₄Pd₂ [2M+H]⁺ 1911.31038; найдено 1911.29805.

3.7. Синтез металлокомплексов M(III) с 5,10,15,20-тетраakis[*n*-(диэтоксифосфорил)фенил]порфиринами (M-11d)

5,10,15,20-тетраakis[*n*-(диэтоксифосфорил)фенил]порфирилат марганца(III) (Mn-11d)

В круглодонную колбу с магнитной мешалкой вносили свободный порфирин **2H-11d** (100 мг, 0.086 ммоль) и безводный хлорид марганца(II) (22 мг, 0.173 ммоль, 2 экв.). Затем добавляли уксусную кислоту (5.5 мл) и кипятили в течение 4 ч. Контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью методов MALDI-TOF масс-спектрометрии и ЭСП. После достижения максимальной конверсии свободного лиганда реакционную смесь доводили до комнатной температуры и концентрировали при пониженном давлении. Порфирин **Mn-11d** выделяли в виде темно-зеленого кристаллического порошка колоночной хроматографией на основной окиси алюминия, используя CHCl₃/MeOH (98/2, об/об) в качестве элюента, выход составил 93% (99 мг).

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃, нм(lgε): 376(4.77), 400(4.68), 480(5.66), 582(4.02), 616(3.99).

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 2979(сл), 2932(сл), 2906(сл), 1600(сл), 1476(сл), 1442(сл), 1389(сл), 1368(сл), 1341(сл), 1227(ср, P=O), 1207(ср), 1161(сл), 1130(ср), 1097(сл), 1045(ср), 1007(с, P-O-Et), 941(с), 856(сл), 793(с), 763(с), 713(с).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для C₆₀H₆₄MnN₄O₁₂P₄ [M-Cl]⁺ 1211.28462; найдено 1211.28702.

MALDI-TOF MS, m/z : вычислено для C₆₀H₆₄MnN₄O₁₂P₄ [M-Cl]⁺ 1211.3; найдено 1211.6.

3.8. Синтез карбокси-замещенных фосфорилпорфиринов

Общая методика

В раствор порфирина **M-7b** в смеси тетрагидрофурана и метанола в круглодонной реакционной колбе с магнитной мешалкой добавляли раствор NaOH в воде и перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью метода MALDI-TOF масс-спектрометрии. Полученную смесь нейтрализовали ледяной CH₃COOH и упаривали при пониженном давлении. Полученный порошок промывали дистиллированной водой несколько раз. Продукт выделяли при помощи колоночной хроматографии градиентным элюированием на силикагеле.

10,20-Бис(диэтоксифосфорил)-5,15-бис[*n*-(карбокси)фенил]порфиринат палладия(II) (Pd-7c)

Получали взаимодействием раствора **Pd-7b** (20 мг, 0.020 ммоль) в смеси тетрагидрофурана (12 мл) и метанола (6 мл) с раствором NaOH (125 мг, 3.14 ммоль, 150 экв.) в воде (6 мл). Далее смесь нейтрализовали ледяной CH₃COOH (0.5 мл). Порфирин **Pd-7c** выделяли в виде красно-розового кристаллического порошка колоночной хроматографией, используя CH₂Cl₂/MeOH (70/30, об/об) в качестве элюента, выход составил 95% (18 мг).

¹H-ЯМР, δ (600 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 1.15 (12H, т, ³J_{H,H} = 7.0 Гц, OCH₂CH₃), 3.98-4.09 (4H, м, OCH₂CH₃), 4.21-4.24 (4H, м, OCH₂CH₃), 8.00 и 8.25 (8H, АВ система, J_{AB} = 8.3 Гц, *o*-Ph и *m*-Ph, соответственно), 8.63 (4H, д, ³J_{H,H} = 5.3 Гц, β-H), 10.03 (4H, д, ³J_{H,H} = 5.3 Гц, β-H).

³¹P-ЯМР, δ (242 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 21.05.

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃/MeOH (50/50, об/об)), нм(lgε): 412(5.34), 539(4.06), 579(4.50).

ИК, ν_{\max} , см^{-1} : 2980(сл), 2929(сл), 2904(сл), 1715(сп, C=O), 1684(сп), 1606(сл), 1556(сл), 1542(сл), 1476(сл), 1431(сл), 1391(сл), 1346(сл), 1245(сп, P=O), 1204(сп), 1162(сл), 1081(сл), 1038(сп), 1001(с, P-O-Et), 938(с), 893(с), 863(с), 795(с), 766(с), 735(сп), 705(с).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Pd}$ $[\text{M}]^+$ 926.11079; найдено 926.11256; вычислено для $\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Pd}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 927.11862; найдено 927.11601; вычислено для $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{P}_2\text{PdNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 949.10056; найдено 949.09895.

10,20-Бис(диэтоксифосфорил)-5,15-бис[*n*-(карбокси)фенил]порфирилат цинка(II)
(Zn-7c)

Получали взаимодействием раствора **Zn-7b** (10 мг, 0.011 ммоль) в смеси тетрагидрофурана (7.4 мл) и метанола (3.6 мл) с раствором NaOH (66 мг, 1.64 ммоль, 150 экв.) в воде (3.6 мл). Далее смесь нейтрализовали ледяной CH_3COOH (0.3 мл). Порфирин **Zn-7c** выделяли в виде темно-синего кристаллического порошка колоночной хроматографией на силикагеле, используя $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (50/50, об/об) в качестве элюента, выход составил 82% (8 мг).

^1H -ЯМР, δ (300 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 1.37 (12H, т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, OCH_2CH_3), 4.20-4.35 (4H, м, OCH_2CH_3), 4.42-4.58 (4H, м, OCH_2CH_3), 8.29 и 8.47 (8H, АВ система, $J_{\text{AB}} = 8.1$ Гц, *o*-Ph и *m*-Ph, соответственно), 8.85 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.1$ Гц, β -H), 10.33 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.1$ Гц, β -H).

^{31}P -ЯМР, δ (121 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 24.11.

ЭСП, λ_{\max} ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (50/50, об/об)), нм(lg ϵ): 423(5.59), 562(4.03), 600(4.48).

ИК, ν_{\max} , см^{-1} : 2925(сл), 2856(сл), 1724(с), 1697(с), 1607(сп), 1528(сп), 1406(сл), 1388 (сп), 1214(с, P=O), 1177(сп), 1096(сп), 1008(с, P-O-Et), 956(с), 894(сп), 865(сп), 786(с), 765(с), 710(сп), 669(сл).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Zn}$ $[\text{M}]^+$ 884.13491; найдено 884.13274; вычислено для $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{P}_2\text{ZnNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 907.12468; найдено 907.12205.

3.9. Синтез моноэфиров порфиринилфосфонатов

Общая методика (Метод А)

В раствор порфирина **M-3a** или **M-7a** в смеси тетрагидрофурана и метанола в круглодонной реакционной колбе с магнитной мешалкой добавляли раствор NaOH в воде и перемешивали при кипячении в течение 3 суток. Контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью метода MALDI-TOF масс-спектрометрии. Полученную смесь

охлаждали до комнатной температуры и нейтрализовали 0.5 М HCl, при этом порфирин выпадал в осадок (pH=2.8), который затем отфильтровывали, промывали дистиллированной водой несколько раз и растворяли в смеси CH₂Cl₂/метанол (1/1, об/об). Порфирин выделяли при использовании колоночной хроматографии градиентным элюированием на силикагеле.

10-(Гидроксиэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфиринат цинка(II) (**Zn-4a**)

Получали взаимодействием **Zn-3a** (85 мг, 0.124 ммоль) в смеси тетрагидрофурана (65 мл) и метанола (33 мл) с раствором NaOH (739 мг, 18.53 ммоль, 150 экв.) в воде (33 мл). Порфирин **Zn-4a** выделяли в виде розового кристаллического порошка колоночной хроматографией на силикагеле, используя CHCl₃/MeOH (80/20, об/об) в качестве элюента, выход составил 96% (78 мг).

¹H-ЯМР, δ (600 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 0.72-0.79 (3H, м, OCH₂CH₃), 2.39 (6H, с, Ph-CH₃), 3.66 (2H, квин, ³J_{H,H} = 6.9 Гц, OCH₂CH₃), 7.19 (4H, д, ³J_{H,H} = 8.1 Гц, *m*-Ph), 7.73 (4H, д, ³J_{H,H} = 7.9 Гц, *o*-Ph), 8.62 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.8 Гц, β-H), 8.66 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.4 Гц, β-H), 9.06 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.8 Гц, β-H), 9.93 (1H, с, *meso*-H), 10.32 (2H, д, ³J_{H,H} = 5.4 Гц, β-H).

³¹P-ЯМР, δ (242 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 17.85.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃/MeOH (50/50, об/об)), нм(lgε): 421(5.54), 552(4.36), 582(4.17).

ИК, ν_{max}, см⁻¹: 2953(сл), 1520(сл), 1430(сл), 1376(сл), 1259(ср, P=O), 1180(ср), 1153(сл), 1084(с), 1037(с), 1024(с, P-O-Et), 990(с), 945(ср), 887(ср), 874(ср), 846(ср), 792(с), 738(ср), 719(ср), 698(ср), 667(сл).

HRMS (ESI), *m/z*: вычислено для C₃₆H₃₀N₄O₃PZn [M+H]⁺ 661.13415; найдено 661.13237.

10-(Гидроксиэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфиринат палладия(II) (**Pd-4a**)

Получали взаимодействием **Pd-3a** (15 мг, 0.021 ммоль) в смеси тетрагидрофурана (12 мл) и метанола (6 мл) с раствором NaOH (126 мг, 3.150 ммоль, 150 экв.), в воде (6 мл). Порфирин **Pd-4a** выделяли в виде розового кристаллического порошка колоночной хроматографией на силикагеле, используя CHCl₃/MeOH (85/15, об/об) в качестве элюента, выход составил 90 % (13 мг).

¹H-ЯМР, δ (600 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 0.71 (3H, т, ³J_{H,H} = 7.1 Гц, OCH₂CH₃), 2.38 (6H, с, Ph-CH₃), 3.46 (2H, квин, ³J_{H,H} = 7.0 Гц, OCH₂CH₃), 7.22 (4H, д, ³J_{H,H} = 8.0 Гц, *m*-Ph), 7.68 (4H, д, ³J_{H,H} = 8.0 Гц, *o*-Ph), 8.54 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.8 Гц, β-H), 8.55

(2H, д, $^3J_{H,H} = 5.3$ Гц, β -H), 8.89 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.8$ Гц, β -H), 9.88 (1H, с, *meso*-H), 10.26 (2H, д, $^3J_{H,H} = 5.3$ Гц, β -H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 14.75.

ЭСП, λ_{max} ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (95/5, об/об)), нм(lg ϵ): 410(5.36), 522(4.39), 554(4.26).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 1537(сл), 1504(сл), 1446(сл), 1435(сл), 1388(сл), 1331(сл), 1297(сл), 1221(сл, P=O), 1180(сп), 1158(сп), 1097(сп), 1062(сп), 1039(с), 1012(с, P-O-Et), 943(сп), 888(сп), 872(сл), 849(сп), 792(с), 773(сп), 733(сп), 710(сп), 692(сп), 667(сп).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_3\text{PPd}$ $[\text{M-H}]^-$ 701.09527; найдено 701.09711.

10-(Гидроксиэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфирилат (гидроксид)индия
(III) (In-4a)

Получали взаимодействием **In-3a** (14 мг, 0.018 ммоль) в смеси тетрагидрофурана (10 мл) и метанола (5 мл) с раствором NaOH (108 мг, 2.70 ммоль, 150 экв.) в воде (5 мл). Порфирин **In-4a** выделяли в виде розового кристаллического порошка колоночной хроматографией на силикагеле, используя $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (70/30, об/об) в качестве элюента, выход составил 100% (13 мг).

^1H -ЯМР, δ (600 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об) + NaOD; 25 °C), м.д.: 0.94 (3H, т, $^3J_{H,H} = 7.1$ Гц, OCH_2CH_3), 2.58 (6H, с, Ph- CH_3), 3.85 (2H, квин, $^3J_{H,H} = 7.0$ Гц, OCH_2CH_3), 7.45 (4H, д, $^3J_{H,H} = 8.0$ Гц, *m*-Ph), 7.93 (4H, д, $^3J_{H,H} = 8.0$ Гц, *o*-Ph), 8.97 (2H, д, $^3J_{H,H} = 5.0$ Гц, β -H), 9.00 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.6$ Гц, β -H), 9.40 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.6$ Гц, β -H), 10.35 (1H, с, *meso*-H), 10.65 (2H, д, $^3J_{H,H} = 5.0$ Гц, β -H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об) + NaOD; 25 °C), м.д.: 14.67.

ЭСП, λ_{max} ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (50/50, об/об) + NaOH), нм(lg ϵ): 417(5.20), 555(3.94), 594(3.37).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2919(сп), 2850(сп), 1517(сл), 1507(сп), 1457(сл), 1419(сл), 1387(сл), 1259(сп, P=O), 1210(сл), 1168(с), 1105(сл), 1079(сп), 1066(сп), 1050(сп), 1030(сп), 1014(с, P-O-Et), 942(сп), 888(сп), 816(сл), 794(с), 781(с), 734(сп), 705(сп), 694(сп), 661(сл).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $\text{C}_{36}\text{H}_{29}\text{InN}_4\text{O}_3\text{P}$ $[\text{M-OH}]^+$ 711.10108; найдено 711.09983.

10-(Гидроксиэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфирилат (гидроксид)галлия
(III) (Ga-4a)

Получали взаимодействием **Ga-3a** (19 мг, 0.027 ммоль) в смеси тетрагидрофурана (15 мл) и метанола (7.5 мл) с раствором NaOH (165 мг, 4.11 ммоль, 150 экв.) в воде (7.5 мл). Порфирин **Ga-4a** выделяли в виде фиолетового кристаллического порошка колоночной хроматографией на силикагеле, используя CHCl₃/MeOH (70/30, об/об) в качестве элюента, выход составил 100% (18 мг).

¹H-ЯМР, δ (600 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об) + NaOD; 25 °C), м.д.: 0.89 (3H, т, ³J_{H,H} = 7.1 Гц, OCH₂CH₃), 2.51 (6H, с, Ph-CH₃), 3.71 (2H, квин, ³J_{H,H} = 6.9 Гц, OCH₂CH₃), 7.38 (4H, д, ³J_{H,H} = 8.1 Гц, *m*-Ph), 7.83 (4H, д, ³J_{H,H} = 7.7 Гц, *o*-Ph), 8.92 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.9 Гц, β-H), 8.93 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.9 Гц, β-H), 9.30 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.8 Гц, β-H), 10.22 (1H, с, *meso*-H), 10.62 (2H, д, ³J_{H,H} = 5.1 Гц, β-H).

³¹P-ЯМР, δ (242 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об) + NaOD; 25 °C), м.д.: 13.88.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃/MeOH (50/50, об/об) + NaOH), нм(lgε): 414(5.14), 548(3.83), 582(3.21).

ИК, ν_{max}, см⁻¹: 2917(сл), 1557(сл), 1532(сл), 1515(сл), 1488(сл), 1455(сл), 1368(сл), 1268(ср, P=O), 1210(сл), 1182(сл), 1148(с), 1104(ср), 1071(ср), 1030(ср), 1006(с, P-O-Et), 937(ср), 887(ср), 876(ср), 848(ср), 794(с), 784(с), 734(ср), 703(ср), 696(ср), 668(с).

HRMS (ESI), *m/z*: вычислено для C₃₆H₂₉GaN₄O₃P [M-OH]⁺ 665.12276; найдено 665.12325.

10,20-Бис(гидроксиэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфиринат цинка(II) (**Zn-8a**)

Получали взаимодействием **Zn-7a** (50 мг, 0.061 ммоль) в смеси тетрагидрофурана (40 мл) и метанола (20 мл) с раствором NaOH (363 мг, 9.079 ммоль, 150 экв.) в воде (20 мл). Порфирин **Zn-8a** выделяли в виде сине-голубого кристаллического порошка колоночной хроматографией на силикагеле, используя CHCl₃/MeOH (70/30, об/об) в качестве элюента, выход составил 63% (30 мг).

¹H-ЯМР, δ (300 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 0.86 (6H, т, ³J_{H,H} = 7.1 Гц, OCH₂CH₃), 2.45 (6H, с, Ph-CH₃), 3.66 (4H, квин, ³J_{H,H} = 7.1 Гц, OCH₂CH₃), 7.25 (4H, д, ³J_{H,H} = 7.9 Гц, *m*-Ph), 7.73 (4H, д, ³J_{H,H} = 7.9 Гц, *o*-Ph), 8.54 (4H, д, ³J_{H,H} = 4.9 Гц, β-H), 10.24 (4H, д, ³J_{H,H} = 4.9 Гц, β-H).

³¹P-ЯМР, δ (121 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 17.81.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃/MeOH (50/50, об/об) + NaOH), нм(lgε): 425(5.31), 561(4.13), 600(4.05).

ИК, ν_{\max} , cm^{-1} : 1393(сл), 1322(сл), 1260(ср, P=O), 1217(сл), 1180(ср), 1074(с), 1036(с), 1007 (ср, P-O-Et), 986(ср), 943(ср), 884(ср), 843(ср), 794(с), 771(с), 717(ср), 667(сл).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{Zn}$ $[\text{M}]^+$ 768.12396; найдено 768.12507; вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{ZnNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 791.11373; найдено 791.11492.

10,20-Бис(гидроксиэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфирилат никеля(II) (Ni-8a)

Получали взаимодействием **Ni-7a** (10 мг, 0.013 ммоль) в смеси тетрагидрофурана (8 мл) и метанола (4 мл) с раствором NaOH (72 мг, 1.80 ммоль, 150 экв.) в воде (4 мл). Порфирин **Ni-8a** выделяли в виде красного кристаллического порошка колоночной хроматографией на силикагеле, используя $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (70/30, об/об) в качестве элюента, выход составил 86% (8 мг).

^1H -ЯМР, δ (600 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об) + NaOD; 25 °C), м.д.: 0.83 (6H, т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Гц, OCH_2CH_3), 2.37 (6H, с, Ph- CH_3), 3.47 (4H, квин, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Гц OCH_2CH_3), 7.26 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Гц, *m*-Ph), 7.53 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Гц, *o*-Ph), 8.38 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Гц, β -H), 9.79 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Гц, β -H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об) + NaOD; 25 °C), м.д.: 13.43.

ЭСП, λ_{\max} ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (50/50, об/об) + NaOH), нм(lg ϵ): 419(5.02), 546(3.99), 589(4.01)

ИК, ν_{\max} , cm^{-1} : 2921(сл), 2851(сл), 1695(сл), 1666(сл), 1537(сл), 1438(сл), 1348(сл), 1216(сл, P=O), 1180(ср), 1091(ср), 1039(с, P-O-Et), 1017(ср), 999(с), 945(с), 888(с), 844(ср), 792(с), 774(ср), 707(ср), 667(сл).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{Ni}$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ 761.12346; найдено 761.12567; вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{NiNa}$ $[\text{M}-2\text{H}+\text{Na}]^-$ 783.10541; найдено 783.10783.

10,20-Бис(гидроксиэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфирилат меди(II) (Cu-8a)

Получали взаимодействием **Cu-7a** (10 мг, 0.012 ммоль) в смеси тетрагидрофурана (8 мл) и метанола (4 мл) с раствором NaOH (73 мг, 1.82 ммоль, 150 экв.) в воде (4 мл). Порфирин **Cu-8a** выделяли в виде красного кристаллического порошка колоночной хроматографией на силикагеле, используя $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (50/50, об/об) в качестве элюента, выход составил 95% (8 мг).

ЭСП, λ_{\max} ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (50/50, об/об) + NaOH), нм(lg ϵ): 418(5.46), 550(4.04), 590(4.08).

ИК, ν_{\max} , см^{-1} : 2975(сл), 1531(сл), 1512(сл), 1486(сл), 1441(сл), 1428(сл), 1334(сл), 1219(сп, P=O), 1191(сп), 1179(сп), 1083(с), 1040(с, P-O-Et), 1010(с), 992(с), 938(сп), 883(сп), 844(сл), 798(с), 759(с), 714(сп).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{Cu}$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ 766.11768; найдено 766.12055.

10,20-Бис(гидроксиэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфирилат палладия(II) (Pd-8a)

Получали взаимодействием **Pd-7a** (10 мг, 0.012 ммоль) в смеси тетрагидрофурана (8 мл) и метанола (4 мл) с раствором NaOH (74 мг, 1.85 ммоль, 150 экв.) в воде (4 мл). Порфирин **Pd-8a** выделяли в виде розового кристаллического порошка колоночной хроматографией на силикагеле, используя $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (50/50, об/об) в качестве элюента, выход составил 95% (9 мг).

^1H -ЯМР, δ (600 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об) + NaOD; 25 °C), м.д.: 0.81 (6H, т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, OCH_2CH_3), 2.44 (6H, с, Ph- CH_3), 3.55 (4H, квин, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Гц, OCH_2CH_3), 7.28 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Гц, *m*-Ph), 7.71 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Гц, *o*-Ph), 8.53 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.3$ Гц, β -H), 10.19 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$ Гц, β -H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об) + NaOD; 25 °C), м.д.: 14.59.

ЭСП, λ_{\max} ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (50/50, об/об)), нм(lg ϵ): 416(4.54), 534(3.63), 574(3.79).

ИК, ν_{\max} , см^{-1} : 2957(сл), 2916(сл), 2850(сл), 1605(сл), 1441(сл), 1345(сл), 1223(сл, P=O), 1192(сп), 1180(сл), 1093(сл), 1047(сп, P-O-Et), 1006(сл), 943(сл), 886(сл), 762(с).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{Pd}$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ 809.09156; найдено 809.09444.

Гидролиз диэтоксифосфорильных (-PO(OEt)₂) групп до моноэфирфосфоновых (-PO(OH)(OEt)) ([Sn-4]₂)

Общая методика

В раствор порфирина **2H-3** в пиридине в круглодонной реакционной колбе с магнитной мешалкой добавляли хлорида олова(II)дигидрат и перемешивали при кипячении в течение 5 ч. Контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью метода MALDI-TOF масс-спектрометрии. Затем реакционную смесь упаривали при пониженном давлении (0.1 мм) и твердый остаток растворяли в CHCl_3 . Полученный раствор пропускали через слой CELITE, промывали дважды 6M HCl, дистиллированной

водой и высушивали над безводным MgSO_4 . Порфириновый димер $[\text{Sn-4}]_2$ выделяли при упаривании CHCl_3 .

Бис[10-(гидроксиэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфирилат (хлорид)олова (IV)] (**[Sn-4a]₂**)

Получали взаимодействием **2H-3a** (20 мг, 0.032 ммоль) с хлоридом олова(II)дигидратом (72 мг, 0.320 ммоль, 10 экв.) в пиридине (6 мл). Порфириновый димер $[\text{Sn-4a}]_2$ выделяли в виде смеси двух диастереомеров ($[\text{Sn-4a}_1]_2$ и $[\text{Sn-4a}_2]_2$) в виде красного порошка (15 мг). $[\text{Sn-4a}_1]_2$, выход по ЯМР составил 56% (8.4 мг). $[\text{Sn-4a}_2]_2$, выход по ЯМР составил 44% (6.6 мг).

$[\text{Sn-4a}_1]_2$: ^1H -ЯМР, δ (600 МГц; CDCl_3 ; 25 °C), м.д.: -0.32 (6H, т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, OCH_2CH_3), 2.04-2.10 (2H, м, OCH_2CH_3), 2.11-2.19 (2H, м, OCH_2CH_3), 2.88 (6H, с, Ph- CH_3), 2.97 (6H, с, Ph- CH_3), 6.30 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Гц, β -H), 7.60-7.69 (6H, м, Ph), 7.74 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Гц, Ph), 8.15 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Гц, Ph), 8.37 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Гц, β -H), 8.49 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Гц, Ph), 8.93 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Гц, Ph), 9.17 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Гц, Ph), 9.17 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Гц, β -H), 9.40 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.5$ Гц, β -H), 9.48 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.5$ Гц, β -H), 9.65 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Гц, β -H), 9.76-9.81 (4H, м, β -H), 10.85 (2H, с, *meso*-H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; CDCl_3 ; 25 °C), м.д.: 3.21.

$[\text{Sn-4a}_2]_2$: ^1H -ЯМР, δ (600 МГц; CDCl_3 ; 25 °C), м.д.: -0.30 (6H, т, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Гц, OCH_2CH_3), 2.46-2.55 (4H, м, OCH_2CH_3), 2.89 (6H, с, Ph- CH_3), 2.91 (6H, с, Ph- CH_3), 6.17 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Гц, β -H), 7.65 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Гц, Ph), 7.86 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Гц, Ph), 7.93 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Гц, Ph), 7.94-8.01 (6H, м, Ph), 8.10 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Гц, Ph), 8.20 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Гц, β -H), 8.55 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Гц, Ph), 9.02 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Гц, β -H), 9.48 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.5$ Гц, β -H), 9.54 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.5$ Гц, β -H), 9.76-9.81 (4H, м, β -H), 9.97 (2H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Гц, β -H), 10.87 (2H, с, *meso*-H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; CDCl_3 ; 25 °C), м.д.: 2.96.

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $\text{C}_{72}\text{H}_{56}\text{ClN}_8\text{O}_6\text{P}_2\text{Sn}_2$ $[\text{M-Cl}]^+$ 1465.15250; найдено 1465.15112; вычислено для $\text{C}_{72}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{O}_6\text{P}_2\text{Sn}_2$ $[\text{M-2Cl}]^{2+}$ 715.05550; найдено 714.08952.

ЭСП, λ_{max} (MeOH, $\text{nm}(\lg\epsilon)$): 321(3.33), 408(4.37), 414(4.33), 549(3.33).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2957(сл), 2916(сл), 2850(сл), 1605(сл), 1441(сл), 1345(сл), 1223(сл, P=O), 1192(ср), 1180(сл), 1093(сл), 1047(ср, P-O-Et), 1006(сл), 943(сл), 886(сл), 762(с).

Бис[10-моно(гидроксиэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-карбометокси)фенил]порфирилат (хлорид)олова (IV)] (**[Sn-4b]₂**)

Получали взаимодействием **2H-3b** (20 мг, 0.028 ммоль) с хлоридом олова(II)дигидратом (63 мг, 0.280 ммоль, 10 экв.) в пиридине (5 мл). Порфириновый димер [**Sn-4b**]₂ выделяли в виде смеси двух диастереомеров ([**Sn-4b**₁]₂ и [**Sn-4b**₂]₂) в виде красного порошка (16 мг). [**Sn-4b**₁]₂, выход по ЯМР составил 55% (8.3 мг). [**Sn-4b**₂]₂, выход по ЯМР составил 45% (7.7 мг).

[**Sn-4b**₁]₂: ¹H-ЯМР, δ (600 МГц; CDCl₃; 25 °C), м.д.: -0.27 (6H, т, ³J_{H,H} = 7.0 Гц, OCH₂CH₃), 2.08-2.15 (2H, м, OCH₂CH₃), 2.15-2.12 (2H, м, OCH₂CH₃), 4.22 (6H, с, Ph-COOCH₃), 4.35 (6H, с, Ph-COOCH₃), 6.34 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.6 Гц, β-H), 8.17 (2H, д, ³J_{H,H} = 8.0 Гц, Ph), 8.28 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.8 Гц, β-H), 8.39 (2H, д, ³J_{H,H} = 7.8 Гц, Ph), 8.51 (2H, д, ³J_{H,H} = 7.8 Гц, Ph), 8.57 (2H, д, ³J_{H,H} = 7.8 Гц, Ph), 8.62 (2H, д, ³J_{H,H} = 7.8 Гц, Ph), 8.67 (2H, д, ³J_{H,H} = 7.8 Гц, Ph), 8.80 (2H, д, ³J_{H,H} = 7.8 Гц, Ph), 9.07 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.9 Гц, β-H), 9.13 (2H, д, ³J_{H,H} = 7.5 Гц, Ph), 9.33 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.6 Гц, β-H), 9.45 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.4 Гц, β-H), 9.69 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.9 Гц, β-H), 9.82-9.85 (4H, м, β-H), 10.92 (2H, с, meso-H).

³¹P-ЯМР, δ (242 МГц; CDCl₃; 25 °C), м.д.: 2.72.

[**Sn-4b**₂]₂: ¹H-ЯМР, δ (600 МГц; CDCl₃; 25 °C), м.д.: -0.29 (6H, т, ³J_{H,H} = 7.0 Гц, OCH₂CH₃), 2.48-2.58 (4H, м, OCH₂CH₃), 4.24 (6H, с, Ph-COOCH₃), 4.29 (6H, с, Ph-COOCH₃), 6.20 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.6 Гц, β-H), 8.09 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.7 Гц, β-H), 8.19 (2H, д, ³J_{H,H} = 7.8 Гц, Ph), 8.24 (2H, д, ³J_{H,H} = 7.8 Гц, Ph), 8.53 (4H, д, ³J_{H,H} = 7.8 Гц, Ph), 8.74 (2H, д, ³J_{H,H} = 7.8 Гц, Ph), 8.77 (2H, д, ³J_{H,H} = 7.8 Гц, Ph), 8.87 (2H, д, ³J_{H,H} = 7.8 Гц, Ph), 8.95 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.9 Гц, β-H), 9.37 (2H, д, ³J_{H,H} = 7.4 Гц, Ph), 9.41 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.5 Гц, β-H), 9.44 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.4 Гц, β-H), 9.85-9.88 (4H, м, β-H), 10.04 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.6 Гц, β-H), 10.95 (2H, с, meso-H).

³¹P-ЯМР, δ (242 МГц; CDCl₃; 25 °C), м.д.: 2.60.

HRMS (ESI), *m/z*: вычислено для C₇₆H₅₆ClN₈O₁₄P₂Sn₂ [M-Cl]⁺ 1641.11182; найдено 1641.11179; вычислено для C₇₆H₅₆N₈O₁₄P₂Sn₂ [M-2Cl]²⁺ 803.07121; найдено 803.06971.

ЭСП, λ_{max} (MeOH, нм(lgε): 323(3.20), 402(4.22), 412(4.15), 551(3.52).

ИК, ν_{max}, см⁻¹: 2957(сл), 2916(сл), 2850(сл), 1605(сл), 1441(сл), 1345(сл), 1223(сл, P=O), 1192(сл), 1180(сл), 1093(сл), 1047(сл, P-O-Et), 1006(сл), 943(сл), 886(сл), 762(сл).

10-(Гидроксиэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфирин и 10,20-бис(гидроксиэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфирин (**2H-4a**, **2H-8a**)

Общая методика

В раствор порфирина цинка **Zn-4a** или **Zn-8a** в хлороформе добавляли водный раствор HCl (4M). Полученный раствор интенсивно перемешивали в течение 24 ч при

комнатной температуре. Контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью метода MALDI-TOF масс-спектрометрии по полному исчезновению пика молекулярного иона порфирина цинка **Zn-4a** или **Zn-8a**. Далее реакционную смесь промывали водным раствором гидрокарбоната натрия и дистиллированной водой. Органическую фазу упаривали при пониженном давлении. Порфирин **2H-4a** или **2H-8a** очищали, пропуская через слой силикагеля.

10-(Гидроксиэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфирин (**2H-4a**)

Получали взаимодействием **Zn-4a** (60 мг, 0.091 ммоль) с водным раствором HCl (0.35 мл) в хлороформе (90 мл). Порфирин **2H-4a** выделяли в виде фиолетового порошка колоночной хроматографией, используя CHCl₃/MeOH (95/5, об/об) в качестве элюента, выход составил 82% (44 мг).

¹H-ЯМР, δ (600 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 0.70 (3H, т, ³J_{H,H} = 7.0 Гц, OCH₂CH₃), 2.37 (6H, с, Ph-CH₃), 3.63 (2H, квин, ³J_{H,H} = 7.0 Гц, OCH₂CH₃), 7.16 (4H, уш.с, *m*-Ph), 7.66 (4H, уш.с, *o*-Ph), 8.57 (2H, уш.с, β-H), 8.64 (2H, уш.с, β-H), 9.09 (2H, уш.с, β-H), 10.03 (1H, с, *meso*-H), 10.36 (2H, уш.с, β-H).

³¹P-ЯМР, δ (242 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 14.66.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃/MeOH (95/5, об/об)), нм(lgε): 415(5.45), 511(4.32), 542(3.94), 585(3.99), 637(3.34).

ИК, ν_{max}, см⁻¹: 3312(сл), 2970(сл), 2924(сл), 2858(сл), 1543(сл), 1460(сл), 1402(сл), 1236(сл, P=O), 1220(сл, P=O), 1211(ср), 1193(ср), 1180(сл), 1142(сл), 1072(с), 1042(с, P-O-Et), 972(сл), 955(с), 882(ср), 869(ср), 853(ср), 838(ср), 788(с), 780(с), 756(ср), 739(с), 726(с), 692(ср), 668(сл).

HRMS (ESI), *m/z*: вычислено для C₃₆H₃₂N₄O₃P [M+H]⁺ 599.22065; найдено 599.21996.

10,20-Бис(гидроксиэтоксифосфорил)-5,15-бис(*p*-толил)порфирин (**2H-8a**)

Получали взаимодействием **Zn-8a** (10 мг, 0.013 ммоль) с водным раствором HCl (0.7 мл) в хлороформе (25 мл). Порфирин **2H-8a** выделяли в виде фиолетового порошка колоночной хроматографией, используя CHCl₃/MeOH (70/30, об/об) в качестве элюента, выход составил 87% (8 мг).

¹H-ЯМР, δ (600 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об) + NaOD; 25 °C), м.д.: 0.83 (6H, т, ³J_{H,H} = 7.1 Гц, OCH₂CH₃), 2.49 (6H, с, Ph-CH₃), 3.62 (4H, квин, ³J_{H,H} = 7.1 Гц, OCH₂CH₃),

7.20 (4H, д, $^3J_{H,H} = 7.4$ Гц, *m*-Ph), 7.78 (4H, д, $^3J_{H,H} = 7.4$ Гц, *o*-Ph), 8.56 (4H, д, $^3J_{H,H} = 4.2$ Гц, β -H), 10.21 (4H, д, $^3J_{H,H} = 4.2$ Гц, β -H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об) + NaOD; 25 °C), м.д.: 14.79.

ЭСП, λ_{max} ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (50/50, об/об) + NaOH), нм(lg ϵ): 418(4.64), 518(3.40), 554(3.33), 594(3.18), 648(2.78).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2924(сл), 2854(сл), 1732(сл), 1728(сл), 1651(сл), 1372(сп), 1228(сл, P=O), 1211(сп), 1197(сп), 1083(с), 1047(с), 1004(сп, P-O-Et), 978(сл), 961(с), 943(сп), 877(сп), 835(сп), 799(с), 786(сп), 745(сп), 667(сп).

HRMS (ESI), *m/z*: вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2$ [M-H] $^-$ 705.20373; найдено 705.20578.

Общая методика (метод Б)

В круглодонную колбу с магнитной мешалкой вносили свободный порфирин **2H-4** и источник металла, последовательно вакуумировали и заполняли азотом три раза, затем вносили растворители с помощью шприца. Полученный раствор перемешивали при определенной температуре. Контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью метода MALDI-TOF масс-спектрометрии и ЭСП. После достижения максимальной конверсии свободного лиганда реакционную смесь доводили до комнатной температуры и концентрировали при пониженном давлении. Порфирин **M-4** выделяли при использовании колоночной хроматографии градиентным элюированием на силикагеле.

10-(Гидроксиэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфиринат меди(II) (Cu-4a)

Получали взаимодействием порфирина **2H-4a** (15 мг, 0.025 ммоль) и ацетата меди(II) моногидрата (23 мг, 0.125 ммоль, 5 экв.) в смеси CHCl_3 (1 мл) и метанола (0.1 мл) при комнатной температуре. Порфирин **Cu-4a** выделяли в виде красного кристаллического порошка колоночной хроматографией, используя $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (80/20, об/об) в качестве элюента, выход составил 91% (15 мг).

ЭСП, λ_{max} ($\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (95/5, об/об)), нм(lg ϵ): 411(5.43), 538(4.26), 572(4.36).

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 2917(с), 2849(сп), 1635(сл), 1558(сл), 1539(сп), 1495(сл), 1449(сл), 1391(сп), 1323(сл), 1240(сл, P=O), 1181(сп), 1117(с), 1063(сл), 1045(сп), 1001(сп, P-O-Et), 990(сп), 961(сл), 891(сл), 873(сл), 849(сл), 795(с), 737(сл), 712(сл), 697(сл), 668(сл).

HRMS (ESI), *m/z*: вычислено для $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_3\text{PCu}$ [M-H] $^-$ 658.11895; найдено 658.11963.

10-(Гидроксиэтоксифосфорил)-5,15-бис(*n*-толил)порфирилат никеля(II) (Ni-4a)

Получали кипячением порфирина **2H-4a** (12 мг, 0.020 ммоль) и ацетилацетоната никеля(II) (21 мг, 0.080 ммоль, 4 экв.) 1,2-дихлорбензоле (3.5 мл). Порфирин **Ni-4a** выделяли в виде красного кристаллического порошка колоночной хроматографией, используя CHCl₃/MeOH (80/20, об/об) в качестве элюента, выход составил 69% (9 мг).

¹H-ЯМР, δ (600 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 0.80 (3H, т, ³J_{H,H} = 7.0 Гц, OCH₂CH₃), 2.42 (6H, с, Ph-CH₃), 3.41 (2H, к, ³J_{H,H} = 6.9 Гц, OCH₂CH₃), 7.23 (4H, д, ³J_{H,H} = 7.9 Гц, *m*-Ph), 7.61 (4H, д, ³J_{H,H} = 7.9 Гц, *o*-Ph), 8.53 (2H, д, ³J_{H,H} = 5.1 Гц, β-H), 8.54 (2H, д, ³J_{H,H} = 5.1 Гц, β-H), 8.85 (2H, д, ³J_{H,H} = 5.1 Гц, β-H), 9.51 (1H, с, *meso*-H), 9.94 (2H, д, ³J_{H,H} = 5.3 Гц, β-H).

³¹P-ЯМР, δ (242 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 14.19.

ЭСП, λ_{max} (CHCl₃/MeOH (95/5, об/об)), нм(lgε): 412(5.37), 531(4.33), 567(4.21).

ИК, ν_{max}, см⁻¹: 2920(ср), 2850(ср), 1507(сл), 1458(сл), 1383(сл), 1332(сл), 1259(сл, P=O), 1181(сл), 1105(с), 1060(с), 1042(с), 1002(с, P-O-Et), 948(ср), 890(сл), 872(сл), 850(сл), 794(с), 733(сл), 711(сл), 696(сл).

HRMS (ESI), *m/z*: вычислено для C₃₆H₂₈N₄O₃PNi [M-H]⁻ 653.12470; найдено 653.12432.

3.10. Синтез карбоксизамещенных моноэфиров порфиринилфосфонатов

10,20-Бис(гидроксиэтоксифосфорил)-5,15-бис[*n*-(карбокси)фенил]порфирилат палладия(II) (Pd-8c)

В раствор порфирина **Pd-7a** (100 мг, 0.105 ммоль) в смеси тетрагидрофурана (60 мл) и метанола (30 мл) в круглодонной реакционной колбе с магнитной мешалкой добавляли раствор NaOH (628 мг, 15.70 ммоль, 150 экв.) в воде (30 мл) и перемешивали при кипячении в течение 18 ч. Контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью метода MALDI-TOF масс-спектрометрии. Полученную смесь охлаждали до комнатной температуры и нейтрализовали 0.5 М HCl, при этом порфирин выпадал в осадок (pH=2.0), который затем отфильтровывали, промывали дистиллированной водой несколько раз и растворяли в метаноле. Порфирин **Pd-8c** выделяли выпариванием досуха растворителя при пониженном давлении в виде розового кристаллического порошка, выход составил 100% (94 мг).

¹H-ЯМР, δ (300 МГц; CD₃OD + NH₄OH; 25 °C), м.д.: 1.10 (6H, т, ³J_{H,H} = 7.1 Гц, OCH₂CH₃), 3.84 (4H, к, ³J_{H,H} = 7.0 Гц, OCH₂CH₃), 8.21 и 8.43 (8H, АВ система, J_{AB} = 8.0 Гц,

o-Ph и *m*-Ph, соответственно), 8.74 (4H, д, $^3J_{H,H} = 5.2$ Гц, β -H), 10.54 (4H, д, $^3J_{H,H} = 5.2$ Гц, β -H).

^{31}P -ЯМР, δ (121 МГц; $\text{CD}_3\text{OD} + \text{NH}_4\text{OH}$; 25 °С), м.д.: 13.28.

ЭСП, λ_{max} (MeOH), нм(lg ϵ): 414(5.24), 532(3.99), 568(4.01)

ИК, ν_{max} , cm^{-1} : 1682(с), 1605(ср), 1567(сл), 1540(сл), 1512(сл), 1429(сл), 1405(сл), 1391(сл), 1344(сл), 1311(сл), 1254(ср, P=O), 1225(ср, P=O), 1174(ср), 1123(сл), 1081(ср), 1016(с), 1000(с, P-O-Et), 941(с), 891(с), 862(с), 788(с), 766(с), 731(с), 704(с).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Pd}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 871.05590; найдено 871.05407; вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{P}_2\text{PdNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 893.03784; найдено 893.03635; вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{P}_2\text{PdNa}_2$ $[\text{M}-\text{H}+2\text{Na}]^+$ 915.01601; найдено 915.01854; вычислено для $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{P}_2\text{PdNa}_3$ $[\text{M}-\text{H}+3\text{Na}]^{2+}$ 936.99796; найдено 936.99943.

3.11. Синтез металлопорфиринилфосфоновых кислот

Общая методика

В ампулу для синтеза с магнитной мешалкой вносили моно- или ди-замещенный порфиринат металла (**M-3a** или **M-7a**), вакуумировали и заполняли аргоном 3 раза, затем добавляли свежеперегнанный абсолютный CH_2Cl_2 , триэтиламин (в случае **Zn-3a** и **Zn-7a**) и триметилбромсилан. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 суток. Контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью метода MALDI-TOF масс-спектрометрии. В реакционную массу добавляли метанол и перемешивали в течение 15 мин. Продукт выделяли упариванием растворителя при пониженном давлении.

10-(Фосфонат)-5,15-бис(*n*-толил)порфиринат цинка(II) (**Zn-5a**)

Получали взаимодействием порфирина **Zn-3a** (10 мг, 0.015 ммоль) с триметилбромсиланом (0.057 мл, 0.436 ммоль, 30 экв.) в присутствии триэтиламина (0.132 мл, 0.94 ммоль, 65 экв.) в CH_2Cl_2 (2 мл), обрабатывали метанолом (1 мл). Порфирин **Zn-5a** выделяли в виде триэтиламмониевой соли в виде фиолетового аморфного порошка, выход составил 100% (согласно ЯМР-спектроскопии).

^1H -ЯМР, δ (600 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 2.47 (6H, с, Ph- CH_3), 7.30 (4H, д, $^3J_{H,H} = 8.0$ Гц, *m*-Ph), 7.79 (4H, д, $^3J_{H,H} = 8.0$ Гц, *o*-Ph), 8.67 (2H, д, $^3J_{H,H} = 5.0$ Гц, β -H), 8.70 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.5$ Гц, β -H), 9.07 (2H, д, $^3J_{H,H} = 4.3$ Гц, β -H), 9.94 (1H, с, *meso*-H), 10.35 (2H, д, $^3J_{H,H} = 5.0$ Гц, β -H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (2/1, об/об); 25 °С), м.д.: 15.62.

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃/MeOH (50/50, об/об)), нм: 414, 548, 580.

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 2975(ср), 2935(ср), 2736(ср), 2673(с) 2490(ср), 1475(с), 1470(с), 1463(ср), 1455(ср), 1446(сл), 1435(с), 1422(сл), 1428(сл), 1397(с), 1383(ср), 1372(сл), 1364(ср), 1361(ср), 1287(сл), 1259(сл, P=O), 1185(сл), 1170(с), 1067(ср), 1034(с), 989(сл), 848(ср), 803(с).

MALDI-TOF MS, m/z : вычислено для C₃₄H₂₅N₄ZnO₃P [M]⁺ 632.10; найдено 632.20; вычислено для C₃₇H₃₃N₄ZnO₃PSi [M-H+SiMe₃]⁺ 704.14; найдено 704.30; вычислено для C₄₀H₄₁N₄ZnO₃PSi₂ [M-H+2SiMe₃]⁺ 777.18; найдено 777.30.

10-(Фосфонат)-5,15-бис(*n*-толил)порфирилат никеля(II) (Ni-5a)

(mv334)

Получали взаимодействием порфирина Ni-3a (25 мг, 0.036 ммоль) с триметилбромсиланом (0.145 мл, 1.099 ммоль, 30 экв.) в CH₂Cl₂ (5 мл) с последующей обработкой метанолом (3 мл). Порфирин Ni-5a выделяли в виде красного кристаллического порошка, выход составил 100% (согласно ЯМР-спектроскопии).

¹H-ЯМР, δ (300 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 2.41 (6H, с, Ph-CH₃), 7.22 (4H, д, ³J_{H,H} = 8.0 Гц, *m*-Ph), 7.53 (4H, д, ³J_{H,H} = 8.0 Гц, *o*-Ph), 8.48 (2H, д, ³J_{H,H} = 4.7 Гц, β -H), 8.50 (2H, д, ³J_{H,H} = 5.1 Гц, β -H), 8.81 (2H, д, ³J_{H,H} = 5.1 Гц, β -H), 9.47 (1H, с, *meso*-H), 9.68 (2H, д, ³J_{H,H} = 5.1 Гц, β -H).

³¹P-ЯМР, δ (121 МГц; CDCl₃/CD₃OD (2/1, об/об); 25 °C), м.д.: 17.68.

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃/MeOH (50/50, об/об)), нм: 404, 522, 568.

ИК, ν_{\max} , см⁻¹: 3346(ш.сл), 2956(сл), 2920(сл), 2868(сл), 1723(сл), 1607(сл), 1484(сл), 1441(сл), 1377(сл), 1259(сл, P=O), 1182(сл), 1153(сл), 1085(ср), 1008(с), 918(с), 791(с), 732(ср), 707(ср), 692(ср), 590(с).

MALDI-TOF MS, m/z : вычислено для C₃₄H₂₅N₄NiO₃P [M]⁺ 626.11; найдено 626.13; вычислено для C₃₄H₂₄N₄Ni [M-PO₃H]⁺ 546.10; найдено 546.14.

10-(Фосфонат)-5,15-бис(*n*-толил)порфирилат (хлорид)марганца(III) (Mn-5a)

Получали взаимодействием порфирина Mn-3a (15 мг, 0.022 ммоль) с триметилбромсиланом (0.291 мл, 2.207 ммоль, 100 экв.) в CH₂Cl₂ (3 мл) с последующей обработкой метанолом (3 мл). Порфирин Mn-5a выделяли в виде коричнево-зеленого кристаллического порошка, выход составил 100 %

ЭСП, λ_{\max} (CHCl₃/MeOH (50/50, об/об)), нм: 378, 396, 428, 464, 560, 706.

ИК, ν_{\max} , см^{-1} : 3346(сл), 2956(сл), 2920(сл), 2868(сл), 1723(сл), 1607(сл), 1484(сл), 1441(сл), 1377(сл), 1259(сп, P=O), 1182(сл), 1153(сл), 1085(сп), 1008(с), 918(сп), 791(с), 732(с), 707(сл), 595(с), 566(с), 515(с), 263(с, Mn-Cl), 212(сп).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{MnO}_3\text{P}$ $[\text{M}-\text{Cl}+\text{H}]^+$ 623.10393; найдено 623.10212.

10,20-Бис(фосфонат)-5,15-бис(*n*-толил)порфирилат цинка(II) (**Zn-9a**)

Получали взаимодействием порфирина **Zn-7a** (10 мг, 0.012 ммоль) с триметилбромсиланом (0.095 мл, 0.720 ммоль, 60 экв.) в присутствии триэтиламина (0.200 мл, 1.44 ммоль, 120 экв.) в CH_2Cl_2 (2 мл) с последующей обработкой метанолом (1 мл). Порфирин **Zn-9a** выделяли в виде триэтиламмониевой соли в виде синего аморфного порошка, выход составил 100% (согласно ЯМР-спектроскопии).

^1H -ЯМР, δ (600 МГц; CD_3OD ; 25 °C), м.д.: 2.91 (6H, с, Ph-CH₃), 7.68 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Гц, *m*-Ph), 8.06 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Гц, *o*-Ph), 8.81 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Гц, β -H), 10.68 (4H, д, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Гц, β -H).

^{31}P -ЯМР, δ (242 МГц; CD_3OD ; 25 °C), м.д.: 13.67.

ЭСП, λ_{\max} (MeOH, нм): 422, 560, 598.

ИК, ν_{\max} , см^{-1} : 3407(сл), 2976(с), 2935(с), 2754(сп), 2737(сп), 2674(с), 2490(сп), 1473(с), 1433(с), 1396(с), 1331(сл), 1287(сл), 1170(с), 1068(сл), 1035(с), 900(сл), 849(сл), 803(сп).

HRMS (ESI), m/z : вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{Zn}$ $[\text{M}-\text{H}]^-$ 711.05463; найдено 711.05802.

3.12. Условия выращивания монокристаллов

Mg-3a

Раствор **Mg-3a** в смеси $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (4/1, об/об) ($3 \cdot 10^{-3}$ М) помещали в стеклянную ампулу. Ампулу оставляли открытой при комнатной температуре. Медленное испарение растворителя привело к получению монокристаллов **Mg-3a**.

In-3a

Медленная диффузия гексана в раствор порфирина **In-3a** в хлороформе ($c=3 \cdot 10^{-3}$ М) проводилась в открытой стеклянной ампуле при комнатной температуре. В результате через неделю получили монокристаллы **In-3a**.

In-3b

Медленная диффузия гексана в раствор порфирина **In-3b** в хлороформе ($c=3 \cdot 10^{-3}$ М) проводилась в открытой стеклянной ампуле при комнатной температуре. В результате через неделю получили монокристаллы **In-3b**.

Ru-3a

Медленная диффузия гексана в раствор порфирина **Ru-3a** в хлороформе ($c=3 \cdot 10^{-3}$ М) проводилась в открытой стеклянной ампуле при комнатной температуре. В результате через неделю получили монокристаллы **Ru-3a**.

Ga-4a

Раствор **Ga-4a** в смеси $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{пиридин}$ (1/1/1, об/об/об) ($3 \cdot 10^{-3}$ М) помещали в стеклянную ампулу. Ампулу оставляли открытой при комнатной температуре. Медленное испарение растворителя привело к получению монокристаллов **Ga-4a**.

Zn-7c

Раствор **Zn-7c** в смеси $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (4/1, об/об) ($3 \cdot 10^{-3}$ М) помещали в стеклянную ампулу. Ампулу оставляли открытой при комнатной температуре. Медленное испарение растворителя привело к получению монокристаллов **Zn-7c**.

Zn-8a

Медленная диффузия гексана в раствор порфирина **Zn-8a** в смеси $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (4/1, об/об) ($c=3 \cdot 10^{-3}$ М) проводилась в открытой стеклянной ампуле при комнатной температуре. В результате через неделю получили монокристаллы **Zn-8a**.

Pd-8c

Раствор **Pd-8c** в MeOH ($3 \cdot 10^{-3}$ М) помещали в стеклянную ампулу. Ампулу оставляли открытой при комнатной температуре. Медленное испарение растворителя привело к получению монокристаллов **Pd-8c**.

3.13. Гибридные органо-неорганические материалы

3.13.1. Получение гибридных органо-неорганических материалов путем модификации гидратированного мезопористого оксида титана мезо-порфирилфосфонатами

3.13.1.1. Синтез мезопористого гидратированного оксида титана по золь-гель технологии

Общая методика

В трехгорлую круглодонную колбу, оснащенную магнитной мешалкой, вносили раствор алкоксида титана(IV) в органическом растворителе. При интенсивном перемешивании к реакционной смеси по каплям добавляли смесь воды с тем же

органическим растворителем. Количества используемых реагентов представлены в таблице 1. Полученную смесь перемешивали дополнительно в течение 1 мин и выдерживали в течение 2 суток без перемешивания. Осадок отфильтровали, последовательно промывали органическим растворителем, водой, этанолом и диэтиловым эфиром. Затем сушили в вакууме при 80 °С в течение 24 ч. Концентрации реагентов, а также структурные характеристики и свойства полученных материалов представлены в Таблица 12 главе 2.5.1.1.

3.13.1.2. Модификация мезопористого оксида титана титана мезо-порфиририлфосфонатами

Общая методика (метод А)

К раствору порфиририлфосфоновой кислоты **М-5а** в органическом растворителе был добавлен гидратированный мезопористый диоксид титана. Количества реагентов для каждого эксперимента представлены в

Таблица 20. Полученную реакцию смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 суток. Осадок отфильтровывали, промывали последовательно водой и ТГФ. Затем сушили в вакууме при 80 °С в течение 24 ч. Количество пришитого порфирина (в %) определяли, как среднее значение между отношениями экспериментального и теоретического содержания по фосфору и соответствующему металлу.

Общая методика (метод В).

К раствору порфирина **М-3а** в инертных условиях добавляли триметилбромсилан (100 экв. на каждую диэтоксифосфорильную группу). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1-2 суток, контролируя конверсию исходной диэтоксифосфорильной группы методом MALDI-TOF масс-спектрометрии. Растворитель и другие летучие компоненты после завершения реакции удаляли в вакууме (2 мм рт. ст.). Полученный в твердом виде силиловый эфир порфиририл фосфоновой кислоты **М-12а**, минуя стадию выделения, растворяли в фиксированном объеме абсолютного дихлорметана. Далее раствор переносили при помощи шприца в колбу с диоксидом титана в атмосфере аргона. Количества реагентов для каждого эксперимента представлены в таблице 2. Имобилизацию проводили в течение 2 суток. Полученный Осадок отфильтровывали, промывали последовательно $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (9/1, об/об) дважды и CH_2Cl_2 . Затем сушили в вакууме при 80 °С в течение 24 ч.

Таблица 20. Прививка мезо-порфирилфосфонатов на поверхность оксида титана

№ опыта	Органический предшественник			n TiO ₂ , ммоль	Ti:P	m, мг	материал
	Лиганд	n, ммоль	Растворитель, мл				
Mv225	Ni-5a	0.004	ТГФ, 4	0.10	25:1	10	Ni-5a_25TiO₂
Mv337	Mn-5a	0.019	CHCl ₃ /MeOH, 7/0.1	2.09	110:1	185	Mn-5a_110TiO₂
Mv352	Mn-12a	0.046	CH ₂ Cl ₂ , 8	1.15	25:1	80	Mn-12a_25TiO₂
Mv373	Mn-12a	0.161	CH ₂ Cl ₂ , 22	17.71	110:1	1500	Mn-12a_110TiO₂
Mv429	Mn-12a	0.094	CH ₂ Cl ₂ , 11	13.16	140:1	960	Mn-12a_140TiO₂
Mv409	Ru-12a	0.064	CH ₂ Cl ₂ , 9	7.04	110:1	640	Ru-12a_110TiO₂
Mv430	Ru-12a	0.127	CH ₂ Cl ₂ , 18	17.78	140:1	1600	Ru-12a_140TiO₂
Mv440	Sn-12a	0.025	CH ₂ Cl ₂ , 3.5	3.50	140:1	330	Sn-12a_140TiO₂_1
Mv545 a	Sn-12a	0.025	CH ₂ Cl ₂ , 4	3.50	140:1	320	Sn-12a_140TiO₂_2
Mv545 b	Sn-12a	0.021	CH ₂ Cl ₂ , 3.5	1.05	50:1	1100	Sn-12a_50TiO₂
Mv399	Mn-12d^a	0.048	CH ₂ Cl ₂ , 7	6.72	140:1	550	Mn-12d_140TiO₂

^aВ качестве лиганда в реакции использовали силиловый эфир терафенилпорфирил фосфоната марганец (III)хлорида.

Таблица 21. Результаты элементных анализов гибридных материалов, полученных иммобилизацией комплексов на поверхность TiO₂

Материал	Теоретический состав и брутто формула								Экспериментальный состав ^a и брутто формула							
	C(%)	H(%)	N(%)	Ti(%)	P(%)	M(%)	Ti/P	Ti/M	C(%)	H(%)	N(%)	Ti(%)	P(%)	M(%)	Ti/P	Ti/M
Ni-5a_25TiO₂	17.35	3.64	1.62	34.58	0.90	1.70	25	25	16.31 (16.22)	2.81 (3.36)	1.22 (1.89)	37.55 (37.76)	0.66 (0.72)	0.90 (1.02)	37 (34)	51 (34)
	C ₃₄ H ₂₃ N ₄ PNiO ₂ ·25TiO ₂ ·31H ₂ O·4C ₄ H ₉ OH]								C ₃₄ H ₂₃ N ₄ PNiO ₂ ·34TiO ₂ ·30H ₂ O·6C ₄ H ₉ OH							
Mn-5a_110TiO₂	6.31	2.96	0.45	42.53	0.25	0.44	110	110	3.65 (3.13)	1.79 (2.30)	0.17 (0.12)	47.52 (47.50)	0.06 (0.07)	0.14 (0.12)	512 (450)	390 (450)
	C ₃₄ H ₂₃ N ₄ PMnClO ₂ ·110TiO ₂ ·132H ₂ O·8C ₄ H ₉ OH								C ₃₄ H ₂₃ N ₄ PNiO ₂ ·450TiO ₂ ·400H ₂ O·23C ₄ H ₉ OH							
Mn-12a_25TiO₂	17.20	3.61	1.60	34.27	0.89	1.57	25	25	8.71 (8.64)	2.01 (5.07)	0.73 (0.65)	29.66 (30.56)	0.39 (0.36)	0.60 (0.64)	49 (55)	57 (55)
	C ₃₄ H ₂₃ N ₄ PMnClO ₂ ·25TiO ₂ ·31H ₂ O·4C ₄ H ₉ OH								C ₃₄ H ₂₃ N ₄ PMnClO ₂ ·55TiO ₂ ·165H ₂ O·8C ₄ H ₉ OH							
Mn-12a_110TiO₂	9.50	3.60	0.43	40.05	0.24	0.42	110	110	7.03 (7.01)	2.19 (2.98)	0.49 (0.44)	42.29 (42.67)	0.24 (0.24)	0.39 (0.43)	114 (113)	124 (113)
	C ₃₄ H ₂₃ N ₄ PMnClO ₂ ·110TiO ₂ ·135H ₂ O·18C ₄ H ₉ OH								C ₃₄ H ₂₃ N ₄ PMnClO ₂ ·113TiO ₂ ·127H ₂ O·10C ₄ H ₉ OH							
Mn-12a_140TiO₂	5.63	2.96	0.36	43.03	0.21	0.35	140	140	5.17 (5.04)	1.78 (3.09)	0.40 (0.38)	41.13 (42.09)	0.21 (0.21)	0.33 (0.37)	127 (130)	143 (130)
	C ₃₄ H ₂₃ N ₄ PMnClO ₂ ·140TiO ₂ ·168H ₂ O·10C ₄ H ₉ OH								C ₃₄ H ₂₃ N ₄ PMnClO ₂ ·130TiO ₂ ·180H ₂ O·7C ₄ H ₉ OH							
Ru-12a_110TiO₂	6.38	2.95	0.45	42.40	0.25	0.81	110	110	7.02 (7.27)	2.66 (2.99)	0.40 (0.45)	42.51 (42.50)	0.25 (0.25)	0.80 (0.82)	110 (110)	112 (110)
	C ₃₅ H ₂₃ N ₄ PRuO ₃ ·110TiO ₂ ·132H ₂ O·8C ₄ H ₉ OH								C ₃₅ H ₂₃ N ₄ PRuO ₃ ·110TiO ₂ ·122H ₂ O·10C ₄ H ₉ OH							
Ru-12a_140TiO₂	5.69	2.95	0.36	42.92	0.20	0.65	140	140	2.72 (3.41)	1.73 (2.67)	0.24 (0.34)	43.68 (44.08)	0.20 (0.19)	0.59 (0.62)	141 (150)	156 (150)
	C ₃₅ H ₂₃ N ₄ PRuO ₃ ·140TiO ₂ ·168H ₂ O·10C ₄ H ₉ OH								C ₃₅ H ₂₃ N ₄ PRuO ₃ ·150TiO ₂ ·190H ₂ O·3C ₄ H ₉ OH							
Sn-12a_140TiO₂_2	5.59	2.94	0.36	42.76	0.20	0.76	140	140	2.68 (2.44)	2.14 (2.26)	0.29 (0.27)	45.47 (46.37)	0.16 (0.15)	0.49 (0.58)	185 (200)	230 (200)
	C ₃₄ H ₂₃ N ₄ PSnCl ₂ O ₂ ·140TiO ₂ ·168H ₂ O·10C ₄ H ₉ OH								C ₃₄ H ₂₃ N ₄ PSnCl ₂ O ₂ ·200TiO ₂ ·210H ₂ O·2C ₄ H ₉ OH							
Sn-12a_50TiO₂	9.48	2.95	0.92	39.36	0.51	1.95	50	50	7.45 (7.15)	1.75 (2.39)	0.69 (0.73)	42.95 (43.38)	0.44 (0.40)	1.40 (1.54)	63 (70)	76 (70)
	C ₃₄ H ₂₃ N ₄ PSnCl ₂ O ₂ ·50TiO ₂ ·60H ₂ O·4C ₄ H ₉ OH								C ₃₄ H ₂₃ N ₄ PSnCl ₂ O ₂ ·55TiO ₂ ·42H ₂ O·C ₄ H ₉ OH]							
Mn-12d_140TiO₂	6.28	2.91	0.35	42.19	0.78	0.35	35	140	7.59 (7.16)	2.28 (3.32)	0.44 (0.40)	39.75 (39.75)	0.86 (0.88)	0.33 (0.35)	30 (29)	138 (130)
	C ₄₄ H ₂₄ ClMnN ₄ O ₈ P ₄ ·140TiO ₂ ·168H ₂ O·10C ₄ H ₉ OH								C ₄₄ H ₂₄ Cl _{0.9} Mn _{0.9} N ₄ O ₈ P ₄ ·117TiO ₂ ·170H ₂ O·10C ₄ H ₉ OH							

3.13.1.3. Изучение устойчивости гибридных материалов, полученных иммобилизацией порфириновых лигандов

Общая методика

Материал (5 мг, 0,3 мкмоль порфирина) вносили в растворитель (5 мл) и перемешивали при помощи магнитной мешалки в закрытом пузырьке при комнатной температуре. С верхнего слоя через 2 и 24 ч после отстаивания раствора в течение 15 мин, отбирали аликвоту, которую отфильтровывали на мембранном фильтре (0,45 мкм) от мелкого осадка и записывали с нее ЭСП в 2 мм кварцевой кювете.

В качестве исследуемых сред выбрали:

- 1) $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$ (15%);
- 2) $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1);
- 3) $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1)+ Na_2CO_3 (2 ммоль);
- 4) $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1)+ NaOH (2 ммоль);
- 5) MeOH ;
- 6) EtOH ;
- 7) CHCl_3 ;
- 8) CH_2Cl_2

3.13.2. Получение золь-гель материалов на основе 5,10,15,20-тетракис[*n*-(диэтоксифосфорил)фенил]порфирина и его металлокомплекса марганца(III)

Общая методика

К раствору фосфоната **M-11** в дихлорметане добавили триметилбромсилан (25 экв.. на каждую диэтоксифосфорильную группу), и реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение суток, контролируя конверсию исходной диэтоксифосфорильной группы методом MALDI-TOF масс-спектрометрии. Количества реагентов для каждого эксперимента представлены в Таблица 22. Растворитель и другие летучие компоненты после завершения реакции удаляли в вакууме (2 мм рт. ст.). Полученный в твердом виде силиловый эфир порфиринил фосфоновой кислоты **M-12d**, минуя стадию выделения, растворяли в фиксированном объеме абсолютного ТГФ и добавляли $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$. После перемешивания реакционной смеси в течение 30 мин по каплям прибавляли 4 М раствор воды в ТГФ. Реакционную смесь выдерживали в течение

2 суток без перемешивания. Осадок отфильтровали, промыли последовательно ТГФ, водой, этанолом, эфиром и сушили в вакууме при 80 °С в течение 24 ч.

Таблица 22. Условия получения гибридных материалов золь-гель методом

№ опыта	Органический предшественник			n Ti(O ⁺ Pr) ₄ , ммоль	V р-ра H ₂ O, мл	Ti:H ₂ O:P	m, мг	материал
	Лиганд	n, ммоль	V ТГФ, мл					
1	2H-12d	0.009	1.5	0.68	0.346	20:40:1	83	2H-12d@20 TiO₂_a
2	Mn-12d	0.008	1.5	0.64	0.324	20:40:1	95	Mn-12d@20 TiO₂
3	Mn-12d	0.032	6	0.64	0.324	5:10:1	110	Mn-12d@5 TiO₂
4	2H-12d	0.069	12	5.52	2.770	20:40:1	500	2H-12d@20 TiO₂_b
5	Mn-12d	0.020	4	4.00	2.0	50:100:1	370	Mn-12d@50 TiO₂
6	2H-12d	0.017	3	4.76	2.400	70:140:1	450	2H-12d@70 TiO₂*

*Перед сушкой материал помещали в шленк в небольшом количестве диэтилового эфира.

3.13.3. Применение гибридных материалов в катализе

Марганец-катализируемое эпоксидирование алкенов молекулярным кислородом. В трехгорлую круглодонную колбу с магнитной мешалкой поместили гибридный материал **MnP_TiO₂**. Затем колбу трижды последовательно вакуумировали и заполняли молекулярным кислородом. При помощи шприца через септу в колбу поместили абсолютный CH₂Cl₂, алкен и изобутиральдегид. Количества реагентов и загрузка катализатора для каждого эксперимента представлены в главе 2.5.3. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре. Конверсию исходных алкенов и образование окисленных продуктов определяли на хромато-масс-спектрометре. После окончания реакции, материал отделяли от реакционной смеси при использовании центрифуги, промывали CH₂Cl₂ и сушили в вакууме при комнатной температуре. Выделенный порошок использовали в следующем каталитическом цикле.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны стратегии препаративного синтеза 10-диэтоксифосфорил-5,15-диарилпорфиринов и ряда металлокомплексов (Zn(II), Mg(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Ru(II), Pt(II), Ga(III), In(III), Mn(III), Sn(IV)) на их основе.

2. Разработаны синтетические подходы к ранее неизвестным 10-гидроксиэтоксифосфорил-5,15-диарилпорфиринам и металлокомплексам (Zn(II), Cu(II), Ni(II), Pd(II), In(III), Ga(III) и Sn(IV)) с этими лигандами.

3. Предложены методы получения комплексов Zn(II), Ni(II) и Mn(III) с ранее неизвестными 10-фосфоно-5,15-диарилпорфиринами.

4. Изучены процессы супрамолекулярной самосборки металлокомплексов с полученными порфиринилфосфонатами в растворах и твердом виде. Показано, что варьируя природу фосфонатных заместителей, их количество и расположение возможно направленно изменять структуру получаемых супрамолекулярных ансамблей. Впервые получены и структурно охарактеризованы в растворе (методом ЯМР) и кристаллическом виде (методом рентгеноструктурного анализа) супрамолекулярные архитектуры на основе металлокомплексов моно-эфиров *мезо*-порфиринилфосфоновых кислот.

5. Разработан метод получения гибридных органо-неорганических материалов на основе *мезо*-замещенных порфиринилфосфонатов, заключающийся в прививке силиловых эфиров порфиринилфосфоновых кислот на поверхность гидратированного мезопористого диоксида титана. Продемонстрирована возможность использования материалов этого типа как регенерируемых катализаторов в реакциях каталитического окисления олефинов молекулярным кислородом.

6. С использованием золь-гель процесса, впервые получены пористые молекулярные материалы на основе тетрафосфонатов, содержащих порфириновый макроцикл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- (1) Shimizu, G. K.; Vaidhyanathan, R.; Taylor, J. M. Phosphonate and Sulfonate Metal Organic Frameworks. *Chem Soc Rev* **2009**, 38 (5), 1430–1449.
- (2) Corriu, R. J. P. Chimie Douce: Wide Perspectives for Molecular Chemistry. A Challenge for Chemists: Control of the Organisation of Matter. *New J. Chem.* **2001**, 25 (1), 2–2.
- (3) Ren, T.-Z.; Yuan, Z.-Y.; Su, B.-L. Thermally Stable Macroporous Zirconium Phosphates with Supermicroporous Walls: A Self-Formation Phenomenon of Hierarchy. *Chem. Commun. (Camb)*. **2004**, No. 23, 2730–2731.
- (4) Vioux, A.; Bideau, J.; Mutin, P. H.; Leclercq, D. Hybrid Organic-Inorganic Materials Based on Organophosphorus Derivatives. In *Topp Curr Chem*; 2004; pp 145–174.
- (5) Bhattacharyya, M. S.; Hiwale, P.; Piras, M.; Medda, L.; Steri, D.; Piludu, M.; Salis, A.; Monduzzi, M. Lysozyme Adsorption and Release from Ordered Mesoporous Materials. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (47), 19928–19934.
- (6) Zhu, Y.; Ren, T.; Yuan, Z. Mesoporous Non-Siliceous Inorganic–organic Hybrids: A Promising Platform for Designing Multifunctional Materials. *New J. Chem.* **2014**, 38 (5), 1905.
- (7) Brunet, E. Usual Molecules in Unusual Environments Displaying Unusual Properties. *Aust. J. Chem.* **2010**, 63 (12), 1679.
- (8) Clearfield, A. Organically Pillared Micro- and Mesoporous Materials. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2801–2810.
- (9) Vivani, R.; Alberti, G.; Costantino, F.; Nocchetti, M. New Advances in Zirconium Phosphate and Phosphonate Chemistry: Structural Archetypes. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 107 (1–2), 58–70.
- (10) Clearfield, A.; Stynes, J. A. The Preparation of Crystalline Zirconium Phosphate and Some Observations on Its Ion Exchange Behaviour. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, 26 (1), 117–129.
- (11) Alberti, G.; Costantino, U.; Allulli, S.; Tomassini, N. Crystalline $Zr(R-PO_3)_2$ and $Zr(R-OPO_3)_2$ Compounds (R = Organic Radical). A New Class of Materials Having Layered Structure of the Zirconium Phosphate Type. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, 40 (6), 1113–1117.
- (12) Alberti, G.; Bernasconi, M. G.; Casciola, M. Preparation of γ -Zirconium Phosphate

- Microcrystals with High Degree of Crystallinity and Proton Conductivity of Their Hydrogen and Ammonium Forms. *React. Polym.* **1989**, *11* (C), 245–252.
- (13) Yamanaka S. and Koizumi. STRUCTURAL CONSIDERATION OF ZIRCONIUM PHOSPHATE AND ITS ORGANIC COMPLEXES. *Clays and Clay Miner.* **1975**, *23*, 477–478.
- (14) Yamanaka, S. Synthesis and Characterization of the Organic Derivatives of Zirconium Phosphate. *Inorg. Chem.* **1976**, *15* (11), 2811–2817.
- (15) Alberti, G.; Costantino, U.; Vivani, R.; Biswas, R. K. Preparation and Some Preliminary Investigations of Ion Exchange and Intercalation Properties of γ -Zirconium Phosphate Phosphite. *React. Polym.* **1992**, *17* (3), 245–253.
- (16) Alberti, G.; Vivani, R.; Biswas, R. K.; Murcia-Mascaros, S. Preparation and Some Properties of γ -Zirconium Phosphate Benzenephosphonate. *React. Polym.* **1993**, *19* (1–2), 1–12.
- (17) Dines, M. B.; Griffith, P. C. Synthesis and Characterization of Layered Tetravalent Metal Terphenyl Mono- and Bis-Phosphonates. *Polyhedron* **1983**, *2* (7), 607–611.
- (18) Alberti, G.; Costantino, U.; Marmottini, F.; Vivani, R.; Zappelli, P. Zirconium Phosphite (3,3',5,5'-Tetramethylbiphenyl)diphosphonate, a Microporous, Layered, Inorganic-Organic Polymer. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1993**, *32* (9), 1357–1359.
- (19) Konar, S.; Zoń, J.; Prosvirin, A. V.; Dunbar, K. R.; Clearfield, A. Synthesis and Characterization of Four Metal-Organophosphonates with One-, Two-, and Three-Dimensional Structures. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (13), 5229–5236.
- (20) Alberti, G.; Costantino, U.; Marmottini, F.; Vivani, R.; Zappelli, P. Zirconium phosphite (3,3',5,5'-Tetramethylbiphenyl)diphosphonate: Ein Mikroporöses Anorganisch-Organisches Polymer Mit Säulen-Schichtstruktur. *Angew. Chemie* **1993**, *105* (9), 1396–1398.
- (21) Yaghi, O. M.; Li, H.; Davis, C.; Richardson, D.; Groy, T. L. Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids † Decorated Diamond Nets: Porous Metal. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31* (8), 474–484.
- (22) Wang, X.; Ma, S.; Sun, D.; Parkin, S.; Zhou, H. A Mesoporous Metal–Organic Framework with Permanent Porosity. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (51), 16474–16475.
- (23) Alberti, G.; Murcia-Mascaros, S.; Vivani, R. Preparation and Characterization of Zirconium Phosphate Diphosphonates with the γ -Structure: A New Class of Covalently Pillared Compounds. *Mater. Chem. Phys.* **1993**, *35* (3–4), 187–192.

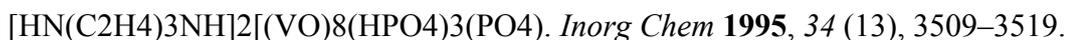
- (24) Alberti, G.; Marmottini, F.; Murcia-Mascarós, S.; Vivani, R. Preparation and Preliminary Characterization of a Covalently Pillared Zirconium Phosphate- Diphosphonate with Interlayer Microporosity. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1994**, *33* (1516), 1594–1597.
- (25) Brunet, E.; Huelva, M.; Vázquez, R.; Juanes, O.; Rodríguez-Ubis, J. C. Covalent Bonding of Crown Ethers to γ -Zirconium Phosphate—New Layered Ion Exchangers Showing Selective Recognition. *Chem. - A Eur. J.* **1996**, *2* (12), 1578–1584.
- (26) Alberti, G.; Costantino, U.; Dionigi, C.; Murcia-Mascarós, S.; Vivani, R. Layered and Pillared Zirconium Phosphate-Phosphonates and Their Inclusion Chemistry. *Supramol. Chem.* **1995**, *6* (1–2), 29–40.
- (27) Alberti, G.; Brunet, E.; Dionigi, C.; Juanes, O.; De La Mata, M. J.; Rodríguez-Ubis, J. C.; Vivani, R. Shaping Solid-State Supramolecular Cavities: Chemically Induced Accordionlike Movement of γ -Zirconium Phosphate Containing Polyethylenoxide Pillars. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **1999**, *38* (22), 3351–3353.
- (28) Poojary, D. M.; Zhang, B.; Bellinghausen, P.; Clearfield, A. Synthesis and X-Ray Powder Structures of Two Lamellar Copper Arylenebis(phosphonates). *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (17), 4942–4949.
- (29) Poojary, D. M.; Zhang, B. L.; Bellinghausen, P.; Clearfield, A. Synthesis and X-Ray Powder Structures of Covalently Pillared Lamellar Zinc Bis(phosphonates). *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (18), 5254–5263.
- (30) Zhang, B. L.; Poojary, D. M.; Clearfield, A. Synthesis and Characterization of Layered Zinc Biphenylenebis(phosphonate) and Three Mixed-Component Arylenebis(phosphonate)/phosphates. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (11), 1844–1852.
- (31) Zhang, Y.; Clearfield, A. Synthesis, Crystal Structures, and Coordination Intercalation Behavior of. *Inorg. Chem.* **1992**, *31* (14), 2821–2826.
- (32) Le Bideau, J.; Jouanneaux, A.; Payen, C.; Bujoli, B. Novel Structural Arrangement for Divalent Metal Phosphonates: Synthesis of Tert-Butylphosphonates and Structure of $\text{Co}[(\text{CH}_3)_3\text{CPO}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$. *J. Mater. Chem.* **1994**, *4* (8), 1319–1323.
- (33) Drumel, S.; Janvier, P.; Barboux, P.; Bujolidoeuff, M.; Bujoli, B. Synthesis, Structure, and Reactivity of Some Functionalized Zinc and Copper(Ii) Phosphonates. *Inorg. Chem.* **1995**, *34* (1 1), 148–156.
- (34) Rabu, P.; Janvier, P.; Bujoli, B. Magnetic Properties of a New 3D-Cobalt Phosphonate: $\text{Co}_3(\text{O}_3\text{PC}_2\text{H}_4\text{CO}_2)_2$. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9* (6), 1323–1326.

- (35) Cabeza, A.; Aranda, M. a. G.; Bruque, S. Structural Complexity and Metal Coordination Flexibility in Two Acetophosphonates. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8* (11), 2479–2485.
- (36) Cabeza, A.; Aranda, M. A. G.; Bruque, S. New Lead Triphosphonates: Synthesis, Properties and Crystal Structures. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 571–578.
- (37) Drumel, S.; Janvier, P.; Deniaud, D.; Bujoli, B. Synthesis and Crystal Structure of Zn(O₃PC₂H₄NH₂), the First Functionalized Zeolite-like Phosphonate. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *1* (10), 1051.
- (38) Hix, G. B.; Kariuki, B. M.; Kitchin, S.; Tremayne, M. Synthesis and Structural Characterization of Zn(O₃PCH₂OH), a New Microporous Zinc Phosphonate. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (7), 1477–1481.
- (39) Hix, G. B.; Turner, A.; Kariuki, B. M.; Tremayne, M.; MacLean, E. J. Strategies for the Synthesis of Porous Metal Phosphonate Materials. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (September), 3220–3227.
- (40) Hartman, S. J.; Todorov, E.; Cruz, C.; Sevov, S. C. Frameworks of Amino Acids: Synthesis and Characterization of Two Zinc Phosphono-Amino-Carboxylates with Extended Structures. *Chem. Commun.* **2000**, No. 13, 1213–1214.
- (41) Clearfield, A.; Sharma, C. V. K.; Zhang, B. P. Crystal Engineered Supramolecular Metal Phosphonates: Crown Ethers and Iminodiacetates. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (10), 3099–3112.
- (42) Walawalkar, M. G.; Murugavel, R.; Voigt, A.; Roesky, H. W.; Schmidt, H. G. A Novel Molecular Gallium Phosphonate Cage Containing Sandwiched Lithium Ions: Synthesis, Structure, and Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (20), 4656–4661.
- (43) Walawalkar, M. G.; Murugavel, R.; Roesky, H. W.; Schmidt, H. G. Syntheses, Spectroscopy, Structures, and Reactivity of Neutral Cubic Group 13 Molecular Phosphonates. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (7), 4202–4207.
- (44) Chakraborty, D.; Chandrasekhar, V.; Bhattacharjee, M.; Kr??tzner, R.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H. G. Metal Alkoxides as Versatile Precursors for Group 4 Phosphonates: Synthesis and X-Ray Structure of a Novel Organosoluble Zirconium Phosphonate. *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (1), 23–26.
- (45) Lugmair, C. G.; Tilley, T. D.; Rheingold, A. L. Di(Tert -Butyl)phosphate Complexes of Aluminum: Precursors to Aluminum Phosphate Xerogels and Thin Films. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (6), 1615–1620.

- (46) Lugmair, C. G.; Tilley, T. D.; May, R. V. Layered Zincophosphate Materials Prepared from a Molecular Zinc Di (Tert -Butyl) Phosphate Complex in Organic Solvents. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (3), 6304–6307.
- (47) Yang, Y.; Pinkas, J.; Noltemeyer, M.; Roesky, H. W. Sodium Salt of a Cyclic Aluminophosphonate: Model Compound for the Six-Ring Secondary Building Units of Molecular Sieves 1. *Inorg. Chem.* **1998**, *37* (25), 6404–6405.
- (48) Walawalkar, M. G.; Roesky, H. W.; Murugavel, R. Molecular Phosphonate Cages: Model Compounds and Starting Materials for Phosphate Materials. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32* (2), 117–126.
- (49) Mehring, M.; Guerrero, G.; Dahan, F.; Mutin, P. H.; Vioux, A. Syntheses, Characterizations, and Single-Crystal X-Ray Structures of Soluble Titanium Alkoxide Phosphonates. *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (15), 3325–3332.
- (50) Gagnon, K. J.; Perry, H. P.; Clearfield, A. Conventional and Unconventional Metal–Organic Frameworks Based on Phosphonate Ligands: MOFs and UMOFs. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 1034–1054.
- (51) Gagnon, K. J.; Perry, H. P.; Clearfield, A. Conventional and Unconventional Metal–Organic Frameworks Based on Phosphonate Ligands: MOFs and UMOFs. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 1034–1054.
- (52) Le Bideau, J.; Payen, C.; Palvadeau, P.; Bujoli, B. Preparation, Structure, and Magnetic Properties of Copper(II) Phosphonates. β -CuII(CH₃PO₃), an Original Three-Dimensional Structure with a Channel-Type Arrangement. *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (22), 4885–4890.
- (53) Maeda, K.; Mizukami, F. Synthesis of the First Microporous Aluminum Phosphonate with Organic Groups Covalently Bonded to the Skeleton**. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **1994**, *33* (22), 2335–2337.
- (54) Carter, V. J.; Wright, P. A.; Gale, J. D.; Morris, R. E.; Sastre, E.; Perez-pariente, J. AlMePO- β : Inclusion and Thermal Removal of Structure Directing Agent and the Topotactic Reconstructive Transformation to Its Polymorph AlMePO- α . *J. Mater. Chem.* **1997**, *7* (11), 2287–2292.
- (55) Herdes, C.; Valente, A.; Lin, Z.; Rocha, J.; Coutinho, J. a P.; Medina, F.; Vega, L. F. Selective Adsorption of Volatile Organic Compounds in Micropore Aluminum Methylphosphonate-Alpha: A Combined Molecular Simulation-Experimental Approach.

- Langmuir* **2007**, *23* (13), 7299–7305.
- (56) Miller, S. R.; Lear, E.; Gonzalez, J.; Slawin, A. M. Z.; Wright, P. A.; Guillou, N.; Férey, G. Synthesis and Structure of the Framework Scandium Methylphosphonates ScF(H₂O)CH₃PO₃ and NaSc(CH₃PO₃)₂·0.5H₂O. *Dalt. Trans.* **2005**, No. 20, 3319.
- (57) Zhang, Y. Y.; Qi, Y.; Zhang, Y.; Liu, Z. Y.; Zhao, Y. F.; Liu, Z. M. Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a New Iron Phosphonate-Oxalate with 3D Framework: [Fe(O₃PCH₃)(C₂O₄)_{0.5}(H₂O)]. *Mater. Res. Bull.* **2007**, *42* (8), 1531–1538.
- (58) Wang, C.-M.; Zeng, Q.-X.; Zhang, J.; Yang, G.-Y. Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of a Tubular Arsenic-Vanadate: [CoII(2,2′-bpy)₂][AsIII8VIV14O42(H₂O)]·H₂O. *J. Clust. Sci.* **2005**, *16* (1), 65–76.
- (59) Lohse, D. L.; Sevov, S. C. Co₂(O₃P-CH₂-PO₃)·H₂O: A Novel Microporous Diphosphonate with an Inorganic Framework and Hydrocarbon-Lined Hydrophobic Channels. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1997**, *36* (15), 1619–1621.
- (60) Gao, Q.; Guillou, N.; Nogues, M.; Cheetham, A. K. Structure and Magnetism of VSB-2, -3, and -4 or Ferromagnetic Nickel (II) Diphosphonates: Increase of Dimensionality and Multiple Coordination Changes during a Quasi Topotactic Dehydration. *Chem Mater* **1999**, *4* (11), 2937–2947.
- (61) Nelson, A.-G. D.; Albrecht-Schmitt, T. E. Unusual Case of a Polar copper(II) Uranyl Phosphonate That Fluoresces. *Comptes Rendus Chim.* **2010**, *13* (6–7), 755–757.
- (62) Knope, K. E.; Cahill, C. L. Homometallic UO₂²⁺ Diphosphonates Assembled under Ambient and Hydrothermal Conditions. *Dalt. Trans.* **2010**, *39* (35), 8319.
- (63) Merrill, C. a; Cheetham, A. K. Pillared Layered Structures Based upon M(III) Ethylene Diphosphonates: The Synthesis and Crystal Structures of M III (H₂O)(HO₃P(CH₂)₂PO₃) (M = Fe, Al, Ga). *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (15), 5273–5277.
- (64) Fu, R. B.; Wu, X. T.; Hu, S. M.; Zhang, J. J.; Fu, Z. Y.; Du, W. X. Crystal Structures of Five Transition-Metal 1,4-Butylenediphosphonates. *Polyhedron* **2003**, *22* (19), 2739–2744.
- (65) Fu, R.; Huang, X.; Hu, S.; Xiang, S.; Wu, X. Rational Design of New Bright Luminescent Zinc Diphosphonates with 12-Member Ring Channels. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (14), 5254–5256.
- (66) Soghomonian, V.; Chen, Q.; Haushalter, R. C.; O’Connor, C. J.; Tao, C.; Zubieta, J. Hydrothermal Syntheses and Structural Characterization of Layered Oxovanadium

Phosphate Solids Incorporating Organic Cations:



- (67) LaDuca, R.; Rose, D.; DeBord, J. R. D.; Haushalter, R. C.; O'Connor, C. J.; Zubieta, J. Three-Dimensional Metal Piperazinyldiphosphonate Phases with Ellipsoidal Cavities Defined by 44-Membered Rings: Crystal Structures of $[\text{M}\{\text{O}_3\text{PCH}_2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NHCH}_2\text{PO}_3\}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, M= Mn and Co. *J. Solid State Chem.* **1996**, 123 (2), 408–412.
- (68) Groves, J. a; Miller, S. R.; Warrender, S. J.; Mellot-Draznieks, C.; Lightfoot, P.; Wright, P. a. The First Route to Large Pore Metal Phosphonates. *Chem. Commun. (Camb)*. **2006**, 1 (31), 3305–3307.
- (69) Serre, C.; Groves, J. a; Lightfoot, P.; Slawin, A. M. Z.; Wright, P. a; Stock, N.; Bein, T.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Férey, G. Synthesis, Structure and Properties of Related Microporous N, N'-Piperazinebismethylenephosphonates of Aluminum and Titanium. *Chem. Mater.* **2006**, 18 (6), 1451–1457.
- (70) Miller, S. R.; Pearce, G. M.; Wright, P. A.; Bonino, F.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Margiolaki, I.; Guillou, N.; Férey, G.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L. Structural Transformations and Adsorption of Fuel-Related Gases of a Structurally Responsive Nickel Phosphonate Metal-Organic Framework, Ni-STA-12. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (47), 15967–15981.
- (71) Groves, J. A.; Stephens, N. F.; Wright, P. A.; Lightfoot, P. Novel Open-Framework Architectures in Lanthanide Phosphonates. *Solid State Sci.* **2006**, 8 (3–4 SPEC. ISS.), 397–403.
- (72) Mowat, J. P. S.; Groves, J. A.; Wharmby, M. T.; Miller, S. R.; Li, Y.; Lightfoot, P.; Wright, P. A. Lanthanide N,N'-Piperazine-Bis(methylenephosphonates) (Ln=La, Ce, Nd) That Display Flexible Frameworks, Reversible Hydration and Cation Exchange. *J. Solid State Chem.* **2009**, 182 (10), 2769–2778.
- (73) Wharmby, M. T.; Miller, S. R.; Groves, J. a; Margiolaki, I.; Ashbrook, S. E.; Wright, P. a. Yttrium Bisphosphonate STA-13: A Racemic Phosphonate Metal Organic Framework with Permanent Microporosity. *Dalt. Trans.* **2010**, 39, 6389–6391.
- (74) Wharmby, M. T.; Mowat, J. P. S.; Thompson, S. P.; Wright, P. A. Extending the Pore Size

- of Crystalline Metal Phosphonates toward the Mesoporous Regime by Isorecticular Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (5), 1266–1269.
- (75) Poojary, D. M.; Grohol, D.; Clearfield, A. Synthesis and X-Ray Powder Structure of a Novel Porous Uranyl Phenylphosphonate Containing Unidimensional Channels Flanked by Hydrophobic Regions. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1995**, *34* (1314), 1508–1510.
- (76) Vaidhyanathan, R.; Liang, J.; Iremonger, S. S.; Shimizu, G. K. H. A Route to Functionalised Pores in Coordination Polymers via Mixed Phosphonate and Amino-Triazole Linkers. *Supramol. Chem.* **2011**, *23* (3–4), 278–282.
- (77) Chen, Z.; Zhou, Y.; Weng, L.; Zhao, D. Mixed-Solvothermal Syntheses and Structures of Six New Zinc Phosphonocarboxylates with Zeolite-Type and Pillar-Layered Frameworks. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8* (11), 4045–4053.
- (78) Li, J. T.; Cao, D. K.; Liu, B.; Li, Y. Z.; Zheng, L. M. Zinc 4-Carboxyphenylphosphonates with Pillared Layered Framework Structures Containing Large 12-Membered Rings Built up from Tetranuclear Zn₄ Clusters and CPO₃ Linkages. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8* (8), 2950–2953.
- (79) Taylor, J. M.; Mah, R. K.; Moudrakovski, I. L.; Ratcliffe, C. I.; Vaidhyanathan, R.; Shimizu, G. K. H. Facile Proton Conduction via Ordered Water Molecules in a Phosphonate Metal–Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (40), 14055–14057.
- (80) Zhu, Y.-P.; Ma, T.-Y.; Liu, Y.-L.; Ren, T.-Z.; Yuan, Z.-Y. Metal Phosphonate Hybrid Materials: From Densely Layered to Hierarchically Nanoporous Structures. *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1* (5), 360.
- (81) Taylor, J. M.; Mahmoudkhani, A. H.; Shimizu, G. K. H. A Tetrahedral Organophosphonate as a Linker for a Microporous Copper Framework. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (5), 795–798.
- (82) Vasylyev, M.; Neumann, R. Preparation, Characterization, and Catalytic Aerobic Oxidation by a Vanadium Phosphonate Mesoporous Material Constructed from a Dendritic Tetrakisphosphate. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (12), 2781–2783.
- (83) Vasylyev, M. V.; Wachtel, E. J.; Popovitz-Biro, R.; Neumann, R. Titanium Phosphonate Porous Materials Constructed from Dendritic Tetrakisphosphates. *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12* (13), 3507–3514.
- (84) Deniaud, D.; Schollorn, B.; Mansuy, D.; Rouxel, J.; Battioni, P.; Bujoli, B. Synthesis and

- Catalytic Properties of Manganese Porphyrins Incorporated into Phosphonate Networks. *Chem. Mater.* **1995**, *7* (5), 995–1000.
- (85) Deniaud, D.; Spyroulias, G. a.; Bartoli, J.-F.; Battioni, P.; Mansuy, D.; Pinel, C.; Odobel, F.; Bujoli, B. Shape Selectivity for Alkane Hydroxylation with a New Class of Phosphonate-Based Heterogenised Manganese Porphyrins. *New J. Chem.* **1998**, *22* (8), 901–905.
- (86) Nicole, L.; Boissière, C.; Grosso, D.; Quach, A.; Sanchez, C. Mesostructured Hybrid Organic–inorganic Thin Films. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (35–36), 3598.
- (87) Nakanishi, K. Pore Structure Control of Silica Gels Based on Phase Separation. *J. Porous Mater.* **1997**, *4* (2), 67–112.
- (88) Guerrero, G.; Mutin, P. H.; Vioux, A. Organically Modified Aluminas by Grafting and Sol–gel Processes Involving Phosphonate Derivatives. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11* (12), 3161–3165.
- (89) Maillet, C.; Janvier, P.; Pipelier, M.; Praveen, T.; Andres, Y.; Bujoli, B. Hybrid Materials for Catalysis? Design of New Phosphonate-Based Supported Catalysts for the Hydrogenation of Ketones under Hydrogen Pressure. *Chem. Mater.* **2001**, *13* (9), 2879–2884.
- (90) Guerrero, G.; Mutin, P. H.; Vioux, a. Mixed Nonhydrolytic / Hydrolytic Sol – Gel Routes to Novel Metal Oxide / Phosphonate Hybrids Mixed Nonhydrolytic / Hydrolytic Sol-Gel Routes to Novel Metal Oxide / Phosphonate Hybrids. *Mater. Res.* **2000**, *47* (3), 1268–1272.
- (91) Guerrero, G.; Mutin, P. H.; Vioux, A. Mixed Nonhydrolytic / Hydrolytic Sol – Gel Routes to Novel Metal Oxide / Phosphonate Hybrids Mixed Nonhydrolytic / Hydrolytic Sol-Gel Routes to Novel Metal Oxide / Phosphonate Hybrids. *Chem Mater* **2000**, *12* (3), 1268–1272.
- (92) Mehring, M.; Lafond, V.; Mutin, P. H.; Vioux, A. New Sol-Gel Routes to Organic-Inorganic Hybrid Materials: Modification of Metal Alkoxide by Phosphonic or Phosphinic Acids. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *26* (1–3), 99–102.
- (93) Nie, Z.; Petukhova, A.; Kumacheva, E. Properties and Emerging Applications of Self-Assembled Structures Made from Inorganic Nanoparticles. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5* (1), 15–25.
- (94) Zhu, Y.; Ren, T.; Yuan, Z. Mesoporous Non-Siliceous Inorganic–organic Hybrids: A

- Promising Platform for Designing Multifunctional Materials. *New J. Chem.* **2014**, 38 (5), 1905.
- (95) Alberti, G.; Marmottini, F.; Vivani, R.; Zappelli, P. Preparation and Characterization of Pillared Zirconium Phosphite-Diphosphonates with Tuneable Inter-Crystal Mesoporosity. *J. Porous Mater.* **1998**, 5, 221–226.
- (96) Zhu, Y.-P.; Liu, Y.-L.; Ren, T.-Z.; Yuan, Z.-Y. Mesoporous Nickel Phosphate/phosphonate Hybrid Microspheres with Excellent Performance for Adsorption and Catalysis. *RSC Adv.* **2014**, 4 (31), 16018.
- (97) Sanchez Clément, K. J.; Sanchez, C.; Shea, K. J.; Kitagawa, S.; Mehdi, A.; Reye, C.; Corriu, R.; Sanchez Clément, K. J.; Sanchez, C.; Shea, K. J.; Kitagawa, S.; Mehdi, A.; Reye, C.; Corriu, R. Hybrid Materials Themed Issue. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40 (2), 588–595.
- (98) Yuan, Z. Y.; Vantomme, A.; Leonard, A.; Su, B. L. Surfactant-Assisted Synthesis of Unprecedented Hierarchical Meso-Macrostructured Zirconia. *Chem. Commun.* **2003**, No. 13, 1558–1559.
- (99) Li, Y.; Yang, X. Y.; Tian, G.; Vantomme, A.; Yu, J.; Van Tendeloo, G.; Su, B. L. Chemistry of Trimethyl Aluminum: A Spontaneous Route to Thermally Stable 3D Crystalline Macroporous Alumina Foams with a Hierarchy of Pore Sizes. *Chem. Mater.* **2010**, 22 (10), 3251–3258.
- (100) Ma, T. Y.; Zhang, X. J.; Yuan, Z. Y. High Selectivity for Metal Ion Adsorption: From Mesoporous Phosphonated Titanias to Meso-/macroporous Titanium Phosphonates. *J. Mater. Sci.* **2009**, 44 (24), 6775–6785.
- (101) Zhang, X. J.; Ma, T. Y.; Yuan, Z. Y. Nanostructured Titania-Diphosphonate Hybrid Materials with a Porous Hierarchy. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, No. 17, 2721–2726.
- (102) Chen, M.; Shao, L.-L.; Yang, H.-B.; Ren, T.-Z.; Du, G.; Yuan, Z.-Y. Vanadium-Doping of LiFePO₄/carbon Composite Cathode Materials Synthesized with Organophosphorus Source. *Electrochim. Acta* **2015**, 167, 278–286.
- (103) Ma, T.-Y.; Liu, L.; Yuan, Z.-Y. Direct Synthesis of Ordered Mesoporous Carbons. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 3977–4003.
- (104) El Haskouri, J.; Guillem, C.; Latorre, J.; Beltrán, A.; Beltrán, D.; Amorós, P. The First Pure Mesoporous Aluminium Phosphonates and Diphosphonates– New Hybrid Porous Materials. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004 (9), 1804–1807.

- (105) El Haskouri, J.; Guillem, C.; Latorre, J.; Beltrán, A.; Beltrán, D.; Amorós, P. S+I- Ionic Formation Mechanism to New Mesoporous Aluminum Phosphonates and Diphosphonates. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (22), 4359–4372.
- (106) Kimura, T. Synthesis of Mesostructured and Mesoporous Aluminum Organophosphonates Prepared by Using Diphosphonic Acids with Alkylene Groups. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (2), 337–344.
- (107) Kimura, T. Oligomeric Surfactant and Triblock Copolymer Syntheses of Aluminum Organophosphonates with Ordered Mesoporous Structures. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (22), 5521–5528.
- (108) Ma, T.-Y.; Lin, X.-Z.; Yuan, Z.-Y. Periodic Mesoporous Titanium Phosphonate Hybrid Materials. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (35), 7406.
- (109) Deng, Y. H.; Wei, J.; Sun, Z. K.; Zhao, D. Y. Large-Pore Ordered Mesoporous Materials Templated from Non-Pluronic Amphiphilic Block Copolymers. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (9), 4054–4070.
- (110) Wan, Y.; Zhao. On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (7), 2821–2860.
- (111) Tian-Yi, M.; Lin, X. Z.; Yuan, Z. Y. Cubic Mesoporous Titanium Phosphonates with Multifunctionality. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16* (28), 8487–8494.
- (112) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials. *Chem. Mater.* **1996**, *8* (5), 1147–1160.
- (113) Kimura, T.; Yamauchi, Y. Electron Microscopic Study on Aerosol-Assisted Synthesis of Aluminum Organophosphonates Using Flexible Colloidal Ps- B -Peo Templates. *Langmuir* **2012**, *28* (35), 12901–12908.
- (114) Mingalyov, P. G.; Lisichkin, G. V. Chemical Modification of Oxide Surfaces with organophosphorus(V) Acids and Their Esters. *Russ. Chem. Rev.* **2007**, *75* (6), 541–557.
- (115) Hofer, R.; Textor, M.; Spencer, N. D. Alkyl Phosphate Monolayers, Self-Assembled from Aqueous Solution onto Metal Oxide Surfaces. *Langmuir* **2001**, *17* (13), 4014–4020.
- (116) Mitchell, M. B.; Sheinker, V. N.; Mintz, E. a. Adsorption and Decomposition of Dimethyl Methylphosphonate on Metal Oxides. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (51), 11192–11203.
- (117) Woodward, J. T.; Schwartz, D. K. Erratum: In Situ Observation of Self-Assembled Monolayer Growth (J. Am. Chem. Soc. (1996) 118, 7861-7862). *J. Am. Chem. Soc.* **1996**,

118 (44), 10944.

- (118) Michel, R.; Lussi, J.; Csucs, G.; Reviakine, I. Selective Molecular Assembly Patterning: A New Approach to Micro-and Nanochemical Patterning of *Langmuir* **2002**, No. 7, 3281–3287.
- (119) Pellerite, M. J.; Dunbar, T. D.; Boardman, L. D.; Wood, E. J. Effects of Fluorination on Self-Assembled Monolayer Formation from Alkanephosphonic Acids on Aluminum: Kinetics and Structure. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107 (42), 11726–11736.
- (120) Mutin, P. H.; Guerrero, G.; Vioux, A. Organic-Inorganic Hybrid Materials Based on Organophosphorus Coupling Molecules: From Metal Phosphonates to Surface Modification of Oxides. *Comptes Rendus Chim.* **2003**, 6 (8–10), 1153–1164.
- (121) Gao, W.; Dickinson, L.; Grozinger, C.; Morin, F. G.; Reven, L. Self-Assembled Monolayers of Alkylphosphonic Acids on Metal Oxides. *Langmuir* **1996**, 12 (26), 6429–6435.
- (122) Siripala, W. Interactions Between Photoinduced and Dark Charge Transfer across N-TiO₂-Aqueous Electrolyte Interface. *J. Electrochem. Soc.* **1982**, 129 (6), 1240.
- (123) Guerrero, G.; Mutin, P. H.; Vioux, a. Anchoring of Phosphonate and Phosphinate Coupling Molecules on Titania Particles. *Chem. Mater.* **2001**, 13 (11), 4367–4373.
- (124) Gawalt, E. S.; Avaltroni, M. J.; Koch, N.; Schwartz, J. Self-Assembly and Bonding of Alkanephosphonic Acids on the Native Oxide Surface of Titanium. *Langmuir* **2001**, 17 (19), 5736–5738.
- (125) Pawsey, S.; McCormick, M.; De Paul, S.; Graf, R.; Lee, Y. S.; Reven, L.; Spiess, H. W. 1H Fast MAS NMR Studies of Hydrogen-Bonding Interactions in Self-Assembled Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (14), 4174–4184.
- (126) Kim, C. S.; Lad, R. J.; Tripp, C. P. Interaction of Organophosphorous Compounds with TiO₂ and WO₃ Surfaces Probed by Vibrational Spectroscopy. *Sensors Actuators B Chem.* **2001**, 76 (1–3), 442–448.
- (127) Randon, J.; Blanc, P.; Paterson, R. Modification of Ceramic Membrane Surfaces Using Phosphoric Acid and Alkyl Phosphonic Acids and Its Effects on Ultrafiltration of BSA Protein. *J. Memb. Sci.* **1995**, 98 (1–2), 119–129.
- (128) Frantz, R.; Durand, J.; Lanneau, G. F.; Jumas, J.; Olivier-Fourcade, J.; Cretin, M.; Persin, M. Studies of Phosphonic Acids Containing a π -Conjugated Ferrocenyl Unit Grafted on Metal Oxides – Mössbauer and Electrochemical Behaviour. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**,

- 2002 (5), 1088–1093.
- (129) Merrins, A.; Kleverlaan, C.; Will, G.; Rao, S. N.; Scandola, F.; Fitzmaurice, D. Time-Resolved Optical Spectroscopy of Heterosupramolecular Assemblies Based on Nanostructured TiO₂ Films Modified by Chemisorption of Covalently Linked Ruthenium and Viologen Complex Components. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (15), 2998–3004.
- (130) Gardner, T. J.; Frisbie, C. D.; Wrighton, M. S. Systems for Orthogonal Self-Assembly of Electroactive Monolayers on Au and ITO: An Approach to Molecular Electronics. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (26), 6927–6933.
- (131) Woodward, J. T.; Ulman, A.; Schwartz, D. K. Self-Assembled Monolayer Growth of Octadecylphosphonic Acid on Mica. *Langmuir* **1996**, *12* (15), 3626–3629.
- (132) Laiti, E.; Persson, P.; Öhman, L.-O. Balance between Surface Complexation and Surface Phase Transformation at the Alumina/Water Interface. *Langmuir* **1998**, *14* (4), 825–831.
- (133) Barja, B. C.; Tejedor-Tejedor, M. I.; Anderson, M. A. Complexation of Methylphosphonic Acid with the Surface of Goethite Particles in Aqueous Solution. *Langmuir* **1999**, *15* (7), 2316–2321.
- (134) Hamza, S. M.; Hamdona, S. K.; Mahmoud, T. H. Influence of Some Additives on the Rate of Precipitation of Calcite Crystals in Synthetic Sea Water. *J. Mater. Sci.* **1993**, *28* (6), 1607–1610.
- (135) Nakatsuka, T.; Kawasaki, H.; Itadani, K.; Yamashita, S. Phosphate Coupling Agents for Calcium Carbonate Filler. *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, *27* (1), 259–269.
- (136) Matienzo, L. J.; Shaffer, D. K.; Moshier, W. C.; Davis, G. D. Environmental and Adhesive Durability of Aluminium-Polymer Systems Protected with Organic Corrosion Inhibitors. *J. Mater. Sci.* **1986**, *21* (5), 1601–1608.
- (137) Randon, J. Preliminary Studies on the Potential for Gas Separation by Mesoporous Ceramic Oxide Membranes Surface Modified by Alkyl Phosphonic Acids. *J. Memb. Sci.* **1997**, *134* (2), 219–223.
- (138) Bonhôte, P.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Vlachopoulos, N.; Zakeeruddin, S. M.; Walder, L.; Grätzel, M. Long-Lived Photoinduced Charge Separation and Redox-Type Photochromism on Mesoporous Oxide Films Sensitized by Molecular Dyads. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (6), 1324–1336.
- (139) Viornery, C.; Chevlot, Y.; Léonard, D.; Aronsson, B.-O.; Péchy, P.; Mathieu, H. J.; Descouts, P.; Grätzel, M. Surface Modification of Titanium with Phosphonic Acid To

- Improve Bone Bonding: Characterization by XPS and ToF-SIMS. *Langmuir* **2002**, *18* (7), 2582–2589.
- (140) Muthukumar, K.; Loewe, R. S.; Ambroise, A.; Tamaru, S. I.; Li, Q.; Mathur, G.; Bocian, D. F.; Misra, V.; Lindsey, J. S. Porphyrins Bearing Arylphosphonic Acid Tethers for Attachment to Oxide Surfaces. *J. Org. Chem.* **2004**, *69* (5), 1444–1452.
- (141) Borbas, K. E.; Mroz, P.; Hamblin, M. R.; Lindsey, J. S. Bioconjugatable Porphyrins Bearing a Compact Swallowtail Motif for Water Solubility. *Bioconjug. Chem.* **2006**, *17* (3), 638–653.
- (142) Loewe, R. S.; Ambroise, A.; Muthukumar, K.; Padmaja, K.; Lysenko, A. B.; Mathur, G.; Li, Q.; Bocian, D. F.; Misra, V.; Lindsey, J. S. Porphyrins Bearing Mono or Tripodal Benzylphosphonic Acid Tethers for Attachment to Oxide Surfaces. *J. Org. Chem.* **2004**, *69* (5), 1453–1460.
- (143) Matano, Y.; Shinokura, T.; Matsumoto, K.; Imahori, H.; Nakano, H. Synthesis and Aggregation Behavior of Meso-Sulfinylporphyrins: Evaluation of S-Chirality Effects on the Self-Organization to S-Oxo-Tethered Cofacial Porphyrin Dimers. *Chem. - An Asian J.* **2007**, *2* (11), 1417–1429.
- (144) Matano, Y.; Matsumoto, K.; Terasaka, Y.; Hotta, H.; Araki, Y.; Ito, O.; Shiro, M.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Imahori, H. Synthesis, Structures, and Properties Of meso-Phosphorylporphyrins: Self-Organization through P–Oxo–Zinc Coordination. *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13* (3), 891–901.
- (145) Matano, Y.; Matsumoto, K.; Nakao, Y.; Uno, H.; Sakaki, S.; Imahori, H. Regioselective β -Metalation of Meso-Phosphanylporphyrins. Structure and Optical Properties of Porphyrin Dimers Linked by Peripherally Fused Phosphametallacycles. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (14), 4588–4589.
- (146) Atefi, F.; Arnold, D. P. Porphyrins with Metal, Metalloid or Phosphorus Atoms Directly Bonded to the Carbon Periphery. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2008**, *12* (7), 801–831.
- (147) Atefi, F.; McMurtrie, J. C.; Arnold, D. P. Multiporphyrin Coordination Arrays Based on Complexation of Magnesium(ii) Porphyrins with Porphyrinylphosphine Oxides. *Dalt. Trans.* **2007**, No. 21, 2163.
- (148) Enakieva, Y. Y.; Bessmertnykh, A. G.; Gorbunova, Y. G.; Stern, C.; Rousselin, Y.; Tsivadze, A. Y.; Guilard, R. Synthesis of Meso-Polyphosphorylporphyrins and Example of Self-Assembling. *Org. Lett.* **2009**, *11* (17), 3842–3845.

- (149) Sinelshchikova, A. a; Nefedov, S. E.; Enakieva, Y. Y.; Gorbunova, Y. G.; Tsivadze, A. Y.; Kadish, K. M.; Chen, P.; Bessmertnykh-Lemeune, A.; Stern, C.; Guillard, R. Unusual Formation of a Stable 2D Copper Porphyrin Network. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (2), 999–1008.
- (150) Zubatyuk, R. I.; Sinelshchikova, A. a; Enakieva, Y. Y.; Gorbunova, Y. G.; Tsivadze, A. Y.; Nefedov, S. E.; Bessmertnykh-Lemeune, A.; Guillard, R.; Shishkin, O. V. Insights into the Crystal Packing of Phosphorylporphyrins Based on the Topology of Their Intermolecular Interaction Energies. *CrystEngComm* **2014**, *16* (45), 10428–10438.
- (151) Uvarova, M. A.; Sinelshchikova, A. A.; Golubnichaya, M. A.; Nefedov, S. E.; Enakieva, Y. Y.; Gorbunova, Y. G.; Tsivadze, A. Y.; Stern, C.; Bessmertnykh-Lemeune, A.; Guillard, R. Supramolecular Assembly of Organophosphonate Diesters Using Paddle-Wheel Complexes: First Examples in Porphyrin Series. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14* (11), 5976–5984.
- (152) STERN, C.; BESSMERTNYKH LEMEUNE, A.; GORBUNOVA, Y.; TSIVADZE, A.; GUILARD, R. Effect of the Anchoring Group in Porphyrin Sensitizers: Phosphonate versus Carboxylate Linkages. *TURKISH J. Chem.* **2014**, *38* (6), 980–993.
- (153) Venkatramaiah, N.; Pereira, C. F.; Mendes, R. F.; Paz, F. A. A.; Tomé, J. P. C. Phosphonate Appended Porphyrins as Versatile Chemosensors for Selective Detection of Trinitrotoluene. *Anal. Chem.* **2015**, *87* (8), 4515–4522.
- (154) Bessmertnykh-Lemeune, A. G.; Stern, C.; Gorbunova, Y. G.; Tsivadze, A. Y.; Guillard, R. Survey of Synthetic Routes towards Phosphorus Substituted Porphyrins. *Macroheterocycles* **2014**, *7* (2), 122–132.
- (155) Lemeune, A.; Mitrofanov, A. Y.; Rousselin, Y.; Stern, C.; Guillard, R.; Enakieva, Y. Y.; Gorbunova, Y. G.; Nefedov, S. E. Supramolecular Architectures Based on Phosphonic Acid Diesters. *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* **2015**, *190* (5–6), 831–836.
- (156) Bessmertnykh-Lemeune A.G., Guillard R., Stern C., Enakieva Yu.Yu., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A. Yu., N. S. E. Biomimetic Studies of Porphyrin Self-Assembled Systems. In *Supramolecular Systems: Chemistry, Types and Applications*; Pena, C., Ed.; Nova Science Publisher, 2016.
- (157) Girault, H. H.; Kakiuchi, T.; Kadish, K. M.; Chen, P.; Enakieva, Y. Y.; Nefedov, S. E.; Gorbunova, Y. G.; Tsivadze, A. Y.; Bessmertnykh-Lemeune, A.; Stern, C.; Guillard, R. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Poly(diethoxyphosphoryl)porphyrins. *J.*

- Electroanal. Chem.* **2011**, 656 (1), 61–71.
- (158) Kato, A.; Hartnell, R. D.; Yamashita, M.; Miyasaka, H.; Sugiura, K.; Arnold, D. P. Selective Meso -Monobromination of 5,15-Diarylporphyrins via Organopalladium Porphyrins. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2004**, 8 (10), 1222–1227.
- (159) Chumakov, D. E.; Khoroshutin, A. V.; Anisimov, A. V.; Kobrakov, K. I. Bromination of Porphyrins (Review). *Chem. Heterocycl. Compd.* **2009**, 45 (3), 259–283.
- (160) Liu, C.; Shen, D.-M.; Chen, Q.-Y. Unexpected Bromination Ring-Opening of Tetraarylporphyrins. *Chem. Commun. (Camb)*. **2006**, No. 7, 770–772.
- (161) Shanmugathasan, S.; Johnson, C. K. Regioselective Halogenation and Palladium-Catalysed Couplings on 5, 15-Diphenylporphyrin. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2000**, 4, 228–232.
- (162) Shediak, R.; Gray, M. H. B.; Tetsuo Uyeda, H.; Johnson, R. C.; Hupp, J. T.; Angiolillo, P. J.; Therien, M. J. Singlet and Triplet Excited States of Emissive, Conjugated Bis(porphyrin) Compounds Probed by Optical and EPR Spectroscopic Methods. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (29), 7017–7033.
- (163) Odobel, F.; Suresh, S.; Blart, E.; Nicolas, Y.; Quintard, J. P.; Janvier, P.; Le Questel, J. Y.; Illien, B.; Rondeau, D.; Richomme, P.; Häupl, T.; Wallin, S.; Hammarström, L. Synthesis of Oligothiophene-Bridged Bisporphyrins and Study of the Linkage Dependence of the Electronic Coupling. *Chem. - A Eur. J.* **2002**, 8 (13), 3027–3046.
- (164) Sharman, W. M.; Van Lier, J. E. Use of Palladium Catalysis in the Synthesis of Novel Porphyrins and Phthalocyanines. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2000**, 4 (5), 441–453.
- (165) Setsune, J. Palladium Chemistry in Recent Porphyrin Research. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2004**, 8 (1), 93–102.
- (166) Menezes, J. C. J. M. D. S.; Pereira, A. M. V. M.; Neves, M. G. P. M. S.; Silva, A. M. S.; Santos, S. M.; Martinez, S. T.; Silva, B. V.; Pinto, Â. C.; Cavaleiro, J. A. S. Synthesis of Porphyrin Indolin-2-One Conjugates via Palladium-Catalyzed Amination Reactions. *Tetrahedron* **2012**, 68 (39), 8330–8339.
- (167) Lopes, S. P.; Menezes, J. C. J. M. D. S.; Hackbarth, S.; Pinto, D. C. G. A.; Faustino, M. A. F.; Silva, A. M. S.; Neves, M. G. P. M. S.; Röder, B.; Cavaleiro, J. A. S. New Flavonoid-Porphyrin Conjugates via Buchwald-Hartwig Amination: Synthesis and Photophysical Studies. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54 (38), 5253–5256.
- (168) Hirao, T.; Masunaga, T.; Yamada, N.; Ohshiro, Y.; Agawa, T. Palladium-Catalyzed New

- Carbon-Phosphorus Bond Formation. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55* (3), 909–913.
- (169) Hirao, T.; Masunaga, T.; Ohshiro, Y.; Agawa, T. A Novel Synthesis of Dialkyl Arenephosphonates. *Synthesis (Stuttg.)* **1981**, *1981* (1), 56–57.
- (170) Johansson, T.; Stawinski, J. Synthesis of Dinucleoside Pyridylphosphonates Involving palladium(0)-Catalysed Phosphorus–carbon Bond Formation as a Key Step. *Chem. Commun.* **2001**, No. 24, 2564–2565.
- (171) Belabassi, Y.; Alzghari, S.; Montchamp, J. L. Revisiting the Hirao Cross-Coupling: Improved Synthesis of Aryl and Heteroaryl Phosphonates. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693* (19), 3171–3178.
- (172) Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Richard P., D.; Hupp, J. T. 2-40 Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chem. Rev. (Washington, DC, United States)* **2012**, *112*, 1105–1125.
- (173) Li, J. R.; Sculley, J.; Zhou, H. C. Metal-Organic Frameworks for Separations. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 869–932.
- (174) Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T. K.; Lim, D.-W. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2011**, *112* (20), 782–835.
- (175) Yoon, M.; Srirambalaji, R.; Kim, K. Homochiral Metal-Organic Frameworks for Asymmetric Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (2), 1196–1231.
- (176) Hoffmann, F.; Fröba, M. Applications of Advanced Hybrid Organic-Inorganic Nanomaterials: From Laboratory to Market. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (2), 696–753.
- (177) Mutin, P. H.; Guerrero, G.; Vioux, A. Hybrid Materials from Organophosphorus Coupling Molecules. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (35–36), 3761–3768.
- (178) Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. Metal–organic Framework Materials as Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1450.
- (179) Zhao, M.; Ou, S.; Wu, C. De. Porous Metal-Organic Frameworks for Heterogeneous Biomimetic Catalysis. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (4), 1199–1207.
- (180) Petit, M.; Janvier, P.; Knight, D. A.; Bujoli, B. Surface Modification Using Phosphonic Acids and Esters. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (7), 3777–3807.
- (181) Inoue, H.; Chandrasekaran, K.; Whitten, D. G. Metalloporphyrin-Sensitized Photoredox Reactions: Mechanistic Studies on the Role of Axial Ligands on Photoreactivity. *Journal of Photochemistry*. 1985, pp 269–284.

- (182) Adler, A. D.; Longo, F. R.; Kampas, F.; Kim, J. On the Preparation of Metalloporphyrins. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, *32* (7), 2443–2445.
- (183) Bhuyan, J.; Sarkar, S. Self-Assembly of Magnesium and Zinc Trimethoxyphenylporphyrin Polymer as Nanospheres and Nanorods. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11* (12), 5410–5414.
- (184) Raptopoulou, C.; Daphnomili, D.; Karamalides, A.; Di Vaira, M.; Terzis, A.; Coutsolelos, A. G. Perhalogenated Porphyrinic Derivatives with Indium and Thallium: The X-Ray Structures of (β -Cl₄TPP)Tl(Cl), (β -Cl₄TPP)In(Cl) and (TpFTPP)Tl(Cl). *Polyhedron* **2004**, *23* (10), 1777–1784.
- (185) Bhatti, M.; Bhatti, W.; Mast, E. Preparation of Indium (III) Tetraphenylporphine Complexes. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*. 1972.
- (186) Brown, J. W.; Nguyen, Q. T.; Otto, T.; Jarenwattananon, N. N.; Glöggler, S.; Bouchard, L.-S. Epoxidation of Alkenes with Molecular Oxygen Catalyzed by a Manganese Porphyrin-Based Metal–organic Framework. *Catal. Commun.* **2015**, *59*, 50–54.
- (187) Iremonger, S. S.; Liang, J.; Vaidhyanathan, R.; Martens, I.; Shimizu, G. K. H.; Daff, T. D.; Zein Aghaji, M.; Yeganegi, S.; Woo, T. K. Supporting Information: Phosphate Monoesters as Carboxylate-like Linkers for Metal Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20048–20051.
- (188) Iremonger, S. S.; Liang, J.; Vaidhyanathan, R.; Shimizu, G. K. H. A Permanently Porous van Der Waals Solid by Using Phosphonate Monoester Linkers in a Metal Organic Framework. *Chem. Commun. (Camb)*. **2011**, *47* (c), 4430–4432.
- (189) Rabinowitz, R. Synthesis of Monoesters of Phosphonic Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82* (17), 4564–4567.
- (190) Xu, R.; Wang, Y.; Duan, X.; Lu, K.; Micheroni, D.; Hu, A.; Lin, W. Nanoscale Metal–Organic Frameworks for Ratiometric Oxygen Sensing in Live Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (7), 2158–2161.
- (191) Chen, Y.-Z.; Jiang, H.-L. Porphyrinic Metal–Organic Framework Catalyzed Heck–Reaction: Fluorescence “Turn-On” Sensing of Cu(II) Ion. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (18), 6698–6704.
- (192) Cui, H.; Wang, Y.; Wang, Y.; Fan, Y.-Z.; Zhang, L.; Su, C.-Y. A Stable and Porous Iridium(III)-Porphyrin Metal–organic Framework: Synthesis, Structure and Catalysis. *CrystEngComm* **2016**, *18* (12), 2203–2209.

- (193) Boduszek, B. The Acidic Cleavage of Pyridylmethyl(amino)phosphonates. Formation of the Corresponding Amines. *Tetrahedron* **1996**, 52 (38), 12483–12494.
- (194) Boduszek, B.; Halama, A.; Zoń, J. The Cleavage of 1-Amino-2'-nitrobenzylphosphonates in a Basic Medium. Formation of the 3-Amino-2,1-Benzisoxazole Derivatives. *Tetrahedron* **1997**, 53 (33), 11399–11410.
- (195) Boduszek, B.; Olszewski, T. K.; Goldeman, W.; Grzegolec, K.; Blazejewska, P. Preparation of New Imidazol-2-Yl-(Amino)methylphosphonates, Phosphinates and Phosphine Oxides and Their Unexpected Cleavage under Acidic Conditions. *Tetrahedron* **2012**, 68 (4), 1223–1229.
- (196) Borbas, K. E.; Kee, H. L.; Holten, D.; Lindsey, J. S. A Compact Water-Soluble Porphyrin Bearing an Iodoacetamido Bioconjugatable Site. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6 (1), 187–194.
- (197) Boduszek, B. The Acidic Cleavage of Pyridylmethyl(amino)phosphonates. Formation of the Corresponding Amines. *Tetrahedron* **1996**, 52 (38), 12483–12494.
- (198) Breuer, E.; Karaman, R.; Leader, H.; Goldblum, A. Phosphorylation of Alcohols through the Acid-Catalysed Fragmentation of α -Oxyiminophosphonates. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1987, p 671.
- (199) Doskocz, M.; Roszak, S.; Gancarz, R. The Decomposition of Alpha-Aminophosphine Oxides to Phosphonic Acid Derivatives (PIII). *J. Mol. Model.* **2008**, 14 (5), 435–440.
- (200) Doskocz, M.; Roszak, S.; Majumdar, D.; Doskocz, J.; Gancarz, R.; Leszczynski, J. Theoretical Studies on the Mechanism of C-P Bond Cleavage of a Model Alpha-Aminophosphonate in Acidic Condition. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112 (10), 2077–2081.
- (201) Drag, M.; Jezierski, A.; Kafarski, P. First Example of the Chemical, Oxidative Cleavage of the C-P Bond in Aminophosphonate Chemistry. The Oxidation of 1-Amino-1-(3,4-Dihydroxyphenyl)methylphosphonic Acid by NaIO₄. *Chem. Commun. (Camb)*. **2004**, No. 9, 1132–1133.
- (202) Fan, X. Sen; Li, Y. Z.; Zhang, X. Y.; Qu, G. R. A N Efficient and Green Synthesis of 1, 4-Dihydropyridine Derivatives through Multi-Component Reaction in Ionic Liquid. *Heteroat. Chem.* **2006**, 17 (5), 382–388.
- (203) Goldeman, W.; Olszewski, T. K.; Boduszek, B.; Sawka-Dobrowolska, W. Aminophosphine Oxides in a Pyridine Series. Studies on the Cleavage of Pyridine-2- and Pyridine-4-Yl-(N-Benzylamino)-Methyldiphenylphosphine Oxides in Acidic Solutions.

- Tetrahedron* **2006**, *62* (18), 4506–4518.
- (204) Hong, J. E.; Shin, W. S.; Jang, W. B.; Oh, D. Y. Dephosphonylation of Beta-Keto Phosphonates with LiAlH₄. *J. Org. Chem.* **1996**, *61* (10), 2199–2201.
- (205) Katzhendler, J.; Karaman, R.; Gibson, D.; Breuer, E.; Leader, H. Fragmentation of Methyl Hydrogen α -Hydroxyiminophosphonates to Monomeric Methyl Metaphosphate: Stereochemistry and Mechanism. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 1989, p 589.
- (206) Barbee, J.; Kuznetsov, A. E. Revealing Substituent Effects on the Electronic Structure and Planarity of Ni-Porphyrins. *Comput. Theor. Chem.* **2012**, *981*, 73–85.
- (207) Suslick, K.; Watson, R. The Photochemistry of Chromium, Manganese, and Iron Porphyrin Complexes. *New. J. Chem* **1992**, *16*, 633–642.
- (208) Boucher, L. J. Manganese Porphyrin Complexes. I. Synthesis and Spectroscopy of manganese(III) Protoporphyrin IX Dimethyl Ester Halides. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (24), 6640–6645.
- (209) Ball, R. G.; Lee, K. M.; Marshall, A. G.; Trotter, J. Crystal and Molecular Structure of (5,10,15,20-tetraphenylporphinato)indium(III) Chloride. *Inorg. Chem.* **1980**, *19* (6), 1463–1469.
- (210) Garcia, T. Y.; Olmstead, M. M.; Fetting, J. C.; Balch, A. L. Crystallization of Chloroindium(III)octaethylporphyrin into a Clamshell Motif to Engulf Guest Molecules. *CrystEngComm* **2010**, *12* (3), 866.
- (211) Bohle, D. S.; Dodd, E. L. [Gallium(III) Protoporphyrin IX]₂: A Soluble Diamagnetic Model for Malaria Pigment. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (8), 4411–4413.
- (212) Hsieh, Y.; Sheu, Y.; Liu, I.; Lin, C.-C.; Chen, J.; Wang, S.; Lin, H. Structure of Acetato(meso-5,10,15,20-tetraphenylporphyrinato)gallium(III): Ga(tpp)(OAc). *J. Chem. Crystallogr.* **1996**, *26* (3), 203–207.
- (213) Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (7), 2891–2959.
- (214) Liu, W.; Groves, J. T. Manganese Catalyzed C–H Halogenation. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 150604142059003.
- (215) Ferreira, G. K. B.; De Freitas Castro, K. A. D.; Machado, G. S.; Ribeiro, R. R.; Ciuffi, K. J.; Ricci, G. P.; Marques, J. A.; Nakagaki, S. Manganese Porphyrin in Solution and

- Heterogenized in Different Materials Mediates Oxidation of Hydrocarbons by Iodosylbenzene. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2013**, *378*, 263–272.
- (216) Abebrese, C.; Huang, Y.; Pan, A.; Yuan, Z.; Zhang, R. Kinetic Studies of Oxygen Atom Transfer Reactions from Trans-dioxoruthenium(VI) Porphyrins to Sulfides. *J. Inorg. Biochem.* **2011**, *105* (12), 1555–1561.
- (217) Chen, T.-H.; Yuan, Z.; Carver, A.; Zhang, R. Visible Light-Promoted Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides Catalyzed by Ruthenium Porphyrins with Iodobenzene Diacetate. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *478*, 275–282.
- (218) Chang, J. W. W.; Chan, P. W. H. Highly Efficient ruthenium(II) Porphyrin Catalyzed Amidation of Aldehydes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47* (6), 1138–1140.
- (219) Araghi, M.; Mirkhani, V.; Moghadam, M.; Tangestaninejad, S.; Mohammadpoor-Baltork, I. New Porphyrin–polyoxometalate Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Investigation of Catalytic Activity in Acetylation Reactions. *Dalt. Trans.* **2012**, *41* (38), 11745.
- (220) Gharaati, S.; Moghadam, M.; Tangestaninejad, S.; Mirkhani, V.; Mohammadpoor-Baltork, I. Highly Efficient and Selective Trimethylsilylation of Alcohols and Phenols with Hexamethyldisilazane Catalyzed by Polystyrene-Bound tin(IV) Porphyrin. *Polyhedron* **2012**, *35* (1), 87–95.
- (221) Xie, M. H.; Yang, X. L.; Zou, C.; Wu, C. De. A Sn IV-Porphyrin-Based Metal-Organic Framework for the Selective Photo-Oxygenation of Phenol and Sulfides. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (12), 5318–5320.
- (222) Laaziz, I.; Larbot, A.; Julbe, A.; Guizard, C.; Cot, L. Hydrolysis of Mixed Titanium and Zirconium Alkoxides by an Esterification Reaction. *J. Solid State Chem.* **1992**, *98* (2), 393–403.
- (223) Kominami, H.; Kato, J.; Takada, Y.; Doushi, Y.; Ohtani, B.; Nishimoto, S.; Inoue, M.; Inui, T.; Kera, Y. Novel Synthesis of Microcrystalline Titanium (IV) Oxide Having High Thermal Stability and Ultra-High Photocatalytic Activity: Thermal Decomposition of Titanium (IV) Alkoxide in Organic Solvents. *Catal. Letters* **1997**, *46* (3), 235–240.
- (224) Kominami, H.; Takada, Y.; Yamagiwa, H.; Kera, Y.; Inoue, M.; Inui, T. Synthesis of Thermally Stable Nanocrystalline Anatase by High-Temperature Hydrolysis of Titanium Alkoxide with Water Dissolved in Organic Solvent from Gas Phase. *J. Mater. Sci. Lett.* **1996**, *15* (3), 197–200.

- (225) Yang, X.-Y.; Léonard, A.; Lemaire, A.; Tian, G.; Su, B.-L. Self-Formation Phenomenon to Hierarchically Structured Porous Materials: Design, Synthesis, Formation Mechanism and Applications. *Chem. Commun. (Camb)*. **2011**, 47 (10), 2763–2786.
- (226) Collins, A.; Carriazo, D.; Davis, S. a; Mann, S. Spontaneous Template-Free Assembly of Ordered Macroporous Titania. *Chem. Commun. (Camb)*. **2004**, 44 (5), 568–569.
- (227) Yu, J.; Su, Y.; Cheng, B. Template-Free Fabrication and Enhanced Photocatalytic Activity of Hierarchical Macro-/mesoporous Titania. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17 (12), 1984–1990.
- (228) Montoya, I. A.; Viveros, T.; Domínguez, J. M.; Canales, L. A.; Schifter, I. On the Effects of the Sol-Gel Synthesis Parameters on Textural and Structural Characteristics of TiO₂. *Catal. Letters* **1992**, 15 (1–2), 207–217.
- (229) Suh, D. J.; Park, T. J. Sol-Gel Strategies for Pore Size Control of High-Surface-Area Transition-Metal Oxide Aerogels. *Chem. Mater.* **1996**, 8 (2), 509–513.
- (230) Antonelli, D. M.; Ying, J. Y. Synthesis of Hexagonally Packed Mesoporous TiO₂ by a Modified Sol–Gel Method. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1995**, 34 (18), 2014–2017.
- (231) Hu, X.; Skadtchenko, B. O.; Trudeau, M.; Antonelli, D. M. Hydrogen Storage in Chemically Reducible Mesoporous and Microporous Ti Oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (36), 11740–11741.
- (232) Yoshitake, H.; Sugihara, T.; Tatsumi, T. Preparation of Wormhole-like Mesoporous TiO₂ with an Extremely Large Surface Area and Stabilization of Its Surface by Chemical Vapor Deposition. *Chem. Mater.* **2002**, 14 (3), 1023–1029.
- (233) Soler-Illia, G. J. D. A. A.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J. Chemical Strategies to Design Textured Materials: From Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. *Chem. Rev.* **2002**, 102 (11), 4093–4138.
- (234) Brown, D. G.; Schauer, P. A.; Borau-Garcia, J.; Fancy, B. R.; Berlinguette, C. P. Stabilization of Ruthenium Sensitizers to TiO₂ Surfaces through Cooperative Anchoring Groups. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (5), 1692–1695.
- (235) Hanson, K.; Brennaman, M. K.; Ito, A.; Luo, H.; Song, W.; Parker, K. A.; Ghosh, R.; Norris, M. R.; Glasson, C. R. K.; Concepcion, J. J.; Lopez, R.; Meyer, T. J. Structure–Property Relationships in Phosphonate-Derivatized, Ru II Polypyridyl Dyes on Metal Oxide Surfaces in an Aqueous Environment. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (28), 14837–14847.

- (236) Maillet, C.; Janvier, P.; Bertrand, M. J.; Praveen, T.; Bujoli, B. Phosphonate-Based Hybrid Materials for Catalysis? Supported Rhodium/2,2'-Bipyridine Complexes as Reduction Catalysts Under Hydrogen Pressure. *European J. Org. Chem.* **2002**, 1685–1689.
- (237) Guerrero, G.; Mutin, P. H.; Framery, E.; Vioux, A. Immobilization of Platinum(ii) and Palladium(ii) Complexes on Metal Oxides by Sol–gel Processing and Surface Modification Using Bifunctional Phosphine–phosphonate Esters. *New J. Chem.* **2008**, 32 (9), 1519–1525.
- (238) Zhang, X.; Ma, T.-Y.; Yuan, Z. Titania–phosphonate Hybrid Porous Materials: Preparation, Photocatalytic Activity and Heavy Metal Ion Adsorption. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18 (17), 2003.
- (239) Golubchikov, O. A.; Berezin, B. D. Applied Aspects of the Chemistry of the Porphyrins. *Russ. Chem. Rev.* **1986**, 55 (8), 768–785.
- (240) Leadbeater, N. E.; Marco, M. Preparation of Polymer-Supported Ligands and Metal Complexes for Use in Catalysis. *Chem. Rev.* **2002**, 102 (10), 3217–3274.
- (241) McDonald, A. R.; Franssen, N.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. “Click” Silica Immobilisation of Metallo-Porphyrin Complexes and Their Application in Epoxidation Catalysis. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694 (14), 2153–2162.
- (242) Romualdo, L. L.; Bogado, A. L.; Valle, E. M. a; Moreira, I. S.; Ellena, J.; Castellano, E. E.; de Araujo, M. P.; Batista, A. a. Novel Manganese (III) Porphyrin Containing peripheral “[RuCl(dppb)(X-Bipy)]⁺” cations [Dppb = 1,4-Bis(diphenylphosphino)butane and X = -CH₃, -OMe, -Cl]. X-Ray Structure of the Cis-[RuCl(dppb)(bipy)(4-Mepy)]PF₆ Complex. *Polyhedron* **2008**, 27 (1), 53–58.
- (243) Buonomenna, M. G.; Gallo, E.; Ragaini, F.; Caselli, A.; Cenini, S.; Drioli, E. New Ruthenium Porphyrin Polymeric Membranes: Preparation and Characterization. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, 335 (1), 37–45.
- (244) Burri, E.; Leeder, S. M.; Severin, K.; Gagné, M. R. Modulating the Activity and Selectivity of an Immobilized Ruthenium-Porphyrin Catalyst Using a Fluorous Solvent. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348 (12–13), 1640–1644.
- (245) Caselli, A.; Gallo, E.; Ragaini, F.; Ricatto, F.; Abbiati, G.; Cenini, S. Chiral Porphyrin Complexes of cobalt(II) and ruthenium(II) in Catalytic Cyclopropanation and Amination Reactions. *Inorganica Chim. Acta* **2006**, 359 (9), 2924–2932.

- (246) Mamardashvili, G. M.; Mamardashvili, N. Z. Self-Organization of zinc(II) and tin(IV) Porphyrinates into Supramolecular Trimers. *Russ. J. Gen. Chem.* **2013**, *83* (7), 1424–1428.
- (247) Moghadam, M.; Mirkhani, V.; Tangestaninejad, S.; Mohammdpour-Baltork, I.; Kargar, H. Silica Supported Mn(Br8TPP)Cl and Mn(TPP)Cl as Efficient and Reusable Catalysts for Selective Hydrocarbon Oxidation under Various Reaction Conditions: The Effect of Substituted Bromines on the Catalytic Activity and Reusability. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *288* (1–2), 116–124.
- (248) Leal, O.; Anderson, D. L.; Bowman, R. G.; Basolo, F.; Burwell, R. L. Reversible Adsorption of Oxygen on Silica Gel Modified by Imidazole-Attached Iron Tetraphenylporphyrin. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (18), 5125–5129.
- (249) Rollmann, L. D. Porous , Polymer-Bonded Metalloporphyrins. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (8), 2132.
- (250) Wang, J. H. Synthetic Biochemical Models. *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3* (3), 90–97.
- (251) de Lima, O. J.; de Aguirre, D. P.; de Oliveira, D. C.; da Silva, M. A.; Mello, C.; Leite, C. A. P.; Sacco, H. C.; Ciuffi, K. J. Porphyrins Entrapped in an Alumina Matrix. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11* (10), 2476–2481.
- (252) Haber, J.; Matachowski, L.; Pamin, K.; Połtowicz, J. Supported Polyhalogenated Metalloporphyrins as Catalysts for the Oxidation of Cycloalkanes with Molecular Oxygen in Lyons System. *Catal. Today* **2004**, *91–92*, 195–198.
- (253) Milaeva, E. R.; Gerasimova, O. A.; Maximov, A. L.; Ivanova, E. A.; Karachanov, E. A.; Hadjiliadis, N.; Louloudi, M. The Catalytic Activity of Immobilized on Modified Silica Metalloporphyrins Bearing Antioxidative 2,6-Di-Tert-Butylphenol Pendants. *Catal. Commun.* **2007**, *8* (12), 2069–2073.
- (254) Bedioui, F. Zeolite-Encapsulated and Clay-Intercalated Metal Porphyrin, Phthalocyanine and Schiff-Base Complexes as Models for Biomimetic Oxidation Catalysts: An Overview. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 39–68.
- (255) Carrado, K. A.; Winans, R. E. Interactions of Water-Soluble Porphyrins and Metalloporphyrins with Smectite Clay Surfaces. *Chem. Mater.* **1990**, *2* (3), 328–335.
- (256) Brulé, E.; de Miguel, Y. R.; Hii, K. K. (Mimi). Chemoselective Epoxidation of Dienes Using Polymer-Supported Manganese Porphyrin Catalysts. *Tetrahedron* **2004**, *60* (28), 5913–5918.

- (257) Liu, C.; Li, S.; Pang, W.; Che, C. Ruthenium Porphyrin Encapsulated in Modified Mesoporous Molecular Sieve MCM-41 for Alkene Oxidation. *Chem. Commun.* **1997**, No. 1, 65–66.
- (258) Rayati, S.; Zakavi, S.; Jafarzadeh, P.; Sadeghi, O.; Amini, M. M. -Tetra-4-Carboxyphenylporphyrin Immobilized on MCM-41 as Catalyst for Oxidation of Olefins with Different Oxygen Donors in Stoichiometric Conditions. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2012**, *16* (3), 260–266.
- (259) Monnier, J. R. The Direct Epoxidation of Higher Olefins Using Molecular Oxygen. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *221* (1–2), 73–91.
- (260) Punniyamurthy, T.; Velusamy, S.; Iqbal, J. Recent Advances in Transition Metal Catalyzed Oxidation of Organic Substrates with Molecular Oxygen. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (6), 2329–2363.
- (261) Zhou, X. T.; Ji, H. B.; Xu, J. C.; Pei, L. X.; Wang, L. F.; Yao, X. D. Enzymatic-like Mediated Olefins Epoxidation by Molecular Oxygen under Mild Conditions. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48* (15), 2691–2695.
- (262) Littler, B. J.; Miller, M. a.; Hung, C. H.; Wagner, R. W.; O’Shea, D. F.; Boyle, P. D.; Lindsey, J. S. Refined Synthesis of 5-Substituted Dipyrrromethanes. *J. Org. Chem.* **1999**, *64* (Figure 2), 1391–1396.
- (263) Habermeyer, B.; Takai, A.; Gros, C. P.; El Ojaimi, M.; Barbe, J.-M.; Fukuzumi, S. Dynamics of Closure of Zinc Bis-Porphyrin Molecular Tweezers with copper(II) Ions and Electron Transfer. *Chemistry* **2011**, *17* (38), 10670–10681.
- (264) Lu, K.; He, C.; Lin, W. Nanoscale Metal-Organic Framework for Highly Effective Photodynamic Therapy of Resistant Head and Neck Cancer. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, No. Scheme 1, 2–5.
- (265) DiMagno, S. G.; Lin, V. S. Y.; Therien, M. J. Facile Elaboration of Porphyrins via Metal-Mediated Cross-Coupling. *J. Org. Chem.* **1993**, *58* (22), 5983–5993.
- (266) Liu, X.; Li, H.; Zhang, Y.; Xu, B.; A, S.; Xia, H.; Mu, Y. Enhanced Carbon Dioxide Uptake by Metalloporphyrin-Based Microporous Covalent Triazine Framework. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (8), 2445.
- (267) Mitra, R.; Bauri, A. K.; Bhattacharya, S. Study of Non-Covalent Interaction between a Designed Monoporphyrin and Fullerenes (C60 and C70) in Absence and Presence of Silver Nanoparticles. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, *96*, 485–

- (268) Habermeyer, B.; Takai, A.; Gros, C. P.; El Ojaimi, M.; Barbe, J.-M.; Fukuzumi, S. Dynamics of Closure of Zinc Bis-Porphyrin Molecular Tweezers with Copper(II) Ions and Electron Transfer. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17* (38), 10670–10681.
- (269) Cyril Chappaz-Gillot; Canard, G.; Andreoli, F.; Vanthuyne, N.; Giorgi, M.; Naubron, J.-V.; Monnier, V.; Rosas, R.; Roussel, C.; Balaban, T. S. Atropisomeric Chiral Probes to Study the Supramolecular Organization in Porphyrin Self-Assemblies. *European J. Org. Chem.* **2012**, No. 33, n/a-n/a.
- (270) Takanami, T.; Hayashi, M.; Chijimatsu, H.; Inoue, W.; Suda, K. Palladium-Catalyzed Cyanation of Porphyrins Utilizing Cyanoethylzinc Bromide as an Efficient Cyanide Ion Source. *Org. Lett.* **2005**, No. 7, 3281–3284.
- (271) Angioni, S.; Righetti, P. P.; Quartarone, E.; Dilena, E.; Mustarelli, P.; Magistris, A. Novel Aryloxy-Polybenzimidazoles as Proton Conducting Membranes for High Temperature PEMFCs. *J. Power Sources* **2011**, *196* (15), 6622–6628.
- (272) Quimby, D. J.; Longo, F. R. Luminescence Studies on Several Tetraarylporphins and Their Zinc Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (18), 5111–5117.
- (273) Morisue, M.; Yumura, T.; Sawada, R.; Naito, M.; Kuroda, Y.; Chujo, Y. Oligoamylose-Entwined Porphyrin: Excited-State Induced-Fit for Chirality Induction. *Chem. Commun.* **2015**, *52*, 2481–2484.
- (274) Ryan, A. A.; Senge, M. O. Synthesis and Functionalization of Triply Fused Porphyrin Dimers. *European J. Org. Chem.* **2013**, No. 18, 3700–3711.
- (275) Gou, F.; Jiang, X.; Fang, R.; Jing, H.; Zhu, Z. Strategy to Improve Photovoltaic Performance of DSSC Sensitized by Zinc Porphyrin Using Salicylic Acid as a Tridentate Anchoring Group. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (9), 6697–6703.
- (276) Ogi, S.; Sugiyasu, K.; Manna, S.; Samitsu, S.; Takeuchi, M. Living Supramolecular Polymerization Realized through a Biomimetic Approach. *Nat. Chem.* **2014**, *6* (3), 188–195.